

Br/85

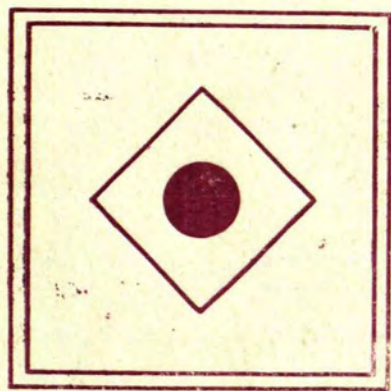
5510



1



ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ДЕФЕКТЫ

В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1985

ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах:
Сборник научных трудов /Отв. ред. И.Тале. - Рига: ЛГУ
им. П.Стучки, 1985. - 180 с.

В сборник включены статьи, касающиеся основных проблем физики электронных процессов, происходящих в ионных кристаллах двух важных в теоретическом и практическом плане классов - в галогидных солях, в простых и сложных оксидах алюминия. Рассматриваются вопросы дефектообразования, преципитации дефектов и связанных с этим явлением ионно-электронных процессов, анализируются данные об электронной структуре центров окраски в окиси алюминия, об их спектроскопических характеристиках. Обсуждается фундаментальная проблема наличия явления автолокализации дырок и экситонов в окиси алюминия. Авторы много внимания уделяют традиционным проблемам механизма электронных неравновесных процессов в ионных кристаллах. Впервые развита методика модуляционной термоактивационной спектроскопии синхронными измерениями люминесценции и тока. Обсуждаются возможности и приемы применения квантово-химических расчетов при выяснении атомно-ионной и электронной структуры конкретных ионных кристаллов, в том числе оксидов.

Сборник рассчитан на специалистов в области физики ионных кристаллов, спектроскопии неупорядоченных широкозонных твердых тел. Он предназначен также для аспирантов и студентов старших курсов, специализирующихся в области физики твердого тела.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Я.Валбис, И.Витол, В.Зирап, И.Тале (отв. ред.), П.Кулис.

Печатается по решению Издательского совета
ЛГУ им. П.Стучки.

Э 20403-084у 17.85.1704060000
МЗ12(II)-85

С

Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки,
1985



ПЕРЕНОС ЗАРЯДА И ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

Г. П. Георгиев *, В. Э. Зирап **

* Высший институт механизации, машиностроения и электрификации сельского хозяйства (ВМЭ)

** НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Синхронно измерены термостимулированные люминесценция (ТСЛ) и ток (ТСТ) или ток деполяризации (ТСТД), а также спектры термостимулированной люминесценции кристаллов NaCl в интервале температур от 90 до 400 К после их рентгенооблучения при 90 К. Кривые термостимулированного тока и тока деполяризации имеют взаимно коррелирующие пики при $T_{\text{макс}} \approx 104, 123, 154, 175, 235, 280$ и 384 К с энергией тепловой активации примерно $0,31, 0,35, 0,42, 0,45, 0,63, 0,85$ и $1,02-0,05$ эВ, соответственно. Перенос заряда в этих пиках тока преобладает монополярный (электронный) и вызван термическим освобождением электронов из центров захвата. Спектры излучения в основных пиках термостимулированной люминесценции свидетельствуют, что протекает излучательная рекомбинация квазисвободных электронов с V_K -центрами (пики при 102 и 165 К) или с возмущенными примесью V_K -центрами (пики при 203 и 230 К).

В в е д е н и е

Излучательная и безызлучательная термостимулированная релаксация (ТСР) в облученных ионизирующим излучением широкощелевых ионных кристаллах, в том числе и в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК), как правило, протекает путем сложных электронно-дырочных и ионно-электронных процессов: деполяризации, переноса и взаимодействия как электронных, так и ионных возбуждений (дефектов) - электронов (e^-), дырок (e^+ или V_K^- -центров), катионных и анионных вакансий (V_C^- и V_A^+), междоузельных заряженных и нейтральных катионов и

анионов (A_i^+ , A_i^0 , X_i^- , X_i^0), дивакансий ($v_c^- v_a^+$), диинтерстициалов ($A_i^+ X_i^-$), диполей типа "гетеровалентный примесный ион-компенсатор заряда" ($M_c^{++} v_c^-$), F и V_F -центров, систем дефектов в возбужденном состоянии (F^* , $\{F_c^* \dots v_c^-\}$, $\{V_F^* \dots v_a^+\}$) и т.д. При изучении ионных кристаллов в широком интервале интенсивностей, доз и температур облучения (от 5 до 700 К) важно выделить две классы процессов ТСР: а) термоактивированную делокализацию электронных, ионных и так называемых ионно-электронных возбуждений из мест локализации при их непосредственном взаимодействии с фононами и б) делокализацию этих возбуждений по двухступенчатому механизму, когда первичной ступенью ТСР является термоактивированная делокализация ионного возбуждения, последующая миграция и взаимодействие которого с другим локализованным возбуждением (электронным или ионным) возмущает и изменяет термоактивационные характеристики последнего. Процессы второго класса могут быть названы процессами термостимулированной релаксации, контролируемые ионными процессами [1]. В результате такой ТСР могут делокализоваться либо электроны (дырки), либо другие возбуждения ионно-электронного характера.

Под "термоактивированной делокализацией ионного возбуждения" следует понять:

а) уход (с разрывом связи) ионного возбуждения от места его локализации,

б) смещения так называемых нецентральных ионов примеси по их эквивалентным положениям,

в) повороты (деориентацию) анизотропных возбуждений, например, дипольных дефектов ($M_c^{++} v_c^-$, $v_c^- v_a^+$, $A_i^+ X_i^-$ и др.), анизотропных радиационных дефектов (центров Н- и V_K -семейств), центров молекулярного галогена типа X_3^- и X_2^0 , центров из семейства F-агрегатов (F_2 , F_2^+ , F_2^- , F_3 , F_A , F_Z , A_F и др.);

г) любые перестройки и взаимные смещения I- и H-центров в тройках или четверках

коррелированных радиационных дефектов [2], например, $\{F \dots I \dots V_k\}$, $\{V_k \dots F' \dots I \dots V_k\}$, $\{F' \dots H \dots V_k\}$.

Первично делокализующееся и взаимодействующее ионное возбуждение может вести себя либо как "ион-разрушитель" *, либо как "ион-пертурбатор" [1,6], в результате чего реализуются своеобразные ионно-электронные механизмы термоактивированного разрушения, миграции и преобразования центров F-семейства [1-7] или же V-семейства (см. работы [8,9] и ссылки в них). Весьма вероятно, что катионная вакансия может "увлечь" собой дырку из дырочных центров и переносить ее в форме V_F -центра [8].

Следовательно, традиционное описание явлений ТСР (люминесценции - ТСЛ, тока - ТСТ, тока деполяризации - ТСТД, электронно-ионной эмиссии, тепловыделения, обесцвечивания и т.д.), протекающих в ионных кристаллах, моделями "зонной" или же "диффузионно-контролируемой туннельной" рекомбинации электронов и дырок часто неоправдано и ошибочно. ибо в этих моделях не учитываются ионно-электронные процессы ТСР, приводящие к изменению спектра электронных локальных состояний и их параметров. Осложнения возникают еще и потому, что наличие в реальных кристаллах как дорадиационных, так радиационных дефектов (точечных, анизотропных и дипольных дефектов, агрегатов этих дефектов, преципитатов примесных ионов, дислокаций, границ блоков, микропор и др.) порождает в кристалле неоднородности распределения дефектов, сильные локальные электрические и упругие поля как вокруг каждого дефекта, так в их пространственном распределении, особенно вблизи поверхности кристалла. Кажется, эти мешающие факторы градиентного характера играют очень важную роль именно при изучении радиационного создания дефектов и явлений ТСР в опытах с нитевидными ШТК, в опытах с однофотонным ВУВ-облучением в области собственного поглощения крис-

* Термин введен Ч.Б.Лушиком и сотр. [3-5] при изучении ТСР F-центров.

талла, с высокоплотным импульсным электронным или лазерным облучением ЦК [24,28,29,32,33,35], а также с облучением кристалла высокоэнергетическими частицами (трековые эффекты).

Такая специфика ТСР в ЦК, когда проявляется сосуществование одноступенчатых и двухступенчатых механизмов делокализации возбуждений и их последующей излучательной или безизлучательной рекомбинации, требует, чтобы ТСР исследовали комплексом методов термоактивационной спектроскопии, в частности электрическими и оптическими методами (ТСТ, ТСТД, ТСЛ, ТСО и т.д.). Целесообразность этого подхода проявляется при изучении процессов отжига радиационных дефектов и переноса зарядов в кристаллах NaCl и KCl при температуре, превышающей 300 К [1,3-6,8,9], и в кристаллах KBr при температуре, превышающей 5 К [2]. Несомненные преимущества при изучении ТСР кристаллов KCl и RbCl при температуре выше 5 К показал комплекс методов - термоактивационной радиоспектроскопии, ТСЛ и ТСО (см., напр., [11] и ссылки в ней).

В настоящей работе обсуждены результаты изучения методами ТСТ, ТСТД и ТСЛ кристаллов NaCl, рентгенооблученных при 90 К или же рентгенооблученных при 280 К с последующим фотостимулированием в F-полосе поглощения при 80 К (так называемая методика "F-ревозбуждения") для выявления электронных и дырочных локализованных состояний. Показано, что в кристаллах NaCl, также как в KCl, KBr и CsI [12], ТСТ и ТСТД в интервале температур от 90 до 400 К определяются преимущественно делокализацией электронов.

Методика эксперимента

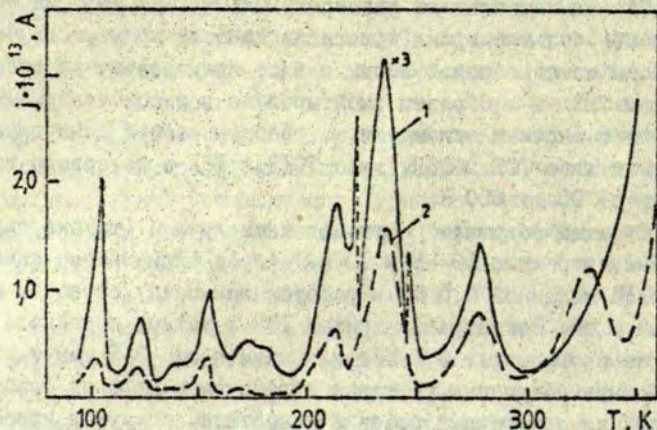
Исследованные кристаллы NaCl выращены методом Киропулоса в атмосфере азота после его трехкратной перекристаллизации. По данным эмиссионного спектрального анализа, в кристаллах содержание примесей (в вес.%): Ca - $1,7 \cdot 10^{-4}$; Mg - 10^{-4} - $3 \cdot 10^{-5}$; Cu < $3 \cdot 10^{-5}$; Si - 10^{-3} - 10^{-4} .

Образцы выкалывали размером $10 \times 10 \times (1-2)$ мм³. На образец по обе большие грани кристалла нанесли прямоугольные электроды из серебряной пасты в виде полупрозрачной сетки размером 7×7 мм². Образец вмонтировали в высоковакуумный криостат с азотным охлаждением, обеспечивающий синхронные измерения либо ТСТ и ТСЛ, либо ТСТД и ТСЛ в интервале температур от 90 до 650 К.

Образец облучали рентгеновскими лучами (трубка типа ОВ-БСВ-2W в режиме 50 кВ и 10 мА) через алюминиевое окно криостата толщиной 0,5 мм и расстоянием между образцом и трубкой 7 см. Регистрации кривых ТСТ в режиме линейного нагрева со скоростью $\sim 0,1$ К/с начинали через 3-5 минут после прекращения облучения. С целью ограничения явлений сорбции и десорбции остаточных газов в криостате (вакуум в криостате не хуже 10^{-5} мм рт.ст.) вблизи образца и между ним и диффузионным насосом находилась ловушка при температуре жидкого азота. Перед началом каждого цикла измерений образец нагревали до 500 К. Кривые ТСТ (или ТСТД) и ТСЛ регистрировали синхронно на двухкоординатных самописцах.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. I приведены кривые ТСТ для кристалла NaCl, рентгенооблученного при 90 К (кривая 1) или же рентгенооблученного при 280 К, охлажденного до 90 К и освещенного светом в F-полосе поглощения (кривая 2). В первом случае рентгеновские лучи генерируют в кристалле электроны и дырки, которые захватываются на дорациационных дефектах, а также создают новые дефекты. Во втором случае при "F-возбуждении" осуществляется преимущественно заполнение э л е к т р о н а м и дорациационных дефектов, соответствующих пикам ТСТ при температуре ниже 280 К. Таким образом, кривая 2 отражает э л е к т р о н н ы й Т С Т, характеризующий спектр электронных локальных состояний в кристалле NaCl; максимумы электронного тока расположены при темпера-



Р и с. 1. Термостимулированный ток кристалла NaCl.

Кривая 1 - после рентгенооблучения 20 минут при 90 К; кривая 2 - после рентгенооблучения при 280 К с последующей фотостимуляцией (светом при длине волны 462 нм) в F-полосе поглощения при 90 К.

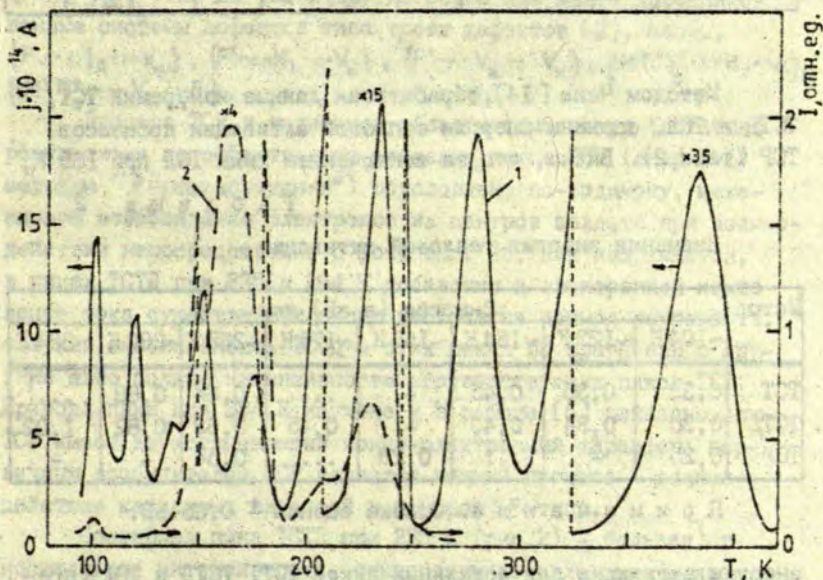
турах около 105, 124, 138, 155, 168, 213, 235, 278 и 328 К. Вблизи тех же температур расположены также максимумы рентгеновозбужденного ТСТ (за исключением дополнительного пика при 328 К).

Наблюдаемая тесная корреляция обеих кривых ТСТ на рис. 1 свидетельствует о том, что ТСТ, наведенный непосредственно рентгеновскими лучами при 90 К, определен термостимулированным освобождением именно электронов из центров захвата, в то время как освобождение дырок практически не дает вклада в переносе заряда ТСТ. Монополярный (электронный) характер ТСТ в NaCl, также как в KCl и KBr [12] обусловлен крайне малыми подвижностью и дрейфовым смещением дырок (V_k -центров) в ШГК при 90-300 К.

Природа центров захвата электронов, ответственных за термоактивационный спектр ТСТ (см. рис. 1), пока не изучена. Высокая чувствительность метода ТСТ позволяет выявлять ма-

лейшие концентрации, вероятнее всего, доррадиационных дефектов, среди которых важную роль могут играть неконтролируемые примеси, такие как ионы лития, комплексы "гетеровалентная примесь-вакансия". Пик ТСТ при 328 К вызван термическим разрушением F^+ -центров [6, 13]. Этот пик эффективно создается при 90 К путем "F-возбуждения", так как фотоэлектроны из F-центров локализируются на другие F-центры, предварительно созданные рентгенооблучением при 280 К, образуя при этом F^+ -центры.

С целью изучения механизма ТСЛ кристалла NaCl в интервале температур 90-400 К синхронно были измерены ТСТД (кривая 1 на рис. 2) и ТСЛ (кривая 2). Основной пик ТСЛ при



Р и с. 2. Термостимулированный ток деполяризации (кривая 1) после рентгенооблучения под напряжением поляризации 200 В при 90 К в течение 20 минут и термостимулированная люминесценция (кривая 2) кристалла NaCl.

$T_{\text{макс}} = 165 \text{ K}$ слабо коррелирует с ближайшими пиками ТСТД при 153 и 176 К, в то время как более слабые пики ТСЛ при 102, 203 и 230 К по положению в температурной шкале могут быть сопоставлены с пиками ТСТД (рис.2) или ТСТ (рис.1). Данные рис.1 и рис.2 относительно значений температуры максимума ТСТ, ТСТД и ТСЛ приведены в табл.1.

Т а б л и ц а 1
Значения температур максимумов ТСТ, ТСТД и ТСЛ

Метод	$T_{\text{макс.}} \text{ K}$										
	105	124	138	155	-	168	213	235	278	328	...
ТСТ	105	124	138	155	-	168	213	235	278	328	...
ТСТД	103	122	138	153	-	176	...	235	280	...	384
ТСЛ	102	-	-	...	165	...	203	230	-	-	-

Методом Чена [14], обрабатывая данные измерений ТСТ, ТСТД и ТСЛ, оценены энергии тепловой активации процессов ТСП (табл.2). Видно, что, за исключением пика ТСЛ при 165 К,

Т а б л и ц а 2
Значения энергии тепловой активации

Метод	Энергия (в эВ) при							
	~104 К	~123 К	~154 К	~165 К	~175 К	~235 К	~280 К	~384 К
ТСТ	0,32	0,35	0,45	-	...	0,64	0,88	...
ТСТД	0,30	0,34	0,40	-	0,45	0,62	0,82	1,02
ТСЛ	0,25	-	...	0,28	...	0,54	-	-

П р и м е ч а н и е. Ошибка оценки $\pm 0,05 \text{ эВ}$.

энергии активации для остальных пиков ТСТ, ТСТД и ТСЛ в пределах ошибок соответствуют друг другу. Имея в виду то, что ТСТ от 90 до 300 К определяется делокализацией только электронов, взаимно коррелирующие с ТСТ пики ТСТД и ТСЛ (за исключением пика ТСЛ при 165 К) тоже, по-видимому, имеют преобладающе электронный знак.

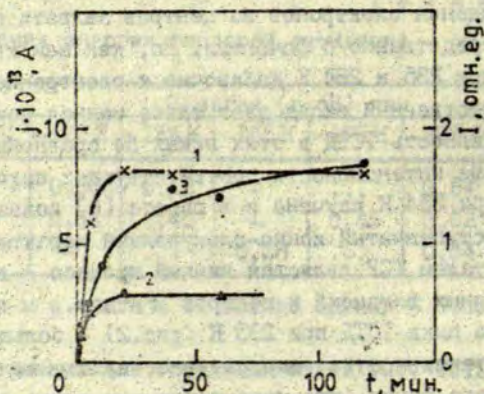
Следовательно, рентгенооблучение при наложенном на образец поляризуемом электрическом поле создает поляризованное (электретное) состояние кристалла благодаря дрейфу в основном квазисвободных электронов. Под воздействием поля большая доля накопленных дефектов и заряда могут образовать пары дефектов (нейтральные, дипольные и квазидипольные) с некоторым распределением дефектов по расстояниям в паре и существенным анизотропным азимутальным распределением их относительно поля (большая ось эллипсоида распределения совпадает с направлением поляризуемого поля). В процессе "рентгенополяризации" NaCl при 90 К могут накопиться пары типа $\{F' \cdots V_K\}$, $\{F'_A \cdots V_K\}$, $\{F'_I \cdots V_{KA}\}$, $\{F' \cdots V_K\}$, $\{(Li^0)_C^- \cdots V_K\}$, $\{F' \cdots V_{22}\}$, так же как и другие более или менее коррелированные системы дефектов типа троек дефектов [2], напр., $\{F \cdots I_A \cdots V_K\}$, $\{F' \cdots H_A \cdots V_K\}$, $\{F' \cdots V_K \cdots V_K\}$, $\{(M^{++})_C^+ \cdots H_F \cdots \alpha\}$, $\{(M^{++})_C^+ \cdots V_4 \cdots F\}$.

Процесс ТСР в изученной области температур (согласно результатам по эффективному созданию пиков ТСТ (см. рис. 1) методом "F-ревозбуждения") обусловлен, по-видимому, механизмом освобождения электронов из центров захвата при взаимодействии непосредственно с фононами. Но, как нам кажется, в пиках ТСТД при 235 и 284 К добавочно к электронной компоненте тока существенный вклад дает также ионная компонента, так как интенсивность ТСТД в этих пиках по сравнению с другими явно больше интенсивности соответствующих пиков ТСТ. Природа пика при 384 К изучена и в работе [6] показано, что ТСР имеет двухступенчатый ионно-электронный характер; первичным возбудителем ТСР является ионный процесс - взаимодействие катионных вакансий и центров F-типа.

Специфика пика ТСТД при 235 К (рис. 2) - большая относительная интенсивность, температурное положение и явно ассиметричная его форма (что характерно для пиков дипольного происхождения [15-16]) - дает основание предполагать, что этот пик может быть обусловлен двухступенчатым ионно-электронным механизмом ТСР. Действительно, как показывают данные работ [15-16], в кристаллах NaCl- M^{++} диполи типа

$\{(M_c^{++})^+, v_c^-\}$ дает основной пик "ионных термотоков" в области температур 220-230 К с энергией активации в пределах 0,53-0,71 эВ. Термостимулированная дезориентация таких диполей, несомненно, должна повлиять на близко расположенные локализованные носители заряда, вызывая их возмущение и, возможно, их делокализацию. Тем более, что сам диполь также может быть местом локализации носителя заряда, например, в виде Z-центра. Характерно, что начало активности процессов в катионной подрешетке при температуре выше 200-230 К подтверждается данными [17] по термическому отжигу сигнала ЭПР V_c -центров кристалла NaCl-Pb: $T_{\text{макс}} \approx 230$ К соответствует "началу" диффузии катионной вакансии с локализованной дыркой. При 230 К наблюдается пик ТСЛ, который может быть связан как с делокализацией электронов, так и с миграцией V_c -центра.

Исследовалась зависимость интенсивности ТСТ, ТСТД и ТСЛ при 230-235 К от длительности рентгенооблучения (рис.3). Для всех пиков характерно тенденция к насыщению (особенно



Р и с.3. Амплитуда пиков ТСТ (кривая 1), ТСТД (кривая 2) и ТСЛ (кривая 3) при 235 К в зависимости от длительности рентгенооблучения.

для пиков ТСТ и ТСТД), что указывает на их "дорациационную", вероятнее всего, примесную природу.

Для получения хорошей воспроизводимости кривых ТСТД кристалл должен быть обеспечен оптимальными условиями поляризации по всему объему, т.е. на линейном участке вольт-амперной характеристики $J_{\text{макс}} \sim E_n$, где $J_{\text{макс}}$ - ток в максимуме пика ТСТД, E_n - напряженность поляризующего поля. Критерий хорошей воспроизводимости и подавления нерегулярностей на кривой ТСТД тот же, что в случае поляризации и измерения ТСТД при температуре выше 300 К [6], а именно: доза рентгенооблучения D_x должна быть достаточно мала, чтобы выполнялось неравенство $D_x/E_n < \gamma_0$. Следовательно, поле должно быть достаточно сильным, чтобы оно преобладало над локальными неоднородностями поля, созданными неравновесными носителями заряда и дефектами при облучении.

С целью уточнения механизма излучательной электронно-дырочной рекомбинации измеряли спектры рентгенолюминесценции при 90 К, спектры послесвечения при 90 К и спектры ряда пиков ТСЛ (см.табл.3). Сопоставление этих спектров со

Т а б л и ц а 3

Энергии максимумов полос рекомбинационной люминесценции кристалла NaCl

Тип излучения	$E_{\text{макс}}$, эВ		
Рентгенолюминесценция при 90 К	2,5	3,30	5,39
Послесвечение при 90 К	2,3	3,30	-
ТСЛ при: $T > 102$ К	2,4	3,39	-
$T > 150$ К	2,4	3,25	4,98
$T > 200$ К	-	3,64	4,98
$T > 230$ К	-	3,52	4,98

спектрами рекомбинационной люминесценции чистого кристалла NaCl и этого же кристалла с двухвалентными примесями [18-22] ($E_{\text{макс}} = 5,35-5,38$ эВ для σ -поляризованной и $3,35-3,4$ эВ для π -поляризованной полос люминесценции автолокализованных экситонов; $E_{\text{макс}} = 4,85-4,95$ эВ и $3,45-3,55$ эВ для излучательной рекомбинации в квазимолекуле, возмущенной двухвалентной катионной примесью [19]) свидетельствует о том, что в рентгенолюминесценции при 80 К светится автолокализованный экситон, а в линиях ТСЛ при 102 и 165 К наблюдается только π -компонента экситонного свечения. Пики ТСЛ при $T > 200$ К соответствуют излучательной электронно-дырочной рекомбинации около примесных центров, так как после делокализации V_K -центров (пик ТСЛ при 165 К, который соответствует отжигу ЭПР-сигнала [17]), часть дырок перелокализуется на примесные центры, которые служат центрами рекомбинации при $T > 200$ К.

Полоса люминесценции при 2,3-2,5 эВ соответствует полосе туннельной люминесценции при $\sim 2,4$ эВ, которая в работе [22] приписывается туннельным электронным переходам в парах $\{F \dots V_K\}$. Действительно, эта полоса исчезает при температуре выше 200 К, когда V_K -центры разрушаются. Такой факт согласуется также с выводом о том, что туннельная люминесценция в NaCl практически не возбуждается в интервале температур 150-180 К [22].

Имеются веские аргументы в пользу гипотезы, что π -компонента люминесценции частично может быть обусловлена туннельными переходами в парах $\{F^1 \dots V_K\}$. Это должно быть учтено при интерпретации результатов двухкаскадного импульсного облучения ШГК, когда ионизирующей радиацией (электронное или лазерное импульсное облучение) сначала генерируются короткоживущие электронные возбуждения типа триплетных экситонных состояний, пар дефектов Френкеля и, вероятнее всего, пары $\{F \dots V_K\}$ и $\{F^1 \dots V_K\}$, а потом измеряются разные спектрально-кинетические и поляризационно-дихроитические изменения в спектрах люминесценции и абсорбции кристалла, вызванные фотостимуляцией последующим лазерным импульсом в спектральной области переходного наведенного поглощения.

При высокоплотном импульсном облучении, в частности, кристаллов NaCl и KI действительно создаются в большой концентрации не только F-центры, но и короткоживущие F'-центры (даже больше чем F-центры [23]), которые, по-видимому, входят в состав близких пар типа $\{F' \dots V_k\}$ или же, в результате вторичных реакций [2,II], входят в состав коррелированных комплементарных дефектов типа $\{V_k \dots F' \dots V_k\}$ и $\{I \dots F' \dots V_k \dots V_k\}$. В системах таких близкорасположенных заряженных дефектов ожидаются сильные взаимодействия: в результате этого спектр короткоживущего введенного поглощения указанных дефектов, скорее всего, будет сильно деформированным (смещенным) по сравнению с отдельными спектрами поглощения не взаимодействующих F'-центров и V_k -центров в стационарных условиях слабого облучения. Не исключено, что на спектральную область переходного поглощения триплетных автолокализованных экситонов (см. [24]) налагается переходный спектр короткоживущих квазимолекул типа $\{F' \dots V_k\}$, которые во многом похожи на своеобразные метастабильные состояния автолокализованных экситонов с относительно большими временами затухания в пределах миллисекунда - микросекунда.

Излучательная или безызлучательная рекомбинация в приведенных выше парах, тройках или четверках коррелированных радиационных дефектов может в принципе осуществляться несколькими механизмами:

- а) путем электронных туннельных переходов в квазимолекуле типа $\{F' \dots V_k\}$;
- б) при тепловой ионизации F'-центра в этой квазимолекуле (напр., в кристаллах KI при температурах выше ~100 К, когда одновременно делокализуются также V_k -центры [17,25]);
- в) путем двухступенчатой ионно-электронной ТСР, контролируемой термической делокализацией и взаимодействием подвижных дефектов (I, H, V_k) в системах комплементарных дефектов типа $\{V_k \dots F' \dots V_k\}$, $\{H \dots F' \dots V_k\}$ или $\{V_k \dots I \dots F' \dots V_k\}$, создавшихся при облучении в результате вторичных реакций [2,II].

В кристаллах KI, по данным работы [26], как правило, содержится относительно много неконтролируемых примесей (натрий, напр., $\sim 10^{-2}$ мол.%), которые могут быть тем же центрами тушения π -излучения экситонов. Концентрация этих центров тушения оценена [25] $\sim 10^{19}$ см $^{-3}$. Эти примеси могут взаимодействовать с экситонами и дырками (вызывая тушение π -излучения экситонов [25,26]), но особенно эффективно с электронами, образуя примесные квазимолекулы дипольного характера $\{(Na^0)_c^- \cdots V_k\}$ или $\{(Na^0)_c^- \cdots V_{k\lambda}\}$.

Ионы натрия, изоморфно встроенные в решетку кристалла KI, должны эффективно захватывать электроны, так как потенциал ионизации натрия составляет 5,14 эВ, а калия - 4,34 эВ. Тремическое разрушение центров $(Na^0)_c^-$ в KI ожидается в области 90-120 К по аналогии с кристаллом KBr, в котором подобные центры разрушаясь дают пик TCT при ~ 120 К [27].

Из вышесказанного следует, что в номинально чистых кристаллах KI при температуре ниже 120 К наиболее эффективным (конкурирующим с созданием F и F'-центров) каналом накопления энергии и, следовательно, созданием переходного наведенного поглощения является образование вблизи ионов натрия донорно-акцепторных пар $\{(Na^0)_c^- \cdots V_k\}$. Эти квазимолекулы, так же как квазимолекулы $\{F' \cdots V_k\}$, могут давать переходное поглощение в спектральной области поглощения "триплетных экситонов". При этом структура типичного поглощения V_k -центров сохранится (подобное объяснение для УФ-поглощения триплетных экситонов дано в [24,28,29]), а структура поглощения электронной компоненты квазимолекулы (F'- и Na^0 -центров), ввиду большего радиуса ее электронной волновой функции, может претерпевать сильное возмущение (напр., коротковолновое смещение края поглощения F'-центров) V_k -центрами. Известно [30], в частности, что примесь натрия в KCl вызывает сильное смещение F'-полосы в коротковолновую сторону.

Не исключено, что именно рассмотренные выше собственные или примесные квазимолекулы дипольного характера, содержащие V_k -центры, могут давать существенный вклад в

спектрально-кинетических и температурных характеристиках кристалла KI: относительно Π - и Π_A -компонент рекомбинационной люминесценции [25,26,31], эффективности накопления F-центров [28,31] и спектров переходного поглощения "триплетных автолокализованных окситонов" [24,28,29,23], наведенных импульсным пучком электронов [24,28,32] или лазерного света [29,23].

Общеизвестно, что облучение кристалла KI слабо генерирует дефекты Френкеля. В работе [32] наблюдается специфика создания α и F-центров в KI при 30 K: если в первом импульсе электронного облучения весьма эффективно генерируются якобы α -центры (полоса поглощения при $\sim 5,21$ эВ), но слабо F-центры, то в последующих импульсах эффективность генерации α -центров резко падает при конкурирующем разном росте эффективности генерации F-центров. На наш взгляд, вывод о столь эффективном создании α -центров (в максимуме полосы коэффициент поглощения достигает величину 60 см^{-1} !) при 290 K [33] вряд ли может считаться окончательным, ибо за 4 мкс после импульса α -полоса не уменьшилась. Указанные особенности могут быть связаны с радиолитическим созданием и преобразованием, например, U-центров (полоса при $\sim 5,1$ эВ) и OH^- -центров (полоса 5,3 эВ при 2,8 K [34]).

Учитывая вышеизложенное о роли неконтролируемых примесных ионов в создании наведенного радиацией спектра поглощения KI, а также данные лазерного облучения [35], показывающие, что при 5-300 K V_K -полоса наводится за $\sim 10^{-12}$ с, а H-центры в KI практически не создаются, можно сделать вывод о преобладающем вкладе именно донорно-акцепторных пар типа $\{\text{De}^- \cdots V_K\}$ в накоплении энергии и дефектов под воздействием высокоомодного импульса облучения. В качестве дефекта D, на котором захватывается электрон, могут быть ионы натрия, продукты гидролиза, F-центры и др.

Совместным действием описанных в подпунктах "а" и "б" механизмов рекомбинации в парах $\{\text{De}^- \cdots V_K\}$ может быть объяснен также антибатный температурный ход интенсивностей Π - и E_x -полос экситонного свечения и эффективности накопления

F-центров в KI в интервале 80-140 К с энергией тепловой активации 132-155 мэВ [25,28,31]. Действительно, если при этих температурах термически нестабильными становятся один или оба дефекты (V_K или V_{KA} и De^-) в паре, то туннельная пара разрушается (получение в π - или E_g -полосах тушится). Одновременно с температурным тушением люминесценции ускоряется затухание спектра переходного поглощения "триплетных экситонов" (см. рис. I в работе [28]). При этом антибатно с температурой растет эффективность образования F-центров [28].

Следовательно, между процессами захвата электронов и дырок в туннельных парах и процессами создания F-центров наблюдается сильная конкуренция. Большая концентрация дорадиационных дефектов при температуре ниже 100 К обеспечивает преобладающий захват электронов и дырок в форме туннельных пар, время жизни которых при температуре выше 100 К уменьшается с энергией активации $\sim 132-155$ эВ. Соответственно при повышении температуры возрастает время жизни электронов в зоне проводимости, что способствует росту эффективности создания F-центров. Подобные конкурирующие процессы, вероятно, свойственны и при импульсном лазерном создании F-центров в NaCl (см. рис. I в работе [29]).

Выводы

I. В рентгенооблученных при 90 К кристаллах NaCl термостимулированный ток от 90 до 400 К имеет преобладающе монополярный характер - перенос заряда обусловлен непосредственной термической делокализацией электронов из центров захвата. Пики термостимулированного тока деполяризации коррелируют с пиками термостимулированного тока, что подтверждает преобладание электронного переноса при поляризации и деполяризации кристалла. Две основные пики тока деполяризации при 235 и 384 К могут быть обусловлены ионно-электронными процессами релаксации, в которых делокализация электронов вызвана дезориентацией примесно-вакансионных диполей (пик при 235 К) и делокализацией катионных вакансий (пик при 384 К).

2. В термостимулированной люминесценции наблюдается излучательная рекомбинация электронов с V_K -центрами (пики при 102 и 165 К) или с V_K -центрами, возмущенными двухвалентной примесью (пики при 203 и 230 К).

3. Критически проанализированы некоторые данные импульсного создания радиационных дефектов в кристаллах KI и NaCl и релаксации переходного наведенного поглощения, а также спектрально-температурные характеристики люминесценции и оптического поглощения "триплетных автолокализованных экситонов". Высказана гипотеза о том, что важный вклад в этих явлениях могут давать квазимолекулы в форме близких донорно-акцепторных пар дефектов, например, пары дипольного характера $\{De^- \cdots V_K\}$ и $\{De^- \cdots V_{KA}\}$, где D - дефект, локализуемый электрон e^- . Таким дефектом может быть неконтролируемая примесь (особенно натрий в KI, а также F-центры). Антибатный температурный ход эффективности возбуждения η - полосы люминесценции в KI и создания F-центров в районе температур 80-140 К может быть объяснен конкуренцией процессов взаимодействия и рекомбинации электронно-дырочных пар либо с дефектами D в форме донорно-акцепторных пар (доминирует при температуре ниже 100 К, когда пары термически стабильны), либо путем создания F-центров (преобладает при повышении температуры в интервале 100-140 К). При этом η - излучение может быть связано с туннелированием электронов в донорно-акцепторных парах.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Зирап В.Э. Контролируемая ионными процессами электронно-дырочная рекомбинация в ионных кристаллах. - В кн.: 30-е Всесоюз. совещание по люминесценции (неорганические кристаллы). Рязань, 1984, с.110.

2. Zirapa V. Ionic and Electronic Processes During Frenkel Defect Annealing in KBr Crystals above LiH_2T . - Phys.status solidi, b, 1983, vol.119, p.49-59.

3. Лудри Ч.Е. О некоторых физических процессах, требующих учета в модели реального кристаллофосфора. - В кн.: Материалы 7-го совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Тарту, 1959, с.101-116.

4. Зейтов Ф.И. Комплексное исследование центров захвата и релаксационных процессов в КВг-фосфорах с собственными и примесными микродефектами. - В кн.: Материалы 7-го совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Тарту, 1959, с.158-163.

5. 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.

6. Георгиев Г.П., Зирап В.Э. Отжиг радиационных дефектов и перенос зарядов в NaCl при температурах выше комнатной. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1960, с.30-57.

7. Зирап В.Э., Гравер В.Э., Круминьш И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной дельтаполяризации в кристаллах КВг. - Учен.зак.Латв.ун-та, 1975, т.245, с.129-141.

8. Зейтов Ф.И., Сидляренко В.И., Исмаилов Ш.И. О механизме термического отжига радиационных микродефектов в KCl-Ag. - Изв.высш.учебн.заведений. Физика, 1984, № 9, с.3-12.

9. Нагорный А.А. Термический отжиг F- и V₂-, V₃-центров в кристалле KCl. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 5, с.38-44.

10. Зирап В.Э. Электронные механизмы создания радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Пятое Всесоюз. совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с.147-148.

11. Колк Ю.В. Низкотемпературное создание и преобразование радиационных парамагнитных дефектов в кристаллах KCl и TlCl. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1965. 15 с.

12. Зирап В.Э. Электронно-дырочные процессы и рекомбинационная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук, Рига, 1966. 18 с.

13. Scaramelli P.F' and M Traps in Alkali Halides Studied by Means of Photostimulated Thermoluminescence. - Nuovo Cimento, 1966, vol.45B, p.119-131.
14. Chen R. On the Analysis of Thermally Stimulated Processes. - J.of Electrostatics, 1977, vol.3, p.15-24.
15. Hernández J. et al. Thermally Stimulated Depolarization of Eu^{2+} -Cation Vacancy Dipoles in Alkali Halide Crystals. - Solid State Commun., 1981, vol.39, p.1061-1064.
16. Aceituno P., Cussató F. Impurity-Concentration Effects on the Dielectric Relaxation of Alkali Halides. - Phys.Rev.,B, 1982, vol.25, N 12, p.7577-7583.
17. Schoemaker D. g and Hyperfine Components of V_K Centers. - Phys.Rev.,B, 1973, vol.7, N 2, p.786-801.
18. Kabler M.N. Low-Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals. - Phys.Rev.,A, 1964, vol.136, N 5A, p.1296-1302.
19. Ikezawa M., Kojima T. Luminescence of Alkali Halide Crystals Induced by UV-Light at Low Temperature. - J. Phys.Soc.Japan, 1969, vol.27, p.1551-1563.
20. Ikeya M. Recombination Luminescence in Alkali Halides Doped with Divalent Cations: (V_{+e})-Type Emission. - Phys.status solidi,b, 1975, vol.69, p.275-284.
21. Townsend P.D. et al. Exciton Luminescence from NaCl. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.4203-4211.
22. Аболтынь Д.Э. Туннельная люминесценция NaCl при возбуждении рентгеновскими лучами. - Вун.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1979, вып.7, с.57-68.
23. Provoost J., Debergh P., Hoebseck G. Formation of Lattice Defects by Two-Photon Excitation in Alkali Halides. - Phys.status solidi,b, 1982, vol.113, p.657-663.
24. Williams R.T., Kabler M.N. Excited-State Absorption Spectroscopy of Self-trapped Excitons in Alkali Halides. - Phys.Rev.,B, 1974, vol.9, N 4, p.1897-1907.
25. Itoh M. V. Motion and Luminescence Quenching in KI under UV Light Excitation. - J.Phys.Soc.Japan, 1984, vol.53, N 3, p.1191-1201.
26. Romberger A.B., Van Sciver W.J. Origin of the 3.0-eV Emission Band in KI. - Phys.Rev.,B, 1981, vol.24, N 7, p.3743-3748.

27. Блумберг Я.Э., Круминьш И.Я., Граверис В.Е., Зирап В.С. Термостимулированная деполаризация кристаллов КВг. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ.и техн.наук, 1973, № 2, с.120-121.
28. Karasawa T., Hirai M. Color Center Formation in KI and NaCl Crystals by Pulsed by Electron Beam. - J.Phys.Soc. Japan, 1975, vol.39, N 4, p.999-1003.
29. Williams R.T., Craig B.B., Faust W.L. F-Center Formation in NaCl: Picosecond Spectroscopy Evidence for Halogen Diffusion on the Lowest Excitonic Potential Surface. - Phys.Rev.Lett., 1964, vol.52, N 19, p.1709-1711.
30. Schneider I. F. Centers in Additively Colored KCl:NaCl Crystals. - Phys.Rev., 1969, vol.177, N 3, p.1324-1328.
31. Sonder E. Temperature Dependence of Frenkel-Pair Production from F-aggregate Center Destruction. - Phys.Rev., 1975, vol.12, N 4, p.1516-1521.
32. Лисицын В.М., Сигимов В.И., Яковлев В.Ю. Распад электронных возбуждений на пары френкелевских заряженных дефектов в KI. - Физ.твердого тела, 1982, т.24, вып.9, с. 2747-2752.
33. Биллер В.И., Яковлев В.Ю. Радиационное создание дефектов в кристаллах KI при облучении мощным потоком электронов наносекундной длительности. - Физ.твердого тела, 1980, т.22, вып.8, с.2250-2252.
34. Kapphan S., Lüty F. Study of the Paraelectric Behavior of OH Ions in Alkali Halides with Optical and Caloric Methods - I. Statics of Dipole Alignment. - J.Phys.Chem. Solids, 1973, vol.34, p.969-987.
35. Suzuki Y., Ohtani H., Takagi S., Hirai M. Self-Trapping of Holes Followed by STE and F Center Formation in KI in Picosecond Range. - J.Phys.Soc.Japan, 1981, vol.50, N 11, p.3537-3538.

Статья поступила 13 марта 1985 года.

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТУННЕЛЬНУЮ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЮ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

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

Исследована туннельная люминесценция кристаллов KCl — чистых и активированных натрием, серебром и таллием. Определено поведение с повышением температуры полной вероятности туннельной люминесценции пар $\{Ag^{\ominus} - Ag^{2+}\}$ в кристаллах NaCl-Ag. Обнаружено уменьшение полной вероятности, что связывается с термическим тушением туннельной люминесценции.

В в е д е н и е

Спектры и кинетика туннельной люминесценции (ТЛ) щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) рассмотрены в ряде работ (напр., [1-14] и др.). Анализированы [1,2-7,9,13] также возможные механизмы туннельной люминесценции. Долгое время под туннельной люминесценцией понимали температурно-независимое рекомбинационное послесвечение при низких температурах, т.е. в условиях, когда надбарьерная рекомбинация между электронными и дырочными центрами "заморожена". Оказывается, лишь при довольно грубом рассмотрении можно считать, что параметры спектров и кинетики ТЛ, которая осуществляется по механизму подбарьерной рекомбинации, не зависят от температуры. Известно влияние температуры и на интенсивность ТЛ в максимумах полос излучения кристаллов NaCl-NaBr [8], NaI [12], KBr-I [13] и на спектры и кинетику ТЛ кристаллов KCl-Ag [14].

Предполагаемые факторы, обуславливающие температурную зависимость туннельной люминесценции, условно можно сгруппировать. Одна группа факторов связана с измене-

нием с температурой вероятности туннельного переноса электрона между пространственно-разделенными электронными и дырочными центрами. Это, в частности, взаимодействие электрона с локальными и коллективными колебательными модами [15], изменение угловой зависимости вероятности туннельного переноса вследствие переориентации центра с низкой симметрией [4,7], изменение вероятности при медленной диффузии одного из партнеров. Теоретически возможен также переход с адиабатического режима туннельного переноса на неадиабатический и наоборот [16]. К другой группе относятся факторы, влияющие на вероятность самого излучательного акта из-за изменения с температурой заполнения колебательных состояний центров, увеличения вклада безизлучательных переходов и др. Если излучение происходит при внутрицентровом переходе, эти факторы проявляются как уширение (и сдвиг) полос излучения, а также как термическое тушение.

В ЦК наблюдается, во-первых, изменение с температурой угловой зависимости вероятности туннельного переноса электрона вследствие переориентации центров с низкой симметрией, т.е. V_x - и Ag^{2+} -центров [4,7], во-вторых, изменение вероятности из-за диффузии одного партнера пары (диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация). Существует возможность [14] экспериментального разделения этих механизмов по асимптотическому поведению кинетики ТЛ при скачкообразном изменении температуры. Открытым остается вопрос о том, можно ли наблюдать в ЦК неадиабатический режим туннельного переноса электрона. Для экспериментального изучения взаимодействия туннелирующего электрона с локальными и коллективными колебательными модами необходимы корректные (учитывая изменения спектров ТЛ с температурой при "замороженных" надбарьерных процессах рекомбинации) исследования полной вероятности ТЛ (суммарной интенсивности полосы ТЛ в смысле потока в единицу времени квантов всех энергий).

При поисках факторов другой группы мы главное внимание обратили на полосы ТЛ, которые традиционно не связы-

ваются с внутрицентровым излучением одной из компонент пары. Результаты исследования температурного уширения полосы ТЛ пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в $KCl-Ag$ приведены в работе [14]. Цель описываемых в настоящей работе экспериментов была:

1) выяснить, универсально ли явление уширения спектров ТЛ для других пар в чистом кристалле KCl и в активированном натрием и таллием кристалле;

2) изучить поведение полной вероятности ТЛ с повышением температуры на примере пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в кристалле $NaCl-Ag$.

Образцы и методика

Для исследования выбрали образцы KCl , KBr , $KCl-Na$ ($5 \cdot 10^{-2}$ мол.%), $KCl-Ag$ ($\sim 0,02$ мол.%), $KCl-Tl$ (0,1 и 1,0 мол.%), выращенные методом 60-кратной зонной плавки в Институте физики АН Эстонской ССР по технологии [17], и образцы $NaCl-Ag$ (0,1 мол.%), выращенные методом Киропулоса в НИИ физики твердого тела ЛГУ им. П.Стучки. Их размеры $5 \times 5 \times 1$ мм.

Измерения проведены по методике, описанной в работе [14]. Кроме малоинерционного гелиевого продувного кристалла, был использован также продувной азотный кристалл.

Для выделения полосы ТЛ пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ кристалла $NaCl-Ag$ применяли светофильтры марок СС-8 или ВС-3.

Зависимость спектров туннельной люминесценции от температуры

Ранее нами изучено увеличение с повышением температуры полуширины спектров ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0-V_K\}$ в $KCl-Ag$ [14]. Полуширина спектра ТЛ с повышением температуры для пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ хорошо аппроксимируется законом, характерным для внутрицентровых переходов:

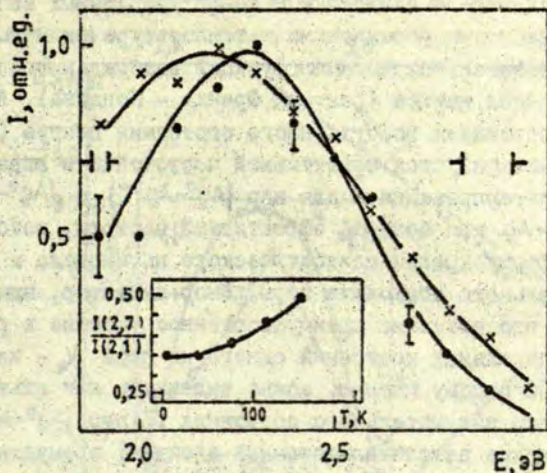
$$\left(\frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)}\right)^2 = \operatorname{ctg} \frac{\pi \omega}{2kT}. \quad (I)$$

Однако, кроме указанных выше полос, в ЦДК имеется еще ряд полос ТЛ, которые традиционно не связываются с излучением при внутрицентровых переходах. Нами измерены температурные зависимости спектров ТЛ также для: 1) пар $\{Tl^{0}-Tl^{2+}\}$ в $KCl-Tl$ (0,1 мол.%), 2) для полосы $\sim 2,2$ эВ в $KCl-Tl$ (1 мол.%), которая, вероятно, связана с перными центрами таллия (более подробно состав пар не изучался), 3) для чистого KCl и для 4) $KCl-Na$.

Полосы ТЛ чистого KCl представляют особый интерес в связи с тем, что в данном случае в состав пар входят только собственные дефекты матрицы. Поэтому остановимся более подробно на экспериментальное выделение и поведение с повышением температуры спектра полосы ТЛ пар $\{F-V_k\}$.

Для KCl (и $KCl-Na$) в зависимости от температуры рентгеновского возбуждения (измерение при 8 К) меняется положение максимума полосы ТЛ в районе 2,2-2,5 эВ (см. также [II]). Нами дополнительно установлено, что при возбуждении при 180 и 8 К полуширина полосы ТЛ имеет наименьшую полуширину, а при промежуточных температурах около 100 К имеется максимальная полуширина, т.е. ~ 1 эВ. Это, по нашему мнению, свидетельствует о суперпозиции двух различных полос ТЛ. При температурах возбуждения ~ 180 К доминирует полоса 2,2 эВ, (высокотемпературная), которая связывается с ТЛ в паре $\{F-V_k\}$. При температурах возбуждения 8 К доминирует полоса 2,5 эВ (низкотемпературная), электронным центром которой является F-центр, а дырочный центр требует дальнейших исследований.

На рис. I показана зависимость спектра ТЛ высокотемпературной полосы в KCl после рентгеновского возбуждения при 180 К при двух температурах измерения. Примесь натрия (до $5 \cdot 10^{-2}$ мол.%) спектр данной полосы не изменяет. Этот и все другие исследованные нами спектры ТЛ KCl - чистого и активированного таллием и серебром, уширяются с повыше-



Р и с. 1. Спектры ТЛ КСl после рентгеновского возбуждения при 180 К.

Температуры измерения —•— 8 К, —х— 145 К. Стдельной кривой показано отношение интенсивности на краю полосы (2,7 эВ) к интенсивности вблизи максимума (2,1 эВ).

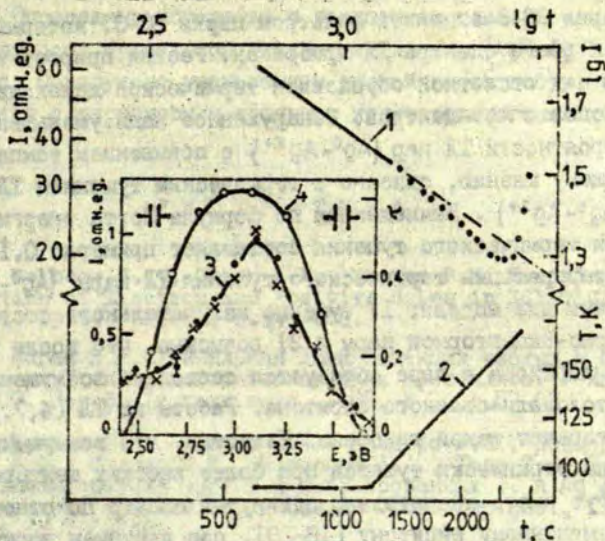
нием температуры. Очевидно, уширение спектров ТЛ является обгэй закономерностью. По сравнению с перечисленными парами, $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в КСl-Ag имеет явное предпочтение при более детальньх исследованиях, так как ее компоненты обладают высокой термической стабильностью (~ 300 К), надежно идентифицированы обе компоненты пары [7,10], интенсивности ТЛ достаточно высокие для точньх измерений в спектральном канале. Например, интенсивности ТЛ для чистого КСl, КСl-Cu и КСl с большинством других примесньх атомарньх и молекулярньх ионов на несколько порядков ниже при одинаковых дозах рентгеновского возбуждения.

Коротко напомним возможные интерпретации уширения с повышением температуры полосы ТЛ пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в КСl-Ag. Спектры ТЛ при температурах от 5 до 230 К хорошо аппроксимируются гауссовыми кривыми. Форму спектра многофононной полосы гауссовой формы (если электронный матричный элемент

перехода считать не зависящим от конфигурационных координат центра) определяют усредненные по температуре интегралы перекрестия колебательных полных функций возбужденного и основного состояния центра (факторы Франка - Кондона). Адиабатический потенциал возбужденного состояния центра (пары центров) характеризуется эффективной частотой ω в выражении (I). При интерпретации ω для пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0-V_K\}$ [14] в KCl-Ag как средней эффективной частоты, которая определит форму кривой адиабатического потенциала и релаксации начального состояния пары донор-акцептор, нами было отмечено, что возможно преимущественное участие в релаксации пары локальных колебаний одного из пары V_K - или Ag^{2+} -центра. По нашему мнению, можно выдвинуть как альтернативный механизм излучательного состояния ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0-V_K\}$ также автолокализованный экситон, возмущенный ионом Ag^+ . Эта альтернатива обсуждается и далее при интерпретации термического тушения ТЛ.

Термическое тушение ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в кристалле NaCl-Ag

Неясным оставался вопрос о зависимости полной вероятности ТЛ от температуры. При изменяющемся с повышением температуры спектре измерения в спектральном канале не дает информации о том, как меняется полная вероятность. Для исследованного нами ранее KCl-Ag [14] измерения в интегральном канале затрудняло то, что спектры ТЛ кристалла KCl-Ag находятся в районе около 2-2,5 эВ, где резко падает спектральная чувствительность ФЭУ-79 и в итоге, при расширении спектра, часть длинноволнового края "пропадает", а часть коротковолнового края "входит" в более чувствительную область. Однако внимание привлекает факт, что интенсивность ТЛ около максимума ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в кристалле KCl-Ag с повышением температуры уменьшается более чем в полтора раза, что невозможно объяснить уширением полосы ТЛ.



Р и с. 2. Кинетика ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в NaCl-Ag (I) при заданном изменении температуры (2).

Кривая 3 - спектры ТЛ NaCl-Ag после рентгеновского возбуждения при 220 К, измеренные при —•— 100 К, —x— 140 К. Кривая 4 - пропускание светофильтра марки СС-8.

Замена матрицы KCl матрицей NaCl существенно улучшает ситуацию, так как спектр ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в NaCl-Ag находится в районе максимальной чувствительности ФЭУ-79 (около 3 эВ). Кроме того, в настоящих экспериментах значительно повышена помехоустойчивость и при применении азотного продувочного криостата практически исключены температурные перемещения образца относительно оптической оси канала.

На рис.2 приведена кинетика ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в NaCl-Ag (I) при режиме температуры, указанном внизу (2). Изменение температуры от 100 К (---) до 140 К (-x-) в пределах ошибки не меняет спектр ТЛ (3). Однако, как видно из рис.2 (I), в районе 100 до 150 К наблюдается уменьшение интенсивности ТЛ под отсчетной. Эффект не меняется, если фильтр

марки СС-8 заменить фильтром марки ВС-3, который в пределах всего спектра ТЛ прозрачен. Резкий прирост интенсивности над фоновой обусловлен термической делокализацией электронов с Ag^0 -центров. Обнаруженное нами уменьшение полной вероятности ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ с повышением температуры, по нашему мнению, связано с термическим тушением ТЛ пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$. Вычисленная по формуле Мотта энергия активации термического тушения составляет примерно 0,1 эВ. Для интерпретации термического тушения ТЛ пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ возможны две модели: 1) тушение излучательного состояния донорно-акцепторной пары и 2) возможно, что после туннельного перехода в паре образуется состояние возмущенного Ag^+ автолокализованного экситона. Работы по ТЛ [4,7,10] не противоречат такой гипотезе. Известно, что возмущенные экситоны термически тушатся при более высоких температурах [19], могут иметь значительно сдвинутый спектр по отношению к невозмущенному экситону [18-20], под влиянием возмущающего иона может появиться излучение с низшего синглетного состояния автолокализованного экситона [21]. Для окончательного выбора между этими моделями для ТЛ пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ необходимы дополнительные поляризационные измерения, так как степень поляризации в пределах спектра ТЛ меняется и может менять знак [22,23]. Для подтверждения первой из моделей, по-нашему, самым убедительным экспериментом было бы прямое доказательство существования поляризации излучения, которая зависит только от ориентации оси пары [5] и не может быть обусловлена присутствием анизотропного акцептора.

В ы в о д ы

I. Исследовано влияние температуры на спектры туннельной люминесценции кристаллов KCl - чистых и активированных натрием, серебром и таллием. Для всех исследованных нами спектров характерно увеличение полуширины с повышением температуры измерения. Форма спектра хорошо аппроксимируется гауссовой кривой.

2. Определено поведение с повышением температуры полной вероятности туннельной люминесценции пар $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ в NaCl-Ag. Обнаружено уменьшение полной вероятности, что связывается с термическим тушением излучательного состояния.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Delbecq C.J., Chosh A.K., Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electron and Positive Holes in KCl-TlCl. - Phys.Rev., 1966, vol.151, p.549-609.

2. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, № 3, с.57-62.

3. Боганс Я.Р., Валдис Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагерный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т.37, № 4, с.741-746.

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

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

6. 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.

7. 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.

8. Витол И.К. Туннельная люминесценция ионных кристаллов. - В кн.: 25-е заседание по люминесценции. (Кристаллофосфоры). Тезисы докладов. Львов, 1978, с.20-22.

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

10. Баранов П.Г., Вешунов И.М., Романов Н.Г. Регистрация ЭПР электронных и дырочных центров по туннельному рекомбинационному просвечиванию облученных кристаллов. - Физ. твердого тела, 1980, т.22, с.3732-3735.
11. Аболтынь Д.Э., Витол И.К., Гриффелдс А.У. Туннельная люминесценция KCl. - В.кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980, вып.8, с.132-142.
12. Аболтынь Д.Э., Карисс Я.Э., Плеханов В.Г. Экспериментальное проявление роли фононов в образовании и движении точечных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Физ. твердого тела, 1980, т.22, с.875-877.
13. Аболтынь Д.Э. Низкотемпературная люминесценция и фотолиз в щелочно-галогидных кристаллах типа NaCl. Автореферат диссертации на соиск.ученой степени канд.физ.-м.г. Наук. Рига, 1981. 16 с.
14. Витол И.К., Рогудис У.Т. Влияние температуры на туннельную люминесценцию KCl-Ag. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.83-96.
15. Jortner J. Temperature Dependent Activation Energy for Electron Transfer Between Biological Molecules. - J.Chem.Phys., 1976, vol.64, N 12, p.4850-4867.
16. Бурштейн А.И., Иванов Г.К., Кожушнер М.А. Эффективная проницаемость барьера в квазиклассической теории переноса электрона. - Хим.физика, 1982, № 7, с.195-201.
17. Гиндина Р.И., Зайтов Ф.Н., Исмаилов Ш.И., Лутик Ч.Б., Плом Л.А. Термическая диссоциация $(Cl^-)_0$ аса в облученных кристаллах KCl. - Труды Ин-та физики АН ЭССР, 1980, т.51, с.125-142.
18. Ikeya M., Crawford J.H. Recombinatio Luminescence in Alkali Halides Doped with Monovalent Cations. - Phys. status solidi, b, 1977, vol.79, p.559-566.
19. Нечаев А.Ф., Пламенов Б.Т. Излучательная рекомбинация локализованных экситонов в кристаллах KBr-Cl. - Оптика и спектроскопия, 1977, т.43, № 3, с.494-499.
20. Toyoda ..., Nakamura K., Nakai Y. Luminescence from Self-Trapped Excitons in KBr:Na. - J.Phys.Soc.Japan, 1976, vol.41, p.1981-1990.

21. Tanimura K., Murakami T., Itoh N. Restoration of Fluorescence from the Lowest Singlet State in the Self-Trapped Exciton by Perturbation with Monovalent Cation Impurities in Alkali Halides. - J.Phys.Soc.Japan, 1982, vol.51, p.888-897.

22. Аболтынь Д.Э., Гринфелдс А.У., Кривадс Э.А., Плеханов В.Г. Поляризация низкотемпературного послесвечения кристаллов NaI. - В кн.: 5-е Всесоюз. совещание по радиац. физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Рига, 1983, с.229.

23. Ikenaka K., Kayal A.-H., Mezger A.C., Rossel J. Self-Trapped Exciton Luminescence After Tunneling of V_{K} and Na^{b} Center in NaI: Na Crystals. - Phys.status solidi, b, 1981, vol.108, p.449-458.

Статья поступила 7 декабря 1984 года.

ПРЕЦИПИТАЦИЯ ПРИМЕСИ В КРИСТАЛЛАХ NaCl-Pb

А. А. Нагорный

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Измерены спектры поглощения образца NaCl-Pb при 9 К и токи термостимулированной деполяризации в процессе клас-теризации примеси свинца. Определена кинетика роста преципитатов фазы PbCl_2 . На основе корреляции полосы поглощения агрегатов примесных диполей и базовой линии показано рассеяние на агрегатах диполей. Сделано предположение об экситонной природе поглощения в преципитатах PbCl_2 .

В в е д е н и е

В щелочно-галогидных кристаллах предел растворимости двухвалентной катионной примеси существенно зависит от температуры [1]. При встраивании в решетку лишний положительный заряд катиона примеси компенсируется соседней катионной вакансией. С повышением концентрации примеси выше предела растворимости уже при комнатной температуре диполи примеси - катионная вакансия объединяются в агрегаты, а затем - в преципитаты [2]. Кинетика агрегатизации диполей изучается достаточно давно (см., напр., [3,4]). В условиях достаточной концентрации примеси при комнатной температуре или в процессе отжига при более высокой температуре происходит клас-теризация примеси в преципитаты, размеры которых доходят до 500 Å и более [5]. Структура преципитатов зависит от отношения ионных радиусов катиона решетки и катиона примеси [6]. Если это отношение меньше 1,2, то преципитат имеет метастабильную структуру типа фазы Судзуки [7,8]. Образование такой структуры обнаружено в кристаллах KCl-Pb^{2+} [9,10]. Отношение ионных радиусов кристаллов NaCl-Pb^{2+}

неудовлетворительное для образования фазы Судзуки. В этих кристаллах преципитаты кластеризуются в виде фаз: $PbCl_2$ [11,12].

В данной работе обсуждается кинетика преципитации примеси в кристаллах $NaCl-Pb^{2+}$, изученная двумя методами: используя оптическое поглощение и токи термостимулированной деполяризации (ТТСД).

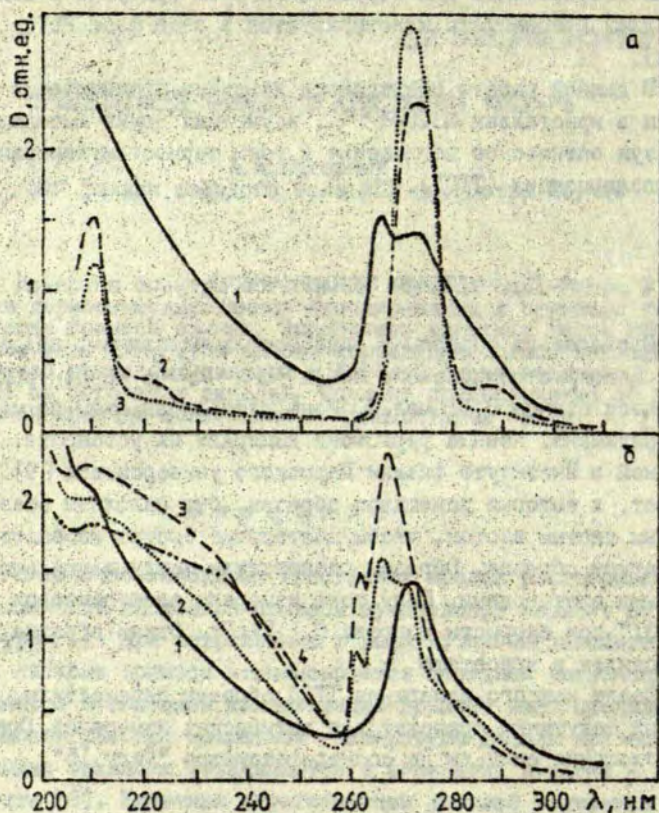
Методика экспериментов

Исследовали образцы в виде тонких пластинок, выколотых из монокристаллического блока $NaCl-Pb$ с концентрацией примеси свинца 0,01 мол.%. Монокристалл выращен по методу Бриджмана. Ионные термотоки измеряли на установке, созданной в Институте физики Парижского университета [9]. Криостат, в который помещался образец, был наполнен обезвоженным чистым азотом, чтобы достаточно быстро изменять температуру образца. Образец расположили между двумя алюминиевыми электродами. Силу тока измеряли электрометром "Сагу 31" при скорости нагрева $0,1 K \cdot c^{-1}$. Отжиг образца производился в криостате.

После каждого измерения ТТСД образец переместили в гелиевый вакуумный криостат для оптических измерений. Спектры поглощения снимали на спектрофотометре "Сагу 15".

Результаты экспериментов

Спектры оптического поглощения образцов регистрировали после каждого измерения ТТСД в процессе всего цикла экспериментов по закалке и отжигу. Поглощение измеряли при 9 К. До термической обработки поглощение образца состоит из двух основных пиков с максимумами при 265 и 272 нм и из слабой полосы на длинноволновом спаде около 288 нм (кривая 1 на рис. 1, а). После закалки образца от температу-



Р и с. 1. Спектры поглощения кристалла NaCl-Pb .

а: кривая 1 - образец до термической обработки; 2 - закаленный от 500 °С образец; 3 - закаленный от 700 °С образец.

б: кривая 1 - образец, отожженный при 210 °С в течение 20 минут; 2 - отжиг 15 часов; 3 - отжиг 70 часов; 4 - отжиг 221 час.

ры 500 °С, при которой образец находился в разреженной азотной атмосфере в течение двух часов, спектр поглощения имеет две полосы при 272 и 288 нм (кривая 2 на рис. I, а). Полоса с максимумом при 272 нм хорошо известна и соответствует А-полосе поглощения Pb^{2+} одиночных диполей $Pb^{2+}-v_6^-$ [13, 14], которая недавно была разделена на дублет 271,5 и 274,5 нм [15]. Природа длинноволновой полосы идентифицирована недостаточно достоверно, и эту полосу связывают с небольшими агрегатами диполей [13] или небольшими преципитатами $PbCl_2$ [16]. В спектре поглощения другого образца, выколотого из того же блока, но закаленного от температуры 700 °С, практически отсутствует длинноволновая полоса и уровень рассеянного света в области 210-260 нм на агрегатах и преципитатах (кривая 3 на рис. I, а). Также больше величина оптической плотности в полосе поглощения одиночных диполей. Поэтому для исследования кинетики преципитации примеси закалка от 500 °С недостаточно эффективна.

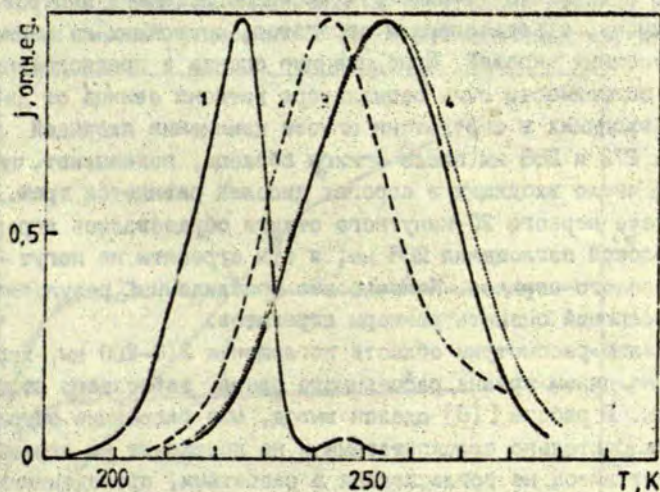
Последующее изучение кинетики проводилось на образце, закаленном от 700 °С. После закалки проводилась серия отжигов образца при 210 °С. В качестве времени отжига принимается суммарное время нахождения образца при 210 °С. После первого отжига в течение 20 минут оптическая плотность в полосе поглощения одиночных диполей 272 нм уменьшилась более чем в два раза (кривая I на рис. I, б). Полуширина полосы немного увеличилась, и появилось плечо на длинноволновом спаде в районе 288 нм. В работах [16, 17] предполагается, что уширение полосы при 272 нм обусловлено образованием небольших агрегатов диполей, которые также поглощают в полосе при 272 нм. Наиболее интересным представляется появление в области 210-160 нм уже после 20-минутного отжига значительного уровня рассеянного света на объемных дефектах решетки. В результате дальнейшего отжига с суммарным временем 15 часов на спектре поглощения наблюдается появление дублета при 262 и 268 нм (кривая 2 на рис. I, б), который приписывают поглощению в больших преципитатах $PbCl_2$ [16]. Кроме дублета, в спектре наблюдается полоса 272 нм,

но уменьшилась доля агрегатов с полосой поглощения при 268 нм. Изменение в спектре поглощения наблюдается и в районе 235 нм - продолжается повышение уровня рассеянного света, принимая форму плеча. После 70-часового отжига рост полос 235, 262 и 268 нм замедляется (кривая 3 на рис. 1, б) и достигает насыщения. Поскольку практически отсутствуют полосы, соответствующие одиночным диполям и их агрегатам (272 и 288 нм, соответственно), следы которых лишь наблюдаются в усилении спектра на длинноволновом спаде, то подавляющая доля примеси находится в крупных преципитатах. Размеры преципитатов достаточно большие, чтобы при дальнейшем росте фазы $PbCl_2$ не изменились условия поглощающих центров.

Как указывалось выше, для исследования кинетики преципитации перед каждым измерением спектров поглощения проводилось измерение ТТСД. Поляризацию образца производили приложением к электродам напряжения 800 В в интервале от 273 до 232 К. Измерения ТТСД показали, что после закалки образца от 500 °С кривая состоит из пика при 220 К, соответствующего деполяризации одиночных примесных диполей $Pb^{2+} - \nu_c^-$ и слабого пика при 247 К, соответствующего агрегатам или преципитатам. После закалки второго образца от 700 °С пик ТТСД при 247 К практически отсутствовал, и вся примесь свинца находилась только в виде одиночных диполей. Таким образом по результатам измерений ТТСД ясно, что вследствие закалки от 500 °С не все агрегаты и преципитаты диполей растворяются.

Кинетику преципитации примеси в результате отжига образца изучали на втором образце. В результате первого отжига в течение 20 минут величина ТТСД в пике, соответствующем одиночным диполям, уменьшалась в 3,5 раза. Однако заметный пик тока деполяризации в температурном районе, характерном для преципитатов более крупных, чем агрегаты диполей [4], зарегистрирован после 6,5 часов суммарного времени отжига. Максимум пика находился при 243 К. Динамика пика ТТСД, соответствующего крупным кластерам во время серии отжигов, отражена кривыми 2 и 3 на рис. 2. С увеличени-

ем суммарного времени отжига максимум высокотемпературного пика смещается в область более высоких температур. Увеличивается также ширина пика. Форма пика такая, какую имеет ТТСД образца до термической обработки. Полуширина пика, соответствующего уже крупным кластерам, очевидно, является следствием квазинепрерывной зависимости энергии активации деполаризации в кластерах от их формы и размеров. Отсутствие изменений положения максимума пика и его полуширины после 120-часового отжига означает, что распределение преципитатов по размерам, от чего зависит их распределение по энергиям активации, стабилизировалось и соответствует распределению в образце до термического воздействия.



Р и с. 2. Ток термостимулированной деполаризации кристалла NaCl-Pb.

Кривая 1 - закаленный от 500 °С образец; 2 - образец, отожженный при 210 °С в течение 15 часов; 3 - отжиг 164 часа; 4 - отжиг 532 часа.

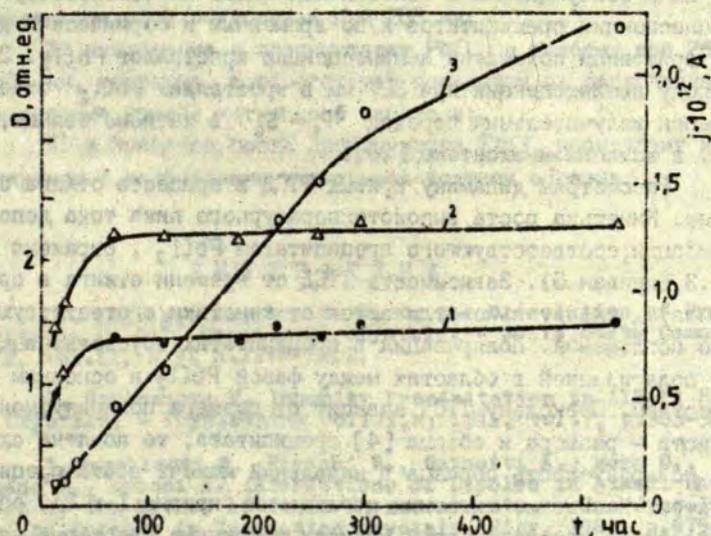
Обсуждени результатов

Поглощение в полосе, идентифицируемой как А-полоса поглощения одиночных диполей свинца после первого 20-минутного отжига значительно уменьшилось. Одновременно с уменьшением площади под А-полосой на 50% в спектре поглощения появилась небольшая широкая полоса с максимумом при 288 нм на длинноволновом спаде А-полосы. Относительно поглощения закаленного образца площадь под полосой 288 нм увеличилась в 2,5 раза. Коротковолновое поглощение в области 210-260 нм обусловлено рассеянием на кластерах примеси: кроме полосы при 288 нм, не обнаружено других полос поглощения, которые компенсировали бы уменьшение А-полосы. Такое положение связано с тем, что уменьшается число поглощающих центров, по-видимому, с образованием агрегатов, состоящих из нескольких одиночных диполей. Приближенные оценки в предположении слабой зависимости силы осциллятора катиона свинца от диполей, входящих в агрегат на основе изменения площадей в полосах 272 и 288 нм после отжига образца, показывают, что среднее число входящих в агрегат диполей равняется трем. В результате первого 20-минутного отжига образовались агрегаты с полосой поглощения 288 нм, и эти агрегаты не могут быть высокого порядка. Конечно это приближенный результат, но позволяющий оценить размеры агрегатов.

Далее рассмотрим область поглощения 210-260 нм, характерную наличием уровня рассеянного света, зависящего от длины волны. В работе [18] сделан вывод, что рассеяние обусловлено исключительно преципитатами и не происходит на агрегатах. Этот вывод не согласовался с расчетами, проведенными в той же работе и показывавшими, что частицы размером 10 Å давали существенное рассеяние света. Проведенными нами исследованиями выявлено, что после 20-минутного отжига в спектре поглощения в области 220-260 нм появился значительный уровень фона, обусловленный рассеянием падающего света. Поскольку в образце имелись только агрегаты небольшого размера, то именно на них осуществляется рассеяние. С увеличе-

нием длительности отжига меняется характер зависимости уровня рассеянного света от длины волны - растет величина оптической плотности около 235 нм, образует максимум, и уменьшается в районе 210 нм (см. кривую 4 на рис. I, б). Согласно расчетам рассеяния света на сферических частицах в NaCl, проведенным в работе [18], частицы размером менее 49 нм дают почти линейную зависимость рассеяния от длины волны. Частицам размером более 49 нм соответствует максимум около 240 нм. Учитывая эти данные, можно объяснить уменьшение оптической плотности в районе 210 нм как следствие уменьшения концентрации небольших преципитатов, дающих квазилинейную зависимость рассеяния от длины волны в процессе выпадения фазы $PbCl_2$, а максимум при 235 нм соответствует рассеянию на больших преципитатах.

На рис. 3 представлены зависимости величин оптической плотности в полосах при 262 и 268 нм от времени отжига. Из симметричности кинетик роста обеих полос дублета следует, что



Р и с. 3. Зависимость от времени отжига образца NaCl-Pb оптической плотности в полосах при 262 нм (кривая 1) и 267 нм (кривая 2) и величины тока термостимулированной деполяризации в максимуме пика (кривая 3).

полосы соответствуют переходам в одном центре. В работе [16] сделано предположение, что появление дублета - это следствие расщепления электронного уровня поглощающего центра из-за взаимодействия с кристаллическим полем кубической решетки основного вещества. Природа возбужденного состояния до настоящего времени не рассматривалась. В результате отжига размеры преципитатов фазы $PbCl_2$ достигают 500 Å. В таком образовании вероятно создание экситонного состояния. Согласно работе [19], в кристаллах $PbCl_2$ катионный экситон имеет полосу поглощения 274,4 нм. Вполне вероятно, что дублет 262 и 268 нм соответствует поглощению катионного экситона при электронном переходе на расщепленный в кристаллическом поле кристалла $NaCl$ уровень 3P_1 . Такое предположение подтверждается и сделанным в работе [11] доказательством того, что люминесценция отожженных кристаллов $NaCl-Pb$ с максимумом при 450 нм и возбуждаемая в полосах 262 и 268 нм соответствует люминесценции преципитатов и по временным и термическим характеристикам похожа на люминесценцию кристаллов $PbCl_2$. За природу люминесценции при 327 нм в кристаллах $PbCl_2$ ответственной излучательный переход $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$ в катионе свинца, т.е. в катионном экситоне [20].

Рассмотрим динамику кривых ТТД в процессе отжига образца. Кинетика роста высокотемпературного пика тока деполаризации, соответствующего преципитатам $PbCl_2$, отражена на рис.3 (кривая 3). Зависимость ТТД от времени отжига в преципитатах значительно отличается от кинетики соответствующего поглощения. Поляризация в преципитатах обусловлена ионной поляризацией в областях между фазами $PbCl_2$ и основным веществом. Поскольку ТТД зависит от размера поляризуемой области - размера и объема [4] преципитата, то попутна слабая поляризуемость образца в начальный момент роста преципитатов. Насыщение кинетики поглощения (кривые 1 и 2), обусловленное переходом всей примеси в крупные кластеры, не сопровождается насыщением ТТД. Поляризация образца продолжает расти. На этой стадии преципитации общий объем фаз $PbCl_2$ в кристалле не изменяется, поэтому рост поляризации

может происходить за счет изменения геометрической формы преципитата, т.е. за счет его удлинения в направлении наименьшей толщины образца, а, значит, и в направлении приложения поля.

В ы в о д ы

На основе результатов исследования кинетики преципитации примеси свинца в кристаллах NaCl-Pb сделаны следующие выводы:

1) закалка образца при 500°C неэффективно растворяет кластеры примеси. Оставшиеся агрегаты диполей являются эффективными зародышами для роста преципитатов;

2) рассеяние света в образцах обусловлено не только преципитатами, но и агрегатами примесных диполей, характеризующихся полосой поглощения при 288 нм ;

3) поглощение в преципитатах PbCl_2 в полосах при 262 и 268 нм , вероятно, соответствует переходом на расщепленные электронные уровни катионного экситона;

4) в процессе роста преципитатов PbCl_2 происходит их удлинение в направлении наименьшей толщины образца.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Figueroa D., Larado E. On the Dissolution of Precipitates in Cd^{2+} Doped NaCl Crystals. - Solid State Commun.. 1972, vol.11, N 9, p.1209-1212.
2. Hartmanova M. Impurity Precipitation in Alkali Halide Crystals. - Phys.status solidi, a, 1971, vol.7, p.303-324.
3. Capelletti R., Fieschi R., Gainotti A., Mora G., Romano L., Zeconi E. Interactions of Dipoles in Alkali Halides by the Method of Ionic Thermocurrents. - In: Proc.Int. Conf.on Defects in Insulating Crystals. Riga, 1981, p.675-705.
4. Capelletti R. Kinetics of Defect Clustering in Ionic Solids. - Radiation Effects, 1983, vol.74, p.119-139.

5. Дистлер Г.И., Власов В.П. и др. Декоративные поверхности твердых тел. М., 1976. 112 с.
6. Sors A.S., Lilley E. Anion Displacements and the Lattice Energy of the NaCl-HCl Family of Structures. - *Phys.status solidi,a*, 1975, vol.27, p.469-475.
7. Kirk D.L., Kahn A.R., Pratt P.L. The Thermal Resolution and Growth of Aggregate Structures of Divalent Manganese that Occur in Monocrystalline Sodium Chloride. - *J. Phys.D: Appl.Phys.*, 1975, vol.8, N 17, p.2013-2024.
8. Suzuki K. X Ray Studies on Precipitation of Metastable Centers in Mixed Crystals NaCl-CdCl_2 . - *J.Phys.Soc. Japan*, 1961, vol.16, p.67-78.
9. Capelletti R., Gainotti A. Ionic Thermoconductivity as a Method to Study Nucleation of the Suzuki Phase in KCl:Pb and Impurity Clusters in LiF:Be . - *J.Phys.*, 1976, vol.37, N 07, p.316-321.
10. Capelletti R. Fenomeni di trasporto ionico: precipitazione e solubilità di impurezze bivalenti in alogenuri alcalini. Scuola Nazionale di Struttura della Materia. - L'Aquila, 1973.
11. Capelletti R., Carranza-Torres O., Garcia Sole J., Manfredi M. On the 430 nm Emission Band in the NaCl:Pb^{2+} System. - *Phys.status solidi,a*, 1983, vol.78, p.35-39.
12. Akhilesh K., Arora, Kesavamoorthy R., Sood A.K. Aggregation and Precipitation Stages in NaCl:Pb^{2+} Studied by UV Absorption. - *Solid State Commun.*, 1984, vol.49, p.871-874.
13. Pascual J.L., Cabrera J.M., Agulle-Lopez F. Absorption Spectra of NaCl:Pb^{2+} at the A-Band region. - *Solid State Commun.*, 1976, vol.19, p.917-920.
14. Marculescu L. Luminescence of Lead-Activated Sodium Chloride Single Crystals. - *Phys.status solidi,b*, 1977, vol.80, p.265-272.
15. Jaque F., Apeituno P., Agulle-Lopez F. Line Shape of the A-Band of Pb^{2+} in Alkali Halide Crystals. - *Solid State Commun.*, 1982, vol.41, p.127-129.
16. Zaldo C., Garcia Sole J., Agulle-Lopez F. Study of the Precipitation Behavior of NaCl:Pb and KCl:Pb by Optical Spectroscopy. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1982, vol.43, p.837-844.

17. Dryden J.S., Harvey G.G. Dielectric and Optical Properties of Lead-Activated Sodium and Potassium Chloride Crystals. - J.Phys.C, 1969, vol.2, p.603-618.

18. Fayet-Bonnaud M. Influence of the Size of the Precipitates in NaCl:Pb^{2+} Crystals on Rayleigh Scattering and UV Absorption. - Phys.status solidi, b, 1973, vol.60, p.713-719.

19. Плеханов В.Г. Низкотемпературное исследование электронных возбуждений в галогидных солях свинца. Автореф. дис.на соискание уч.степени канд.физ.-мат.наук. Тарту, 1972. 12 с.

20. Плеханов В.Г. Исследование низкотемпературной фото- и рентгенолюминесценции хлористого свинца. - Физ.твёрдого тела. 1971, т.13, с.3687-3689.

Статья поступила 13 марта 1985 года.

МОДУЛЯЦИОННАЯ ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В КРИСТАЛЛАХ KBr-Tl ПО СИНХРОННЫМ ИЗМЕРЕНИЯМ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ И ТОКА

П. Я. Гурдзиев

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проведен сравнительный феноменологический анализ энергетических спектров центров захвата, получаемых при проведении экспериментов по термовысвечиванию и термостимулированному току в режиме фракционного нагрева. На основе моделирования эксперимента с KBr-Tl показаны особенности этих спектров как изображения функции начальной заселенности центров захвата. Обсуждены результаты исследования энергии активации и кинетики люминесценции и тока, полученные в характерных циклах эксперимента. Особенности кинетики тока и люминесценции в районе деглобализации V_K -центра позволяют заключить, что в указанном районе не наблюдался электронный ток, лимитируемый дробным процессом.

В в е д е н и е

В работе [1] на основе одноуровневой модели проведен сравнительный анализ термостимулированной люминесценции и проводимости в режиме фракционного нагрева. Эта модель, хотя и позволяет определить соотношения между энергиями активации по току и по люминесценции, однако не может дать ответа на ряд существенных вопросов, центральным из которых является вопрос о воссоздании количественной картины заселенности центров захвата носителями заряда в процессе возбуждения. А такая информация особенно важна, когда энергетические уровни центров захвата в запрещенной зоне распределены квазинепрерывно в некотором интервале энергий. Обсудим это, исходя из следующей модели. Предположим, что

функция распределения уровней центров захвата по энергиям X_E , определяющая концентрацию уровней центров захвата в интервале энергий $E_1 - E_2$, имеет вид

$$X_E = f_1(E). \quad (1)$$

В процессе возбуждения центры захвата заполняются неравномерно, так как различны параметры захвата и освобождения носителей заряда из этих центров. Поэтому функция распределения заполненных центров захвата

$$X'_E = f_2(E), \quad (2)$$

может значительно отличаться от функции f_1 , особенно в начальных стадиях возбуждения. Можно ожидать, что по мере заполнения центров захвата в процессе возбуждения функции (1) и (2) будут сближаться. Поскольку в нашем эксперименте возможно выявлять только заполненные центры захвата, мы будем впредь под функцией распределения центров захвата понимать именно функцию распределения заполненных в процессе возбуждения центров захвата.

В настоящей работе проведен сравнительный анализ энергетических спектров по методике фракционного высвечивания (МФВ) и по методике фракционного термостимулированного тока (МТТ). Полученные результаты иллюстрируются численным моделированием эксперимента.* Квазинепрерывное распределение уровней центров захвата по энергии может быть представлено как совокупность близко-расположенных моноэнергетических уровней, поэтому мы использовали простейшую трехуровневую модель, а полученные согласно этой модели результаты будут учтены при обсуждении соотношения между энергетическими спектрами по МФВ и МТТ при квазинепрерывном распределении уровней центров захвата.

Наши теоретические рассуждения, а также моделирование эксперимента проведены, исходя из того, что в процессах ге-

* Проблема интерпретации энергетического спектра по МФВ как изображения функции распределения центров захвата, т.е. истинного энергетического спектра центров захвата рассмотрена в работе [2].

нерации и рекомбинации участвуют лишь свободные носители заряда одинакового знака; сами процессы описываются кинетикой первого или второго порядков. Уместно указать, что реальные эксперименты, как правило, осуществляются при воздействии ряда мешающих факторов, как, например, диффузия, формирование объемного заряда, нелинейность контактов и др., влияние которых при теоретическом анализе трудно определить. Для этого необходимы исследования методом фракционного термовысвечивания образцов разной геометрии и химического состава. С такой целью изучены гермостимулированные электронно-дырочные рекомбинационные процессы в кристаллах $KBr-Tl$.

Функция распределения центров захвата

Как уже отмечалось в введении, под функцией распределения центров захвата мы понимаем функцию распределения заполненных носителями зарядов центров захвата.

Из экспериментально полученных данных мы определяем зависимости

$$S = S(\bar{E}_1), \quad (3)$$

$$Q = Q(\bar{E}_j), \quad (4)$$

где S и Q - соответственно высвеченная светосумма и прошедший через образец заряд во всех циклах (фракциях) до текущего включительно, \bar{E}_1 , \bar{E}_j - средняя энергия активации соответственно по МФВ и МФТ в цикле эксперимента. Энергетические спектры по МФВ и МФТ при постоянной по модулю скорости нагрева β определяются как

$$H_E^1 = \left(\frac{dS}{d\bar{E}_1} \right) = \left(\frac{dS}{dT} \right) / \left(\frac{d\bar{E}_1}{dT} \right) = \left(\frac{1}{\beta} \right) / \left(\frac{d\bar{E}_1}{dT} \right), \quad (5)$$

$$H_E^j = \left(\frac{dQ}{d\bar{E}_j} \right) = \left(\frac{dQ}{dT} \right) / \left(\frac{d\bar{E}_j}{dT} \right) = \left(\frac{j}{\beta} \right) / \left(\frac{d\bar{E}_j}{dT} \right), \quad (6)$$

где I - интенсивность люминесценции, j - сила тока, T - температура. Предполагая, что интенсивность люминесценции и проводимость в термостимулированном процессе описывается соотношением [3] $\sigma = eI\mu\tau$, и учитывая, что $j = \mathcal{E}L$, для H_E имеем

$$H_E^j = \mathcal{E}LeI\mu\tau / \beta \left(\frac{d\bar{E}_1}{dT} \right) \quad (7)$$

где \mathcal{E} - напряженность электрического (однородного) поля в образце, L - площадь образца нормально к силовым линиям электрического поля, μ и τ - соответственно подвижность и время жизни свободных носителей заряда. далее, учитывая, что

$$\bar{E}_1 = \bar{E}_1 + \alpha kT \quad [1], \quad (8)$$

а именно

$$\frac{d\bar{E}_1}{dT} = \frac{d\bar{E}_1}{dT} + \alpha k, \quad (9)$$

получаем

$$H_E^j = \mathcal{E}LeI\mu\tau / \beta \left(\frac{d\bar{E}_1}{dT} + \alpha k \right), \quad (10)$$

где k - постоянная Больцмана, α - небольшая по абсолютному значению константа [1].

Слагаемое $|\alpha k| \approx 10^{-4}$, и оно может вносить ощутимый вклад в величину знаменателя только при

$$\frac{d\bar{E}_1}{dT} \rightarrow 0, \quad (11)$$

т.е. в случае строго моноэнергетического уровня захвата носителей заряда. В реальных случаях, особенно при некотором распределении уровней по энергиям, справедливо

$$\frac{d\bar{E}_1}{dT} \gg \alpha k,$$

и выражение (10) упрощается

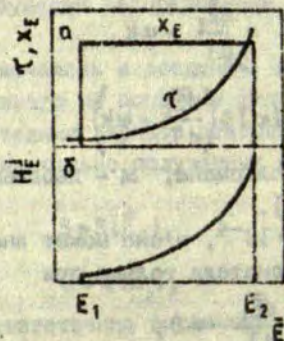
$$H_E^j = e\mathcal{E}LH_E^j\mu\tau. \quad (12)$$

Если во время эксперимента электрическое поле в образце не меняется (напр., из-за контактных явлений), то для кинетики первого порядка, учитывая, что $\mu\tau = f(T) [I]$, имеем *

$$N_E^I \sim N_E^I T^\alpha. \quad (13)$$

Однако в случае кинетики второго порядка время жизни свободных носителей заряда сильно меняется и вид N_E^I может значительно отличаться от вида N_E^I .

Рассмотрим, например, "прямоугольное" распределение центров захвата (рис. I, а) в интервале энергии $E_1 - E_2$. Предположим, что проведен эксперимент и определены значения средней энергии по МЭТ и заряда Q , что существует возможность



Р и с. I. Влияние на энергетический спектр по МЭТ зависимости времени жизни свободных носителей заряда от степени заполнения центров рекомбинации вследствие освобождения носителей зарядов из центров захвата.

а - исходная функция распределения центров захвата X_E и связь между временем жизни τ и средней энергией E в предполагаемом эксперименте по МЭТ; б - энергетический спектр N_E^I в предполагаемом эксперименте не отображает функцию распределения центров захвата.

* Такая степенная температурная зависимость может быть обусловлена температурной зависимостью вероятности рекомбинации (сечение захвата, средняя термическая скорость носителей заряда) и степенной зависимостью подвижности (если такая имеет место) [1].

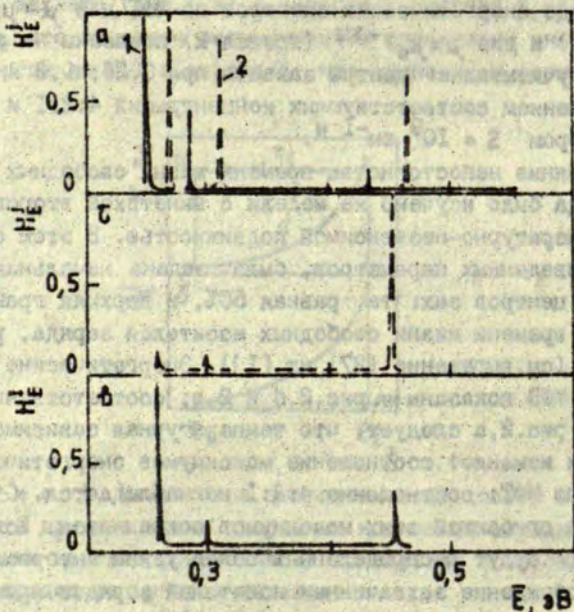
определения концентрации центров захвата, опустошенных в каждом цикле. Это в принципе позволяет рассчитывать среднее время жизни носителей заряда в цикле (рис. 1, а). В таком случае для H_2^+ при $\mu = \text{const}$ получим кривую, представленную на рис. 1, б - сильно искаженную функцию распределения центров захвата. В целях получения более подробных данных было проведено моделирование МФВ и МФТ. Для изучения влияния зависимости $\mu(T)$ на энергетический спектр по МФТ в моделировании применялась кинетика первого порядка ($\tau = \text{const}$). Результаты в виде энергетических спектров по МФТ для $\mu = \mu_0 T^{3/2}$ (кривая 1) и для $\mu = \mu_0 T^{-3/2}$ (кривая 2) показаны на рис. 2, а. В модели учитывались центры захвата при 0,26; 0,3 и 0,45 эВ с соотношением соответствующих концентраций 4:2:1 и частотным фактором $S = 10^9 \text{ см}^{-1} \text{ н}$.

Влияние непостоянства времени жизни свободных носителей заряда было изучено на модели с кинетикой второго порядка с температурно-независимой подвижностью. В этом случае, кроме приведенных параметров, была задана начальная заселенность центров захвата, равная 50%, и верхняя граница нарастания времени жизни свободных носителей заряда, равная $5 \cdot 10^{-8}$ с (см. выражение (27) из [1]). Энергетические спектры по МФТ и МФВ показаны на рис. 2, б и 2, в, соответственно.

Из рис. 2, а следует, что температурная зависимость подвижности изменяет соотношение максимумов энергетического спектра по МФТ: соотношение 4:2:1 не наблюдается. Однако общий ход огибающей этих максимумов сохраняется. Если уровни захвата будут распределены в более узком интервале энергии (освобождение захваченных носителей зарядов произойдет в более узком температурном диапазоне), то влияние зависимости $\mu(T)$ может стать незначительной.

* Здесь и далее не будут выделяться степенные функции зависимостей вероятности рекомбинации и подвижности от температуры [1]. Эти функции в выражении μ^k входят как множители. Поэтому можно рассмотреть в модели только функцию $\mu \sim T^k$, не уточняя, каким процессом вызвана степенная функция: зависимостью или подвижности, или вероятности рекомбинации от температуры.

Энергетические спектры по МЭВ (рис.2, в) и по МЭТ (рис. 2, а) для кинетики второго порядка при условии, что подвижность носителей заряда не зависит от температуры, свидетельствует о сильном искажении N_2^+ изменением времени жизни свободных носителей на два порядка в процессе их освобождения. В таком случае следует вводить, согласно (12), коррекцию на μT . Для этого необходимо знать среднее время жизни свободных носителей заряда в каждом цикле и зависимость $\mu(T)$. В



Р и с. 2. Трехуровневая модель. Влияние непостоянства времени жизни τ и подвижности μ свободных носителей заряда на энергетические спектры по МЭТ.

а - $\tau = \text{const}$, $\mu \sim T^{-3/2}$ (кривая 1), $\mu \sim T^{3/2}$ (кривая 2);
 б - $\mu = \text{const}$, $\tau \neq \text{const}$. Энергетический спектр по МЭТ.
 в - энергетический спектр по МЭВ. Условия те же, что в случае б.

случае же синхронных измерений люминесценции и тока возможно рассчитать, согласно (12), множитель μT .

Коротко остановимся на вопросе о влиянии температурной зависимости подвижности носителей заряда в случае рассеивания их на оптических фононах.

Согласно теории [10] и экспериментальным данным [9], для подвижности в этом случае имеем

$$\mu \sim [\exp(E_{0\phi} / kT) - 1], \quad (14)$$

где $E_{0\phi}$ - энергия оптического фонона. Если провести анализ согласно работе [1], то вместо выражения (8) мы будем иметь

$$\bar{E}_j = \bar{E}_j - E_{0\phi}. \quad (15)$$

Теория [10] и эксперимент свидетельствуют о том, что $E_{0\phi}$ не зависит от температуры. Проведя анализ по выражениям (5) - (13), получим вместо соотношения (13) следующее:

$$N_E^I \sim N_E^I, \quad (16)$$

т.е. энергетические спектры по МЭТ рассеиванием носителей заряда на оптические фононы не искажаются.

Заканчивая анализ, следует остановиться на факте, что возможно распределение центров захвата по двум координатам: по энергии E и по частотному фактору S [2]. Частотный фактор предполагается высчитывать из вероятности освобождения носителей заряда \bar{f} из центров захвата [2].

$$\bar{f} = \bar{S} \exp(-\bar{E}/kT). \quad (17)$$

Уравнения типа (17) мы должны написать и для тока, и для люминесценции. Величина $1/\bar{f}$ - это эффективное время опустошения центров захвата, и она определяется из режимов эксперимента и не зависит от того, измеряем мы ток или люминесценцию. Следовательно получаем соотношение

$$\bar{S}_j = \bar{S}_j \exp(\alpha), \quad (18)$$

где \bar{S}_j, \bar{S}_j - средние частотные факторы по МЭТ и МЭВ. Выражение [18] легко получить, учитывая зависимость (8). Более

точные выражения [2] по сути дела не меняют выражение (18). Учитывая встречаемые [1] оценки экстремальных значений для α , можно сделать вывод, что разница частотных факторов по МЭТ и МЭВ должна находиться в пределах одного порядка.

Э к с п е р и м е н т

Образцы размером в $5 \times 3 \times 0,3$ мм³ были изготовлены из монокристалла КВг с 0,1 мол.% таллия в расплаве. Контакты наносили пастой серебра на две противоположные поверхности образца: нижнюю поверхность, подключаемую к источнику э.д.с., покрывали полностью, а на верхней поверхности наносили электрод в виде точки диаметром 1 мм для подключения электрометра и заземленное экранное кольцо. Образец помещали в азотный криостат [5] с соответствующим электрическим вводом и с подключаемой к э.д.с. поверхностью приклеили к изолированному слюдой кристаллодержателю.

Образцы возбуждали рентгеновской трубкой БСР2-W в течение часа в режиме: напряжение 40 кВ, сила тока 10 мА.

Управление экспериментом и сбор информации осуществлялось ЭВМ ДНЭПР-1. Полученная в цикле информация передавалась по кабелю на ЭВМ СМ-1 для обработки.

Температуру изменяли по времени линейно, со скоростью $|\dot{T}| = 0,1$ К/с. Необходимый прирост максимальной температуры от цикла к циклу обеспечивался "удлинением по времени" нарастающей ветви и "укорачиванием" низпадающей ветви зависимости $T(t)$ в цикле. Прирост температуры от цикла к циклу составлял 2 К, а глубина осцилляции температуры в цикле составляла 15 К.

Температуру измеряли медь-константановой термопарой, ток - электрометром В7-30 или ВА1-51 с АЦП. Интенсивность люминесценции измеряли при помощи ФДУ-106 и фотонного счетчика 5С14 фирмы "Brookdeal". Для измерения тока к образцу подключали э.д.с., парную 300 В.

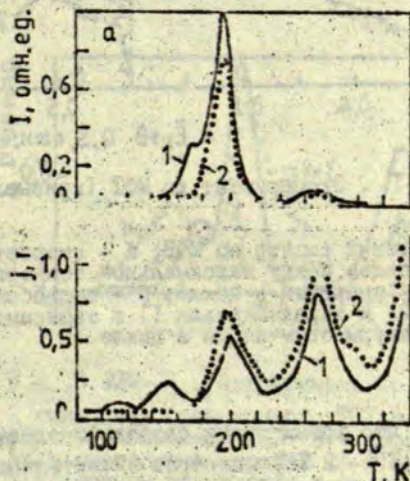
Результаты и их обсуждение

Результаты эксперимента на кристаллах KBr-Tl иллюстрируются рис.3,4 и 5. Пики ТСЛ мы наблюдали при температуре ≈ 170 , 193 и 265 К, а пики ТСТ - при 118, 155, 200 и 270 К (см.рис.3). Выше 300 К был замечен быстрорастущий с температурой ионный ток.

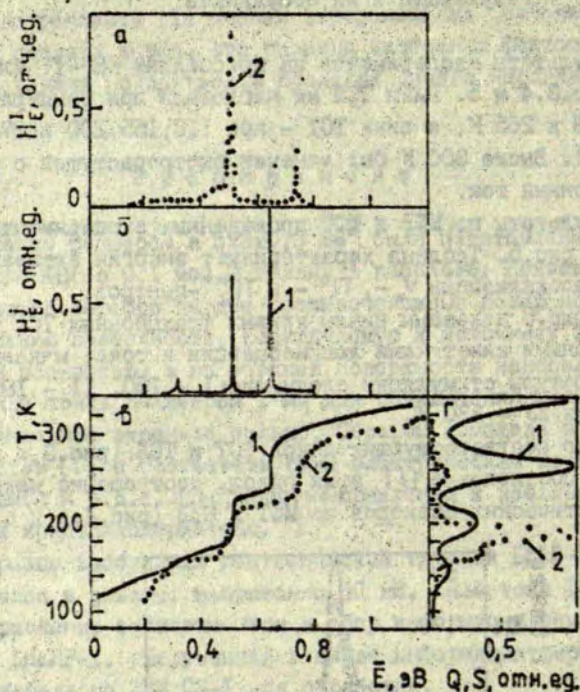
Результаты по МЭВ и КЭТ проведенных экспериментов приведены на рис.5. Таблица характеризует энергии активации в районах делокализации V_K^- , Tl^0 - и Tl_2^+ -центров.

На рис.5 показаны циклы кривых фракционных ТСЛ и ТСТ с характерными кинетиками люминесценции и тока, максимальные температуры стимуляции следующие: I - 160, II - 187, III - 270 и IV - 330 К.

Сдвиг соответствующих пиков ТСТ и ТСЛ (рис.3, а и б) на -7 К, соотношение j/I этих пиков, соотношение максимум энергетических спектров по МЭТ и МЭВ (рис.4, а и б) сви-



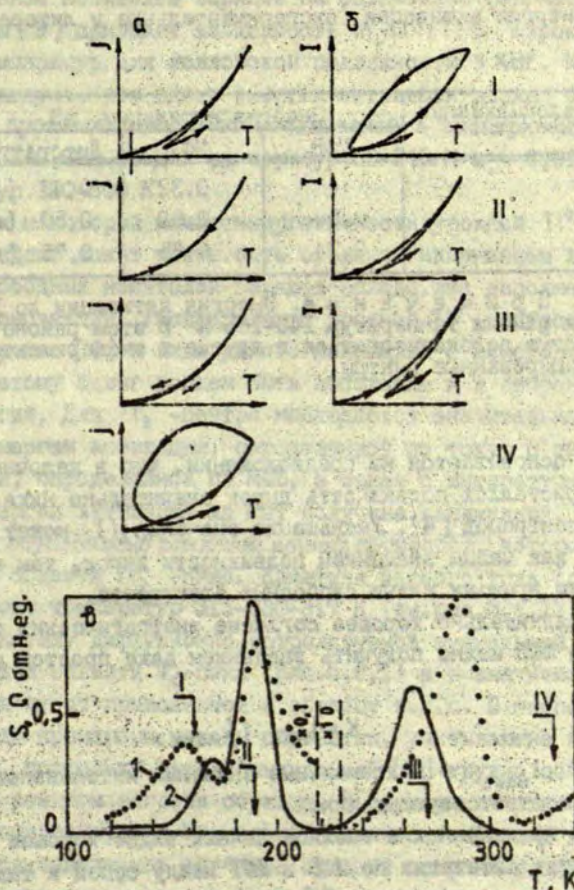
Р и с. 3. KBr-Tl . Термостимулированная люминесценция (а) и ток (б) после возбуждения при 85 К, (кривые 1) и при 160 К (кривые 2).



Р и с. 4. KBr-Tl. Эксперимент по МФТ (кривые 1) и по МВВ (кривые 2).

а - энергетический спектр по МВВ; б - энергетический спектр по МФТ; в - связь между максимальной температурой стимуляции и средней энергией в цикле; г - высвобожденная светосумма (кривая 2) и заряд (кривая 1) в зависимости от максимальной температуры стимуляции в цикле.

детельствуют о том, что время жизни свободных электронов по мере опустошения Tl^0 - и Tl_2^+ -центров значительно возрастает. Это не может быть объяснено только зависимостью μ и вероятности рекомбинации от температуры, это означает, что по отношению J/I судить о знаке процесса рекомбинации по крайней мере рискованно. Такой метод определения знака реком-



Р и с. 5. KBr-Tl. Эксперимент по МЭБ и по МЭТ.

а - кинетика фракционного ТСТ в характерных циклах
 б - то же для фракционной ТСТ: в - высвобожденный заряд (кривая 1) и светосумма (кривая 2) в зависимости от максимальной температуры стимуляции в цикле. Римскими цифрами отмечены точки максимальной температуры стимуляции.

Т а б л и ц а

Энергии активации (экспериментальные и литературные данные)

Район делокализации центров	Энергия активации, эВ		
	МЭВ	МЭТ	Литература
V_K^*	-	0,32	0,41 [8]
Tl^0	0,50	0,52	0,50 [6]
Tl_2^+	0,74	0,65	0,75 [6]

* П р и м е ч а н и е. Энергия активации по МЭТ указана для района температур 140-160 К. В этом районе температур могут делокализоваться и другие в эксперименте не идентифицированные центры.

бинации основывается на предположении, что в щелочно-галогидных кристаллах подвижность дырок значительно ниже подвижности электронов [4]. Уменьшение значения j/I может быть вызвано как малым значением подвижности дырок, так и малым значением времени жизни свободных электронов.

Сравнительно хорошее согласие энергетических спектров по МЭТ и МЭВ можно получить введением даже простой коррекции.

$$K = j_{\max} / I_{\max} ; \quad (15)$$

где j_{\max} , I_{\max} - максимальные значения интенсивностей ТСТ и ТСМ в соответствующих пиках.

Из приведенных в таблице данных видно хорошее согласие энергии активации по МЭВ и МЭТ между собой и также с литературными данными для Tl^0 -центра. Сдвиг энергий активации по МЭВ и МЭТ на $\Delta E = 0,02$ эВ может быть объяснен зависимостью подвижности и вероятности рекомбинации от температуры. Сдвиг такого же порядка наблюдается при моделировании кинетики первого порядка для уровня 0,45 эВ (рис.2,а).

Следует отметить, что указанный сдвиг энергий активации не может быть объяснен зависимостью $\mu(T)$, обусловленной

рассеиванием носителей зарядов на оптические фононы. Авторы работы [9] приводят зависимость $\ln j_c(1/T)$ в широких пределах температур для холловской подвижности в КВг. Из этих данных следует, что сдвиг энергий активации должен быть в сторону, противоположную от наблюдаемой в эксперименте, и составлять - 0,022 эВ для температур 83-140 К и - 0,015 для температур 150-300 К.

При некоторой немоноэнергетичности уровней T_1^0 -центров [6] этот сдвиг может также быть объяснен изменением времени жизни свободных носителей зарядов вследствие заполнения центров рекомбинации. Распределение уровней T_1^0 -центров по энергиям получено [6] в виде узкого максимума с некоторым "хвостом", поэтому сдвиг должен быть небольшим и в сторону больших энергий. Для T_1^0 -центра наблюдается значительное несогласие энергии активации, определенной по току, с энергией активации, определенной по МЭВ, а также с литературными данными. Энергия активации по МЭВ получена заниженной, что может быть обусловлено влиянием ионных процессов, которые начнутся в области T_1^0 -пика. Кинетика ионного тока (для цикла в районе температур 315-330-317 К (см. рис. 5, а, IV) похожа на кинетику диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции в области V_k -пика (рис. 5, б, I) и в значительной мере зависит от приложенной к образцу э.д.с. В эксперименте не были применены методы обработки, учитывающие подобную кинетику, поскольку метод "выжидания" [7] трудно сочетаем с линейным режимом нагрева образца. В случаях кинетики диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции, как правило, получается заниженное значение средней энергии в цикле и как следствие также заниженное значение энергии активации.

Как уже отмечалось, подобная "диффузионная" кинетика люминесценции наблюдалась (рис. 5, б, I) в области делокализации V_k -центра. Такая кинетика тока (рис. 5, а, I) при температуре ниже 230 К, однако, не наблюдалась. Этот экспериментальный факт противоречит выводам работы [4] об электронной природе тока в V_k -пике, лимитируемого дырочным процессом, который заключается в делокализации дырки, диффузии ее к центру ре-

комбинации и туннельной рекомбинации при достаточном сближении в последнем. Если бы в V_K -пике имел место электронный ток, лимитируемый дырочным процессом, то кинетика тока в районе делокализации V_K -центра должна быть "диффузионной" (см. рис.5,б,1). В нашем же случае наблюдалась кинетика, показанная на рис.5,а,1.

Нам не удалось измерить фактическую энергию активации в V_K -пике по двум причинам. Во-первых, V_K - и Tl^0 -пики люминесценции перекрываются, и средняя энергия активации определяется обоими процессами. Во-вторых, отрицательную роль сыграл тот факт, что в эксперименте с линейными осцилляциями температуры измерялись неустановившиеся интенсивности диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинационной люминесценции. В районе делокализации V_K -центра определена только энергия активации по МЭТ (см.табл.). Однако, по сравнению с литературными данными она значительно ниже. Некоторое занижение в цикле значения вычисленной из данных измерения тока средней энергии по сравнению с фактическим ее значением может быть объяснено малостью измеряемого тока в области V_K -пика: абсолютное его значение составляла несколько сотых долей пикоампера. Сигнал в этой области был сильно зашумлен (см.рис.5,а,1; амплитуда шумов показана отрезками прямых), а также был возмущен паразитным э.д.с., который меняет знак от того, происходит ли нагрев или охлаждение образца. Величина этой э.д.с. может быть изменена путем изменения геометрии образца и скорости нагрева. Примененная программа обработки кривых ТСЛ и ТСТ в пределах одного цикла "отбрасывала" все точки с нулевым или отрицательным значением измеренного сигнала, т.е. среднее значение тока или люминесценции в начальных и конечных стадиях цикла как бы "приподнималось вверх". Это уменьшает крутизну кривых в координатах Аррениуса, т.е. уменьшается значение средней энергии в цикле. Однако нельзя отрицать факт, что в районе V_K -пика существует какой-то не связанный с дырочными процессами электронный пик со сравнительно небольшой амплитудой тока, который меняет значение средней энергии в цикле.

Выводы

Проведенные эксперименты и моделирование позволяют сделать соответствующие выводы:

Энергетические спектры по МЭТ и МЭВ различаются множителем μ . Поэтому для восстановления изображения функции распределения центров захвата по энергиям, рассчитанной только на основе экспериментальных данных по МЭТ, следует знать множитель μ в каждом цикле.

Соотношение и сдвиг по шкале температур соответствующих пиков ТСЛ и ТСЛ для Tl^0 - и Tl_2^+ -центров в $KBr-Tl$, а также энергетические спектры по МЭТ и МЭВ свидетельствуют о значительном возрастании времени жизни свободных электронов в области Tl^0 - и Tl_2^+ -пиков.

Различие кинетики люминесценции и тока по циклам в области делокализации V_k -центров свидетельствует о том, что в эксперименте не наблюдался электронный ток, лимитируемый дырочными процессами.

Различие энергии активации по МЭВ и МЭТ на 0,02 эВ для Tl^0 -центров может быть объяснено зависимостью μ и вероятности рекомбинации от температуры или непостоянством времени жизни электронов и некоторым распределением уровней захвата Tl^0 -центров по энергиям. Зависящая от величины приложенного к образцу напряжения инерционная релаксация ионного тока наблюдалась в области Tl_2^+ -пика и при высоких температурах. Такая "диффузионно-подобная" кинетика может быть ответственна за заниженное значение энергии активации по МЭТ для Tl_2^+ -центров.

Диффузионные процессы и значительное перекрытие V_k - и Tl^0 -пиков люминесценции не позволили определить энергию активации по МЭВ для V_k -центра. Слабый загроможденный сигнал и наличие перекрывающихся "фоновых" пиков тока в районе делокализации V_k -центра, в свою очередь, не дали возможность получить достоверное значение энергии активации по МЭТ для V_k -центра.

Инерционные процессы переноса в районах децентрализации V_k -центров и ионного тока требуют применения более сложного закона (по сравнению с линейным законом) изменения температуры по времени в цикле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гурдзиелс П.Я. Определение энергетического спектра центров захвата носителей зарядов путем измерения тока в режиме фракционного нагрева. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.39-53.
2. Tale I.A. Trap Spectroscopy by the Fractional Glow Technique. - Phys.status solidi, a, 1981, vol.66, p.65-75.
3. Keating P.N. Thermally Stimulated Emission and Conductivity Peaks in the Case Temperature Dependent Trapping Cross Sections. - Proc.Phys.Soc., 1961, vol.78, p.1408-1415.
4. Зирап В.З. Электронно-дырочные процессы и рекомбинационная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах. - Автореферат диссертации на соискание учен. степени канд. физ.-мат.наук. Рига, 1968. 27 с.
5. Аболиньш О.Э., Страуменс Я.Я., Миллер Д.К., Плаудис А.Э., Тале И.А., Витол И.К., Гурдзиелс П.Я. Азотные кристаллы. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1972, т.170, с.116-137.
6. Тале И.А., Тале В.Г., Закис Д.Р. Модель элементарных релаксаторов в описании термоактивационных релаксационных процессов в твердых телах. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.3-22.
7. Тале И.А. Информационные возможности спектрально-кинетических люминесцентных методов исследования. - Учен. зап.Латв.ун-та, 1972, т.170, с.3-32.
8. Ueta M. Color Center Studies in Alkali Halides by Pulsed Electron Beam Irradiation. - J.Phys.Soc.Japan, 1967, vol.23, p.1265-1279.
9. Ozaki M. Photoconductive Hall Effect in Potassium Bromide. - J.Phys.Soc.Japan, 1961, vol.16, p.981-988.
10. Займан Дж. Электрон и фононы. М., 1962. 488 с.

РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ГАЛОГЕНИДАХ ТАЛЛИЯ

Д.Г. Григорьева

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Люминесцентными и кинетическими методами исследовано создание радиационных дефектов в кристаллах $TlCl$, КРС-6 и $TlBr$. На основе анализа литературных данных и экспериментальных результатов высказано предположение о существовании катионного экситона в галогенидах таллия. Предложен механизм создания радиационных дефектов при распаде катионного экситона.

Введение

Галогениды таллия широко используются в качестве оптических элементов ввиду малых оптических потерь в среднем инфракрасном диапазоне. Кристаллы $TlCl$, $TlBr$, $TlCl_{0,7}Br_{0,3}$ (КРС-6) и $TlBr_{0,42}I_{0,58}$ (КРС-5) выращивают из расплава. Основные физические характеристики кристаллов галогенидов таллия приведены в табл. I. Галогениды таллия слабо растворимы в воде. Так же, как галогениды серебра, галогениды таллия светочувствительны (фотохромный эффект), имеют температуру плавления в том же температурном районе, что и галогениды серебра (400–500 °C), пластичны при комнатной температуре. Следует отметить, что в отличие от галогенидов серебра, кристаллизующихся в решетку типа $NaCl$, галогениды таллия кристаллизуются в решетку типа $CsCl$, т.е. имеют кубическую объемно-центрированную решетку.

В галогенидах таллия в термодинамически равновесном состоянии преобладающими являются дефекты Шоттки, причем подвижность анионных вакансий превышает подвижность катионных вакансий [2], а в галогенидах серебра в термодинамическом равновесном состоянии преобладает дефект Френкеля.

Т а б л и ц а 1

Основные физические характеристики галогенидов
галлия [1]

Кристалл	П а р а м е т р ы					
	$T_{пл},$ К	$T_D,$ К	$a,$ Å	$H,$ кгс/мм ²	$\Delta\lambda,$ мкм	n
TlCl	700	125	3,841	12,18	0,44-34	2,24
TlBr	729	128	3,986	11,00	0,45-45	2,42
	753	115				
KPC-6	696	-	3,905	30-40	0,5-25	2,33
KPC-5	687	-	4,125	33-40	0,6-40	2,62

Примечание. $T_{пл}$ - температура плавления;
 T_D - температура Дебая; a - постоянная решетки; H - твердость по Кнуппу; $\Delta\lambda$ - значение λ при пропускании ~ 40%;
 n - показатель преломления.

Согласно [3], кристаллы TlCl и TlBr имеют большую диэлектрическую постоянную, сильно выраженные ангармонические эффект!, в электронных процессах подвижны как электроны, так и дырки.

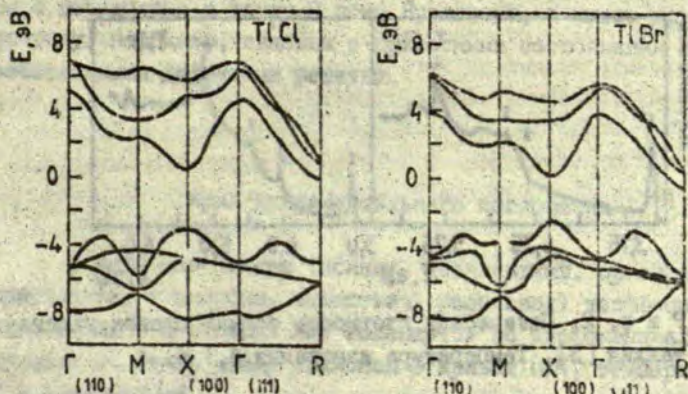
Практическое применение галогениды галлия находят благодаря их пластичности (возможность изготовления оптического волокна) и прозрачности в инфракрасном диапазоне. В настоящее время изготовлены световоды из поликристаллического KPC-5 с оптическими потерями 0,2 дБ/м при длине волны 10,6 мкм [4]. Такие же оптические потери при 10,6 мкм имеют световоды на основе галогенидов серебра. Лучшие световоды, изготовленные из кварцевого стекла, имеют минимальные оптические потери 0,2 дБ/км при длине волны 1,55 мкм [5], но с ростом длины волны оптические потери возрастают и при 2 мкм составляют 0,1 дБ/м.

Оптические потери в галогенидах таллия в инфракрасном диапазоне связаны, во-первых, с присутствием молекулярных примесей (CO_3^{2-} , N_3^- , NO_2^{2-} , SO_4^{2-} и др.), собственные колебания которых попадают в область минимальных оптических потерь, и, во-вторых, с нарушениями структуры кристаллов, ведущими к существенному вкладу релеевского рассеяния.

Практический интерес представляет изучение радиационных свойств галогенидов таллия. В настоящее время не ясны механизмы создания радиационных дефектов, не определены типы элементарных возбуждений и радиационных дефектов. Рассмотрению этих вопросов и посвящена данная работа.

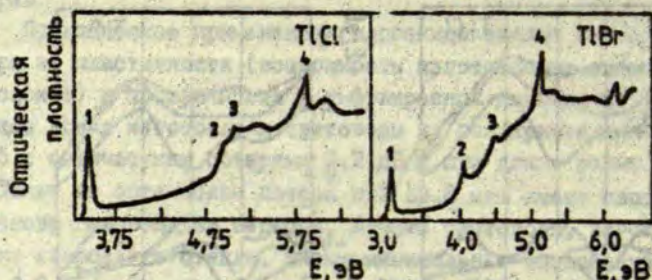
Зонная структура

Существует ряд теоретических расчетов зонной структуры TlCl и TlBr , выполненных различными методами [6-8]. Результаты расчета, проведенного в [8], представлены на рис. 1. Согласно этим расчетам, валентная зона образуется из s-состояний таллия и p-состояний галогена, а зона проводимости построена из p-состояний таллия. Потолок валентной зоны находится в X-точке зоны Бриллюэна и, согласно [8],



Р и с. 1. Зонная структура галогенидов таллия [8].

образован s -состояниями таллия с 30-40% вкладом p -состояний галогена. Минимумы зоны проводимости расположены в точках X , M и R зоны Бриллюэна и полностью обусловлены p -состояниями таллия. Переходы из точки X валентной зоны в точку X зоны проводимости соответствуют прямым электронным переходам, а в точку R - непрямым переходам с участием фононов. Вопрос об электронных межзонных переходах тесно связан с проблемой создания электронных возбуждений и механизмов передачи энергии. В [7] в результате расчета получено, что абсолютный минимум зоны проводимости находится в точке X , а из работ [6,8] следует, что в точке R . Если верен результат [7], то край фундаментального поглощения (КФП) галогенидов таллия обусловлен прямыми электронными переходами; в случае зонной схемы, предоставленной на рис.1, КФП может быть связан с непрямыми электронными переходами. На рис.2 представлены спектры оптического поглощения тонких пленок $TlCl$ и $TlBr$ при 4,7 К [3]. Переходы 1 на рис.2, согласно [3], соответствуют прямым экситонным переходам в точке X и связаны с переходом в ионе таллия. Пики 2 и 3 также связаны с переходами в точке X зоны Бриллюэна, но включают в себя состояния галогидной подрешетки. Пик 4 связан с высшими возбужденными состояниями в ионе Tl^+ . Исследование КФП системы



Р и с. 2. Оптическая глотность тонких пленок галогенидов таллия [3]. Температура измерения 4,7 К.

KCl-TlCl [9] прямо показывает, как с ростом концентрации таллия в KCl полоса поглощения, соответствующая $1S_0 \rightarrow ^3P_1$, -переходу в ионе таллия, переходит в полосу поглощения при 3,42 эВ в TlCl. Этот факт является подтверждением того, что КЭП в галогенидах таллия связан с электронными переходами в ионе таллия.

В ряде работ сообщается об экспериментальном исследовании не прямых экситонных переходов ($X_2^+ \rightarrow R_2^-$), наблюдаемых в спектрах поглощения [10] и в спектрах возбуждения люминесценции [11]. Соответствующие переходы расположены при 3,22 эВ в TlCl и 2,67 эВ в TlBr. Отнесение этих переходов к непрямым экситонным переходам нам представляется спорным по следующим причинам. Это запрещенные переходы, но время жизни люминесценции при 2,6 эВ в TlBr (согласно оценке, проведенной в [11]) составляет $\sim 2 \cdot 10^{-10}$ с, что намного меньше значений времен жизни, характерных для запрещенных переходов. Термическое тушение прямых экситонных переходов в TlBr происходит при температуре ~ 60 К, а не прямых - при 5-10 К, т.е. прямые экситоны термически более стабильны не прямых, что трудно объяснимо.

Перечисленные факты дают основание полагать, что полосы поглощения в низкоэнергетической области КЭП не связаны с переходами в точку R зоны Бриллюэна, а имеют другую природу, например, связаны с примесными состояниями или собственными дефектами решетки.

Край фундаментального поглощения

В ряде материалов (ионных, ковалентных, органических кристаллах, в аморфных веществах, расплавах) коэффициент поглощения K в области КЭП изменяется по экспоненциальному закону. Связь между наклоном S кривых $\ln K$, температурой T и энергией $h\nu$

$$S = \frac{\delta(\ln K)}{\delta(h\nu)} = \frac{1}{kT}$$

или

$$K = K_0 \exp\left[\frac{\sigma(h\nu - h\nu_0)}{kT}\right] \quad (I)$$

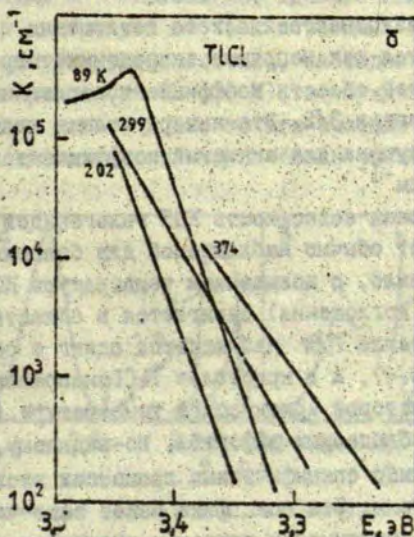
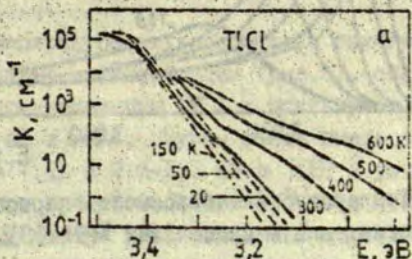
называется правилом Урбаха [12]. K , σ и $h\nu_0$ - параметры, характерные для исследуемого вещества. Для кристаллических материалов, в которых КЭП обусловлен экситонными переходами и имеет место сильное электрон-фононное взаимодействие, Тойозавой [13] предложена следующая интерпретация правила Урбаха. Причиной возникновения экспоненциальной зависимости коэффициента поглощения является оптическое возбуждение экситонов, мгновенно локализованных в случайном потенциале, создаваемом колебаниями решетки. Параметр σ в выражении (I) связан с константой экситон-фононного взаимодействия. Существуют и другие модели, объясняющие правило Урбаха, например [14,15], согласно которым энергия возбуждения в различных точках кристалла ввиду локальных флуктуаций меняется статистически и описывается гауссовой функцией распределения. Локальные флуктуации могут быть связаны либо со структурным разупорядочением решетки, либо с присутствием примеси, деформацией, а также собственными колебаниями решетки. Таким образом, изменяемая в эксперименте экспоненциальная зависимость коэффициента поглощения может оказаться обусловленной одновременным влиянием нескольких факторов, что существенно усложняет интерпретацию результатов.

Экситон (электрон)-фононное взаимодействие определяет температурную зависимость КЭП через параметр σ в выражении (I). Для большинства исследованных материалов [16] хорошее согласие с экспериментом дает выражение

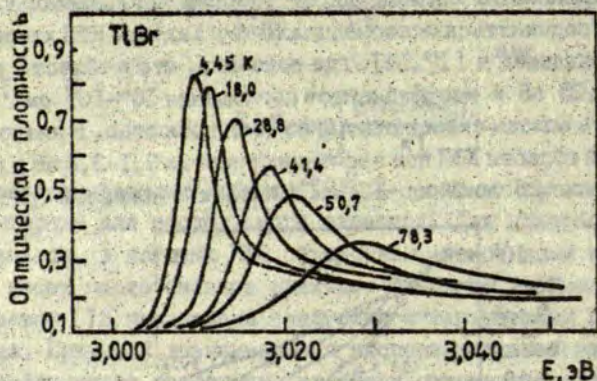
$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{h\omega_0} \operatorname{th}\left(\frac{h\omega_0}{2kT}\right), \quad (2)$$

где σ_0 - константа, характеризующая экситон-фононное взаимодействие; $h\omega_0$ - средняя величина энергии фонона. Согласно существующим представлениям [3,10], КЭП галогенидов таллия обусловлен экситонными переходами и, следовательно, завис.

мость коэффициента поглощения от энергии поглощаемого фотона должна подчиняться экспоненциальному закону. КЭП хлорида таллия исследован в [17, 18], где показано, что в области энергий 3,4-3,25 эВ и коэффициентов поглощения $10^2-10^5 \text{ см}^{-1}$ КЭП может быть описан экспоненциальной зависимостью. В низкоэнергетической области КЭП при значениях энергии 3,1-3,2 эВ и при коэффициентах поглощения $\sim 10^2 \text{ см}^{-1}$ наблюдается излом (рис. 3).



Р и с. 3. Край фундаментального поглощения TlCl.
а - по работе [17], б - по [18].



Р и с. 4. Температурная зависимость первого максимума экситонного поглощения в кристаллах TlBr [3].

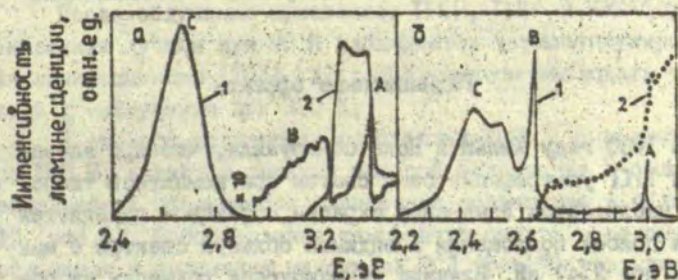
В [10] область низкоэнергетического поглощения чистых TlCl и TlBr объясняется как непрямые запрещенные переходы и показано, что в этой области коэффициент поглощения зависит от энергии в степени $3/2$. Эта интерпретация является спорной, так как получена для значений коэффициентов поглощения от $0,1-0,7 \text{ см}^{-1}$.

Температурная зависимость КЭП галогенидов таллия [17, 18] отличается от обычно наблюдаемой для большинства материалов. Как правило, с повышением температуры КЭП (максимум экситонного поглощения) сдвигается в область меньших энергий. В кристалле TlBr наблюдается сдвиг в область больших энергий (рис.4), а в кристалле TlCl направление сдвига меняется при некоторой критической температуре ($T_{кр} \approx 270 \text{ K}$) [19]. Причину наблюдаемых эффектов, по-видимому, следует искать в каких-либо специфических процессах экситон-фононного взаимодействия. Эта специфика может заключаться либо в температурной зависимости создания экситонов различного типа, либо в температурной зависимости функции распределения фононов по частотам, либо в сложных процессах взаимодействия между фононами (напр., ангармоническое взаимодейст-

ние оптической фононной ветви с континуумом фононных состояний [19]. Таким образом, причина аномального температурного сдвига КЭП в галогенидах таллия в настоящее время остается неясной.

Люминесценция галогенидов таллия

При температуре жидкого гелия в галогенидах таллия наблюдается спектр люминесценции (рис.5), состоящий из широкополосной люминесценции (С) с максимумом при 2,67 эВ в $TlCl$ и 2,45 эВ в $TlBr$, группы узких пиков (В) в области 3,0-3,2 эВ в $TlCl$ и 2,6-2,7 эВ в $TlBr$ и узкой линии излучения (А) при 3,4 эВ в $TlCl$ и 3,0 эВ в $TlBr$. Излучение в полосах А и В авторы [11] связывают с резонансным излучением прямого и непрямого экситона, соответственно. Относительно излучения в С-полосе нет единого мнения, но так как это излучение существует во всех образцах, независимо от их примесного и структурного состава, наблюдается в широком температурном диапазоне (2-400 К), возбуждается в области КЭП и переходов зона - зона, то его считают обусловленным собственными дефектами кристаллической решетки. Исследо-



Р и с. 5. Спектры люминесценции (1) и спектры возбуждения люминесценции (2) $TlCl$ (а) и $TlBr$ (б) [11]. Температура измерения люминесценции 4,2 К.

нию механизма излучения в области 2,6 эВ в $TlCl$ посвящен ряд работ [напр., II, 20-23]. В [23] предполагается, что центрами этой люминесценции в $TlCl$ являются вакантные катионные узлы. Предложен следующий механизм фотолюминесценции. При поглощении возбуждающего кванта создаются свободные электрон и дырка. Дырка захватывается на катионной вакансии, происходит ионизация центра люминесценции. Следующая стадия этого процесса - захват электрона ионизированным центром люминесценции. Энергия, освобождающаяся при рекомбинации электрона и дырки может быть затрачена на возбуждение иона Tl^+ . Люминесценция носит рекомбинационный характер.

При стационарном (продолжительном) возбуждении в спектрах фотолюминесценции и рентгенолюминесценции галогенидов таллия при 80 К основными полосами люминесценции являются $\sim 2,6$ эВ в $TlCl$, $\sim 2,4$ эВ в $KPC-6$ и $\sim 1,7$ эВ в $TlBr$ [24]. Фотолюминесценция возбуждается в области фундаментального поглощения и в низкоэнергетической области КЭП. Интенсивность фотолюминесценции, возбуждаемой в низкоэнергетической области КЭП, зависит от концентрации анионной гомологической примеси, от предварительного облучения рентгеновскими лучами, от предварительной термической и механической обработки. Эта спектральная область связана с созданием экситонов, возмущенных различными дефектными состояниями.

Радиационные эффекты

В 1930 году Хильш и Поль обнаружили, что при засвечивании $TlCl$ ультрафиолетовым светом при комнатной температуре наблюдается изменение окраски образца - появляется широкая полоса поглощения в видимой области спектра с максимумом при 2,47 эВ. Влияние ионизирующей радиации на оптические свойства галогенидов таллия мало изучены. В одной из ранних работ, посвященных центрам окраски в $TlCl$ [25], был сделан вывод о том, что в чистых $TlCl$ ни при облучении

рентгеновскими лучами при 77 и 300 К, ни при аддитивном окрашивании никакие центры окраски в области прозрачности не создаются. Однако радиационные дефекты в галогенидах таллия под действием ионизирующего излучения создаются, о чем свидетельствуют следующие экспериментальные факты.

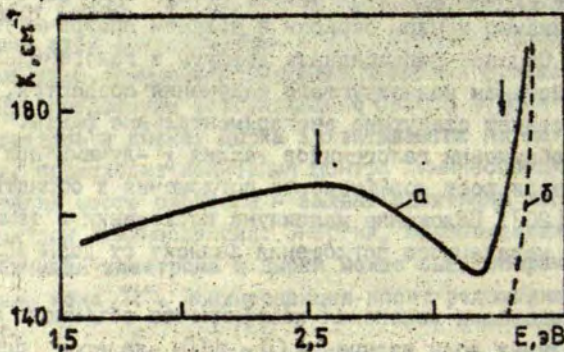
1. При облучении галогенидов таллия γ -лучами при 300 К наблюдается рост коэффициента поглощения в области прозрачности [26]. Положение максимума поглощения и температура отжига наведенного поглощения зависят от доз облучения.

2. Исследования изменения коэффициента объемного поглощения на длинах волн излучения CO- и CO₂-лазеров под действием γ -облучения [26] показало увеличение коэффициента поглощения приблизительно на два порядка при дозах облучения $\sim 10^8$ рад. Сопоставление экспериментальных фактов с похожими эффектами в щелочно-галогидных кристаллах и кристаллах AgCl позволило авторам предположить, что радиационными дефектами, накапливавшимися в галогенидах таллия под действием γ -облучения при 300 К, являются агрегатные центры таллия.

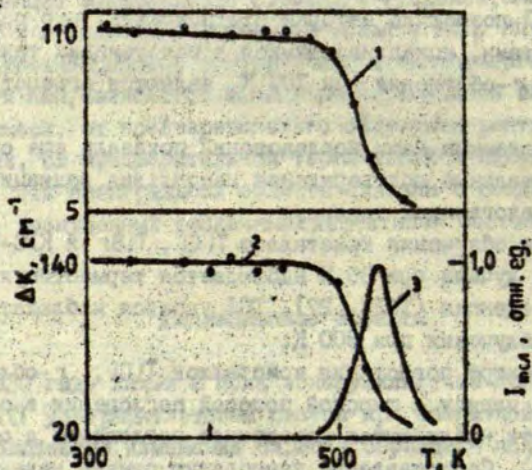
Проведенные нами исследования показали еще следующие экспериментальные подтверждения накопления радиационных дефектов в галогенидах таллия.

После облучения кристаллов TlCl, TlBr и KPC-6 рентгеновскими лучами при 80 К наблюдается термостимулированная люминесценция (ТСЛ) [27]. ТСЛ удается наблюдать также после γ -облучения при 300 К.

В спектре поглощения кристаллов TlCl, γ -облученных при 300 К, наряду с широкой полосой поглощения в области прозрачности наблюдается наведенное поглощение в области КЭП (рис.6). Сопоставления температур отжига наведенного поглощения и положения максимума ТСЛ (рис.7) указывает на тесную связь процессов отжига радиационных дефектов, ответственных за наведенное поглощение и ТСЛ. Существование ТСЛ свидетельствует о накоплении дефектов обоих знаков; их рекомбинация сопровождается излучательными электронными переходами.



Р и с. 6. Спектр поглощения γ -облученного (а) и отожженного при 500 К (б) кристалла $TiCl_3$. $T_{обл} = T_{отж} = 300$ К.



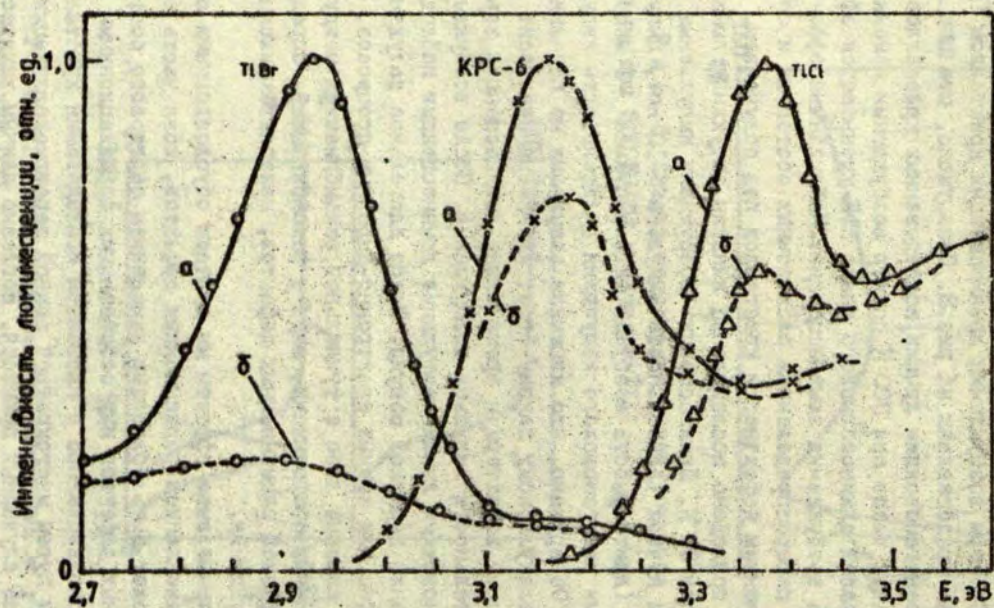
Р и с. 7. Отжиг наведенного поглощения в γ -облученном кристалле $TiCl_3$.

Кривая 1 - коэффициент поглощения при $E = 2,55$ эВ; 2 - коэффициент поглощения при $E = 3,27$ эВ; 3 - термостимулированная люминесценция.

При 80 К в галогенидах таллия под действием рентгеновских лучей или при возбуждении фотонами в области КЭП и переходов зона - зона наблюдается интенсивная люминесценция [24]. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов ТlCl, КРС-6 и ТlBr представлены на рис.8. Обнаружено, что после облучения рентгеновскими лучами исследованных кристаллов в течение двух часов при 300 К спектр возбуждения изменяется. В области длинноволнового спада КЭП уменьшается эффективность возбуждения люминесценции. Наблюдаемый эффект обусловлен перераспределением электронных состояний и связан с изменением дефектности кристаллов под облучением.

Нами проведено исследование кинетик затухания люминесценции при 80 К. Люминесценцию возбуждали импульсным электронным пучком (длительность импульса ~ 10 нс), импульсной лампой (длительность возбуждающего импульса ~ 1 мкс) и импульсами рентгеновского излучения (длительность импульса ~ 2 с). Обнаружено, что кинетика затухания не подчиняется мономолекулярному закону (т.е. люминесценция носит рекомбинационный характер) и время жизни люминесценции зависит от длительности импульса возбуждения. После возбуждения рентгеновскими лучами затухание люминесценции наблюдается в течение десятков секунд. Такое длительное затухание не характерно для зонных электронно-дырочных процессов, а может быть связано либо с туннельной рекомбинацией между локализованными состояниями, либо с рекомбинацией, определяемой диффузией радиационных дефектов, накапливающихся во время возбуждения.

Описанные выше эффекты мы считаем обусловленными созданием и накоплением радиационных дефектов, хотя часть этих эффектов может быть объяснена изменением зарядового состояния примесных дефектов или собственными дорadiационными дефектами. Используемые в настоящем исследовании кристаллы получены путем многократной зонной перекристаллизации и содержание случайных примесей, согласно данным химического анализа, не превышает 10^{-3} мас.%. Не обнаружено полос поглощения или возбуждения люминесценции в области



Р и с. 8. Спектры возбуждения фотолюминесценции до облучения (а) и после облучения (б) рентгеновскими лучами при 300 К.

Продолжительность облучения 2 часа. Температура измерения 80 К.

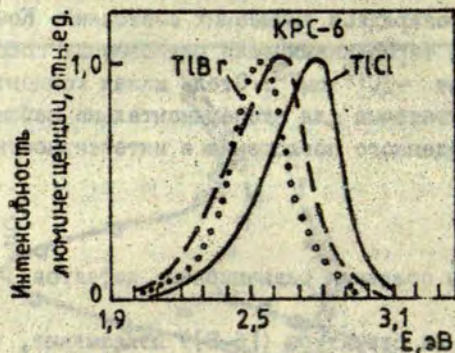
прозрачности исследованных кристаллов до облучения. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемые изменения оптических свойств не обусловлены перезарядкой примесных состояний. Концентрация дорадиационных термодинамически равновесных собственных дефектов составляет $\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$. Столь малая концентрация центров явно недостаточна для экспериментально наблюдаемых коэффициентов наведенного поглощения и интенсивности люминесценции.

Механизмы создания радиационных дефектов

Расчеты зонной структуры ([6-8]) показывают, что в TlCl и TlBr дно зоны проводимости связано с $6p$ -состояниями таллия, а потолок валентной зоны - с $6s$ -состоянием таллия с некоторой примесью галогенных $6p$ -состояний. В таком случае КЭП обусловлен переходами между электронными состояниями, связанными с таллием. Согласно теоретическому рассмотрению, проведенному в [28], катионный экситон в TlCl связан с переходом $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ в ионе таллия. Учитывая вышесказанное, мы полагаем, что в кристаллах TlCl и TlBr возможно существование катионного экситона с незначительным влиянием анионных состояний.

С целью изучения первичных процессов и механизма излучательного процесса нами проведено исследование спектров люминесценции, возбуждаемой импульсным облучением электронным пучком. Спектры люминесценции TlCl , КРС-6 и TlBr , измеренные через 100 нс после импульса возбуждения, представлены на рис. 9. Максимумы излучения кристаллов расположены в узком спектральном районе $\Delta E = 0,25 \text{ эВ}$ и сдвинуты на величину $\Delta E = 0,7 \text{ эВ}$ от максимумов экситонного поглощения. Положения максимумов экситонного поглощения также находятся в узком спектральном районе $\Delta E = 0,38 \text{ эВ}$ (см. табл. 2).

Затухание люминесценции при 80 К очень быстрое, в TlBr за 50 нс интенсивность люминесценции (I) изменяется более чем в три раза. Кинетика затухания не подчиняется



Р и с. 9. Спектры люминесценции через 100 нс после возбуждения электронным пучком. Температура измерения 80 К.

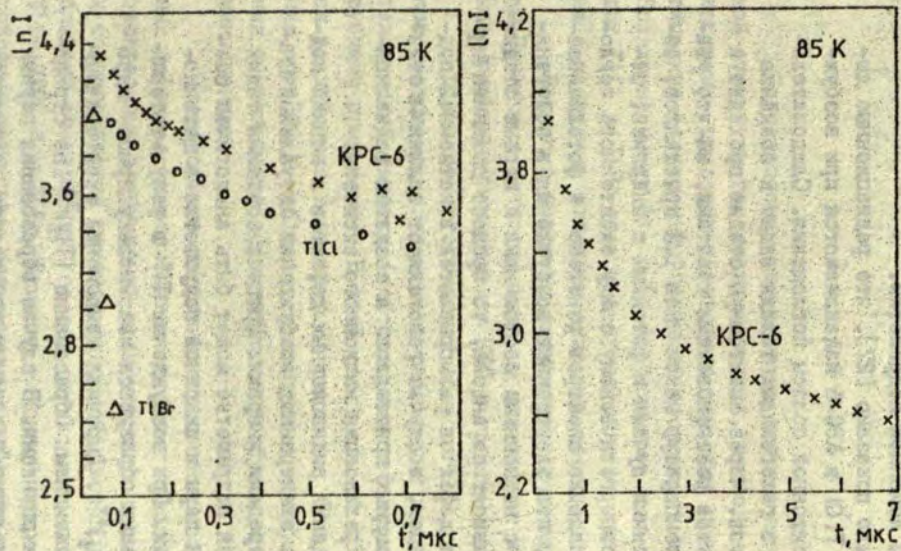
Т а б л и ц а 2

Максимумы экситонного поглощения и излучения

Кристалл	Э н е р г и я	
	E_1 , эВ	E_2 , эВ
TlCl	3,402 при 4,7 К [3]	2,65
KPC-6	3,24 при 2 К [20]	2,50
TlBr	3,007 при 4,45 К [3]	2,40
	3,027 при 78 К [3]	

П р и м е ч а н и е. E_1 - энергия возбуждения прямых экситонных переходов; E_2 - энергия максимума люминесценции через 100 нс после импульсного возбуждения электронным пучком.

закону первого или второго порядка в измеряемом диапазоне времен затухания от 50 нс до 7 мкс (рис.10), и один из каналов релаксационного процесса первичных электронных возбуждений ведет к созданию радиационных дефектов. Близкий спектральный состав люминесценции, наблюдаемой во всех ис-



Р и с. 10. Кинетика затухания люминесценции после импульсного возбуждения электронным пучком (длительность импульса ~ 10 нс, энергия 270 кэВ).

следованных галогенидах таллия через 100 нс после импульса возбуждения, свидетельствует о слабом влиянии анионной подрешетки и указывает на то, что первичные процессы разыгрываются на ионе таллия (возможно, катионном экситоне) с небольшим вкладом анионной подрешетки.

Ранее нами было показано [27], что радиационные дефекты в кристаллах $TlCl$ и КРС-6 накапливаются при возбуждении в области экситонной полосы поглощения. Следовательно, распад экситона в галогенидах таллия ведет к созданию радиационных дефектов. Через экситонную стадию проходит и создание этих дефектов рентгеновскими квантами, на что указывает совпадение температур максимумов ТМЛ кристаллов, облученных рентгеновскими лучами и фотонами с энергией, соответствующей низкоэнергетическому спаду экситонного поглощения, а также совпадение спектров рентгено- и фотолюминесценции. Ввиду того, что электронные возбуждения в галогенидах таллия связаны с катионными состояниями и первые стадии релаксации слабо зависят от аниона, то процесс создания первичных радиационных дефектов разыгрывается в катионной подсистеме. Таким образом, в случае галогенидов таллия (в отличие от щелочно-галогидных кристаллов) к созданию радиационных дефектов ведет релаксация катионного экситона.

В случае создания радиационных дефектов в ионной подсистеме при распаде электронных возбуждений актуальной становится проблема передачи энергии. Процесс создания таких дефектов в катионной подрешетке может быть аналогичен созданию френкелевской пары в анионной подрешетке в щелочно-галогидных кристаллах. При возбуждении Tl^* в результате колебательной релаксации образуется квазимолекулярное ядро экситона в виде $(Tl_2)^{3+}$. Дырочная компонента экситона распределена по двум катионам. Образование $(Tl_2)^{3+}$ не отрицается теоретическими оценками. В случае образования парных центров $(Tl_2)^{3+}$ в щелочно-галогидных кристаллах, активированных таллием, центры образуются в направлении $[100]$ с некоторым выигрышем энергии при образовании валентной связи [29]. Безызлучательный распад экситона $(Tl_2^{2+})^*$ сопро-

возбуждается распадом ядра экситона на два иона Tl^+ , энергия переходит в колебательную энергию ионной подсистемы, что в конечном итоге приводит к созданию Френкелевской пары в катионной подрешетке.

З а к л ю ч е н и е

Сопоставление результатов теоретических расчетов зонной структуры галогенидов таллия, проведенных различными авторами, приводит к выводу о том, что прямые низкоэнергетические электронные переходы происходят в точке X зоны Бриллюэна между $6s$ - и $6p$ -состояниями иона Tl^+ . В кристаллах $TlCl$ и $TlBr$ возможно существование катионного экситона с некоторым влиянием анионных состояний.

Вопрос о не прямых экситонных переходах в точку R зоны Бриллюэна остается неясным так же, как и причина аномального температурного сдвига КЭП в галогенидах таллия.

В низкоэнергетической области КЭП существуют электронные состояния, связанные с различными несовершенствами кристаллической решетки (собственными дефектами и неконтролируемыми примесями). В этой спектральной области проявляется воздействие ионизирующей радиации. Так, после γ -облучения при 300 К наблюдается изменение коэффициента поглощения и уменьшение эффективности возбуждения собственной люминесценции.

Исследование первичных процессов создания радиационных дефектов кинетическими методами показало, что распад электронных возбуждений происходит за времена, короче 50 нс, и сопровождается рекомбинационной люминесценцией, имеющей близкий спектральный состав для исследованных кристаллов $TlCl$, $KPC-6$ и $TlBr$. Влияние анионной подрешетки на механизм создания первичных радиационных дефектов незначительно.

Распад элементарных электронных возбуждений в галогенидах таллия проходит через катионные экситонные состояния, и радиационные дефекты могут создаваться при безызлучательном распаде катионного экситона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Акустические кристаллы. М., 1982. 632 с.
2. Friauf R.J. Diffusion Processes in TlCl. - Z.Naturforsch., 1971, Bd. 26a, S.1210-1223.
3. Bachrach R.Z., Brown C.F. Exciton-Optical Properties of TlBr and TlCl. - Phys.Rev., B, 1970, vol.1, N 2, p.818-831.
4. Harrington J.A., Standlee A.G. Attenuation at 10,6 μ m in Loaded and Unloaded Polycrystalline KRS-5 Fibers. - Appl. Opt., 1983, vol.22, N 19, p.3073-3078.
5. Дианов Е.М. Международная конференция по волоконным световодам ИК-диапазона [США, Лос-Анджелес, 26-28 января 1982 г.]. - Квантовая электроника, 1982, т.9, № 10, с.2109-2112.
6. Overhof H., Treusch J. The Energy Bands of Thallous Chloride and Bromide. - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.53-56.
7. Inoue M., Okazaki M. Band Structure of TlCl by Heine-Abarenkov Model Potential Method. - J.Phys.Soc.Japan, 1971, vol.31, N 5, p.1313-1322.
8. Schreiber M., Schafer W. Ab Initio Calculation of the Electronic Structure of Thallous Halides. I. Ground State: Static Structural Properties. II. One-Particle States: Wannier Functions, Band Structures, Densities of States. - Phys.Rev.B, 1984, vol.29, N 4, p.2238-2254.
9. Mittendorf H. Zur Struktur Dünner, bei Tiefer Temperatur kondensierter Salzsichten. IV. Die Systeme KCl/TlCl und RbCl/TlCl. - Z.Phys., 1961, Bd.163, S.321-328.
10. Nakahara J., Kobayashi K., Fujii A. Indirect-Forbidden Transitions in TlCl and TlBr. - J.Phys.Soc.Japan, 1974, vol.37, N 5, p.1312-1318.
11. Shimizu R., Koda T., Murahashi. Exciton Luminescence in TlBr and TlCl. - J.Phys.Soc.Japan, 1974, vol.31, N 1, p.161-168.
12. Urbach F. The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids. - Phys.Rev., 1953, vol.92, p.1324-
13. Toyozawa Y. The Urbach Rule and the Exciton-Lattice Interaction. - Tech.Rep. I SSP. Ser.A, 1964, N 1, p.119.

14. Szczyrbowski J. The Exponential Shape of the Optical Absorption Edge Tail. - *Phys.status solidi*, b, 1981, vol.105, p.515-524.
15. Dow J.D., Redfield D. Toward a Unified Theory of Urbach's Rule and Exponential Absorption Edges. - *Phys.Rev. B*, 1972, vol.5, p.594-609.
16. Якубовский И.А., Заметин В.И. и др. Обзор модификаций правила Урбаха. - Деп. в ВИНИТИ, 1978, № 2613-78 деп.
17. Zinngrebe H. Die optische Absorption von Thalliumchlorid. - *Z.Phys.*, 1939, Bd.154, S.495-511.
18. Нокс Р. Теория экситонов. М., 1966. 219 с.
19. Ницович Б.Ш., Пестряков Г.М., Елонский И.В. Температурный сдвиг экситонных полос поглощения. - *Физ.твёрдого тела*, 1981, т.23, вып.11, с.3252-3255.
20. Takehei K., Kobayashi K. Impurity-Induced Self-Trapping of Holes and Minority-Ion Percolation in TlCl-TlBr Mixed Crystals. - *J.Phys.Soc.Japan*, 1978, vol.44, N 6, p.1850-1860.
21. Бисочанский А.С. О фотолюминесценции хлористого таллия. - Докл. АН СССР, 1957, т.112, с.228-231.
22. Vanagi T. Luminescence of Thallous Chloride Single Crystals. - *J.Phys.Soc.Japan*, 1963, vol.18, p.1552-1553.
23. Соколов В.А., Толстой Н.А. О природе люминесценции хлористого таллия. - *Оптика и спектроскопия*, 1965, т.18, вып.2, с.251-257.
24. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К., Артешенко В.Г., Лицкий И.С. Люминесценция галогенидов таллия. - *Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук*, 1985, №2, с.70-75.
25. Christy R.W., Dimock J.D. Color Centers in TlCl. - *Phys.Rev.*, 1966, vol.141, p.806-814.
26. Artyushenko V.G., Voitsekhovskii V.V., Kornienko L.S., Lisitskii I.S., Rybaltovskii A.O. Effect of Ionizing Radiation on Optical Properties of Thallium Halides in the 0,36 to 15 м Range. - *Phys.status solidi*, a, 1984, vol.85, p.167-171.

27. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Распад электронных возбуждений в TiCl и TiCl-TiBr на радиационные дефекты. Тезисы докладов У Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с.264-266.

28. Кристофель Н.Н. Расчет свойств катионного экситона в кристалле TiCl . - Тр.Ин-та физики и астрономии АН СССР, 1967, т.51, с.69-74.

29. Kotomin E., Shluger A., Tale I. Electronic Structure of Thallous Centres and Tl^{2+} -V. Recombination in KCl Crystal. - Solid State Commun., 1983, vol.46, N 8, p.625-629.

Статья поступила 27 декабря 1984 года.

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕАКТИВИРОВАННОЙ ОКИСИ АЛЮМИНИЯ

П.А.Кулис, З.А.Рачко, М.Е.Спрингис, И.А.Тале, Я.Л.Янсонс
ИИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

С целью выяснения механизма собственной рекомбинационной люминесценции α - Al_2O_3 исследованы спектральный состав и кинетика затухания катодолуминесценции, спектры фотовозбуждения (4,5–10 эВ) и фотолуминесценции (2–6 эВ) в интервале температур 10–300 К, кинетика энергии активации и спектральный состав термостимулированной люминесценции номинально чистых образцов с различной концентрацией собственных дефектов. Исследованием образцов с концентрацией дефектов, не превышающих 10^{16} см⁻³, показано, что реакция диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации при 200–230 К обусловлена миграцией дырок, автолокализованных при температуре ниже 200 К. Обнаружена собственная, так называемая E-люминесценция, представляющая полосу с максимумом при 3,8 эВ, полушириной $\delta = 0,46$ эВ, и показана ее генетическая связь с собственной люминесценцией при 7,5 эВ. Совокупность экспериментальных фактов интерпретируется в предположении, что E-люминесценция возникает как при аннигиляции экситоноподобных возбуждений около дефектов, так и при аннигиляции автолокализованных экситонов. Выдвинута гипотеза, что люминесценция при 7,5 эВ и люминесценция при 3,8 эВ ($\delta = 0,46$ эВ) обусловлены излучательной аннигиляцией соответственно релаксированных и автолокализованных экситонов.

В в е д е н и е

В нелегированных кристаллах α - Al_2O_3 , возбужденных электронами или рентгеновскими лучами, наблюдаются три характерные полосы люминесценции, которые представляют собственную люминесценцию с максимумом при 7,5 эВ и люминесценцию F^+ - и F^- -центров. Полоса люминесценции при 7,5 эВ была обнаружена Рагсименом [1], он ее связывает с излучательными переходами в молекулы из трех анионов и двух катионов. Люминесценцию F^+ -центров (один электрон в поле анионной вакансии) исследовали и доказали авторы работ [2,3]. Определены характеристики

полосы излучения F^+ -центров: максимум полосы при 3,8 эВ, полуширина 0,34 эВ; полосы возбуждения при 4,8 и 5,3 эВ, время затухания $\tau < 7 \cdot 10^{-9}$ с [3]. Полоса люминесценции при 3,0 эВ с полосой возбуждения при 6,1 эВ приписывается F^- -центру [3,4,5].

К настоящему времени исследована также термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (см. [6,7,9]). Запасание светосуммы кристаллами $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре выше комнатной обусловлено в основном дырочными V-центрами [9]. В температурном интервале от 200 до 300 К наблюдаются доминирующие пики ТСЛ с максимумами при 220 и 260 К [6,7,8]. Пик ТСЛ при 220 К обусловлен освобождением дырок от центров захвата и их рекомбинацией с электронными центрами [7,8]. Пик ТСЛ при 260 К обусловлен освобождением электронов от центров захвата, его интенсивность существенно зависит от условий синтеза и термической обработки образца [7,8]. Природа центров захвата, обуславливающих пики ТСЛ при 220 и 260 К, окончательно не установлена. В работе [10] высказано предположение о том, что пик ТСЛ при 260 К связан с освобождением электронов с F^- -центров.

Кокс показал [11], что ионы магния в кристаллах оксида алюминия являются центрами захвата для дырок, при этом дырка локализуется не на ионе магния, а на одном из ближайших ионов кислорода. Ввиду этого пик ТСЛ при 220 К интерпретируется как обусловленный освобождением дырок от Mg° -центров [8,10,12]. Недавние исследования термостимулированных процессов в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ позволяют выдвигать гипотезу, что в этих кристаллах происходит автолокализация дырок и пик ТСЛ при 220 К обусловлен делокализацией автолокализованных дырок [13].

С целью детального изучения возможности автолокализации электронных возбуждений в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ нами исследованы спектрально-кинетические характеристики люминесценции чистых, отожженных на воздухе, отожженных в восстанавливающих условиях и облученных нейтронами образцов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при возбуждении низкоэнергетическими электронами, рентгеновскими лучами и фотонами в области от 5 до 10 эВ. Изучено также изо-

термическое затухание и спектр активации термостимулированной люминесценции, возбужденной рентгеновскими лучами.

Образцы и методика исследований

Исследованные образцы α - Al_2O_3 выращены методом Чохральского в вакууме. Для измерений выбрали образцы, в которых путем термической обработки и облучения нейтронами изменили состав и концентрацию собственных дефектов, так называемые

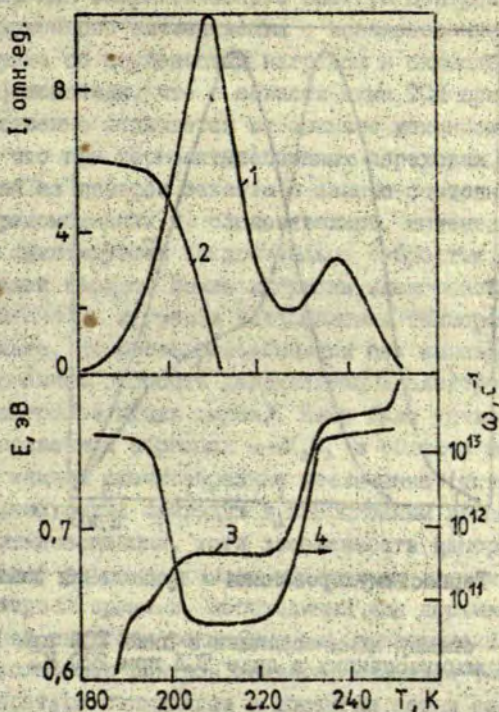
- 1) номинально чистые образцы (без дополнительной термической обработки);
- 2) восстановленные (отожжены в восстанавливающих условиях при парциальном давлении кислорода 10^{-4} тор при 1900 К);
- 3) окисленные (отожжены на воздухе при 1800 К);
- 4) нейтроннооблученные (облученные реакторами нейтронами дозой 10^{17} нейтрон·см⁻²). Кроме того, в отдельных экспериментах использовали образцы, легированные двухвалентными примесями магния, цинка, кальция. Легирование проводили добавлением в шихту соответствующих оксидов. Образцы вырезали в виде пластин плоскостью, перпендикулярной и параллельной оптической оси кристалла. Пластины полировали механически алмазными пастами. Для некоторых экспериментов образцы травили способом, описанным в [14], что позволило снизить плотность дислокаций на поверхности до их плотности в объеме.

При исследовании ТСЛ и ее спектрального состава скорость нагрева образца составляла $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$. Измерения проводили по методике, описанной в работе [6]. Параметры релаксационного процесса, т.е. энергию активации и частотный фактор определяли методом фракционного высвечивания. Методика измерений в фракционном режиме нагрева, а также методы обработки экспериментальных данных рассмотрены в работах [15, 16]. При исследовании "задержанной" люминесценции и туннельной люминесценции образца скорость нагрева (охлаждения) составляла $3 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$.

Экспериментальная установка для исследований катодс лминесценции, описанная в [17,18], управлялась микро-ЭВМ ДЗ-28. Стационарную лминесценцию возбуждали электронами энергией 8 кэВ и плотностью тока порядка 100 мкА/см². При исследовании кинетики затухания лминесценцию возбуждали импульсами длительностью 30 нс, задний фронт которых спадал экспоненциально с $\tau = 3$ нс. Интенсивность катодолминесценции в зависимости от температуры измеряли во время охлаждения образца с постоянной скоростью 0,2 К·с⁻¹. Для исследования фотолминесценции и спектров возбуждения использовали дейтериевую лампу ДДС-400 с окном из MgF₂ и вакуумный монохроматор с фокусным расстоянием 0,5 м. Давление в монохроматоре 10⁻⁵ тор, спектральная ширина щели 0,085 эВ в области спектра 9 эВ. Спектр фотолминесценции выделяли дифракционным монохроматором МДР-12 (спектральная ширина щели 0,05 эВ в области спектра 3,8 эВ) и регистрировали с помощью ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Спектр возбуждения регистрировали двухканальным методом. В первом канале регистрировался сигнал фотолминесценции, а во втором - одновременно с первым, опорный сигнал, пропорциональный интенсивности возбуждающего света. Для опорного сигнала выделялась часть пучка возбуждающего света и после трансформации салцилатом натрия регистрировалась другим фотоэлектронным умножителем.

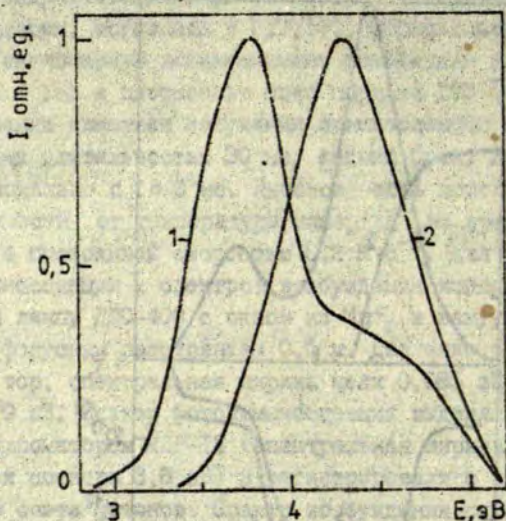
Термостимулированная и туннельная лминесценция

Во всех исследованных неактивированных образцах облучение рентгеновскими лучами при 80 К приводит к заполнению центров захвата, ответственных за пик ТСЛ при 220 К (рис.1). Кроме того, в отдельных образцах при температуре ниже комнатной наблюдаются пики ТСЛ при 60, 100 и 260 К. В возбужденных рентгеновскими лучами образцах, помимо термостимулированной рекомбинационной лминесценции, нами обнаружена спонтанная, не зависящая от температуры наблюдения междефектная излучательная рекомбинация, так называемая туннельная лми-



Р и с. 1. Температурная зависимость высвеченной в цикле парциальной светосуды (кривая 1), эффективности аккумуляции туннельной люминесценции (кривая 2), средней энергии активации (кривая 3), частотного фактора (кривая 4) восстановленного образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

несценция (ТЛ), спектр излучения которой представлен полосой с максимумом при 4,3 эВ (рис.2). При температуре ниже 200 К эффективность возбуждения ТЛ постоянна (рис.1). Повышение температуры возбуждения от 200 до 220 К резко уменьшает до недетектируемой величины интенсивность ТЛ. Это указывает на то, что ответственные за пик ТСЛ при 220 К, структурные дефекты являются одновременно одним из партнеров (в



Р и с. 2. Термостимулированная и туннельная люминесценция.

Кривая 1 - спектр люминесценции в пике ТСЛ при 100 К; 2 - спектр ТЛ и люминесценции в пике ТСЛ при 220 К.

пространственно разделенных парах дефектов), между которыми осуществляется туннельные излучательные переходы электронов.

Опытами по селективной фотостимулированной пересадке электронов из F-центров и дырок из V-центров на более мелкие центры захвата (см. [7]) было установлено, что пик ТСЛ при 220 К обусловлен дырочным рекомбинационным процессом, а пики ТСЛ при 100 и 260 К - электронным рекомбинационным процессом. Образцы возбуждались рентгеновскими лучами при 600 К в течение часа, охлаждались до 80 К, а затем облучались монохроматическим светом в F-полосе поглощения. Такое возбуждение стимулировало образование пиков ТСЛ при 100 и 260 К. Возбуждение рентгеновскими лучами при температуре 350 К и подсветкой в полосе поглощения V-центров при 80 К стимулировало образование пика ТСЛ при 220 К.

Измерения энергетического спектра центров захвата методом фракционного высвечивания с использованием осциллирующего нагрева со ступенчатым нагревом и охлаждением образца [15,16] показали, что в области пика ТСЛ при 220 К механизм качественно отличается от зонного механизма. Хорошо известно, что при термоактивационных переходах электронных возбуждений из центров захвата в зонные состояния кинетика процесса рекомбинации и, следовательно, интенсивность люминесценции лимитируются исключительно скоростью делокализации носителей заряда. Время миграции электронов и дырок мало по сравнению со временем установления температуры образца. Следовательно, скорость рекомбинации без запаздывания следует за изменением скорости делокализации электронных возбуждений (электронов и/или дырок). Нами было установлено, что в неактивированных образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ в области температур 200-230 К каждое скачкообразное увеличение (уменьшение) температуры стимуляции приводит к инерционным изменениям интенсивности люминесценции, хотя заселенность центров захвата практически в течение времени наблюдений оставалась неизменной. Интервал времени, необходимый для достижения квазистационарной скорости рекомбинации, пропорциональной концентрации заполненных центров захвата, сказывался тем больше, чем ниже температура стимуляции и достигал сотни секунд. Такая, названная нами "задержанная" люминесценция ранее наблюдалась в щелочных галоидах в области температур отжига V_K -центров (автолокализованных дырок) [17], а также в ортофосфате бария [18].

Механизм "задержанной" люминесценции следующий. Она появляется в результате диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации электронов и дырок - реакции, представляющей туннельный перенос электрона между электронным и дырочным центрами, лимитируемой скоростью диффузионного их сближения. Согласно модели диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции [19], один из партнеров реакции совершает термически активированное случайное блуждание, описываемое коэффициентом диффузии

$$D = \frac{\lambda^2 \nu_0}{6} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (1)$$

где E - энергия активации акта переноса на расстоянии λ , а ν_0 - предельная частота фононов. Реакция - туннельный перенос электрона между электронным (донор) и дырочным (акцептор) центрами, находящимися на расстоянии друг от друга, осуществляется с вероятностью

$$\omega = \omega_0 \exp(-r/a), \quad (2)$$

где a - половина радиуса Бора более делокализованной волновой функции партнеров. Скорость и кинетика реакции задана двухчастичной парной функцией распределения $U(r)$ партнеров по взаимным расстояниям и характеризуется эффективным радиусом реакции $R_{эфф}$, по определению равным

$$\int w(r) U(r) dV = 4\pi D R_{эфф}. \quad (3)$$

$R_{эфф}$ зависит от $w(r)$ и $D(T)$ и при малых D (низкие температуры), согласно [19], равен

$$R_{эфф} \approx a \ln \frac{\omega_0 a^2}{D} = a \left(\ln \frac{\omega_0 a^2 6}{\lambda^2 \nu_0} + \frac{E}{kT} \right) \quad (4)$$

Из (4) видно, что изменение температуры влечет за собой изменение $R_{эфф}$ и, следовательно, также $U(r)$. После скачкообразного изменения температуры скорость образования новой квазистационарной функции распределения центров захвата $U(r)$ с новым $R_{эфф}$, определяется скоростью диффузионной миграции центров. Время установления новой квазистационарной функции распределения при достаточно низких температурах достигает как угодно большие времена. Соответственно, с таким же запаздыванием устанавливается новая квазистационарная скорость рекомбинации.

Необходимым, но недостаточным условием для существования "задержанной" люминесценции является дистанционный механизм спонтанного перехода электрона с зависящей от сепарации центров вероятностью. Обязательно также второе условие, а именно, диффузионный характер миграции электронных возбуждений с многократной перелокализацией. Последняя может иметь место в двух качественно различных случаях. Во-первых, это многократная

перелокализация автолокализованных электронных возбуждений в регулярных узлах решетки чистых кристаллов, осуществляющаяся в результате реориентационных скачков без разрыва квазимолекулярной связи (образования зонного электронного возбуждения). Во-вторых, это перезахват зонных электронных возбуждений на центрах захвата, а также прыжковая примесная миграция в сильно легированных образцах. Достаточное для прыжковой миграции перекрывание волновых функций электрона при глубине центров захвата в десятые доли электрон-вольт достигается, начиная с концентрации дефектов порядка 10^{21} см⁻³. Многократный перезахват электронов или дырок центрами захвата при концентрации дефектов не менее 10^{21} см⁻³ придаст такой миграции диффузионный характер.

Рассмотрим полученные нами экспериментальные данные.

I. В пределах пика ТСЛ при 220 К в ряде образцов наблюдается "задержанная" люминесценция, т.е. имеет место дырочный релаксационный процесс по вышерассмотренной модели диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. "Задержанная" люминесценция преобладает прежде всего в предварительно неактивированных образцах, выращенных по методу Чохральского. В пределах данного пика ТСЛ этих образцов характерна следующая температурная зависимость кинетики нарастания люминесценции после скачка температуры. В низкотемпературной части пика до ~ 205 К интенсивность практически безнерционно растет с повышением температуры. При дальнейшем повышении температуры стимуляции проявляется компонента "задержанной" люминесценции. Время установления "задержанной" люминесценции с ростом температуры стимуляции уменьшается. При 225-230 К оно сравнивается со временем установления новой температуры, т.е. люминесценция снова практически безнерционно следует за изменением температуры стимуляции.

Измерения средней энергии активации и оценка частотного фактора показывает, что пик ТСЛ обусловлен наложением двух взаимно не зависящих релаксационных процессов. Один из них преобладает в части пика ТСЛ, в которой средняя энергия активации составляет 0,65 эВ и частотный фактор такого же порядка величины, как для пиков ТСЛ при 100 и 260 К,

т.е. 10^{13} с^{-1} . "Задержанная" люминесценция характеризуется энергией активации 0,68 эВ и частотным фактором, который на два-три порядка меньше типичного для других пиков ТСЛ (см. рис.1). Пониженное значение частотного фактора является необходимым условием диффузионно-контролируемых реакций.

2. Термическая обработка в восстановительных условиях, создавая F^+ - и F -центры, приводит к увеличению запасенной светосумы пика ТСЛ при 220 и при 260 К, и "задержанная" люминесценция сохраняется. Она имеет место также в образцах, легированных донорной примесью. Доля "задержанной" люминесценции относительно мала в нейтроннооблученных образцах и не наблюдается в окисленных образцах.

3. Образцы, легированные акцепторной примесью магния также характеризуются доминирующим пиком ТСЛ при 220 К, однако "задержанная" люминесценция в них не наблюдается.

4. Сопоставление спектрального состава ТСЛ и ТЛ образцов, в которых имеет место "задержанная" люминесценция, подтверждает тот факт, что рекомбинационный процесс в пике ТСЛ при 220 К включает туннельный перенос электрона. Спектральный состав ТСЛ оказывается одинаковым со спектральным составом ТЛ (см.рис.2). В номинально чистых образцах с малой концентрацией центров, содержащих анионную вакансию, наблюдается в ТЛ при 220 К, так же как и в ТЛ доминирующей является полоса при энергии 4,3 эВ. Пик ТСЛ при 220 К является единственным, который в термостимулированном рекомбинационном процессе обуславливается "задержанной" люминесценцией. В спектре ТСЛ и в спектре ТЛ других образцов наблюдается люминесценция, обусловленная внутрицентровыми переходами в соответствующих электронных центрах.

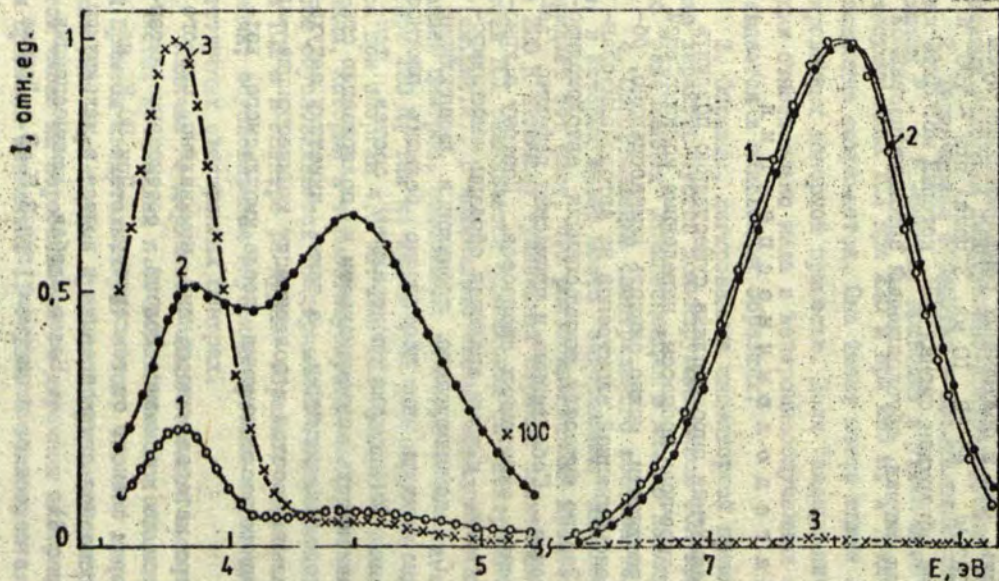
Наличие "задержанной" люминесценции именно в номинально чистых кристаллах и ее подавление при введении акцепторной примеси свидетельствует о том, что эта люминесценция не может быть обусловлена прыжковой примесной миграцией дырок, в том числе их перезахватом на дырочных центрах. Концентрация примесей элементов II группы в этих кристаллах не пре-

вышает $5 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, т.е. она недостаточна для многократной перелокализации дырок на примесных центрах захвата. На основе этих данных мы полагаем, что в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температуре ниже 200 К имеет место автолокализация дырок. Следует отметить, что в облученных рентгеновскими лучами (трубка 0,8 БСВ2-W, 45 кВ, 10 мА, 3 часа) при ~ 100 К образца пока не обнаружен сигнал ЭПР, который мог быть идентифицирован как сигнал, обусловленный автолокализованной дыркой.

К а т о д о л ю м и н е с ц е н ц и я

Автолокализация дырок должна существенно повлиять на электронно-дырочные процессы, наведенные ионизирующей радиацией. В частности, можно ожидать люминесценцию, обусловленную рекомбинацией электронов на автолокализованных дырках. Это по существу люминесценция автолокализованных экситонов. Собственные и примесные дефекты, затрудняют изучение экситонных процессов. Поэтому в кристаллах с дефектами, какими являются образцы неактивированного $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, доминирующего проявления аннигиляции экситонов можно ожидать при достаточно больших плотностях возбуждения. Мы изучали спектральный состав, температурную зависимость интенсивности и поляризацию стационарной катодолуминесценции, а также кинетику затухания, спектральный состав и поляризацию люминесценции на различных стадиях послесвечения после импульсного возбуждения.

В спектре катодолуминесценции номинально чистого образца имеются две основные полосы, соотношение интенсивности которых зависит от температуры. При 80 К наблюдается в основном люминесценция в полосе с максимумом при 7,5 эВ (рис.3). Более слабая люминесценция наблюдается в полосе с максимумом при 3,8 эВ. Другие



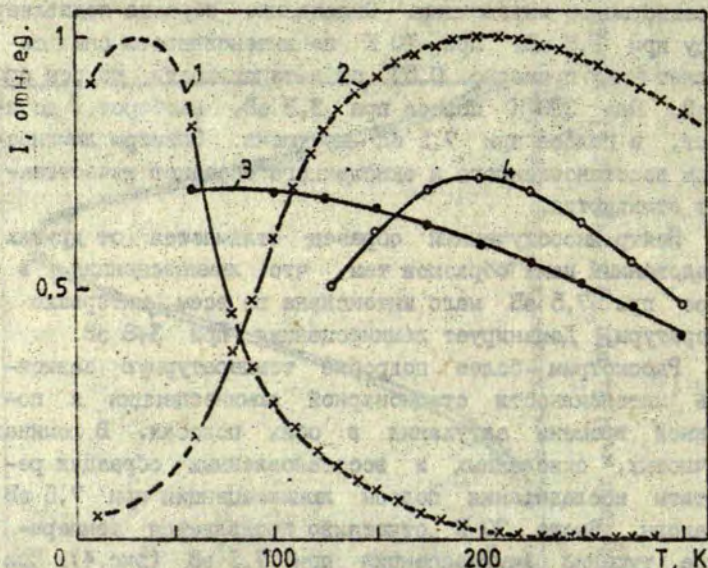
Р и с. 3. Катодолуминесценция чистого образца $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 80 К (кривая 1), при 10 К (кривая 2) и при 300 К (кривая 3).

полосы люминесценции по сравнению с вышеуказанными существенно менее интенсивны. Охлаждение образца подавляет полосу при 3,8 эВ. При 10 К по интенсивности она составляет всего примерно 0,5% от интенсивности полосы при 7,5 эВ. При 300 К полоса при 3,8 эВ, наоборот, доминирует, а полоса при 7,5 эВ потушена. Спектры люминесценции восстановленного и окисленного образцов качественно не отличаются.

Нейтроннооблученный образец отличается от других исследованных нами образцов тем, что люминесценция в полосе при 7,5 эВ мало интенсивна во всем интервале температуры, доминирует люминесценция при 3,8 эВ.

Рассмотрим более подробно температурную зависимость интенсивности стационарной люминесценции и постоянной времени затухания в обеих полосах. В номинально чистых, окисленных и восстановленных образцах результаты исследования полосы люминесценции при 7,5 эВ одинаковы. Выше 30 К отчетливо проявляется температурное тушение люминесценции при 7,5 эВ (рис.4). При 200 К значение интенсивности люминесценции составляет порядка 1% от максимального ее значения. (Измерения при температуре ниже 60 К проведены по ходу охлаждения образца до гелиевых температур, и ввиду больших погрешностей определения температуры показаны на рис.4 прерывистой линией.) Кинетика затухания люминесценции при 7,5 эВ экспоненциальная в пределах изменения интенсивности не менее чем на три порядка. Постоянная времени затухания люминесценции уменьшается начиная с 65 К и при ~ 140 К становится сравнимой с временным разрешением установки - 4 нс (рис.5). Энергия активации температурного тушения $Q_{7,5} = 31$ мэВ.

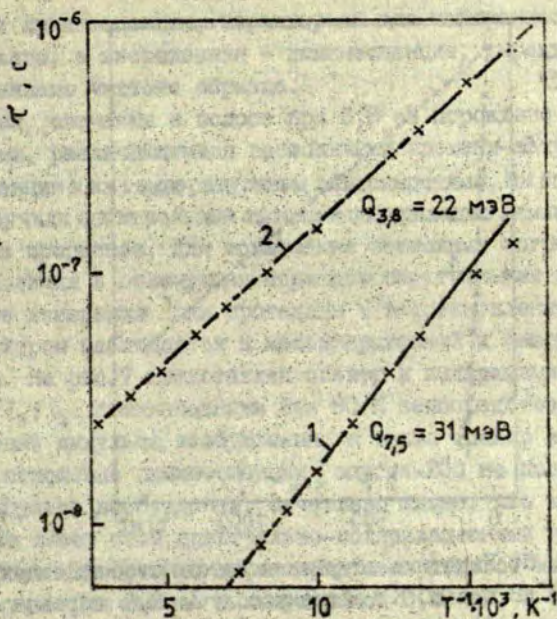
Температурные зависимости интенсивности люминесценции и постоянной времени затухания люминесценции в полосе при 3,8 эВ оказались существенно различными в номинально чистых и нейтроннооблученных образцах. Нейтроннооблученные образцы характерны тем, что при повышении температуры



Р и с. 4. Температурная зависимость интенсивности катодоллюминесценции в полосе при 7,5 эВ чистого образца (кривая 1), катодоллюминесценции в полосе при 3,8 эВ чистого образца (кривая 2), катодоллюминесценции в полосе при 3,8 эВ нейтроннооблученного образца (кривая 3) и фотолюминесценции в полосе при 3,8 эВ с полушириной 0,46 эВ при возбуждении в максимуме при 8,9 эВ восстановленного образца (кривая).

от 100 до 300 К интенсивность люминесценции при 3,8 эВ меняется незначительно: она уменьшается всего два раза (см. рис.4). Кинетика затухания люминесценции экспоненциальна с постоянной времени $\tau \leq 4$ нс (рис.6) независимо от температуры до 300 К. Конечные стадии затухания неэкспоненциальны, и мы их не изучали.

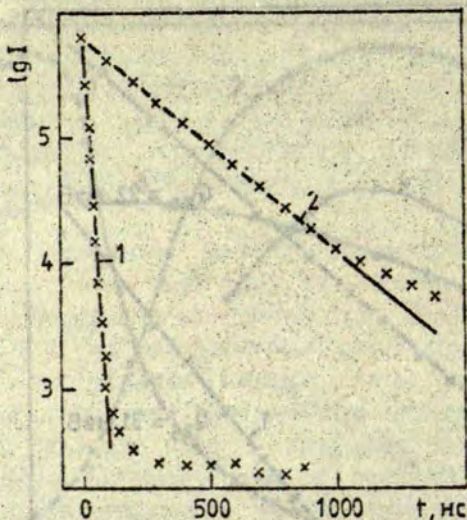
Номинально чистые образцы характеризуются существенно более сильной и немонотонной температурной зависимостью интенсивности люминесценции. Начиная с 10 К, интенсивность



Р и с. 5. Температурная зависимость постоянной времени затухания люминесценции в полосе при 7,5 эВ (кривая I) и в полосе при 3,8 эВ (кривая 2) чистого образца.

растет с повышением температуры и примерно при 200 К достигает своего максимального значения. Дальнейшее повышение температуры приводит к тушению люминесценции при 3,8 эВ (см. рис. 4).

Если сопоставить температурные зависимости интенсивности люминесценции в основных полосах при 3,8 и 7,5 эВ, то отчетливо видим их адиабатный ход: температурное тушение люминесценции при 7,5 эВ сопровождается ростом интенсивности люминесценции при 3,8 эВ. Лишь начиная с температур, при которых люминесценция при 7,5 эВ практически потушена, проявляется температурное тушение люминесценции при 3,8 эВ.



Р и с. 6. Кинетика затухания катодолуминесценции в полосе при 3,8 эВ при 80 К нейтроннооблученного образца с $\tau \approx 4$ нс (кривая 1) и чистого образца с $\tau = 280$ нс (кривая 2).

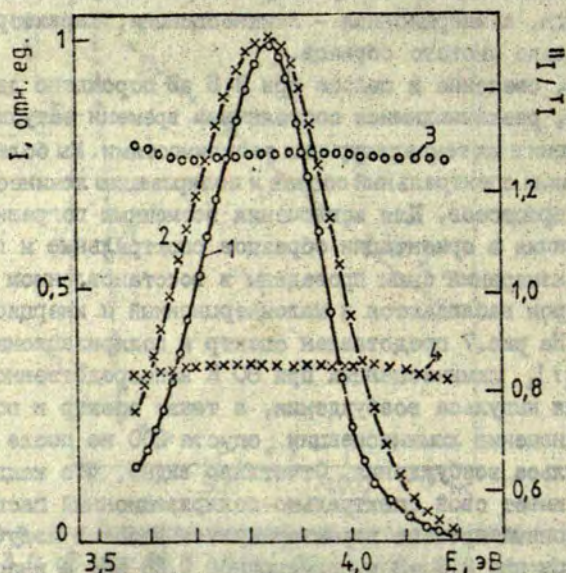
В номинально чистых и окисленных образцах, так же как в нейтроннооблученном образце кинетика затухания люминесценции при 3,8 эВ экспоненциальна (экспоненциальное затухание перекрывает не менее 1,5 порядка по интенсивности, см.рис.6). Постоянная времени затухания люминесценции такого образца, однако, больше чем нейтроннооблученных образцов. При 80 К она составляет $\tau = 280$ нс. В отличие от нейтроннооблученного образца, постоянная времени с повышением температуры уменьшается. Зависимость $\ln \tau$ от обратной температуры в широком интервале температуры от 60 до 300 К представляет прямую, наклон которой соответствует энергии активации $Q_{3,8} = 22$ мэВ (см.рис.5).

Исследования кинетики затухания полосы при 3,8 эВ восстановленных образцов показали, что затухание представляет собой сумму двух экспонент. Малоинерционная кинетика соот-

ветствует люминесценции, характерной для нейтроннооблученного образца, а инерционная - люминесценции, характерной для номинально чистого образца.

Итак, свечения в полосе при 3,8 эВ порождено двумя процессами, различающимися постоянными времени затухания люминесценции и их температурными зависимостями. Мы более подробно изучили спектральный состав и поляризацию люминесценции в каждом из процессов. Для исключения возможных погрешностей из-за различия в ориентации образцов спектральные и поляризационные измерения были проведены в восстановленном образце, в котором наблюдаются и малоинерционный и инерционный процессы. На рис. 7 представлен спектр и поляризационное отношение $I_{\parallel} / I_{\perp}$ люминесценции при 80 К непосредственно после прекращения импульса возбуждения, а также спектр и поляризационное отношение люминесценции спустя 200 нс после прекращения импульса возбуждения. Отчетливо видно, что каждый из процессов имеет свой спектрально-поляризационный паспорт. Малоинерционный процесс характеризуется полосой излучения с максимумом при 3,8 эВ и полушириной 0,28 эВ, а инерционный - полосой с максимумом также при 3,8 эВ и полушириной 0,38 эВ. Спектр излучения стационарной люминесценции нейтроннооблученного образца полностью совпадает со спектром излучения малоинерционной компоненты, а спектр излучения номинально чистого образца характеризуется полушириной 0,34 эВ, что несколько меньше полуширины инерционной компоненты. Следует отметить, что спектр излучения стационарной люминесценции нейтроннооблученного и номинально чистого образцов при 300 К, имеет максимум при 3,75 эВ и, соответственно, полуширину 0,35 и 0,46 эВ.

Компоненты отличаются также поляризационными отношениями, которые в пределах всей полосы люминесценции меняются незначительно (см. рис. 7). Малоинерционная компонента характеризуется $I_{\parallel} / I_{\perp} = 1,3$, а инерционная - $I_{\parallel} / I_{\perp} = 0,8$.



Р и с. 7. Католюминесценция и поляризационное отношение $I_{||}/I_{\perp}$ восстановленного образца при 80 К.

1 - спектр люминесценции сразу после импульса возбуждения; 2 - спектр люминесценции спустя 200 нс после импульса; 3 - поляризационное отношение спектра 1; 4 - поляризационное отношение спектра 2.

Фотолюминесценция

При возбуждении электронами первоначально создаются горячие электроны и дырки. Энергия возбуждения к центрам люминесценции в принципе может передаваться либо свободными электронами и дырками, либо экситонами. Решить вопрос о роли электронно-дырочного и экситонного механизма передачи энергии возбуждения к центрам люминесценции при наличии явления автолокализации дырок представляется особо сложно.

Для получения информации о механизмах передачи энергии центрам люминесценции, а также о природе этой люминесценции нами проведены исследования оптических характеристик в области края собственного поглощения. Измерены спектры поглощения, спектры отражения и сопоставлены со спектрами возбуждения люминесценции в сложной полосе излучения с максимумом при 3,8 эВ.

При комнатной температуре крутой рост поглощения, соответствующий краю собственного поглощения, имеет место начиная с 8,6 эВ [22]. В наиболее чистом образце при 8,9 эВ коэффициент поглощения составляет 36 см^{-1} . Значения коэффициента поглощения зависят от термообработки, но крутой рост коэффициента поглощения начинается при одной и той же энергии фотонов, равной 8,6 эВ (см. кривые 1,2 на рис. 8, а). В нейтроннооблученных образцах край собственного поглощения на спектрах мы не определяли, поскольку коэффициент поглощения превышал 50 см^{-1} уже при 6,0 эВ.

В спектре отражения нейтроннооблученного и восстановленного образцов наблюдается максимум при 9,05 эВ (при 300 К). В номинально чистом образце этот максимум не проявляется, при этом величина отражения в области до 9,1 эВ существенно меньше, чем в других образцах. Начиная с 9,1 эВ отражение чистого образца возрастает.

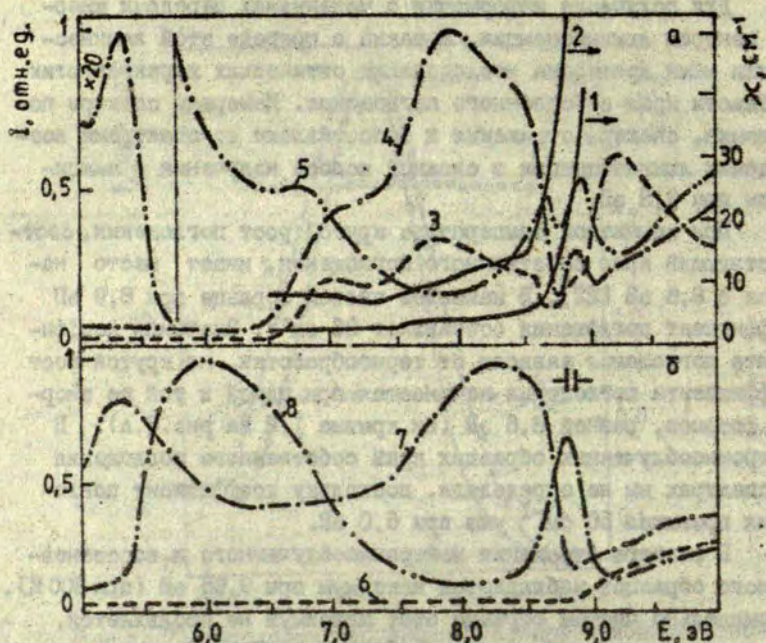
Рассмотрим спектры возбуждения люминесценции (см. рис. 8). В чистом и восстановленном образцах люминесценция при 3,8 эВ слабо возбуждается вплоть до 6,5 эВ. В спектре возбуждения этой люминесценции, начиная с 6,5 эВ, проявляется 3 области:

а) область ниже края собственного поглощения от 6,5 до 8,6 эВ;

б) область края собственного поглощения от 8,6 до 9,2 эВ;

в) область сильного поглощения, выше 9,05 эВ.

В области ниже края собственного поглощения в восстановленном и чистом образцах имеются не менее 3-х полос возбуждения, общих для обоих образцов. В восстановленном образце



Р и с. 8. Поглощение и возбуждение люминесценции при 3,8 эВ (а) и при 3,0 эВ (б).

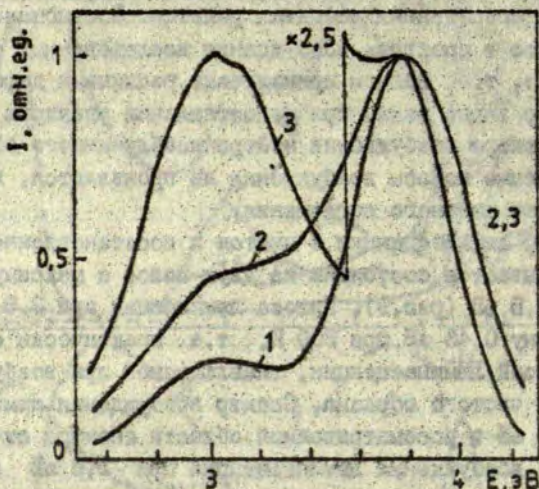
1 - спектр поглощения чистого образца, 2 - спектр поглощения восстановленного образца, 3, 6 - спектры возбуждения чистого образца, 4, 7 - спектры возбуждения восстановленного образца, 5, 8 - спектры возбуждения нейтроннооблученного образца.

эффективность возбуждения люминесценции при 3,8 эВ в несколько раз больше, чем в чистом. Эти полосы возбуждения наблюдались также Ильмасом и Кузнецовым [23] и, по-видимому, обусловлены характерными для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ структурными дефектами. В частности, предполагается, что полоса возбуждения с максимумом при 7,0 эВ обусловлена α -центрами [23, 24]. Наши данные о зависимости эффективности возбуждения от степени восстановления образцов не противоречат предположению, что эти

полосы возбуждения соответствуют распаду электронных возбуждений на собственных дефектах решетки. Соотношение максимумов полос в спектрах возбуждения исследованных образцов непостоянное, т.е. полосы принадлежат различным дефектам решетки. Это видно также при сопоставлении спектров поглощения. В спектре возбуждения нейтроннооблученного образца рассматриваемые полосы возбуждения не проявляются, по-видимому, из-за сильного поглощения.

Спектр люминесценции в чистом и восстановленном образцах оказывается состоящим из двух полос с максимумами при 3,0 и 3,8 эВ (рис.9). Полоса люминесценции при 3,8 эВ имеет полуширину 0,46 эВ при 300 К, т.е. практически совпадает с полосой люминесценции, наблюдаемой при возбуждении электронами чистого образца. Спектр возбуждения люминесценции при 3,0 эВ в рассматриваемой области спектра отличается от спектра возбуждения люминесценции при 3,8 эВ (см. рис.8,б). Отметим также, что спектр возбуждения люминесценции при 3,0 эВ чистого и восстановленного образцов не соответствует спектру возбуждения люминесценции F-центров, т.е. он обусловлен другими дефектами.

В области края собственного поглощения эффективность возбуждения люминесценции при 3,8 эВ существенно меньше, чем в области ниже края собственного поглощения, однако, и абсолютное значение существенно меньше зависит от термообработки образца, несмотря на сильные изменения величины коэффициента поглощения. В чистом и восстановленном образцах люминесценция при 3,8 эВ имеет полуширину, равную 0,46 эВ, а в нейтроннооблученном - 0,26 эВ. Спектр возбуждения люминесценции при 3,8 эВ с полушириной 0,26 эВ в этом образце содержит полосу возбуждения с максимумом при 4,1 эВ, т.е. эта люминесценция обусловлена междоузельными ионами алюминия [25].



Р и с. 9. Фотолуминесценция восстановленного образца при 300 К при возбуждении квантами с энергией 9,2 и 10,2 эВ (кривая 1), 8,9 эВ (кривая 2), 8,6 и 7,9 эВ (кривая 3).

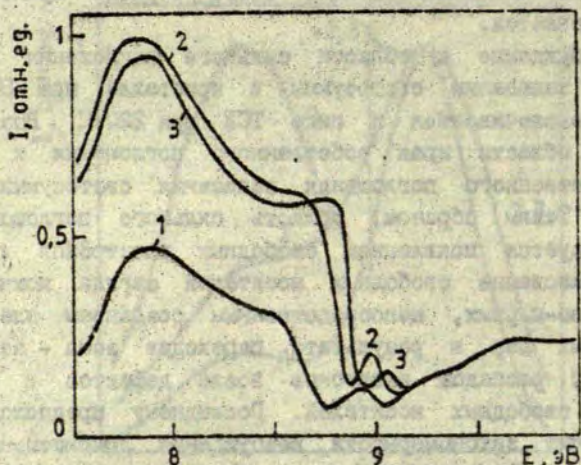
В области края собственного поглощения при 8,9 эВ максимум в спектре возбуждения луминесценции проявляется во всех образцах, но спектральный состав луминесценции различный, следовательно, поглощенная энергия излучается разными путями, в том числе передается междоузельному иону алюминия.

В области сильного поглощения в нейтроннооблученном и восстановленном образцах возбуждается луминесценция при 3,8 эВ с полушириной 0,35 эВ (при 300 К), соответствующая луминесценции F^+ -центров. Присутствие F^+ -центров в нейтроннооблученном образце отчетливо видно по соответствующей полосе возбуждения внутрицентровых переходов с максимумами при 4,8 и 5,35 эВ (см. рис. 8) [3]. Представляется существенным то, что F^+ -центры не возбуждаются в области края собственного поглощения, хотя имеет место передача энергии другим дефектам.

В чистом образце спектр луминесценции содержит полосу с максимумом при 3,8 эВ и полушириной 0,46 эВ, т.е. спектраль-

ный состав фотолуминесценции этого образца практически не меняется.

Возбужденке в области сильного поглощения приводит к запасанию светосуммы в кристалле при 80-200 К, которая высвечивается в пике ТСД при 220 К. Возбуждение в области края собственного поглощения и ниже края собственного поглощения запасания светосуммы не вызывает. Таким образом, область сильного поглощения характеризуется появлением свободных электронов и дырок. Образование свободных носителей заряда можно объяснить, во-первых, непосредственным созданием электронно-дырочных пар в результате переходов зона - зона и, во-вторых, распадом экситонов возле дефектов с образованием свободных носителей. Последнему предположению противоречит закономерности возбуждения люминесценции в области края собственного поглощения. Действительно, как отмечено выше, энергия возбуждения в нейтроннооблученном образце в области края собственного поглощения приводит к свечению междоузельных ионов алюминия и F-центров (см. рис. 8, а, б), а люминесценция F⁺-центров не возбуждается. Полосы поглощения и междоузельного иона алюминия, и F-центров не перекрываются хотя и с потухшей при 300 К, но, в принципе, возможной собственной люминесценцией при 7,5 эВ. Таким образом, не может осуществляться резонансная передача энергии к этим центрам. Следовательно, на краю собственного поглощения, во всяком случае при 8,9 эВ при 300 К, возбуждаются свободные экситоны. Наблюдаемый нами сдвиг характерного спектра возбуждения в области края собственного поглощения с понижением температуры от 300 до 80 К в сторону больших энергий согласуется с предположением об экситонной природе этого края. В частности, пик в спектре возбуждения при 8,9 эВ (300 К) смещается до 9,05 эВ (80 К) (см. рис. 10).



Р и с. 10. Спектр возбуждения люминесценции при 3,8 эВ восстановленного образца при 300 К (кривая 1), при 200 К (кривая 2) и при 80 К (кривая 3).

При возбуждении в области сильного поглощения в нейтроннооблученном и восстановленном образцах начинается преимущественное возбуждение F^+ -центров, уменьшается интенсивность свечения F -центров, а в нейтроннооблученном образце полностью подавляется свечение междоузельного иона алюминия. Следовательно действует другой механизм передачи энергии, а наличие запаса свечения свидетельствует либо о непосредственном создании электронно-дырочных пар, либо о преимущественном распаде экситонов на электронно-дырочные пары до термализации.

В итоге мы полагаем, что свободные экситоны селективно возбуждаются в узком районе энергий фотонов от 8,6 до 9,05 эВ (при 300 К). При меньших энергиях фотонов образуются возбуждения, связанные с дефектами (так называемые связанные экситоны), а при энергиях фотонов, превышающих 9,05 эВ, превалирует создание свободных носителей.

Дополнительную возможность сопоставить данные по катодолуминесценции и фотолуминесценции дает измерение температурной зависимости эффективности фотовозбуждения. Были проведены измерения спектров возбуждения фотолуминесценции восстановленного образца в максимуме возбуждения при 8,6 эВ и определена температурная зависимость относительного выхода фотолуминесценции в полосе излучения при 3,8 эВ с шириной 0,46 эВ (см. рис. 10). Как и в случае катодолуминесценции, выход фотолуминесценции с повышением температуры при 200 К проходит через максимум (кривая 4 на рис. 4).

Обсуждение

Существование "задержанной" люминесценции в пике ТСЛ при 220 К в номинально чистых образцах α - Al_2O_3 наряду с туннельной рекомбинацией электронов и дырок является основным доводом того, что ниже 220 К имеет место автолокализация дырок. Пики ТСЛ при 60 и 100 К, обусловлены ионизацией электронных центров захвата [7]. Можно ожидать, что в этих пиках ТСЛ, помимо рекомбинационного свечения дефектов, будет проявляться также свечение автолокализованных экситонов. Спектр люминесценции в пике ТСЛ при 100 К, а также данные работы [8] относительно пика ТСЛ при 60 К, показали, что спектр излучения состоит из полосы с максимумом при 3,8 эВ и менее интенсивной полосы свечения при 4,3 эВ, характерной для ТЛ (см. рис. 2). Полоса люминесценции при 7,5 эВ в рекомбинационном свечении не обнаружена и, если она и существует, то интенсивность ее не менее чем на 4 порядка меньше интенсивности люминесценции при 3,8 эВ. Таким образом единственной полосой люминесценции, доминирующей в рекомбинационном свечении в электронных пиках ТСЛ при 60 и 100 К ниже температуры делокализации автолокализованных дырок, является полоса люминесценции при 3,8 эВ и эта полоса может быть обусловлена люминесценцией автолокализованных экситонов, которые создаются при рекомбинации электронов с автолокализованными дыр-

ками. Отметим, что в спектре рекомбинационного свечения в электронных пиках ТСЛ выше температурч делокализации автолокализованных дырок, не наблюдается полоса люминесценции при 3,8 эВ.

Как следует из полученных нами данных, полоса люминесценции при 3,8 эВ сложная: она включает до трех элементарных полос. Все три элементарные полосы люминесценции имеют максимум практически при одной и той же энергии, но они отличаются шириной, поляризацией, постоянной времени затухания люминесценции, температурной зависимостью постоянной времени затухания, а также ходом температурного тушения.

Как светом, так и электронами возбуждается люминесценция при 3,8 эВ с полушириной 0,35 эВ при 300 К (0,28 эВ при 80 К), отношением поляризации $I_{\parallel}/I_{\perp} = 1,3$, постоянной времени затухания люминесценции $\tau \approx 4$ нс, обусловленная излучательными переходами в F^+ -центрах [2,3]. Характерные полосы возбуждения внутрицентровых переходов в F^+ -центрах с максимумами при 4,8 и 5,35 эВ как доминирующие наблюдались нами только в нейтроннооблученном образце. В восстановленном образце вследствие слабо восстанавливающих условий (прогрев в вакууме) селективные полосы возбуждения F^+ -центров мало интенсивны.

Как отмечалось ранее, полоса люминесценции при 3,8 эВ с полушириной 0,25 эВ при 300 К и отношением поляризации $I_{\parallel}/I_{\perp} \approx 5$ обусловлена мждоузельными ионами алюминия [25]. Эта люминесценция наблюдалась нами исключительно в нейтроннооблученном образце при фотовозбуждении в полосе внутрицентровых переходов с максимумом при 4,1 эВ и при возбуждении в области края собственного поглощения.

Полоса люминесценции с максимумом при 3,8 эВ, полушириной 0,46, постоянной времени затухания $\tau = 28$ нс при 300 К ($\tau = 280$ нс при 80 К) отношением поляризации $I_{\parallel}/I_{\perp} = 0,8$ ранее никем не обнаружена (в дальнейшем E-люминесценция). Обсудим экспериментальные данные, исходя из следующих альтернатив относительно природы E-люминесценции. Такое свечение может быть

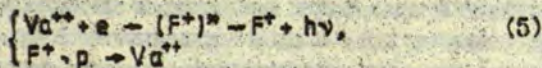
- а) люминесценция F^+ -центров;
- б) люминесценция случайной примеси,

- в) люминесценция связанных около дефектов экситонов;
 г) люминесценция автолокализованных экситонов.

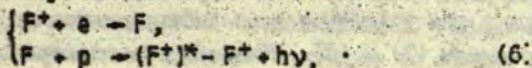
Близость спектрального паспорта E -люминесценции со спектральным паспортом люминесценции F^+ -центров может быть объяснена, предполагая, что F^+ -центр в возбужденном состоянии имеет две равновесные конфигурации ионной подсистемы, лишь одна из которой реализуется при внутрицентровом возбуждении. То, в какую из конфигураций релаксирует возбужденный F^+ -центр, должно определяться механизмом его возбуждения.

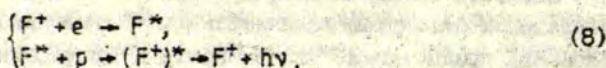
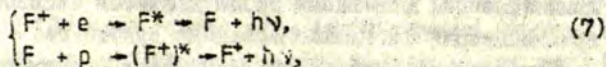
Представляются возможными два случая: конкуренция электронно-дырочного и дырочно-электронного механизмов рекомбинации, конкуренция электронно-дырочного рекомбинационного и экситонного механизмов возбуждения F^+ -центра.

Рекомбинация свободных электронов и дырок через F^- , F^+ -центры и анионные вакансии имеет свои особенности, которые обусловлены различным их избыточным зарядом относительно решетки. Поскольку анионные вакансии и F^+ -центры заряжены положительно, сечение захвата электронов на этих центрах существенно больше сечения захвата дырок. Другими словами, вероятность рекомбинации через центры с различным зарядовым состоянием будет зависеть от вероятности локализации дырки. Даже в образцах, в которых концентрация F^- и F^+ -центров намного меньше концентрации анионных вакансий (окисленные и слабо восстановленные образцы), будет иметь место перезарядка анионных вакансий до состояния F^- -центров, для которых как нейтральных центров вероятность локализации дырки наибольшая. В итоге во всех образцах люминесценция F^+ -центров может иметь место в результате двух реакций - электронно-дырочной:



и дырочно-электронной, которая, в свою очередь, может протекать в нескольких вариантах:





Реакция (8) предложена в работе [26]. Реакция (5), очевидно, может проявляться только в кристаллах, преимущественно содержащих анионные вакансии. Она конкурирует с реакциями (6)-(8) при небольших плотностях возбуждения. Эксперимент показывает: при фотовозбуждении в области собственного поглощения, так же как и при возбуждении электронами в результате дюрочно-электронного рекомбинационного процесса в нейтронно-облученном образце, в котором анионных вакансий по сравнению с F- и F⁺-центрами мало, т.е. реакция (5) маловероятна, наблюдается типичная люминесценция F⁺-центров. В восстановленном образце, в котором относительная концентрация F⁺-центров мала, при фотовозбуждении можно ожидать конкуренцию реакции (5) наряду с одновременно протекающими реакциями (6)-(8). Результаты показывают, что спектральный состав люминесценции соответствует внутрицентральной люминесценции F⁺-центров. Можно заключить, что реакции (5)-(8) приводят к внутрицентральной люминесценции F⁺-центров.

Рассмотрим детально реакции (5)-(8). Реакция (7) предполагает излучательный переход F-центра в основное состояние. Поскольку время жизни возбужденного состояния F-центра исключительно большое (40 мс), реакция (7), как конкурирующая с реакцией (8), будет осуществляться при низких плотностях возбуждения. В нейтроннооблученном образце и при фотовозбуждении, и при возбуждении электронами со сравнимыми интенсивностями наблюдается свечение F-центров и F⁺-центров. Однако при увеличении плотности возбуждения электронами наблюдается лишь люминесценция F-центров. Следовательно, при захвате электрона F⁺-центром образуются возбужденные F-центры и они участвуют в рекомбинационном процессе по обеим реакциям (7) и (8). Незначительность спектрального состава лю-

минесценции в полосе 3,8 эВ при изменении плотности возбуждения свидетельствует о следующем: если реакция (3) приводит к излучательным переходам в F^+ -центра, то последние осуществляются в той же конфигурации ионной подсистемы, в какой это происходит при внутрицентровом возбуждении. В окисленном образце, наоборот, как и при фото-, так и при катодовозбуждении имеет место только E -люминесценция, следовательно, не наблюдается ожидаемая реакция (5) при небольшой плотности возбуждения, а также конкуренция реакции (6)-(8) с реакцией (5) при увеличении плотности возбуждения.

Этими реакциями невозможно объяснить E -люминесценцию. По величине поляризационного отношения E -люминесценции ($I_{\parallel}/I_{\perp} \approx 0,8$) можно полагать, что она обусловлена электронно-дырочной рекомбинацией согласно (5)-(8) через возмущенные примесью F^- и F^+ -центры и анионные вакансии (напр., через F_{Mg}^+ -центры, для излучения которых поляризационное отношение составляет 0,6 [12]). Однако, нами не обнаружена корреляция между выходом E -люминесценции и содержанием в образцах примесей, в том числе и ионов магния.

Предположим далее, что E -люминесценция возникает как конкурирующий с электронно-дырочным процессом распад экситона возле F^+ -центра. Действительно, в восстановленном образце в области сильного поглощения, соответствующей переходам зона-зона, возбуждается люминесценция F^+ -центров, а в области края собственного поглощения - E -люминесценция. Последняя, однако, не возбуждается фотонами в области края собственного поглощения в нейтроннооблученном образце, в котором относительно много F^+ -центров. Она возбуждается в чистом и окисленном образцах, в которых F^+ -центров мало. Так как возбуждение в области экситонного поглощения в отличие от возбуждения в области переходов зона-зона не может привести к существенной перезарядке центров, из вышеперечисленных экспериментальных данных можно заключить, что экситонный механизм возбуждения F^+ -центров не может быть конкурирующим, приводящим к возникновению E -люминесценции. Более того, экситонный механизм возбуждения F^+ -центров по сравнению с электронно-дырочным малоэффективен.

Полученные нами экспериментальные данные в настоящее время полностью не исключают возможность, что E-люминесценция является внутрицентральной люминесценцией некоторой случайной примеси. Однако, имеются также факты, отвергающие такое объяснение. Спектр возбуждения E-люминесценции качественно отличается от типичного спектра возбуждения люминесценции активаторных центров и центров окраски,^{*} внутрицентровое поглощение которых наблюдается в районе спектра от 4,0 до 6,5 эВ. E-люминесценцию нам удалось возбудить, лишь начиная с энергии квантов ~ 7,0 эВ в характерных для всех исследованных образцов полосах возбуждения. Известны данные о люминесценции окиси алюминия, содержащего, вероятнее всего, неконтролируемые примеси. Элементы III группы характеризуются своими собственными полосами люминесценции [18]. Нами не обнаружено корреляции между выходом E-люминесценции и содержанием в образце примесей элементов II группы - Mg, Ca, Zn. Влияние основной сопутствующей примеси - ионов магния оценивалось сопоставлением относительного выхода E-люминесценции в образцах с пониженной (спеченная в вакууме в графитовой лодочке поликристаллическая окись алюминия, полученная прокалыванием алюминиевых квасцов), а также повышенной (кристаллы, выращенные на расплава с добавлением MgO) концентрацией магния. Независимо от содержания магния относительный энергетический выход E-люминесценции при возбуждении электронами оказался в пределах одного и того же порядка.

В условиях возбуждения электронами (большая плотность возбуждения) аналогичный результат получен для образцов, легированных цинком, а также для образцов с ионами углерода (спеченная в вакууме в графитовой лодочке поликристаллическая окись алюминия). Наличие примеси углерода в последнем

* Мы полагаем, что электронная структура активатора и центров окраски включает основное и возбужденное состояния с локализованными на центрах электронами, т.е. возбужденные и девозбужденные представляют собой внутрицентровые переходы.

образце установлено по исследованиям термостимулированных электронных релаксационных процессов [27].

Итак, не обнаружена примесь, ответственная за E-люминесценцию. Концентрация случайных примесей в выращенных из расплава образцах α - Al_2O_3 типично не превышает 10^{18} см⁻³. Концентрация собственных дефектов, в том числе центров, связанных с анионными вакансиями, в выращенных из расплава кристаллах, по-видимому, превышает концентрацию случайных примесей. Тем не менее E-люминесценция F⁺-центрами, как основными представителями собственных центров окраски, не обусловлена.

Люминесценция, спектральный состав которой совпадает со спектральным составом E-люминесценции, возбуждается светом в двух спектральных районах: в области ниже края собственного поглощения (7,0-8,6 эВ) и в области края собственного поглощения (8,6-9,05 эВ). В районе 7,0-8,6 эВ имеются три полосы возбуждения. Эти полосы являются характерными именно для E-люминесценции. Спектры возбуждения люминесценции в других полосах при 2,9-3,0 эВ перекрываются, но не совпадают со спектром возбуждения E-люминесценции (см. рис. 8). Эффективность возбуждения E-люминесценции в районе 7,0-8,6 эВ существенно меняется от образца к образцу. Более того, меняется также соотношение между эффективностями возбуждения в разных полосах.

Эти результаты свидетельствуют о том, что E-люминесценция связана с дефектами решетки. Особенности E-люминесценции трудно объяснить в рамках представлений о внутрицентровых процессах, наиболее вероятным представляется альтернативный механизм - аннигиляция локализованных около дефектов экситоноподобных возбуждений. С этим предположением качественно согласуется факт, что во всех образцах за исключением нейтроннооблученного, в области края собственного поглощения преимущественно возбуждается E-люминесценция. В этом случае свободные экситоны до аннигиляции эффективно локализируются около дефектов. Количественные данные об эффективности возбуждения E-люминесценции, однако противоречат этому.

Когда E-люминесценция является свечением локализованных экситонов, эффективности ее возбуждения в области края собственного поглощения и в области поглощения дефектов будут коррелировать. Для этого имеются необходимые предпосылки. Выход E-люминесценции существенно меньше единицы, т.е. имеется безызлучательный канал диссипации энергии. При фотозвозбуждении в области края собственного поглощения, кроме E-люминесценции со сравнимой интенсивностью, возбуждаются другие конкурирующие полосы люминесценции в области 2-4 эВ. В эксперименте предполагаемой корреляции эффективности возбуждения в разных образцах не наблюдается. Эффективность возбуждения фотоллюминесценции в области края собственного поглощения в отличие от района 7-8,6 эВ относительно мало меняется от образца к образцу (см. рис. 8).

Вышеизложенное свидетельствует о том, что, кроме люминесценции локализованных около дефектов экситонов, имеется дополнительный механизм возникновения E-люминесценции, и наиболее вероятным механизмом является аннигиляция автолокализованных экситонов. Наши экспериментальные результаты подтверждают такую гипотезу.

Во-первых, при увеличении плотности возбуждения электронами E-люминесценция становится доминирующей в образцах, активированных элементами III группы, в образцах, содержащих магний, в номинально чистых образцах, обработанных как в восстанавливающих, так и окислительных условиях. Исключение составляет лишь нейтроннооблученный образец, в котором не удалось насыщать люминесценцию F^+ -центров при доступной нами плотности возбуждения электронами.

Во-вторых, при возбуждении электронами E-люминесценция во всех образцах по интенсивности коррелирует с собственной люминесценцией при 7,5 эВ. Более того, температурные зависимости эффективности возбуждения E-люминесценции и люминесценции при 7,5 эВ во всех исследованных нами образцах антибатны. С повышением температуры интенсивность люминесценции при 7,5 эВ уменьшается, а интенсивность E-люминесценции растет. Эффективность возбуждения E-люминесцен-

ции достигает максимума при 200 К, т.е. при температуре, при которой люминесценция при 7,5 эВ потушена. Выше 200 К обнаруживается температурное тушение E-люминесценции, которое, согласно измерениям температурной зависимости постоянной времени затухания E-люминесценции, имеет место также при более низких температурах, но замаскировано ростом с температурой эффективности ее возбуждения.

Антибатная температурная зависимость E-люминесценции и люминесценции при 7,5 эВ можно объяснить предположением, что люминесценция при 7,5 эВ представляет излучательную аннигиляцию релаксированных (большой стоков сдвиг), но мигрирующих путем термоактивированных прыжков экситонов, а с повышением температуры увеличивается вероятность их локализации около дефектов. При таком механизме, однако, можно ожидать подобную зависимость эффективности возбуждения других полос люминесценции. Полученные результаты показывают, что, например, в кристаллах, активированных ионами галлия, активаторная люминесценция, а в восстановленных образцах F^+ -люминесценция, в противоположность E- и люминесценции при 7,5 эВ, практически от температуры не зависят. Кроме того, эффективность возбуждения E-люминесценции светом в области края собственного поглощения (восстановленный образец) в отличие от люминесценции в области 2,5-3,0 эВ имеет температурную зависимость, аналогичную наблюдаемой при возбуждении электронами. Не исключая возможности, что отличие в температурных зависимостях разных длинноволновых полос люминесценции может быть обусловлено конкуренцией экситонного и электронно-дырочного механизмов передачи энергии, мы считаем более вероятным прямой надбарьерный переход электронного возбуждения с исходного состояния, представляющего собой релаксированный экситон и характеризующейся люминесценцией при 7,5 эВ, в конечное состояние, представляющее автолокализованный экситон. В пользу такого предположения говорят следующие соображения.

Допустим, что время жизни релаксированного экситона определяется вероятностью его локализации на дефекте в р -

зультате прыжковой миграции с энергией активации, составляющей по измерениям $\tau(T)$ $Q = 31$ мэВ. Тогда доля выживающих ко времени t экситонов будет

$$N = \exp [(-4\pi D r_0 N_0 - 1/\tau) t], \quad (9)$$

где, согласно (1), $D = \frac{\lambda^2 \nu_0}{6} \exp(-Q/(kT))$, N_0 - концентрация центров захвата. Учитывая, что интенсивность люминесценции в полосе при 7,5 эВ при 200 К составляет 0,01 от максимального ее значения и подставляя $\nu_0 = 2,5 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $\tau = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ с}$, получаем, что концентрация центров захвата $N_0 \approx 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

Следовательно, для эффективной локализации экситонов необходима концентрация дефектов не менее 10^{19} см^{-3} . Это примерно на порядок больше концентрации собственных и примесных дефектов в нелегированных кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. По данным работы [24], концентрация анионных вакансий в отожженных в вакууме образцах не превышает 10^{17} см^{-3} , концентрация неконтролируемых примесей в кристаллах, выращенных из расплава по данным спектрального и нейтронноактивационного анализа составляет от 10^{16} до 10^{18} см^{-3} . Кроме того, результаты измерения значения постоянной времени затухания люминесценции при 7,5 эВ в кристаллах, прошедших разную термообработку, следовательно, имеющих различную концентрацию анионных дефектов, а также кристаллов, выращенных в пламени водорода и имеющих повышенную концентрацию случайных примесей, отчетливо показывают, что постоянная времени затухания при одной и той же температуре измерения различается не более чем 2 раза. Незначительно влияние концентрации дефектов может иметь место, если сохраняется либо сильное, либо слабое взаимодействие с мигрирующим экситоном независимо от концентрации дефектов. Отсутствие корреляции между эффективностями возбуждения на краю и ниже края собственного поглощения показывает, что взаимодействие дефектов с мигрирующими экситонами слабо. Другими словами, для объяснения результатов сопоставления измерений τ в полосе люминесценции при 7,5 эВ необходимо предположить, что в зависимости от концентрации

дефектов некоторая, но небольшая часть экситонов локализуется на дефектах, большинство же переходят в состояние автолокализованных экситонов через барьер.

В-третьих, люминесценция в пиках ТСЛ ниже 220 К по спектральному составу соответствует Е-люминесценции, в более высокотемпературных электронных пиках ТСЛ эта люминесценция не наблюдается. Если она была бы связана с некоторым дефектом решетки, на котором рекомбинируют электроны с дырками в пике ТСЛ при 220 К, то нельзя было бы объяснить, почему в спектрах возбуждения Е-люминесценции ниже края собственного поглощения наблюдаются несколько взаимно не зависящих полос. Кроме того, рекомбинацией электронов с дырками на дефектах решетки при концентрации их, не превышающей $10^{17}-10^{18} \text{ см}^{-3}$, невозможно объяснить наблюдаемую в этом пике ТСЛ диффузионно-контролируемую тушевую люминесценцию. Результаты исследований кинетики и спектров ТСЛ свидетельствуют о том, что, вероятнее всего, в пиках ТСЛ при 60 и 100 К электроны захватываются автолокализованными дырками и образуется автолокализованный экситон.

Подведем итоги анализу экспериментальных результатов. Если ограничиться данными о положении максимума и полужирные полосы (3,8 эВ, 0,46 эВ при 300 К) то Е-люминесценция в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ соответствует распаду различных по структуре электронных возбуждений. Результаты показывают, что имеется несколько типов дефектов, ответственных за Е-люминесценцию. Вероятнее всего Е-люминесценция малочувствительна к природе дефектов. Е-люминесценция представляет собой излучательную аннигиляцию связанных с дефектами экситонов. Можно ожидать, что такими дефектами являются также анионные вакансии.

Экспериментальные результаты дают основания предположить, что Е-люминесценция возникает также при излучательной аннигиляции автолокализованных экситонов. Именно люминесценция автолокализованных экситонов доминирует при сильном возбуждении электронами.

Наличие двух связанных с основным веществом полос люминесценции (7,5 и 3,8 эВ) свидетельствует, что экситоны

ввиду сильного электрон-фононного взаимодействия переходят в релаксированное и автолокализованное состояния. Эти состояния отделены активационным барьером.

З а к л ю ч е н и е

Совокупность результатов по термоактивационной, оптической и кинетической спектроскопии показывает, что в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется явление автолокализации электронных возбуждений.

Диффузионно-контролируемая тугоплавная излучательная рекомбинация, наблюдаемая в наиболее стехиометрических и чистых по примесному составу образцах в области пика ТСД при 220 К, обусловлена реакцией, которая включает термоактивационную миграцию автолокализованных при достаточно низких температурах дырок.

Обнаруженная нами Е-люминесценция, представляющая собой полосу с максимумом при 3,8 эВ, полушириной 0,46 эВ и постоянной времени затухания $\tau \approx 28$ нс при 300 К связана с известной собственной люминесценцией $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, характеризующейся полосой с максимумом при 7,5 эВ. Результаты анализа альтернативных механизмов Е-люминесценции (в том числе свечение центров окраски, примесных центров, центров окраски, возмущенных случайными примесями) сводится к тому, что экспериментальные данные исследования образцов с различным отклонением от стехиометрии, а также легированных характерными для $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ сопутствующими примесями, могут быть последовательно с единой точки зрения интерпретированы лишь в рамках представлений об экситонной природе обеих взаимосвязанных полос люминесценции.

Необходимо полагать, что экситон имеет две стабильные конфигурации релаксированного состояния, разделенные потенциальным барьером. Низкоэнергетическая конфигурация релаксированного экситона в качестве дырочной компоненты включает автолокализованную дырку и ответственна за Е-люминесценцию.

Наличие нескольких взаимонезависимых длинноволновых полос возбуждения люминесценции, по спектральному составу аналогичной E -люминесценции, свидетельствует о том, что в α - Al_2O_3 с высокой эффективностью осуществляется захват экситонов дефектами, с образованием локализованных около дефекта экситоноподобных возбуждений, люминесценция которых по спектральному составу соответствует люминесценции автолокализованных экситонов. Другими словами, релаксация экситона при автолокализации столь сильна, что возмущающее действие дефекта на энергетiku переходов оказывается пренебрежимо малым. Можно, однако, ожидать более существенного влияния дефектов на другие параметры излучательных переходов.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные, однако, позволяют интерпретировать E -люминесценцию, доминирующую во всех образцах при больших плотностях возбуждения, как свечение автолокализованных экситонов.

Авторы выражают благодарность докт. физ.-мат. наук Я.А.Валбису за стимулированные дискуссии и критические замечания во время выполнения данной работы, а также доктору физ.-мат. наук Я.Г.Кляве за предварительные ЭПР-исследования облученного лейкосапфира и обсуждения возможных моделей автолокализации электронных возбуждений в этом материале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Runciman W.A. Sapphire Luminescence under X-Ray Excitation. - *Solid State Commun.*, 1968, vol.6, p.537-539.
2. Lee K.H., Crawford J.H. Electron Centers in Single Crystal Al_2O_3 . - *Phys.Rev.B*, 1977, vol.15, N 8, p.4065-4070.
3. Evans E.D., Stapelbroek M. Optical Properties of the F^+ Center in Crystalline Al_2O_3 . - *Phys.Rev.B*, 1978, vol.18, N 12, p.7089-7098.
4. Turner T.J., Crawford J.H. Nature of the 6,1 eV Band in Neutron Irradiated Al_2O_3 Single Crystals. - *Phys. Rev.B*, 1976, vol.13, N 4, p.1735-1740.

5. Lee K.H., Crawford J.H. Additive Coloration of Sapphire. - Appl.Phys.Lett., 1978, vol.33, N 4, p.273-275.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Kortov V.S., Bessonova T.S., Akselrod M.S., Milman I.I. Hole-Induced Excitron Emission and Luminescence of Corundum Doped with Mg. - Phys.status solidi,a, 1985, vol.87, p.629-639.
11. Cox R.T. Electron Spin Resonance Studies of Holes Trapped at Mg^{2+} , Li^+ and Cation Vacancies in Al_2O_3 . - Solid State Commun., 1971, vol9, p.1989-1992.
12. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Vainer V.S., Valbis J.A. Impurity-Associated Colour Centers in Mg- and Ca-Doped Al_2O_3 Single Crystals. - Phys.status solidi,b, 1981, vol.104, p.719-725.
13. Кулис П.А. Диффузионно-контролируемая рекомбинация дырок в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.97-106.
14. Kalinski Zb. Preparation of Sapphire Substrates for Gas Phase GaN Epitaxial Processes. - Kristall und Technik, 1977, Bd.12, N 10, S. 1105-1110.
15. Tale I.A. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН ССР. Сер.физ., 1981, т.45, с.245-252.
16. Tale I.A. Trap Spectroscopy by the Fractional Glow Technique. - Phys.status solidi,a, 1981, vol.66, p.65-75.
17. Janson J.L., Rachko Z.A. Nature of Impurity-Induced UV Luminescence of MgO Crystals. - Phys.status solidi,a, 1979, vol.53, p.121-126.

16. Jansons J.L., Kulis P.A., Eshako Z.A., Springis M.J., Tals I.A., Valbis J.A. Luminescence of Ga-Doped α - Al_2O_3 Crystals. - *Phys.status solidi*, b, 1983, vol.120, p.511-518.

19. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неэлектронными методами. - *Изв.АН СССР. Сер.физ.*, 1971, т.35, с.1330-1339.

20. Tals I.A., Kulis P.A., Kronhaus V.V. Recombination Luminescence Mechanisms in $\text{Bo}_3(\text{PO}_4)_2$. - *J.Luminescence*, 1979, vol.20, p.343-347.

21. Kotomin E., Fabrikant I. Influence of Defect Interaction upon their Recombination in Ionic Crystals. - *Radiation Effects*, 1980, vol.46, p.65-90.

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

23. Ильмас Э.Р., Кузнецов А.И., Мерилоо И.А. О поглощении лейкосапфира в УФ- и вакуумной УФ-областях спектра. - *Ж.прикл.спектроскопии*, 1976, т.24, вып.4, с.643-648.

24. Кузнецов И.А. О природе полосы поглощения 7 эВ лейкосапфира. - *Изв.АН ЭстССР. Физика. Математика*, 1975, т.24, № 1, с.433-437.

25. Springis M.J., Valbis J.A. Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire. - *Phys.status solidi*, b, 1984, vol.123, p.335-343.

26. Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Е. 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, № 5, с.22-28.

27. Аксельрод М.С., Кортов В.С., Мильман И.И. Рекомбинационные процессы в легированном анизодефектным корунде. - *Укр.физ.журн.*, 1983, т.28, № 7, с.1053-1056.

Статья поступила 6 мая 1985 года.

СПЕКТРАЛЬНО-ПОЛЯРИЗАЦИОННОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КРАСНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАФИРА

М. Е. Спрингис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

В монокристаллах лейкосафира, облученных в реакторе дозой 10^{18} н.см⁻², при 300 К обнаружены две основные полосы люминесценции с максимумами при 1,28 эВ (полосы возбуждения при 1,44 и 2,75 эВ) и 1,5 эВ (полосы возбуждения при 1,82 и 3,47 эВ). Результаты исследования интенсивности и поляризации красной люминесценции в зависимости от температуры и внешних воздействий показывают, что полоса при 1,5 эВ обусловлена разрошенным электродипольным переходом типа $\Sigma \rightarrow \Sigma$ с нижайшего возбужденного состояния аксиального центра, связанного, вероятнее всего, с парой кислородных вакансий. Предполагается, что со структурным дефектом такого же типа связано излучение при 1,28 эВ.

В легированных магнием монокристаллах лейкосафира после восстанавливающей термообработки, кроме упомянутых полос люминесценции, обнаружена полоса с максимумом при 1,7 эВ, имеющая полосы возбуждения около 2,1 и 3,7 эВ и обусловленная, вероятнее всего, парой кислородных вакансий, возмущенных примесью магния.

В в е д е н и е

В связи с прекрасными физико-химическими и технологическими свойствами монокристаллы лейкосафира ($\text{LiC}, \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) являются уникальными оптическими и изоляционными материалами, пригодными для широкого применения, в частности, для изготовления оптических окон, активных элементов лазеров и т.д. Поэтому актуальной задачей является исследование в кристаллах лейкосафира центров окраски и люминесценции.

Исследования наведенных радиацией или термической обработкой центров окраски в монокристаллах лейкосафира проводятся уже несколько лет. Так, за последние годы удалось идентифицировать некоторые полосы поглощения и люминесценции

в ультрафиолетовой (УФ) и видимой области спектра (см., напр., [1-8]). Недавно в лейкосапфире обнаружена [9] красная и инфракрасная (ИК) люминесценция центров окраски. Такие исследования описаны в работах [9-11], в которых авторы сообщают, что обнаружена широкая полоса катодолюминесценции в области спектра от 700 до 1200 нм [9], и показывают, что фотолюминесценция в этой области характеризуется двумя постоянными затуханиями $9 \cdot 10^{-8}$ и $5 \cdot 10^{-8}$ с [10]. В работе [11] описано получение генерации на центрах окраски в ИК-области спектра.

Настоящая работа посвящена более детальным спектрально-поляризационным исследованиям фотолюминесценции в красной и инфракрасной области спектра монокристаллов лейкосапфира с целью выяснить природу центров свечения.

Объекты и методика исследований

Исследовали специально нелегированные монокристаллы, выращенные методом Чохральского и облученные в реакторе дозой 10^{18} н.см⁻², и легированные магнием монокристаллы, термически обработанные в восстанавливающих условиях.

Образцы мы вырезали в виде плоскопараллельных пластинок размерами $10 \times 5 \times 1$ мм³ с оптической осью (кристаллографической осью C_3), направленной параллельно длинной грани, потом их полировали.

Измерения проводили в интервале температур от 80 до 300 К с точностью ± 2 К. Образцы находились в вакууме при давлении порядка 10^{-5} мм рт.ст. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось либо дейтериевой лампой ДДС-400, либо галогенной лампой накаливания мощностью 50 Вт через светосильный монохроматор МДР-2 со спектральной шириной щели 8 нм и через поляризатор Глана. Спектры и поляризация фотолюминесценции регистрировались через анализатор Глана и зеркальный монохроматор СПМ-1 с помощью ФЭУ-83 в режиме счета фотонов.

Измерения поляризации фотолюминесценции и обработка данных проведены по методике, изложенной в работе [12].

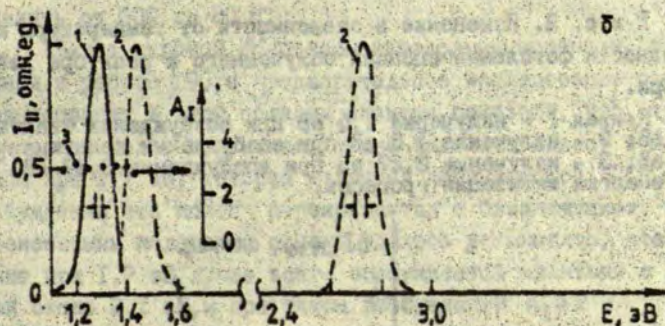
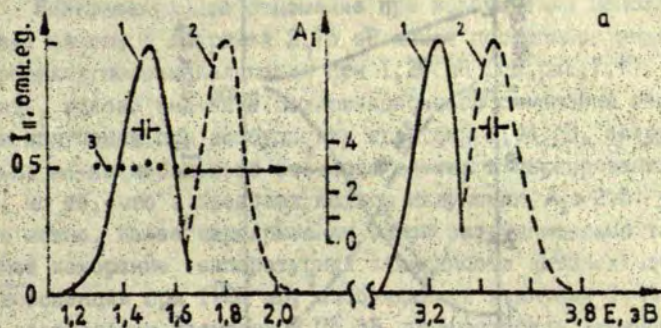
Результаты измерений

Исследованием фотолуминесценции в ИК-области спектра облученных в реакторе образцов лейкосафидра нами обнаружены две основные полосы с максимумами при 1,28 и 1,5 эВ. При 300 К полоса излучения при 1,5 эВ с полушириной около 0,22 эВ имеет две полосы возбуждения: одну с максимумом при 1,82 эВ и полушириной 0,21 эВ и другую при 3,47 эВ с полушириной 0,20 эВ (рис.1,а). Возбуждение квантами с энергией 3,47 эВ дает не только ИК-люминесценцию при 1,5 эВ, но и УФ-люминесценцию при 3,27 эВ, исследованную авторами работы [4]. Спектр поляризационного отношения A_1^* при возбуждении неполяризованным светом с энергией 1,82 и 3,47 эВ оказался одинаковым с постоянным значением A_1 в пределах полосы излучения при 1,5 эВ (рис.1,а).

Интересно отметить, что понижение температуры от 300 до 80 К приводит к уменьшению интенсивности ИК-фотолуминесценции при 1,5 эВ более чем на порядок при возбуждении квантами 3,47 эВ, а при возбуждении квантами 1,32 эВ интенсивность растет; также в несколько раз возрастает интенсивность люминесценции при 3,27 эВ (возбуждение 3,47 эВ) (рис.2). При одной и той же температуре после дополнительной рентгенизации кристалла или после отжига на воздухе до разных температур интенсивность люминесценции при 1,5 и 3,27 эВ меняется симбатно (рис.3).

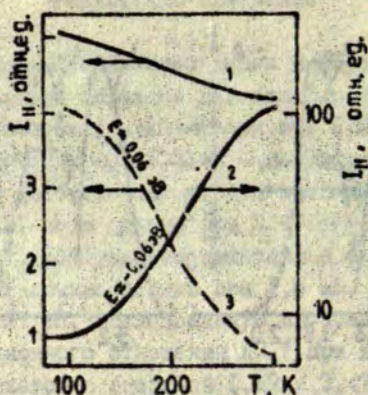
Другая полоса ИК-фотолуминесценции с максимумом при 1,28 эВ и полушириной 0,15 эВ при 300 К отчетливо выделяется после отжига до 780 К на воздухе облученных в реакторе образцов. Спектр возбуждения этой люминесценции содержит две полосы с максимумами около 1,44 и 2,75 эВ и полуширинами соответственно 0,16 и 0,15 эВ при 300 К (см.рис.1,б).

* $A_1 = I_{\parallel} / I_{\perp}$, где I_{\parallel} и I_{\perp} - интенсивности фотолуминесценции, поляризованной соответственно параллельно и перпендикулярно оси C_3 кристалла.



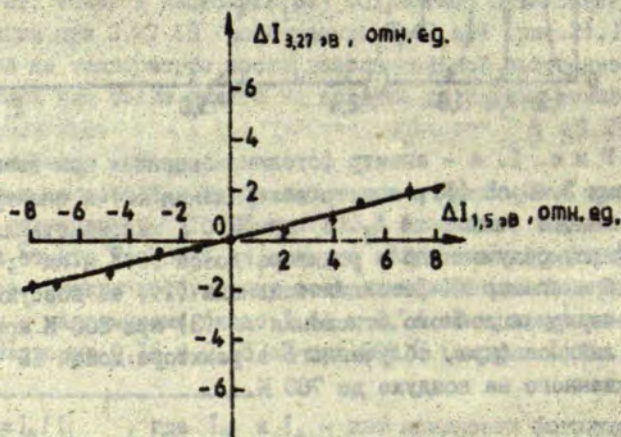
Р и с. 1. а - спектр фотолюминесценции при возбуждении квантами 3,47 эВ (1), спектр возбуждения (2) и спектр поляризационного отношения A_I (3) при 300 К монокристалла лейкосапфира, облученного в реакторе дозой 10^{18} н.см⁻²;

б - спектр ИК-фотолюминесценции (1), ее возбуждения (2) и поляризационного отношения A_I (3) при 300 К монокристалла лейкосапфира, облученного в реакторе дозой 10^{18} н.см⁻² и отожженного на воздухе до 780 К.



Р и с. 2. Изменение в зависимости от температуры интенсивности фотолуминесценции облученного в реакторе лейкосапфира.

Кривая 1 - излучение 1,5 эВ при возбуждении квантами 1,82 эВ; 2 - излучение 1,5 эВ при возбуждении квантами 3,47 эВ; 3 - излучение 3,27 эВ при возбуждении 3,47 эВ.
 E - энергия активации процесса.



Р и с. 3. Относительные изменения при 300 К интенсивности полос фотолуминесценции при 1,5 эВ (возбуждение 1,82 эВ) и при 3,27 эВ (возбуждение 3,47 эВ) после предварительной обработки (рентгенизации и отжига) облученного в реакторе лейкосапфира.

Поляризацiонное отношение при возбуждении неполяризованным светом с энергией 2,75 эВ имеет постоянное значение в пределах полосы излучения при 1,28 эВ (см. рис. 1, б). Определить, каково значение поляризацiонного отношения этой полосы излучения при возбуждении квантами 1,44 эВ, затруднительно из-за небольшого стоксова сдвига и перекрывания полос, но то, что в пределах полосы излучения $A_1 > 2,5$, утверждать можно. Из-за перекрывания полос затруднительно также точное измерение температурной зависимости интенсивности люминесценции при 1,28 эВ, возбужденной квантами 1,44 эВ. При возбуждении квантами 2,75 эВ интенсивность люминесценции возрастает примерно в полтора раза, если температуру понизить от 300 до 80 К.

Анализ широкой ИК-полосы катодолуминесценции, рассмотренной в работе [9], и предварительное исследование рентгенолюминесценции в этой области спектра показали, что, кроме упомянутых полос излучения, можно выделить полосу с максимумом при 1,7 эВ, которая является доминирующей. При фотозвозбуждении эта полоса перекрывается с близлежащими, более интенсивными полосами, однако удалось установить, что излучение при 1,7 эВ лучше всего возбуждается квантами с энергией около 2,1 эВ, и при таком возбуждении $A_1 \approx 2$.

Интенсивную фотолуминесценцию с максимумом при 1,7 эВ и полушириной 0,32 эВ при 300 К мы обнаружили в легированных магнием монокристаллах лейкосапфира, термически обработанных в восстанавливающих условиях. Излучение имеет две полосы возбуждения: в районе от 2,0 до 2,2 эВ и при 3,7 эВ. Поляризацiонное отношение постоянно в пределах полос излучения и имеет значение $A_1 \approx 4$. С понижением температуры от 300 до 80 К происходит увеличение в несколько раз интенсивности фотолуминесценции при 1,7 эВ. Интересно отметить, что все полосы ИК-люминесценции и ее возбуждения в облученных нейтронами монокристаллах лейкосапфира наблюдаются также в кристаллах, легированных магнием, после восстанавливающей термообработки. Спектрально-поляризацiонные параметры исследованной при 300 К инфракрасной люминесценции представлены в таблице.

Т а б л и ц а

Спектрально-поляризационные параметры ИК-фотолюминесценции кристаллов лейкосапфира (исследования при 300 К)

Полосы возбуждения		Полосы излучения		$A_1 = I_{\parallel} / I_{\perp}$	Примечания
$E_{\text{макс}}$, эВ	полуширина, эВ	$E_{\text{макс}}$, эВ	полуширина, эВ		
1,44	0,16	1,28	0,15	$3,3 \pm 0,4$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученный в реакторе, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, восстановленный
2,75	0,15				
1,82	0,21	1,5	0,22	$3,0 \pm 0,3$	
3,47	0,20				
$\approx 2,1$	-	1,7	-	≥ 2	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, облученный в реакторе
2,0-2,2	-	1,7	0,32	$4,0 \pm 0,5$	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Mg}$, восстановленный
3,7	-				

Обсуждение результатов

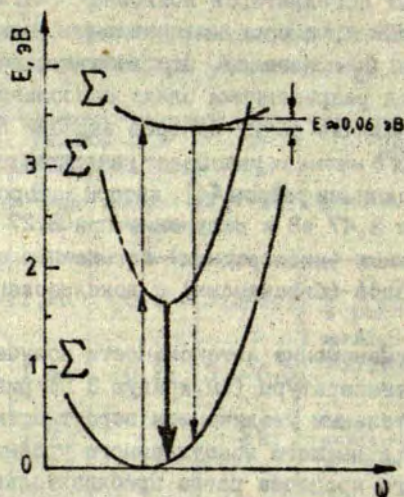
Более подробное изучение поляризации люминесценции при возбуждении поляризованным светом позволило определить ориентацию элементарных поглощающих и излучающих осцилляторов оси C_3 кристалла. Довольно большая интенсивность фотолюминесценции при 1,5 и 3,27 эВ и поляризация позволили нам сделать заключение, что поглощение при 3,47 и 1,82 эВ, а также излучение при 1,5 и 3,27 эВ обусловлены линейными осцилляторами, ориентированными под углом $39^\circ \pm 2^\circ$ относительно оси C_3 . Спектр возбуждения полос излучения при 1,5 и 3,27 эВ, поляризация излучения и симметричное изменение интенсивности этих полос (см. рис.3) свидетельствуют о том, что поглощение при 1,82 эВ и излучение при 1,5 эВ связаны с нижайшим возбужденным состоянием, а поглощение при 3,47 эВ и излучение при 3,27 эВ - с более высоким возбужденным со-

стоянием одного и того же центра окраски. Ориентации элементарных линейных осцилляторов позволяет считать, что центр окраски аксиальный, с осью, направленной под углом 39° относительно оси C_2 кристалла. Соответствующие оптические переходы являются разрешенными электродипольными переходами типа $\Sigma \rightarrow \Sigma$. Наличие таких центров окраски в восстановленных кристаллах с магнием указывает на их донорную природу. Это согласуется с данными работы [4], авторы которой считают, что за поглощение при 3,47 эВ и излучение при 3,27 эВ ответственна пара анионных (кислородных) вакансий в соседних плоскостях кислорода (бивакансия) с локализованными на ней электронами.

Резкое уменьшение интенсивности излучения при 3,27 эВ с повышением температуры (см. кривую 3 на рис. 2) может быть вызвано значительным увеличением вероятности безызлучательных переходов с высшего возбужденного уровня центра. Энергия активации этого процесса равна приблизительно 0,06 эВ. Одновременное увеличение интенсивности излучения при 1,5 эВ (возбуждение квантами 3,47 эВ) с этой же энергией активации (см. кривую 2 на рис. 2) указывает на то, что в результате безызлучательных переходов с высшего возбужденного уровня заселяется нижайший возбужденный уровень, обуславливающий излучение при 1,5 эВ.

Схематические потенциальные кривые основного и возбужденных состояний центра, построенные на основе вышеизложенных данных, представлены на рис. 4.

Другая полоса ИК-фотолуминесценции при 1,28 эВ имеет аналогичные спектрально-поляризационные характеристики. Обработка поляризационных данных показала, что поглощение при 2,75 эВ и излучение при 1,28 эВ связаны с линейными осцилляторами, ориентированными под углом $38 \pm 3^\circ$ относительно оси C_2 кристалла. Следует отметить, что полоса возбуждения при 2,75 эВ по спектральному положению близка к полосе поглощения около 2,7 эВ, в которой возбуждается желтая люминесценция при 2,2 эВ [8]. Однако эти полосы отличаются по-



Р и с. 4. Потенциальная энергия аксиального центра, обуславливающего излучение при 1,5 эВ в монокристаллах лейкосапфира.

полуширинами: полоса возбуждения ИК-лuminесценции узкая с полушириной около 0,15 эВ, а полуширина полосы возбуждения желтой люминесценции около 0,3 эВ. Небольшой Stokes сдвиг между полосой возбуждения при 1,44 эВ и полосой излучения при 1,28 эВ указывает на то, что полосы, вероятнее всего, связаны с одним возбужденным уровнем центра окраски, ответственного и за узкую полосу при 2,75 эВ. Сходство спектрально-поляризационных характеристик центров окраски, связанных с Ж-излучением при 1,28 и 1,5 эВ, позволяет выдвинуть гипотезу о том, что оба центра окраски содержат в своем составе один и тот же структурный дефект - биваканси кислорода. Небольшие различия в оптических спектрах этих центров окраски могут быть вызваны, например, различным числом локализованных электронов или тем фактором, что в кристаллической решетке лейкосапфира имеются два направления кислород-кислород, составляющие с осью C_3 соответственно

углы 34° и 36° . На настоящем этапе исследований нельзя исключить также возможность существования рядом с бивакансией каких-либо других точечных или даже линейных структурных дефектов.

Мы полагаем, что последний случай реализуется в восстановленных кристаллах лейкосапфира с магнием, а именно, интенсивная ИК-люминесценция при 1,7 эВ может быть обусловлена бивакансией кислорода рядом с магнием. На это указывает аналогичное спектральное положение всех исследованных полос ИК-излучения, ориентация элементарного диполя (35° относительно оси C_2 кристалла) для 1,7 эВ излучения лейкосапфира с магнием, а также факт, что примесь магния может способствовать образованию кислородных вакансий в восстановленных монокристаллах лейкосапфира [13].

Появление слабой полосы люминесценции при 1,7 эВ в облученных нейтронами монокристаллах лейкосапфира может быть вызвано либо присутствием магния в небольших концентрациях, либо присутствием титана, который в виде иона Ti^{3+} имеет полосу излучения при 1,7 эВ и полосы возбуждения в районе от 2,0 до 2,3 эВ [14]. Для выяснения этого вопроса и уточнения природы обнаруженных центров окраски планируются более детальные, комплексные исследования.

В ы ь о ь ы

1. В облученных в реакторе монокристаллах лейкосапфира фотолюминесценция в красной области спектра состоит из двух основных полос с максимумами при 1,28 эВ (основные полосы возбуждения при 1,44 и 2,75 эВ) и 1,5 эВ (полосы возбуждения при 1,82 и 3,47 эВ), обусловленных двумя разными центрами окраски.

2. Установлено, что полоса излучения при 1,5 эВ обусловлена разрешенным электродипольным переходом типа $\Sigma \rightarrow \Sigma$ с нижайшего возбужденного состояния аксиального центра, связанного, вероятнее всего, с парой кислородных вакансий.

3. В легированных магнием монокристаллах лейкосаффира после восстанавливающей термообработки в красной области спектра доминирует полоса фотолюминесценции с максимумом при 1,7 эВ, имеющая полосы возбуждения около 2,1 и 3,7 эВ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Валбис Я.А., Кулис П.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. О природе люминесценции аддитивно окрашенных кристаллов. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1979, № 6, с.22-28.

2. Brewer J.D., Jeffries E.T., Summers G.P. Low-Temperature Fluorescence in Sapphire. - Phys.Rev.B, 1980, vol.22, N 10, p.4900-4906.

3. Evans B.D., Stapelbroek M. Optical Properties of the F^+ Center in Crystalline Al_2O_3 . - Phys.Rev.B, 1978, vol.16, N 12, p.7089-7098.

4. Welch L.S., Hughes A.E., Pells G.P. Polarised Luminescence in Neutron- and Proton-Irradiated $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1980, vol.13, N 9, p.1805-1816.

5. Pujata A.V., Springis M.J., Valbis J.A. On the Nature of the Visible Luminescence in Quenched $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ Single Crystals. - Phys.status solidi, a, 1980, vol.62, p.K85-K87.

6. Springis M.J., Valbis J.A. Luminescence of Colour Centres in Sapphire. - Phys.status solidi, b, 1984, vol.123, p.335-343.

7. Springis M.J., Valbis J.A. Blue Luminescence of Colour Centres in Sapphire. - Phys.status solidi, b, 1984, vol.125, p.K165-K169.

8. Мартынович Е.Ф., Зилов С.А. Структурная модель центра окраски лейкосаффира, люминесцирующего в области 2,25 эВ. - Тезисы докладов 5-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с.378-379.

9. Муминов В.А., Турсуметов М.А. Изучение собственных и примесных центров свечения в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при электронном возбуждении. - Изв.АН УзССР. Сер.физ.-мат.наук, 1977, № 3, с.60-63.

10. Мартынович Е.Ф., Григоров В.А., Токарев А.Г., Зилев С.А., Назаров В.М. Люминесценция центров окраски Al_2O_3 . - Тезисы докладов 4-го Всесоюзного симпозиума "Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения". Иркутск, 1982, с.14.

11. Мартынович Е.Ф., Токарев А.Г., Григоров В.А. Генерация излучения центрами окраски в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. - Ж.техн.физ., 1985, т.55, вып.2, с.411-412.

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. Wang H.A., Lee C.H. and Kröger F.A. Point Defects in $\alpha-Al_2O_3:Mg$ Studied by Electrical Conductivity, Optical Absorption and ESR. - Phys.Rev.B, 1963, vol.27, № 6, p.3821-3841.

14. Gächter B.F., Königstein J.A. Zero Phonon Transitions and Interacting Jahn-Teller Phonon Energies from the Fluorescence Spectrum of $\alpha-Al_2O_3:Tl^{3+}$. - J.Chem. Phys., 1974, vol.60, p.2003-2006.

Статья поступила 28 марта 1985 года.

ВЛИЯНИЕ ИЗОЭЛЕКТРОННЫХ ПРИМЕСЕЙ И ОТКЛОНЕНИЯ ОТ СТЕХИОМЕТРИИ НА ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ СПЕКТР ЦЕНТРОВ ЗАХВАТА В ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТАХ

Я. А. Валбис, В. Г. Тале, В. А. Письменный
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Методами термостимулированной люминесценции и фракционного термовысвечивания исследованы спектры локальных электронных состояний чистых и легированных скандием иттрий-алюминиевых гранатов. Показано, что стехиометрический состав кристалла и концентрация примеси существенно влияют на энергетический спектр локальных электронных состояний. Предложены модели центров захвата, обусловленные антиструктурными дефектами решетки и ионами скандия.

В в е д е н и е

Гранаты относятся к классу кристаллов с кубической симметрией, и в общем случае формула граната записывается в виде $A_3B_5O_{12}$, где $A^{3+} = Y^{3+}$, TR^{3+} (TR^{3+} - редкоземельные ионы), а $B \in Al, Ga, Fe$ и др. Элементарная ячейка иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) состоит из 8 кубов, в вершинах которых расположены кислородные октаэдры, 9-й октаэдр находится в центре этого куба. Атомы иттрия расположены на средних линиях граней куба и имеют додекаэдрическое кислородное окружение (d-узлы). Атомы алюминия занимают две существенно различные позиции - часть атомов алюминия расположена в центре кислородных октаэдров (a-узлы), а другая часть (так же как атомы иттрия) находится на средних линиях граней куба (c-узлы). Атомы алюминия в c-узлах имеют тетраэдрическое кислородное окружение.

В экспериментах по прецизионному измерению постоянной решетки в зависимости от состава галлиевого граната было обнаружено увеличение постоянной решетки с увеличением избытка Al_2O_3 в кристалле. В работах [1-3] этот факт объясняется внедрением избытка Al^{3+} -ионов в октаэдрические узлы, нормально занятые галлием. По аналогии этот же вывод был распространен и на аллюминиевые гранаты, поскольку постоянная решетки полученных по методу Чохральского ИАГ оказалась больше, чем постоянная решетки "стехиометрических" кристаллов [1] (под последними подразумеваются поликристаллы, полученные методом твердофазной реакции, и монокристаллы, выращенные из раствора в расплаве при значительно более низкой температуре, т.е. $\sim 1050^\circ\text{C}$). По оценке в работе [1], величина отклонения от стехиометрии, т.е. доля ионов иттрия в октаэдрических узлах не превышает 2-3%.

По неоднородному уширению и расщеплению линий поглощения и люминесценции редкоземельных зондов (Nd^{3+} , Er^{3+} , Eu^{3+} , Yb^{3+}) в чистых кристаллах $\text{Al}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ и $\text{Al}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ и в кристаллах с примесями, а также в кристаллах с различным стехиометрическим составом был сделан вывод о возмущающем действии обусловленных нестехиометричностью кристалла дефектов и дана оценка концентраций дефектов типа $A_{\text{Al окт}}^{3+} \equiv A_{\text{д}}$ в выращенном из стехиометрического расплава иттрий-аллюминиевом гранате, равная 1,5 ат.%. [4,5]. Это хорошо согласуется с оценкой в работе [1]. Было также [4,5] обнаружено, что введенные примеси Sc^{3+} в ИАГ и $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ можно уменьшить концентрацию дефектов типа $A_{\text{д}}$. При концентрации $\text{Sc}^{3+} \approx 2$ ат.% вызванное наличием дефектов типа $A_{\text{д}}$ расщепление не наблюдалось, но появились новые сателлиты, обусловленные наличием дефектов типа $\text{Sc}_{\text{Al окт}}^{3+} \equiv \text{Sc}_{\text{д}}$.

Мысль о том, что преимущественно Sc^{3+} встраивается в $\text{Al}_{\text{окт}}$ -подрешетку ИАГ, следовала также из результатов рентгеноструктурного анализа [4]: размер элементарной ячейки при концентрации $\text{Sc}^{3+} \approx 8$ ат.% увеличивается на $0,012 \text{ \AA}$ по сравнению с чистым кристаллом (ионные радиусы $r_{\text{Sc}^{3+}} = 0,82 \text{ \AA}$, $r_{\text{Al}^{3+}} = 0,57 \text{ \AA}$, $r_{\text{Y}^{3+}} = 0,91 \text{ \AA}$).

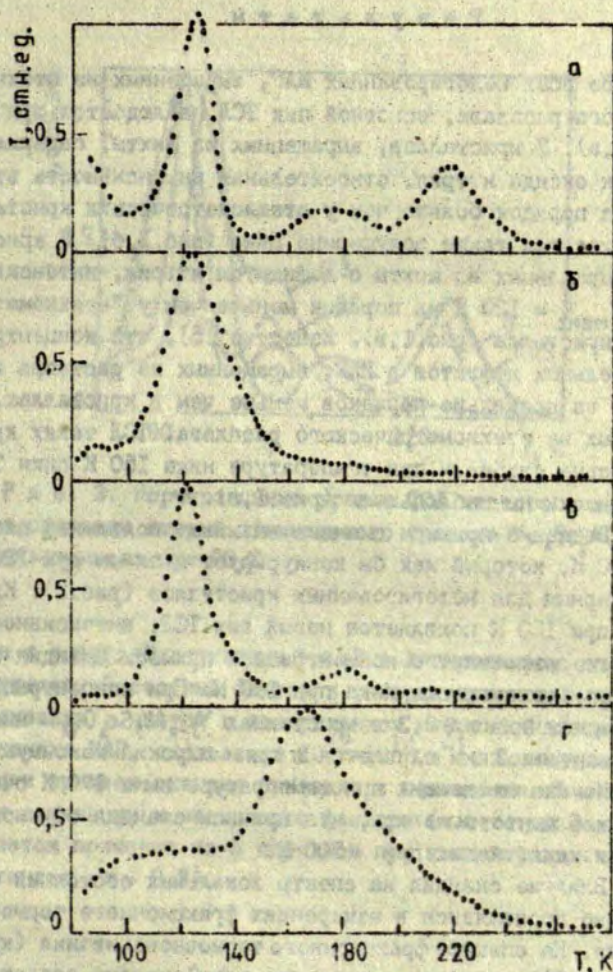
Вопрос о встраивании Sc^{3+} в Y -подрешетку с образованием структурных дефектов типа $Sc_{Y_{додек}}^{3+} = Sc_{ii}$ в литературе не обсуждался, хотя и такие дефекты должны образовываться. Известно, что в кристаллах $Lu_2Al_5O_{12}$ при введении Sc^{3+} 40% его встраивается в d -узлы Lu^{3+} , а 60% - в a -узлы Al^{3+} [6].

Нами была сделана попытка выяснить, не проявляется ли наличие таких дефектов как Y_d , Sc_d , Sc_{ii} и их агрегатов в термостимулированных релаксационных процессах. Хотя подобные дефекты эффективного заряда не имеют, они могут захватывать электроны возбуждения короткодействующим некулоновским потенциалом и образовывать электронные или дырочные центры.

Объекты и методика исследований

Исследовали ИАГ, выращенные методом вертикальной направленной кристаллизации из шихты стехиометрического состава, а также из шихты, содержащей избыток оксида иттрия или оксида алюминия. Кроме того, исследовались кристаллы с разными концентрациями примеси скандия и кристаллы с небольшой концентрацией неодима, выращенные из раствора в расплаве.

Термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) измеряли при скорости нагрева $0,1 \text{ K} \cdot \text{с}^{-1}$. Энергетические спектры центров захвата определяли методом фракционного термовысвечивания. Методика измерений описана в работе [7]. Образцы возбуждали рентгеновским излучением трубки ВСВ2-В через алюминиевый фильтр толщиной 1 мм. Режим возбуждения: напряжение 45 кВ, сила тока 15 мА, время возбуждения 15 мин.



Р и с. 1. Нормированные кривые ИСД чистых иттрий-алюминиевых гранатов, рентгенизованных при 80 К:

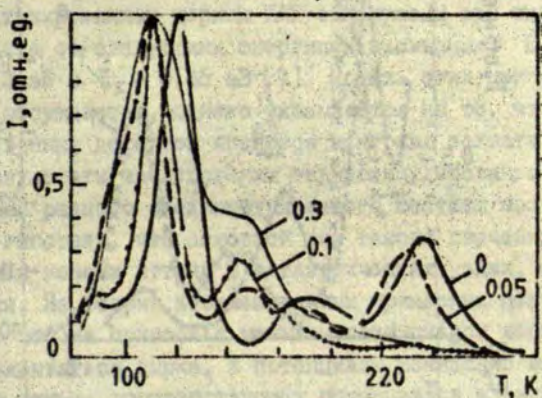
а - кристалл, выращенный по методу Чохральского из стехиометрической ших.ц; б - кристалл со сверхстехиометрическим избытком иттрия; в - кристалл с дефицитом иттрия; г - выращенный из раствора в расплаве кристалл с небольшой концентрацией неодима.

Результаты

Во всех нелегированных ИАГ, выращенных из стехиометрического расплава, основной пик ТСЛ наблюдается при 120 К (рис.1, а). У кристаллов, выращенных из шихты, содержащей избыток оксида иттрия, относительная интенсивность этого пика на порядок больше чем у стехиометрических кристаллов, увеличивается также полуширина пика (рис.1, б). У кристаллов, выращенных из шихты с дефицитом иттрия, интенсивность пика $T_{\text{макс}} = 120$ К на порядок меньше чем у "стехиометрического" кристалла (рис.1, в). Известно [5], что концентрация антиузельных дефектов в ИАГ, выращенных из раствора в расплаве, на несколько порядков меньше чем в кристаллах, выращенных из стехиометрического расплава. ТСЛ таких кристаллов весьма слабая, и при температуре ниже 150 К пики ТСЛ практически не наблюдаются (рис.1, г).

Введение примеси скандия вызывает появление пика ТСЛ при 110 К, который как бы конкурирует с пиком при 120 К, характерным для нелегированных кристаллов (рис.2). Кроме того, при 150 К появляется новый пик ТСЛ, интенсивность которого возрастает с концентрацией примеси скандия быстрее чем интенсивность пика при 110 К. При концентрации примеси скандия $x > 0,3$ в кристаллах $Y_{1-x}Al_xSc_xO_{12}$ низкотемпературные пики сливаются в один широкий максимум при ~ 140 К. Люминесценция при температуре выше 170 К очень слабая. Следует отметить, что примесь скандия обуславливает также слабый пик при ~ 500 К.

Влияние скандия на спектр локальных состояний более наглядно проявляется в измерениях фракционного термоосвещения. На спектре фракционного термоосвещения (кривые 2 на рис.3) отчетливо видно, что ионы скандия создают локальные состояния с энергиями активации $\sim 0,3$ и $\sim 0,4$ эВ. В нелегированном кристалле (кривые 1 на рис.3) в температурном интервале от 90 до 160 К имеется один центр захвата с энергией активации $\sim 0,4$ эВ, температура разрушения которого не совпадает с температурой разрушения центра

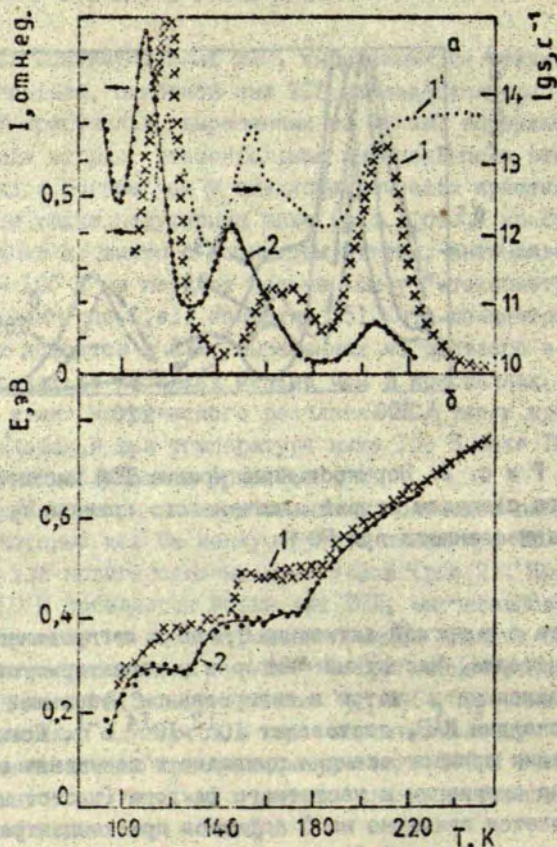


Р и с. 2. Нормированные кривые ТСД чистого и легированного скандием иттрий-алюминиевого граната $Y_{3-x}Sc_xAl_5O_{12}$, рентгенизованного при 80 К.

захвата с энергией активации 0,4 эВ в легированном скандием кристалле. Частотный фактор ν , характеризующий процесс делокализации в чистом и легированном небольшой концентрацией скандия ИАГ, составляет $10^{12}-10^{14} \text{ с}^{-1}$. Повышение концентрации примеси скандия приводит к понижению значений энергии активации и частотного фактора (частотный фактор уменьшается примерно на 5 порядков при концентрации примеси скандия $x = 0,3$).

Обсуждение

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные результаты не позволяют сделать однозначные выводы о том, какие центры ответственны за этот или иной пик ТСД. В литературе не имеется данных о возможных моделях центров захвата, обусловленных наличием антиструктурных дефектов.



Р и с. 3. Кривые фракционного термовосвещения чистого (1, 1') и легированного (2) скандием иттрия-алюминиевого граната.

а - температурные зависимости высвеченной парциальной светосумы (1, 2) и частотного фактора (1); б - температурные зависимости средней энергии активации (1, 2).

Путем исследования температурных зависимостей спектров катодoluminesценции и кинетики послесвечения неактивированных и активированных церием ИАГ обнаружены три типа центров захвата со следующими энергиями активации: $E_1 = 0,016$ эВ, $E_2 = 0,13$ эВ и $E_3 = 0,45$ эВ [7]. Модель этих центров в работе не обсуждается, однако указывается на то, что два вида собственных дефектов являются центрами захвата для дырок.

Результаты исследования термостимулированной люминесценции ИАГ разного стехиометрического состава позволяют выдвинуть гипотезу, что основной пик такого свечения при 120 К обусловлен ионами иттрия в октаэдрических узлах, захвативших дырки. Из теории изоэлектронных примесных центров [9] следует, что на примеси с меньшим потенциалом ионизации может связываться дырка, а потенциалы ионизации иттрия значительно меньше соответствующих потенциалов алюминия. Замещение ионов алюминия ионами скандия, по-видимому, вызывает образование аналогичных центров захвата, поскольку ионы Y^{3+} и Sc^{3+} схожи по своим характеристикам и пик ТСЛ при 110 К в легированных кристаллах можно объяснить освобождением дырки из дефектов Sc_d . Более глубокие центры захвата, ответственные за пик ТСЛ при 150 К, возможно, обусловлены парами ионов скандия в ближайших октаузлах алюминия, так как интенсивность этого пика с ростом концентрации примеси скандия растет сверхлинейно по отношению к интенсивности пика $T_{max} = 110$ К.

Существенное повышение температуры начала термического тушения рентгенолюминесценции (выше комнатной температуры) и наличие пика ТСЛ при 500 К свидетельствуют о том, что и ионы скандия создают центры со сравнительно глубоким уровнем, которые являются также центрами излучательной рекомбинации. Эти центры наблюдаются уже при невысоких концентрациях примеси скандия, следовательно они, вероятнее всего, содержат один ион скандия; они не имеют прямого аналога в нелегированных ИАГ, что позволяет предложить модель Sc_d . Из-за значительно более высокого третьего потенциала ионизации скандия (по сравнению с иттрием)

такой центр может локализовать электрон и давать излучательную рекомбинацию при последующем захвате дырки.

Повышение концентрации скандия приводит к изменению механизма релаксационного процесса. Понижение энергии активации и частотного фактора (примерно на 5 порядков при концентрации скандия $x = 0,3$), а также большая дисперсия значений частотного фактора указывают на наличие прыжкового механизма миграции носителей заряда. Предположительно это миграция дырок по состояниям, образованным примесными ионами скандия.

Выводы

1. В иттрий-алюминиевых гранатах основной пик ТСИ при 120 К (энергия активации 0,40 эВ) усиливается при введении сверхстехиометрического иттрия и, по-видимому, обусловлен освобождением дырок с антиузельных дефектов Y_d .

2. При введении примеси скандия образуются два новых центра захвата с энергией активации 0,30 и 0,40 эВ и исчезает основной центр захвата, характерный для чистых кристаллов; возможные модели этих центров - Sc_d и парные центры скандия.

3. Глубокий центр захвата, ответственный за пик ТСИ при 500 К, также связан с примесью скандия и, вероятнее всего, представляет собой Sc_d .

4. С повышением концентрации примеси скандия изменяется механизм релаксационного процесса - начинает работать прыжковый механизм миграции носителей заряда.

ЛИТЕРАТУРА

1. Goller S., Espinosa G.P., Fullmer L.D., Crandale P.B. Thermal Expansion of Some Garnets. - Mater.Res.Bull., 1972, vol.7, N 11, p.1219-1224.

2. Brandle C.D., Miller D.C., Nielsen J.W. The Elimination of Defects in Czochralski Grown Rare-Earth Gallium Garnets. - J.Crystal Growth., 1972, vol.12, p.195-200.

3. Geller S. Crystal Chemistry of the Garnet. - Z. Kristallogr., 1967, Bd.125, S. 1-47.

4. Воронько Д.К., Соболев А.А. Спектроскопия активаторных центров редкоземельных ионов в лазерных кристаллах со структурой граната. - Труды МИАН, 1977, т.98, с.41-77.

5. Ashurov M.Kh., Voronko Yu.K., Osiko V.V., Sobol A.A., Timoshechkin T.I. Spectroscopic Study of Stoichiometry Deviation in Crystals with Garnet Structure. - Phys status solidi, a, 1977, vol.42, p.101-110.

6. Robertson J.M., Tol M.W., van, Smits V.H., Heumen J.P.H. Colour-shift of the Ce^{3+} Emission in Monocrystal-line Epitaxially Grown Garnet Layers. - Phil.J.Res., 1981, vol.36, p.15-30.

7. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, с.245-252.

8. Robbins D.J., Coseyne B., Glasper J.L., Lent B. The Temperature Dependence of Rare-Earth Activated Garnet Phosphors. - J.Electrochem.Soc., 1979, vol.126, N 7, p.1213-1220.

9. Baldereschi A. Theory of Isoelectronic Traps. - J.Luminescence, 1973, vol.7, p.79-91.

Статья поступила 18 декабря 1984 года.

ВОЗМОЖНОСТИ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ
В ОПРЕДЕЛЕНИИ ЭЛЕКТРОННОЙ И ПРОСТРАНСТВЕННОЙ СТРУКТУРЫ
ДЕФЕКТОВ В ШИРОКОПЕЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ ТЕЛАХ

Л. Н. Канторович ^{*}, В. А. Котошин ^{**}, А. Д. Шлегер ^{***}

^{*} Физико-медицинский институт

^{**} Институт физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

^{***} Химический факультет ЛГУ им. Петра Стучки

Предложен и развит метод расчета электронной и пространственной структуры дефектов в ионных кристаллах с самосогласованным учетом эффектов поляризации кристалла. Проведено моделирование призматической автолокализации дырки в MgO на примере [F⁺]-центра. Показана принципиальная необходимость применения предложенной процедуры самосогласования при моделировании локализации дырок и в расчетах энергии их тепловой ионизации, оптического поглощения. Установлены границы применимости обобщенной модели "ион в кристалле". Подтверждена одноцентровая форма локализации дырки в основном состоянии центра.

В е д е н и е

Автолокализация дырок в бездефектной решетке кристаллов оксидов и с примесными ионами может играть существенную роль в процессах переноса и рекомбинации носителей заряда, определяя эффективность сцинтилляторов и других устройств на основе оксидных кристаллов. Автолокализация дырок в этих кристаллах пока не наблюдалась (возможно, за исключением кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ [1]), но вблизи дефектов имеет место [2,3]. Возможность автолокализации дырок вблизи дефектов обусловлена наличием их потенциала, приводящего к захвату дырки. Последующая автолокализация (образование полдрона малого радиуса) вызывается релаксацией ионов окружения и внутри самого дефекта.

В случае кристалла MgO экспериментально хорошо изучены V^- -центр (дырка хорошо локализована на одном из шести ионов кислорода вблизи дважды отрицательно заряженной катионной вакансии), V° -центр (две дырки на двух кислородах с обеих сторон вакансии), $[Li]^{\circ}$ - и $[Na]^{\circ}$ -центры (катионная вакансия занята примесными однозарядными катионами Li^+ и Na^+) [2-5].

Детали эффекта автолокализации дырок экспериментально трудно исследуемы и требуют привлечения сложных методов (ЭПР, ДЭЯР), в рамках которых при интерпретации экспериментальных результатов используется некоторая априорная информация. Так, для оценки смещений ионов окружения дефекта методом ДЭЯР необходимо использовать распределение спиновой плотности в дефектной области, которое, как правило, оценивается весьма приближенно на основе волновых функций свободных невзаимодействующих ионов [6] и простейших моделей дефектов (напр., X_2 , где X - галоген, для V_X -центров в щелочно-галогидных кристаллах [7]). Поэтому адекватная интерпретация результатов экспериментальных исследований зачастую требует теоретического расчета электронной и пространственной структуры исследуемого дефекта. Подобные расчеты часто необходимы и для уточнения интерпретации оптических характеристик центров [8]. Следовательно, достаточно полная информация об электронной структуре дефекта в кристалле может быть получена только при сочетании экспериментальных и теоретических исследований.

Последнее время при исследовании твердых тел широкое распространение получил метод машинного моделирования [9,10]. Применение при этом квантово-химических методов [11,12] позволяет исследовать ряд важных характеристик дефектов: их оптические свойства, распределение электронной и спиновой плотности, смещение ионов в дефектной области, положение уровней дефектов относительно границ зон кристаллов.

Цель данной работы - квантово-химическое моделирование примесной автолокализации дырки на примере $[Li]^{\circ}$ -цент-

ра в MgO. Этот центр теоретически плохо изучен. Полукачественные расчеты [13] свидетельствуют о применимости к нему поляронной модели.

Моделирование автолокализации

Теоретическому исследованию автолокализации дырок в щелочно-галогидных кристаллах и фторидах щелочно-земельных металлов посвящены работы [13-16] (см. также [7,17]). Существенная черта всех этих работ - предположение о локализации дырки в форме квазимолекулы X_2^- , основанное на экспериментальных данных. Процесс автолокализации представляется трехстадийным. Одной из основных задач этих работ (напр., [14]) была оценка энергетики упомянутых стадий. Предполагалось, что первоначально создается пространственно локализованный волновой пакет дырки в нерелаксированной решетке из волновых функций зонных состояний. Это требует затраты энергии порядка половины ширины валентной зоны. На второй стадии учитываются ионная (инерционная) и электронная (безынерционная) релаксации окружения дефекта, вызванные локализованной (не релаксировавшей) дыркой (поляризация кристаллической решетки избыточным зарядом). Наконец, на третьей стадии учитывается релаксация ионов самой квазимолекулы X_2^- и вызванный ею выигрыш энергии химической связи.

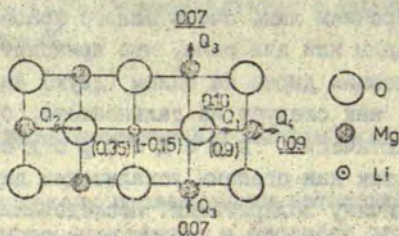
В так называемой поляронной модели ограничиваются рассмотрением одной из вышеупомянутых стадий, а именно взаимодействием фрагмента кристалла, содержащего локализованную дырку, с поляризованным диэлектрическим континуумом [18].

Подобный подход был также применен к изучению V^- -центра в MgO [19], в которой рассматривались первые две стадии автолокализации. Изучались два вида предполагаемой локализации дырки - на одном ионе кислорода [20] и поровну на двух ионах кислорода с противоположных сторон вакансии [21]. Соответствующий расчет энергии поляризации кри-

талла подсказывает, что в рамках используемой модели энергетически более выгодна одноцентровая локализация. Недостаток этой работы, как и упомянутых расчетов V_K -центров, связан с детальным рассмотрением лишь очень малого фрагмента кристалла, содержащего один или два иона, что приводит к "принудительной" локализации дырки на одном (двух) анионе. Подобная локализация, как следует из дальнейшего, будучи априорно заданной, фактически предопределяет результат расчета, так как степень локализации дырки, очевидно, задает и величину поляризации. Исследования методом ДЭПР [22] и более корректные расчеты V_K -центров в щелочногалогенидных кристаллах [23] показали, что дырка не локализована целиком на квазимолекуле X_2^- . В случае экспериментально менее изученных систем (напр., сложных оксидов) подобная весьма упрощенная модель может стать необоснованной. Наконец, во всех упомянутых работах по автолокализованным дыркам [14-17] предполагалось, что поляризация кристалла дыркой в основном и в возбужденном состояниях неизменна, а это неверно для переходов с переносом заряда (напр., в $[Li]^\circ$ -центре), т.е. в случаях с существенным перераспределением электронной плотности при переходе электрона между двумя электронными состояниями.

В настоящей работе моделирование автолокализации дырки впервые проводится для достаточно большого фрагмента - молекулярного кластера (МК) кристалла MgO, содержащего 45 ионов (см. рис.) и помещенного в электростатическое поле остатка неточечной поляризуемой кристаллической решетки, без жестких предположений относительно места локализации дырки внутри МК.

Квантово-химическое моделирование автолокализации заключается в следующем. В соответствии с адиабатическим приближением положение ядер фиксируется в каждом конкретном расчете. Задается количество электронов в МК, исходя из ионной модели кристалла MgO (общий заряд равен +2e) и из наличия дырки, локализованной в границах этого МК.



Р и с. Основные моды сдвига Q_1 - Q_4 ионов при моделировании локализации дырки.

Кластер состоит из 45 атомов - данного фрагмента и двух аналогичных плоскостей выше и ниже его. В скобках указаны отклонения зарядов ионов от тех же в совершенном кристалле. Подчернуты смещения ионов (в ед. межионного расстояния)

Электронная структура выбранного МК рассчитывается полуэмпирическим методом частичного пренебрежения дифференциальным перекрытием [11,12,24], а взаимодействие электронов МК с остатком кристалла учитывается в рамках модели неточечной поляризуемой решетки. Это означает, что поле дефекта (поле поляризации), обусловленное различием электронной плотности МК с дефектом и той же для МК совершенного кристалла, вызывает как смещение ионов остатка кристалла вне МК, так и искажение их электронных оболочек (ионная и электронная поляризации). Подобный подход успешно применялся нами и ранее при изучении процессов в щелочно-галогенидных кристаллах с дефектами [25,26]. Однако принципиальной новизной развиваемого в настоящей работе метода является, во-первых, самосогласованный учет поляризации в расчете как электронной структуры, так и полной энергии МК, во-вторых, корректный учет поляризации кристалла при расчете энергии электронного перехода.

В результате расчета для каждой конфигурации ядер получается: спектр одноэлектронных энергий, положение уров-

ней дефектов относительно границ зон совершенного кристалла, распределение электронной плотности, энергии оптического поглощения. Варьирование ядерных координат позволяет получить различные (в принципе, любые) сечения многомерной потенциальной поверхности. Однако для экономии расчетного времени ЭМ часто целесообразно ограничиться исследованием альтернативных моделей, предлагаемых на основе экспериментальных данных (что имеет место для V^- , $[Li]^0$ -центров в MgO). Естественным критерием формы локализации дырки (одноцентровая, двухцентровая и т.д.) выступает абсолютный минимум полной энергии МК. (Достоинством используемого метода расчета в отличие от предыдущих [19,27] является корректное воспроизведение как спектра одноэлектронных энергий, так и изменения полных энергий МК при изменении ядерной конфигурации.)

Несмотря на то, что потенциал, создаваемый поляризованным остатком кристалла, на ионах МК ($\geq 0,3$ -1 эВ) существенно меньше величины потенциала маделунговского поля (≈ 10 эВ), его пространственное распределение заметно влияет на распределение электронной плотности в МК, т.е. и на характер локализации дырки. Поэтому в нашей модели, заранее не предполагающей ее локализации, необходим максимально корректный учет этого потенциала в расчете не только полной энергии МК (см., напр., [25,26]), но и электронных состояний в s e x 125 входящих в МК электронов.

В настоящей работе самосогласование в расчете электронной структуры и поляризации кристалла дефектом проводится следующим образом. Сначала рассчитывается электронная структура МК без учета поляризации. На основе полученного распределения электронной плотности в приближении точечных зарядов [28] вычисляется наведенная поляризация, а затем вызванное ею распределение потенциала поляризации в области МК. Рассчитанный таким образом потенциал добавляется к маделунговскому потенциалу, после чего заново пересчитывается электронная структура МК и так далее - вплоть до самосогласования. (Обычно процесс сходится после

трех-четырёх таких макрократераций.) Подобная процедура, видимо, реализована впервые и, как будет видно из дальнейшего, осуществлённый с ее помощью самосогласованный учет поляризации необходим для моделирования процесса дырочной автолокализации. Поэтому остановимся подробнее на методике расчета поляризации.

Расчет поляризации

Рассмотрим МК, взаимодействующий с остатком кристалла, моделируемого в форме неместкой неточечной поляризуемой решетки. В хорошем приближении гамильтониан кристалла с дефектом в модели МК представим в виде [29]:

$$H[\Psi] = H_{МК}^0[\Psi] + W_p[\Psi], \quad (1)$$

где $H_{МК}^0[\Psi]$ - гамильтониан МК, Ψ - волновая функция МК, а $W_p[\Psi]$ - энергия поляризации, зависящая от Ψ и связанная с откликом кристалла на дальнедействующее кулоновское поле дефекта $\bar{D}([\Psi], \bar{r})$. Энергия поляризации включает в себя как энергию инерционного и безынерционного отклика остатка кристалла вне МК, так и энергию взаимодействия поляризованного дефектом кристалла с ионами МК. Достаточно строго и наглядно поляризация может быть описана в модели оболочек [7,29].

В этой модели различают остов (ядро и электроны внутренних оболочек) и оболочку (внешие валентные электроны), связанные друг с другом. (В простейшем варианте теории внутри каждого атома (иона) и между атомами это "упругие" взаимодействия.) Во внешнем электростатическом поле \vec{E} остов и оболочка смещаются в разные стороны, однако оболочка в какой-то степени следует за "своим" остовом (так как между ними есть "упругое" взаимодействие), что соответствует адиабатическому приближению. В результате во внешнем поле на атоме образуется (наводится) общий дипольный момент \vec{P} (высшими мультиполями мы пренебрегаем), слагающийся из инер-

ционной части (смещение остова из узла) и безынерционной (смещение оболочки, т.е. искажение электронной плотности валентных электронов атома). В случае малых смещений ионов из узлов решетки смещение оболочек можно также рассматривать относительно узлов.

В модели оболочек энергия поляризации может быть записана в виде [7,29]:

$$W_p = \left(\frac{1}{2} P_2^+ A_{22} P_2 - P_2^+ D_2 \right) + \left(\frac{1}{2} M_2^+ B_{22} M_2 - M_2^+ D_2 \right) + M_2^+ T_{22} P_2 + W_{MC}, \quad (2)$$

где $P_2 = \left\| P_{\alpha}(\vec{r}_s) \right\|$ - вектор-столбец дипольных моментов смещения (инерционных координат) атомов вне кластера в узле $\vec{r}_s = \vec{r} + \vec{X}_s$ сорта s (\vec{r} - вектор трансляции, \vec{X}_s - вектор базиса сорта s), $\alpha = x, y, z$; $M_2 = \left\| \mu_{\alpha}(\vec{r}_s) \right\|$ - безынерционные координаты тех же атомов, $D_2 = \left\| D_{\alpha}(\vec{r}_s) \right\|$ - поле поляризации [26,28]. Матрицы A_{22} и B_{22} , T_{22} соответствуют взаимодействиям "остов-остов", "оболочка-оболочка" и "остов-оболочка", соответственно. Оставшиеся слагаемые $-P_2^+ D_2$ и $-M_2 D_2$ описывают энергию взаимодействия соответственно остовов и оболочек атомов вне МК во внешнем поле D_2 . Наконец, энергия поляризации, связанная с дипольными моментами оболочек $M_1 = \left\| \mu_{i\alpha} \right\|$ атомов МК (i - номер атома), содержится в последнем слагаемом в (2) и имеет аналогичный вид:

$$W_{MC} = \left(\frac{1}{2} M_1^+ A_{11} M_1 - M_1^+ D_1 \right) + M_1^+ T_{12} (P_2 + M_2). \quad (3)$$

Здесь в первом слагаемом (в круглых скобках) записана энергия поляризации оболочек МК в поле $D_1 = \left\| D_{\alpha}(\vec{r}_1) \right\|$, а во втором слагаемом в (3) - энергия взаимодействия оболочек M_1 с наведенными диполями P_2 и M_2 атомов вне МК. Обратим внимание, что индекс 1 у матриц и векторов относится к кластеру, а индекс 2 - к области кристалла вне МК, операция транспонирования отмечена крестиком. Необходимость в добавочном слагаемом (3) в (2), соответствующем дополнительному учету поляризации атомов кластера, подробно об-

суждена нами в [26]; это связано с использованием полуприближеского квантово-химического метода.

Обозначим начальное и конечное состояние системы, соответственно, e и f .

Вычисление поляризации в начальном электронном состоянии

Для нахождения оптимальных значений координат M_1^e , M_2^e и P_2^e необходимо найти минимум функционала (2) $W_p^e = W_p(M_1^e, M_2^e, P_2^e)$, т.е. приравнять нулю (в адиабатическом приближении) производные W_p^e по этим величинам. В результате получим, что [29]:

$$A_{11} M_1^e = D_1^e - T_{12}(M_2^e + P_2^e). \quad (4)$$

Аналогичные уравнения имеем и для P_2^e и M_2^e . Энергия поляризации в e -состоянии:

$$W_p^e = -\frac{1}{2} M_1^e D_1^e - \frac{1}{2} (M_2^e + P_2^e)^+ D_2^e. \quad (5)$$

Полученные уравнения для P_2^e и M_2^e могут быть решены точно с помощью метода функций Грина, так как через функции Грина идеального кристалла легко выразить матрицы A_{22}^{-1} и B_{22}^{-1} . Однако в случае достаточно больших МК можно ограничиться континуальным приближением [28]. Воспользуемся для этого феноменологической моделью длинноволновых оптических колебаний ионного кристалла [29,30]. Тогда для кристаллов типа NaCl получим, что дипольные моменты смещения есть

$$\bar{P}^s(\bar{l}_s) = \theta_s^z \bar{D}^s(\bar{l}_s), \quad (6)$$

где

$$\theta_s^z = \frac{M}{M_s} \frac{(\epsilon - \epsilon_\infty)(\alpha_+ + \alpha_-)}{\epsilon(\epsilon_\infty - 1)}. \quad (7)$$

Здесь M_s - масса иона сорта s , M - приведенная масса, ϵ и ϵ_∞ - статическая и оптическая диэлектрические константы, α_+ и α_- - поляризуемости катиона и аниона, соответственно. Дипольный момент оболочки

$$\bar{\mu}^e(\bar{r}_s) = \theta_s^4 \bar{D}^e(\bar{r}_s), \quad (8)$$

где

$$\theta_s^4 = \alpha_s \frac{\epsilon + 2}{3\epsilon}. \quad (9)$$

Следовательно, полный дипольный момент в узле \bar{r}_s в e -состоянии равен $\bar{P}^e(\bar{r}_s) + \bar{\mu}^e(\bar{r}_s) = (\theta_s^3 + \theta_s^4) \bar{D}^e(\bar{r}_s)$. Таким образом, задача сводится к решению только конечной системы уравнений (4) для нахождения $\bar{\mu}_i$ (дипольных моментов на атомах МК), а также к вычислению бесконечных решеточных сумм по узлам \bar{r}_s области 2, общий метод вычисления которых рассмотрен нами в [28].

Вычисление поляризации для конечного электронного состояния

В приближении Франка - Кондона полагается, что оптический переход электрона происходит в нерелаксированное по инерционным координатам состояние, соответствующее расположению остовов в начальном состоянии системы e . Последующая колебательная релаксация приводит систему в минимум терма конечного состояния, f . При этом энергия кванта оптического перехода ΔE_m (поглощение, излучение, туннельная люминесценция), приблизительно соответствующая максимуму полосы, также может вычисляться при фиксированных координатах остовов, соответствующих начальному состоянию. Для ΔE_m можно написать выражение:

$$\Delta E_m = \Delta E + \Delta W_p = (E_{МК}^e(\bar{R}_0^e) - E_{МК}^f(\bar{R}_0^e)) + \Delta W_p,$$

где $E_{M_k}^{ef}(\bar{R}_0^e)$ - полная энергия МК в начальном e -состоянии или в конечном f -состоянии системы при положении o с t в o в \bar{R}_0^e , а ΔW_p - так называемая энергия переполяризации кристалла

$$\Delta W_p = W_p(M_1^e, M_2^e, P_2^e) - W_p(M_1^f, M_2^f, P_2^e).$$

При этом в ΔW_p основной вклад дает слагаемые, связанные с изменением безинерционной части поляризации, мгновенно подстраивающейся под изменение распределения электронной плотности в результате перехода, а также описывающие взаимодействие неизменной инерционной части $P_2^f = P_2^e$ с изменением поля поляризации $D_2^f - D_2^e$. Как будет ясно из дальнейшего, величина ΔW_p в случае рассматриваемых систем может быть сравнима с ΔE^e . Это обстоятельство ранее не учитывалось [7], и ΔW_p считалось равным нулю. Последнее приближенно верно в случае, когда переходы носят внутримолекулярный характер и не сопровождаются перераспределением электронной плотности. В работах [14, 15] такое перераспределение не допускалось в принципе, что как раз соответствует приближению $\Delta W_p = 0$.

Намй впервые, в рамках модели, явно учитывающей взаимодействие большого количества электронов дефектного кристалла, самосогласованным образом рассчитана энергия переполяризации кристалла в результате оптического перехода с переносом заряда в дефекте. Кратко остановимся на выводе основных выражений для энергии поляризации кристалла в конечном состоянии после вертикального перехода. (Заметим, что полученные ниже соотношения могут быть легко обобщены на случай, так называемых "косых" переходов, когда $P_2^f \neq P_2^e$.) В конечном f -состоянии необходимо приравнять нулю производные W_p^f только по M_1^f и M_2^f , ибо $P_2^f = P_2^e$ известно (см. формулу (6)). В результате получаем, что

$$A_{11}M_1^f = D_1^f - T_{12}(M_2^f + P_2^e), \quad (10)$$

$$A_{22}M_2^f = D_2^f - T_{22}P_2^e - T_{21}M_1^f, \quad (11)$$

а энергия поляризации в f -состоянии:

$$W_p^f = \left(\frac{1}{2} P_2^e + D_2^e - P_2^f + D_2^f - \frac{1}{2} M_2^f + D_2^f - \frac{1}{2} M_1^f + D_1^f \right) + \quad (12)$$

$$+ \frac{1}{2} P_2^e + T_{21} (M_1^f - M_1^e) + \frac{1}{2} P_2^e + T_{22} (M_2^f - M_2^e).$$

Как следует из (II), при вычислении M_2^f необходимо учитывать поле смещений $-T_{22}P_2^f$, которое вносит определенный вклад в W_p^f в виде последних двух слагаемых в (12). Обычно этим вкладом необоснованно пренебрегают [31].

Для вычисления M_2^f в континуальном приближении рассмотрим идеальный кристалл, помещенный во внешнее однородное поле \vec{D}^f . Предположим, что на ионах кристалла уже есть некоторые дипольные моменты $\vec{P}_s^e(\vec{l}_s) = \vec{P}_s^e$ (одинаковые для всех узлов данной подрешетки сорта s). Во внешнем поле $\vec{D}^f(\vec{l}_s) = \vec{D}^f$ на каждом узле будет наведен дополнительный дипольный момент $\vec{\mu}_s^f(\vec{l}_s) = \vec{\mu}_s^f$, обусловленный смещением обложки в поле \vec{D}^f и полем уже имевшихся диполей \vec{P}_s^e . Локальное поле на узле сорта s есть (V_c - объем элементарной ячейки)

$$\vec{\varphi}_s^{loc} = \vec{D}^f - \sum_s \frac{6\pi}{3V_c} (\vec{\mu}_s^f + \vec{P}_s^e) \equiv \vec{\varphi}^{loc} \quad (13)$$

Здесь использовано то обстоятельство, что поле диполей $\vec{\mu}$, расположенных в узлах решетки Браве, обладающей инверсией (одна из подрешеток), в точках, также являющихся центрами инверсии, равно точно сумме макроскопического поля $-4\pi(\vec{\mu}/V_c)$ (в скобках стоит вектор поляризации - дипольный момент на единицу объема) и лоренцового поля $\frac{4\pi}{3}(\vec{\mu}/V_c)$ [30]. Поэтому в сумме получается $\frac{8\pi}{3V_c}\vec{\mu}$, что с учетом четырех "видов" диполей и отражено в формуле (13).

Следовательно, для наведенного дипольного момента $\vec{\mu}_s^f = \alpha_s \vec{\varphi}^{loc}$ получим

$$\vec{\mu}_s^f = \frac{\alpha_s}{\alpha} \sum_s \vec{\mu}_s^f = \frac{\alpha_s}{\alpha} \left(\frac{1}{\alpha} + \frac{8\pi}{3V_c} \right) \left(\vec{D}^f - \frac{8\pi}{3V_c} \sum_s \vec{P}_s^e \right), \quad (14)$$

где $\alpha = \alpha_+ + \alpha_-$. Так как, согласно формуле, Клаузиуса - Максвелла для оптических частот [30],

$$\left(\frac{1}{\alpha} + \frac{8\pi}{3V_c}\right)^{-1} = \frac{V_c}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty}\right), \quad (15)$$

то, используя формулы (6), (7) для \vec{P}_s^a , окончательно получим:

$$\vec{\mu}^f(\vec{T}_s) = \theta_s^1 \vec{D}^f(\vec{T}_s) + \theta_s^2 \vec{D}^e(\vec{T}_s), \quad (16)$$

$$\theta_s^1 = \alpha_s \frac{\epsilon_\infty + 2}{3\epsilon_\infty}, \quad (17)$$

$$\theta_s^2 = -\alpha_s \frac{2(\epsilon - \epsilon_\infty)}{3\epsilon\epsilon_\infty}. \quad (18)$$

Обратим внимание на некоторые особенности результатов. Во-первых, как видно из (16), второе слагаемое в правой части целиком обусловлено полем инерционных диполей, выступающих, таким образом, как часть "внешнего" поля \vec{D}^f (см. формулу (14)), во-вторых, $\theta_s^1 + \theta_s^2 = \theta_s^4$, т.е. в случае $f=e$ мы из (16) автоматически получаем формулу (8), как и должно быть. Наконец, в случае, если дипольный момент на элементарную ячейку вне МК в e -состоянии равен (для большого фиксированного \vec{T})

$$\frac{1}{V_c} \sum (\vec{P}_s^e + \vec{\mu}_s^e) = \frac{1}{V_c} \sum (\theta_s^3 + \theta_s^4) \vec{D}^e = \frac{\epsilon - 1}{4\pi\epsilon} \vec{D}^e(\vec{T}_s), \quad (19)$$

то для f -состояния аналогично получим

$$\frac{1}{V_c} \sum_s (\vec{\mu}_s^f + \vec{P}_s^a) = \frac{1}{4\pi} \left(\frac{1}{\epsilon_\infty} - \frac{1}{\epsilon} \right) \vec{D}^e(\vec{r}_s) + \frac{1}{4\pi} \left(1 - \frac{1}{\epsilon_\infty} \right) \vec{D}^f(\vec{r}_s). \quad (20)$$

Видно, что оба выражения (19) и (20) легко интерпретируются: в начальном состоянии полная поляризация выражается известным образом через статическую диэлектрическую проницаемость ϵ . В f -состоянии поляризация складывается из двух членов: первое слагаемое в (20) есть инерционная часть, вызванная полем \vec{D}^e еще в начальном состоянии (до перехода), а второе слагаемое соответствует наведенной полем \vec{D}^f безинерционной поляризации.

Самосогласованный расчет поляризации. Как показано в [29], нахождение собственных функций и энергий гамильтониана (\hat{I}) сводится к самосогласованной с вычислением поляризации диагонализации эффективного гамильтониана, который, кроме $H_{МК}^0[\Psi]$, содержит еще поле поляризации. В результате в уравнениях Хартри - Фока появляется дополнительное слагаемое, связанное с матричным элементом от потенциала поляризации ($x = e, f$)

$$V^x(\vec{r}) = \sum_i \bar{\mu}_i^x \frac{\vec{r} - \vec{r}_i}{|\vec{r} - \vec{r}_i|^3} + \sum_{\epsilon^2} (\bar{\mu}^x(\vec{r}_s) + \vec{P}^x(\vec{r}_s)) \frac{\vec{r} - \vec{r}_s}{|\vec{r} - \vec{r}_s|^3}.$$

В настоящей работе использовано приближение:

$$\langle v_i | V^x(\vec{r}) | v_j \rangle \cong \delta_{v_i v_j} \delta_{ij} V^x(\vec{r}_i),$$

где $|v_i\rangle, |v_j\rangle$ — атомные орбитали, центрированные на атомах i, j .

Результаты расчетов

В ряде экспериментальных исследований методами ЭПР, ДЭПР, магнитного дихроизма и оптических характеристик $[Li]^{\circ}$ -центра рассматривались две его возможные модели: с локализацией дырки на двух ионах кислорода (разделенных литием) или на одном. Данные ДЭПР свидетельствуют в пользу второй модели (в основном электронном состоянии центра).

В проведенном нами моделировании распределения заряда дырки, соответствующие своим альтернативным моделям, естественно, получаются при различной симметрии смещения ядер из узлов совершенной решетки. В отсутствие смещений локализации дырки равновероятна на любом из шести ионов кислорода окружения иона лития. Симметричное смещение двухионов кислорода по оси $\langle 100 \rangle$ приводит к распределению дырки только по ним. Смещение же одного из ионов кислорода по оси $\langle 100 \rangle$ и релаксация вокруг него ионов лития и магния дает локализацию дырки преимущественно на этом ионе.

Расчет изменения полной энергии МК как функции различных смещений ионов $Q_1 - Q_4$ (см. рис.) показывает, что энергетически наиболее выгодным является состояние системы с одним сдвинутым ионом кислорода и релаксацией катионов, указанной на рис. При этом дырка полностью локализована на ионе кислорода, поляризует связь иона лития со вторым ионом кислорода по оси $\langle 100 \rangle$ таким образом, что часть заряда кислорода ($\approx 0,4 e$) переходит на литий. При симметричном же смещении дырка поровну поделана двумя эквивалентными ионами кислорода. Эти результаты наглядно показывают, что традиционная модель "иона в кристалле" [8,14,15], в которой пренебрегает искажением дыркой распределения электронной плотности остального кристалла, является упрощенной.

Расчет сечений потенциальной поверхности по указанным модам сдвигов ионов проводился при учете поляризации кристалла дефектом только в расчете полной энергии, а самосогласованный расчет электронной плотности и поляризации делался в минимумах соответствующих сечений.

Учет поляризации не меняет положения минимумов сечений потенциальной поверхности, изменяя лишь форму. (Этот эффект хорошо известен в теории молекул, согласно которой добавление в базис расчета так называемых поляризационных функций, аналогичное учету поляризации электронных оболочек взаимодействующими ионами, слабо изменяет конформацию молекул. Другими словами, положение минимумов потенциальной поверхности определяется в основном кулоновскими взаимодействиями, в то время как и рельеф (крутизна и глубина) существенно зависит от мультипольных (поляризационных) вкладов в полную энергию фрагмента.

Разность энергий минимумов сечений потенциальной поверхности при симметричных и асимметричных смещениях ионов кислорода с учетом только кулоновских взаимодействий составляет 1,3 эВ, а с учетом дипольных вкладов увеличивается еще на 1,1 эВ. Самосогласованный учет дипольных членов в расчете электронной структуры позволяет уточнить распределение электронной плотности, положение уровней дефектов относительно границ зон кристалла и взаимное положение минимумов термов. При асимметричной релаксации иона кислорода это приводит, главным образом, к дополнительному увеличению заряда иона лития на $\approx 0,2 e$, понижению одноэлектронных энергий на 0,4-0,6 эВ. Разность энергий минимумов сечений становится равной 2,2 эВ, т.е. на 0,2 эВ меньше, чем без учета самосогласования. Это связано с тем, что уточненное распределение электронной плотности приводит к уменьшению на 0,6 эВ суммы кулоновских и обменных вкладов в полную энергию МК и одновременному увеличению дипольных вкладов в нее на 0,4 эВ.

Основными экспериментально наблюдаемыми характеристиками $[Li]^{\circ}$ -центра являются энергии оптического поглощения (максимум при 1,83 эВ) и тепловой ионизации дырки ($\approx 0,5$ эВ). Последняя равна разности полных энергий кристалла с локализованной и зонной дыркой. Расчет систем с зонной дыркой в рамках используемой кластерной модели представляет существенные трудности. В наших расчетах дырка исходно локализована в МК из 45 атомов. Разность полных

энергий такого кластера без релаксации ионов и с их релаксацией (соответствующей, напр., одноцентрковой локализации дырки) составляет 2,9 эВ. Поэтому энергия тепловой ионизации в принятой модели меньше этой величины на энергию, необходимую для локализации зонной дырки в границах кластера.

В известных нам работах [14,15] энергия двухгайдной локализации зонной дырки оценивается как половина ширины валентной зоны (3 эВ в MgO). Поскольку рассматриваемая нами область пространственной локализации дырки больше, эта величина, по нашим оценкам, составляет ≈ 2 эВ, а существовавшая теоретическая оценка энергии тепловой ионизации $\approx 0,9$ эВ.

Таким образом, в рассматриваемой выше модели одноцентрковая локализация дырки, безусловно, энергетически выгодна. Во втором случае двухцентрковой локализации (минимум терма которой на 2,4 эВ выше) аналогичное заключение однозначно сделать нельзя. При двухцентрковой локализации дырка в лучшем случае имеет очень малую энергию связи или находится в метастабильном состоянии.

Полосу поглощения $[Li]^{\circ}$ -центра обычно приписывают полярному переходу [13] дырки с иона кислорода на один из четырех экваториальных ионов, т.е. в состояние с переносом заряда. Рассчитанная нами разность полных самосогласованных энергий кристалла с центром в основном и возбужденном состояниях равна 1,5 эВ. Существенный вклад в эту величину дает энергия безинерционной переполаризации кристалла, составляющая 2 эВ. Поэтому традиционный неучет различия энергий поляризации кристалла в основном и возбужденном состояниях центра привел бы к существенной переоценке величины энергии оптического поглощения.

Выводы

1. Опыт впервые проведенных в данной работе расчетов показал принципиальную необходимость самосогласованного учета эффектов поляризации при моделировании таких "тонких" процессов, как автолокализация носителей заряда, и в расчетах энергий их тепловой ионизации и оптического поглощения.

2. Выполненные расчеты электронной структуры $[Li]^{\circ}$ - центра подтверждают, что одноцентровая локализация дырки на сдвинутом ионе кислорода энергетически более выгодна, чем двухцентровая.

3. Развита методика позволяет наряду с расчетами электронной структуры в рамках тех же приближений оптимизировать и смещения ионов кристалла. Ее существенное преимущество по сравнению с широко используемым методом атом - атомных потенциалов [32,33] заключается в правильном учете распределения электронной плотности и ее перераспределении в ходе самосогласованного расчета поляризации.

4. Наряду с локализацией дырки на асимметрично сдвинутом ионе кислорода имеется также существенное перераспределение электронной плотности между ионами лития и вторым ионом кислорода по оси $\langle 100 \rangle$. Это показывает ограниченность простой модели дырочных центров в оксидах как "иона O^- в кристалле" [8].

Авторы благодарны Я.А.Валбису, Э.Гачко и К.А.Тале за многочисленные обсуждения затронутых проблем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кулис П.А. Диффузионно-контролируемая рекомбинация дырок в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.97-109.

2. Sonder E., Sibley W.A. Defect Creation by Irradiation in Polar Crystals. - In: Point Defects in Solids. N.Y., 1972, vol.1, p.201-290.

3. Henderson B. The Structure and Properties of Solids: Defects in Crystalline Solids. Vol.1. London, 1972. 350 p.

4. Ермошкин А.Н., Эварестов Р.А. Электронная структура кубических окислов и точечных дефектов в них. - В кн.: Точечные дефекты и люминесценция кристаллов окислов. Рига, 1981, с.3-22.

5. Валлис Я.А., Ладис И.Э., Рачко З.А., Янсон Я.Л. Люминесценция кристаллов MgO и CaO с изоэлектронными примесями. - В кн.: Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах оксидов. Рига, 1981, с.59-82.

6. Dali D.F., Nieher R.L. ENDOR Dipole-Dipole Hyperfine Constant and Lattice Distortion of the V^+ Centre in LiF. - Phys.Rev.Lett., 1967, vol.19, N 11, p.637-640.

7. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т.2. М., 1978. 357 с.

8. Stoneham A.M., Norgett M.J., Pathak A.P. Electronic Structure of the V^+ Centre in MgO. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1977, vol.10, N 4, p.555-565.

9. Машинное моделирование при исследовании материалов. М., 1974. 205 с.

10. Computer Simulation of Solids. Springer Tracts in Physics. Berlin, 1982.

11. Эварестов Р.А. Квантово-химические методы в теории твердого тела. Л., 1982. 230 с.

12. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, 1983. 287 с.

13. Shirmer O.P., Koidl P., Reik H.G. Bound Small Polarons Optical Absorption in V^+ -Type Centres in MgO. - Phys. status solidi, b, 1974, vol.62, N 2, p.385-391.

14. Jette A.N., Gilbert T.L., Das T.P. Theory of the Self-Trapped Hole in Alkali Halides. - Phys.Rev., 1969, vol.184, N 3, p.884-894.

15. Jette A.N., Das T.P. Theory of the Self-Trapped Hole in CaF₂. - Phys.Rev., 1969, vol.186, N 3, p.919-925.

16. Norgett M.J., Stoneham A.M. The Self-T Hole in Alkaline Earth Fluorides. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1973, vol.6 N 2, p.229-237.

17. Kabler M.N. Hole Centres in Halide Lattices. - In: Point Defects in Solids. N.Y., 1972, vol.1, p.327-380.

18. Emin D. On the Existence of Free Self-Trapped Carriers in Insulators. - Adv.in Phys., 1973, vol.22, N 1, p.57-116.

19. Поляроны. М., 1975. 423 с.

20. Halliburton L.E., Cowan D.L., Blake W.B.J., Werts J.E. Mg²⁺ Hyperfine Confirmation of the Localized-Ground-State Model of the V[•] Centre in MgO. - Phys.Rev.B, 1973, vol.8, N 4, p.1610-1616.

21. Izen E.H., Mazo R.M., Kemp J.C. EPR and MCD Double Resonance of the V[•] Centre in MgO. - J.Phys.Chem.Solids, 1973, vol.34, N 8, p.1431-1440.

22. Грачев В.Г., Дейген М.Ф. Двойной электронно-ядерный резонанс примесных центров в неметаллических кристаллах. - Усп.физ.наук, 1978, т.125, вып.4, с.631-663.

23. Kotomin E.A., Shluger A.L. Semieempirical Calculations of Defect Properties in LiF Crystal. II. Electron and Hole Centres and Their Recombination. - Phys.status solidi,b, 1982, vol.109, N 1, p.75-81.

24. Shluger A.L., Kotomin E.A. Semieempirical Calculations of Defect properties in LiF Crystal. - I. Parametrization. - Phys.status solidi,b, 1981, vol.108, N 2, p.637-647.

25. Shluger A.L., Kotomin E.A., Kantorovich L.N. Calculation of Energies of Radiative Tunneling Transitions Between Defects in Alkali Halides. - Solid State Commun., 1982, vol.42, N 10, p.749-752.

26. Канторович Л.Н., Шлугер А.Л. Эффекты поляризации кристалла дефектами в расчетах потенциальных поверхностей термоактивированных процессов. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с.23-38.

27. Evarestov R.A., Ermoshkin A.N., Kotomin E.A. Molecular Cluster Approach to MgO and CaO. III. Charge Distribution Analysis of Some Hole Centres. - Phys.status solidi,b, 1976, vol.74, N 2, p.483-486.

28. Kantorovich L.N. Multipole Theory of the Polarization of Solids by Point Defects. II The Point Charge Approximation. - Phys.status solidi,b, 1984, vol.123, p.438-445.

29. Kantorovich L.N. Multipole Theory of the Polarization of Solids by Point Defects. I. Dipole Approximation. - Phys.status solidi, b, 1983, vol.120, N 1, p.77-80.

30. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 650 с.

31. Newton M.D. The Role of *a b i n i t i o* Calculations in Elucidating Properties of Hydrated and Ammoniated Electrons. - J.Phys.Chem., 1975, vol.79, N 26, p.2795-2807.

32. Catlow C.R.A., Series R., Mackrodt W.C., Steward R.F. Defect Energetics in α -Al₂O₃ and Rutile TiO₂. - Phys.Rev.B, 1982, vol.25, N 2, p.1006-1026.

33. Vempati G.S., Jacobs P.W. Defect Properties of Oxides. - Cryst.Latt.Def. Amorph.Mater., 1983, vol.10, N 1, p.9-17.

Статья поступила 5 ноября 1984 года.

ЭЛЕКТРОКАЛОРИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В КЕРАМИКЕ $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$

Э.Х.Биркс, К.А.Борман, Л.А.Шебанов

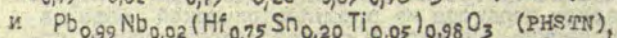
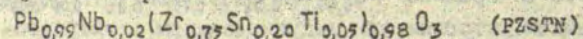
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Проведены исследования электрокалорического эффекта и поляризационных характеристик керамических твердых растворов $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(A_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$, где $A = Zr$ и Hf . Показано, что большая величина электрокалорического эффекта в керамике $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ обусловлена скачком энтропии при индуцированном электрическим полем фазовом переходе из параэлектрической фазы в сегнетоэлектрическую. Переход в сегнетоэлектрическое состояние во всем исследованном интервале температур происходит только под воздействием электрического поля, что объясняется малой разностью энтропии антисегнетоэлектрической и сегнетоэлектрической фаз. При температуре от 100 до 110 °C происходит переход между двумя сегнетоэлектрическими фазами. На примере керамики $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Hf_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ изучен эффект снижения температуры образца при наложении поля, обусловленный отсутствием спонтанной поляризации в области температур ниже максимума диэлектрической проницаемости.

Перспективы практического применения электрокалорического эффекта (ЭКЭ) определяются возможностями получения набора веществ с большой величиной ЭКЭ в различных температурных интервалах. Такими веществами, в частности, являются твердые растворы $Pb(Zr, Sn, Ti)O_3$, характеризующиеся последовательностью переходов из сегнетоэлектрической (СЭ) в антисегнетоэлектрическую (АСЭ) и далее в параэлектрическую (ПЭ) фазу при повышении температуры [1]. Так, уже в 1968 году на твердом растворе $Pb(Zr_{0,455}Sn_{0,455}Ti_{0,09})O_3$ в температурном интервале вблизи 50 °C была достигнута величина ЭКЭ $\Delta T \approx 1,0$ °C ($E = 30$ кВ/см) [2]. Дальнейшие поиски развернулись в 80-е годы [3, 4]. В результате был получен состав $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ с максимальной величиной $\Delta T \approx 2,6$ °C при 161 °C ($E = 30$ кВ/см) [4].

В то же время физическая интерпретация результатов исследований не выходила за рамки общих соображений и эмпирических наблюдений. В частности, уже первые исследования выявили тесную связь большой величины ЭКЭ с характерными особенностями фазового перехода I рода. Об этом свидетельствовали как двойные петли гистерезиса, так и соответствующие критическим полям (E_k) скачки температуры на двойных петлях гистерезиса [2]. Последнее было установлено [4], что максимальная величина ЭКЭ растет при сокращении температурного интервала существования АСЭ-фазы [4]. Однако эти соображения далее развиты не были.

Целью проведенной исследовательской работы явилось получение керамики близких по свойствам составов



а также расширение представлений о связи характеристик фазовых переходов в этих веществах с электрокалорическим эффектом. Исследование ЭКЭ в PNSTN проведено впервые.

Отправной точкой технологии изготовления керамики служили данные, приведенные о PZSTN в [4]. Точное воспроизведение указанных в [4] технологических параметров получения керамики PZSTN в наших опытах не позволило получить состав с величиной $\Delta T > 1^\circ\text{C}$. Чтобы оптимизировать керамические и электрофизические свойства твердого раствора PZSTN, нами была разработана модифицированная технология, основные этапы которой заключаются в следующем.

Шихту для получения керамики PZSTN готовили из тонкоизмельченных оксидов соответствующих металлов (мокрый помол в среде этилового спирта в течение 12 часов) методом термхимической реакции в твердой фазе при температуре 1250°C в течение 2 часов. После предварительного обжига шихту снова измельчали и подвергали ультразвуковой обработке при помощи ультразвукового диспергатора УЗДН-2Т (частота 22 кГц, выходная мощность 400 Вт) в среде изопропилового спирта в течение 2 часов. Из полученной таким способом шихты прессовали заготовки ($p = 500 \text{ кГ/см}^2$, диаметр 60 мм, толщина 20 мм), которые затем подвергали горячему прессова-

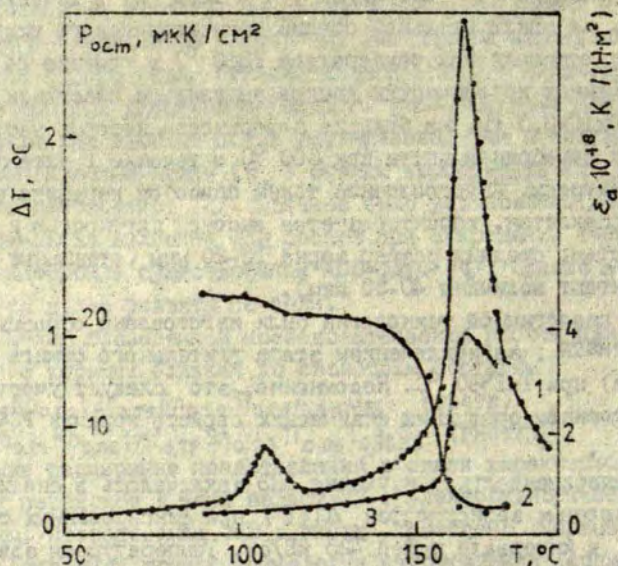
нию на воздухе ($p = 300 \text{ кПа/см}^2$, $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$) в течение 2 часов. На заключительной стадии технологического цикла керамику отжигали при температуре $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 24 часа. Из полученных керамических дисков вытравливали пластинки размером $20 \times 10 \times 0,5 \text{ мм}$, на большие поверхности которых методом вжигания серебряной пасты при $600 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 1 часа наносили электроды. Изготовленная таким способом керамика PZSTN хорошо спекается, характеризуется высокой плотностью и однородностью; средний размер зерна $10-20 \text{ мкм}$ (отдельные зерна достигают величины $40-50 \text{ мкм}$).

По аналогичной технологии были изготовлены образцы керамики PNSTN; за исключением этапа длительного отжига (24 часа) при $T=1380 \text{ }^\circ\text{C}$. Несомненно, это следует учесть при количественном сравнении физических свойств керамик PZSTN и PNSTN.

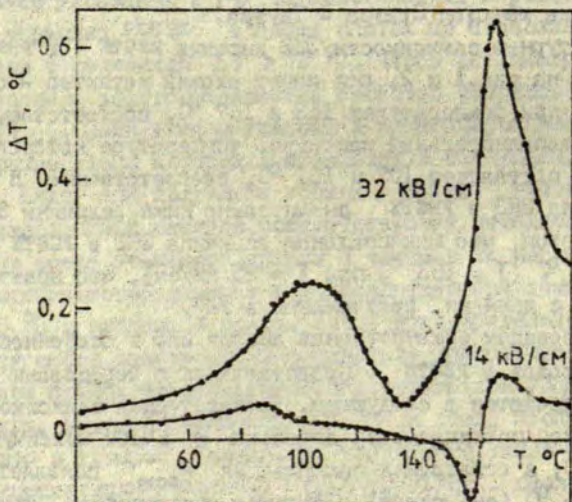
Экспериментальное изучение ЭКЗ заключалось в снятии по точкам полевых зависимостей $\Delta T(E)$ при фиксированных температурах в интервале полей 125 кВ/см . Температурная зависимость диэлектрической проницаемости определена на частоте 1 кГц обычным мостовым способом. Полюризационные характеристики получены методом Соэра - Тауэра.

Температурные зависимости ЭКЗ керамик PZSTN и PNSTN представлены на рис.1 и 2, они имеют схожий характер - основной максимум при температурах 163 и $167 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно; кроме того, дополнительный максимум, температура которого для $E = 25 \text{ кВ/см}$ составляет 107 и $101 \text{ }^\circ\text{C}$, соответственно. В то же время величина ЭКЗ в PNSTN значительно ниже величины ЭКЗ в PZSTN. Отметим, что максимальная величина ЭКЗ в PZSTN составляет $2,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ($T = 163 \text{ }^\circ\text{C}$ при $E = 25 \text{ кВ/см}$), что практически совпадает с данными, полученными в [4].

Далее проведем сравнительный анализ ЭКЗ и особенностей фазовых переходов в PZSTN. Представления о чередовании фаз в PZSTN заключаются в следующем. Температурная зависимость диэлектрической проницаемости вещества ϵ имеет максимум при $T_{c1} = 163 \text{ }^\circ\text{C}$, а остаточная поляризация $P_{ост}$ появляется при $T_{c2} = 166 \text{ }^\circ\text{C}$ (см. рис.1). Согласно общепринятой схеме



Р и с. 1. Температурные зависимости ЭКЭ (1), $P_{\text{ост}}$ (2), ϵ (3), состава PZSTN.



Р и с. 2. Температурные зависимости ЭКЭ состава PNSTN, снятые при электрических полях 14 кВ/см и 32 кВ/см.

идентификации фаз в керамике $Pb(Zr,Sn,Ti)O_3$ [17], можно утверждать, что при T_{c2} происходит переход из $CS-$ в $ACS-$ фазу предварительно поляризованных образцов, а при T_{c1} происходит переход из $ACS-$ в $PS-$ фазу. Таким образом, максимальная величина ЭКЭ наблюдается при переходе между $PS-$ и $ACS-$ фазами.

В температурном интервале от 150 до 165 °C экспериментально обнаружены двойные петли гистерезиса. Учитывая выше-рассмотренный порядок чередования фаз при $E = 0$, можно заключить, что под воздействием электрического поля определенной величины в керамике PZSTN в указанном интервале температур происходит фазовый переход I рода из $PS-$ в $CS-$ фазу, если $T \geq 163$ °C, или из $ACS-$ в $CS-$ фазу, если $T < 163$ °C.

Такая последовательность чередования сегнетоэлектрической и несегнетоэлектрических фаз отражается и на полевых зависимостях ЭКЭ. На рис.3 представлены кривые $\Delta T(E)$, снятые при определенных фиксированных температурах в направлении изменения поля от $+E_{\max}$ до 0. При $T > T_{c2}$ и малых E наблюдается квадратичная зависимость $\Delta T(E)$, характерная для неполярной фазы в приближении малой нелинейности поляризации [5]:

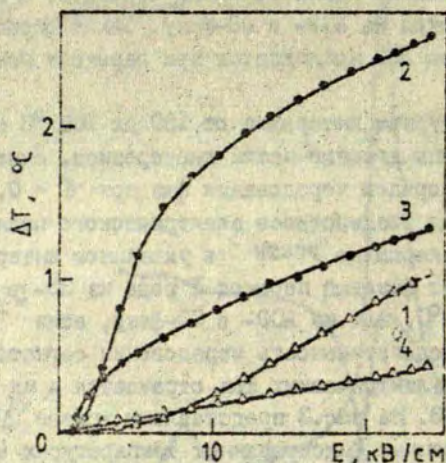
$$\Delta T = - \frac{T}{2C_p} \frac{d\varepsilon}{dT} E^2, \quad (1)$$

где C_p - теплоемкость при постоянном давлении. При увеличении E на кривой $\Delta T(E)$ появляется перегиб с переходом (при больших E) на линейный участок. Последний можно интерпретировать как результат фазового перехода I рода в сегнетоэлектрическую фазу, для которой характерна линейная зависимость $\Delta T(E)$ [5]:

$$\Delta T = - \frac{T}{C_p} \frac{dP_c}{dT} \Delta E, \quad (2)$$

где dP_c / dT - производная по температуре от спонтанной поляризации.

При $T \approx T_{c1}$ характер зависимости $\Delta T(E)$ сохраняется, однако наклон в районе перегиба кривой существенно увеличи-



Р и с. 3. Полевая зависимость ЭКД состава PZSTN при температуре 173 °С (кривая 1), 163 °С (кривая 2), 160 °С (кривая 3) и 143 °С (кривая 4).

вается, а сам перегиб смещается в сторону меньших полей.

При $T < 160$ °С наблюдается квазилинейная зависимость $\Delta T(E)$ во всем интервале изменения E , соответствующая выражению (2) и указывающая на стабильность ЭД-состояния при $E = 0$.

Следует указать, что (2) позволяет на основе данных по исследованию ЭКД рассчитывать величину dP_c/dT , а следовательно, и изменение спонтанной поляризации $\Delta P_c(T)$ в исследованном интервале температур, если пользоваться характеристиками для сегнетоэлектриков кислородно-октаэдрической структуры значительными теплоемкости при высоких температурах [6]. Полученная таким образом кривая $P_c(T)$ приведена на рис. 1.

Как показано в [7], скачок энтропии при фазовом переходе I рода ($\Delta S^{\text{фп}}$) для адиабатически изолированной систе-

мы проявляется в виде скачка температуры:

$$\Delta T^{\text{сп}} \approx - \frac{T \Delta S^{\text{сп}}}{C_p}, \quad (3)$$

где знаком неравенства учитывается возможная необратимость процесса.

Таким образом, в случае индуцированного электрическим полем фазового перехода I рода на кривой $\Delta T(E)$ при $E = E_k$ должен наблюдаться скачкообразный участок, обусловленный скачком энтропии [7]. Действительно, на полевой зависимости ЭКЭ, снятой при 163 °С (кривая 2 на рис.3), наблюдается крутой участок, соответствующий наиболее резкому изменению $P(E)$ на двойной петле гистерезиса, снятой при той же температуре. Вклад крутого участка кривой $\Delta T(E)$ составляет примерно $\Delta T^{\text{сп}} \approx 1,8$ °С, т.е. является определяющим в общей величине ЭКЭ и соответствует скачку энтропии, согласно (3), $\Delta S^{\text{сп}} \approx 10^{-2}$ Дж/см³·град.

Однако при $T < 163$ °С величина ΔT резко уменьшается, одновременно исчезает характерный для фазового перехода I рода крутой участок на кривой $\Delta T(E)$. Поэтому можно заключить, что скачок энтропии при переходе из АСВ- в СВ-фазу значительно меньше скачка энтропии при переходе из АВ- в СВ-фазу.

С другой стороны, скачок энтропии и, соответственно, температуры можно выразить через уравнение Клапейрона-Клаузиуса [7]:

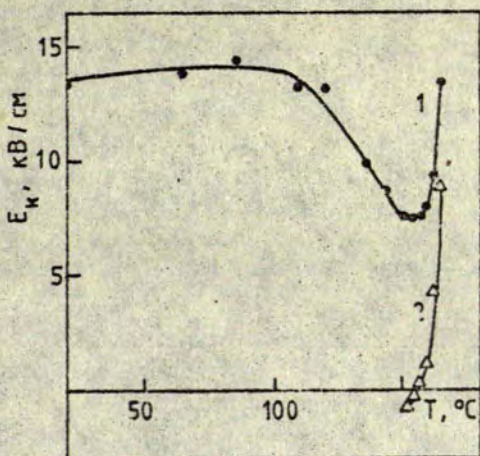
$$\Delta T^{\text{сп}} = \frac{T}{C_p} \frac{dE_k}{dT} \Delta P. \quad (4)$$

Итак, величина $\Delta T^{\text{сп}}$ пропорциональна скачку поляризации ΔP при фазовом переходе и производной по температуре от критического поля dE_k/dT . Кривые $P(T)$, построенные при разных E , показывают, что $\Delta P(T)$ монотонно уменьшается при повышении температуры. Такое поведение $\Delta P(T)$, очевидно, обусловлено приближением к критической точке по мере увеличения E_k .

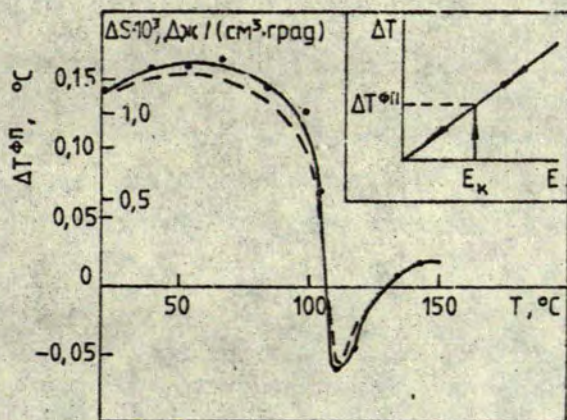
В то же время температурная зависимость dE_k/dT , установленная на основе анализа двойных петель гистерезиса (рис.4), резко уменьшается при $T < 163^\circ\text{C}$ и таким образом отражает факт уменьшения скачка энтропии перехода из АСЭ- в СЭ-фазу по сравнению с переходом из ПЭ- в СЭ-фазу (4).

Существенное уменьшение наклона кривой $E_{k1}(T)$ при $T < 163^\circ\text{C}$ непосредственно указывает на стабилизацию АСЭ-фазы неполяризованных образцов PZSTN (рис.4). Это убедительно подтверждает исследования $\Delta T(E)$ термически деполяризованных образцов, проведенные при $T < 156^\circ\text{C}$ и обнаруживающие скачок температуры при определенной величине электрического поля E_{k1} (вставка на рис.5). Кроме того, отсутствие ЭКЭ при $E < E_{k1}$ и линейная зависимость $\Delta T(E)$ при $E > E_{k1}$ (при последующем цикловании по E во всем интервале полей) указывает на то, что фазовый переход в рассматриваемом интервале температур $T < 156^\circ\text{C}$ имеет необратимый характер и связан с переходом из АСЭ- в СЭ-фазу. Характерной особенностью необратимых фазовых переходов рассматриваемого вида, как установлено уже в [1], является длительное время их развития (порядка нескольких секунд).

Соответствующие скачкам температур значения E_{k1} , определенные на термически деполяризованных образцах, при разных температурах позволяют экстраполировать ниже 155°C (см. рис.4) кривую $E_{k1}(T)$, построенную на основе анализа двойных петель гистерезиса. Наличие минимума на кривой при $150-156^\circ\text{C}$ указывает на увеличение стабильности АСЭ-фазы ниже этого интервала температур. Скачок температуры при первом наложении поля на термически деполяризованных образцах, в свою очередь, позволяет на основе выражения (3) оценить скачок энтропии при необратимом переходе из АСЭ-фазы в СЭ-фазу ниже 150°C . Полученная таким путем температурная зависимость $\Delta S^{\text{фп}}$ (см. рис.5) показывает, что при $T < 100^\circ\text{C}$ разность энтропий СЭ- и АСЭ-фаз имеет приблизительно постоянную положительную величину ($\Delta S^{\text{фп}} \approx 1,1 \cdot 10^{-3}$ Дж/см³·град). При температурах $100-110^\circ\text{C}$ $\Delta S^{\text{фп}}$ резко уменьшается и ста-



Р и с. 4. Температурные зависимости E_k состава P23AT11, полученные при наложении (1) и снятии (2) электрического поля. Светлые точки соответствуют необратимому ФП из АСЭ-в СЭ-фазу.



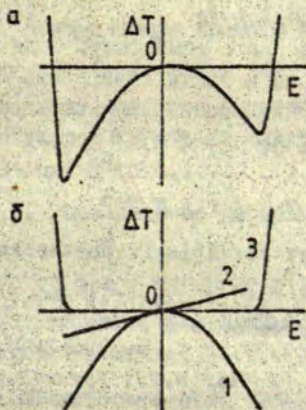
Р и с. 5. Температурная зависимость $\Delta T^{\text{ФП}}$ при необратимом ФП из АСЭ-в СЭ-фазу. Прерывистой линией показана рассчитанная согласно (3) температурная зависимость $\Delta \varepsilon^{\text{ФП}}$.

новится отрицательным. В температурной области $T > 110^\circ\text{C}$ $\Delta S^{\text{ФП}}$ монотонно увеличивается при повышении температуры. Резкое изменение величин $\Delta S^{\text{ФП}}$ в интервале температур $100^\circ\text{C} < T < 110^\circ\text{C}$, а также дополнительный максимум на температурной зависимости $\Delta K\theta$, обусловленный максимумом dP_c/dT при этих же температурах, позволяет заключить, что в области температур $100^\circ\text{C} < T < 110^\circ\text{C}$ происходит переход между двумя СЭ-фазами: высокотемпературной (СЭI) и низкотемпературной (СЭII), при этом $\Delta S^{\text{ФП}}$ в СЭI фазе существенно зависит от температуры.

Особенности фазовой диаграммы твердых растворов PZSTN и PNSTN позволяют в узком интервале температур ниже T_{c1} и малых E наблюдать явление, довольно редко встречающееся у сегнетоэлектрических веществ - снижение температуры образцов при увеличении поля. Проведенные нами исследования позволили установить, что такое явление в общем случае имеет место при $d\varepsilon/dT > 0$ и при равной нулю макроскопической усредненной по всем направлениям поляризации. В таком случае величина $\Delta K\theta$ определяется выражением (I), которое, как легко убедиться, при условии $d\varepsilon/dT > 0$ приводит к снижению температуры образца в результате увеличения напряженности поля.

В исследованных составах PZSTN и PNSTN выписанная ситуация реализуется при $T \leq T_{c1}$, $E < E_{к1}$, поскольку в АСЭ-фазе $P_c = 0$, а $d\varepsilon/dT$ в узком интервале температур имеет большие положительные значения. При этом эффект более выражен для PNSTN, у которого АСЭ-фаза более устойчива к электрическому полю. На рис.2 представлены кривые $\Delta T(T)$, снятые при наложении поля различной напряженности. Кривая $\Delta T(T)$ при $E = 14$ кВ/см в интервале температур $140^\circ\text{C} < T < 164^\circ\text{C}$ имеет участок отрицательных значений, поскольку выполняются перечисленные выше условия ($P_c \approx 0$, $d\varepsilon/dT \gg 0$). Полевая зависимость $\Delta K\theta$ при указанных условиях схематически показана на рис.5 и состоит из суммы двух вкладов, обусловленных температурной зависимостью диэлектрической проницае-

мости, а также спонтанной поляризацией небольшого объема вещества, уже переведенного в сегнетоэлектрическое состояние. Естественно, что при $E \geq E_k$ определяющим становится вклад, обусловленный скачком энтропии при фазовом переходе.



Р и с. 6. Кривая $\Delta T(E)$, иллюстрирующая случай снижения температуры в результате наложения электрического поля (а). Вклады в величину ЭКЭ в таком случае обусловлены (б) температурной зависимостью ϵ (кривая 1), температурной зависимостью P_C (кривая 2), скачком энтропии при переходе из АСЭ- в СЭ-фазу (кривая 3).

В ы в о д ы

1. Получены составы керамических твердых растворов $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Zr_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ (PZSTN) и $Pb_{0,99}Nb_{0,02}(Hf_{0,75}Sn_{0,20}Ti_{0,05})_{0,98}O_3$ (PHSTN). Установлены условия получения керамики: PZSTN с большой величиной ЭКЭ ($2,6^\circ C$ при $T = 163^\circ C$, $E = 25$ кВ/см).

2. Изучены особенности чередования фаз в керамике PZSTN. При 100-110 °C происходит переход между двумя СЭ-фазами: высокотемпературной (СЭI) и низкотемпературной (СЭII). Переход из АСЭ- в СЭ-фазу происходит только в результате приложения электрического поля.

3. Причиной большой величины ЭКЭ в керамике PZSTN при 163 °C является скачок энтропии при индуцированном электрическим полем фазовом переходе I рода.

4. В узком интервале температур ниже T_{c1} и при малых полях в керамиках PZSTN и PNSTN обнаружено уменьшение температуры при росте напряженности поля. Такое поведение ЭКЭ объясняется выполнением условий: $d\varepsilon/dT \gg 0$, $P_c \approx 0$.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика. - М., 1974. 288 с.

2. Thacher P.D. Electrocaloric Effects in Some Ferroelectric and Antiferroelectric $Pb(Zr, Ti)_2O_7$ Compounds. J. Appl. Phys., 1968, vol.39, N 4, p.1996-2002.

3. Olsen R.B., Butler W.F., Payne D.A., Tuttle B.A., Held P.C. Observation of Polarocaloric (Electrocaloric) Effect of 2 °C in Lead Zirconate Modified with Sn^{4+} and Ti^{4+} . Phys.Rev.Lett., 1980, vol.45, N 17, p.1436-1438.

4. Tuttle B.A., Payne D.A. The Effects of Microstructure on the Electrocaloric Properties of $Pb(Zr, Sn, Ti)_2O_7$ Ceramics. - Ferroelectrics, 1981, vol.37, p.603-606.

5. Биркс Э.Х., Шебанов Л.А., Штернберг А.Р. Особенности электрокалорического эффекта в керамике ЦТСЛ. - В кн.: II Междумедомственный семинар-выставка "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики". Рига, 1985, с.138-141.

6. Борман К.Я., Фрицберг В.Я., Романовский Т.Б. - В кн.: Поликристаллические сегнетоэлектрики. Рига, 1976, с.5-51.

7. Биркс Э.Х. Некоторые термодинамические аспекты электрокалорического эффекта. - В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1984, с.171-182.

Статья поступила 3 июля 1985 года.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1.	ГЕОРГИЕВ Г.П., ЗИРАП В.Э. Перенос заряда и излучательная рекомбинация в кристаллах CaCl_2	3
2.	РОГУЛИС У.Т., ВИТОЛ И.К. Влияние температуры на туинельную люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов.....	23
3.	НАГОРНЫЙ А.А. Преципитация примеси в кристаллах $\text{CaCl}_2\text{-Pb}$	34
4.	ГУРДЗИЕЛИС П.Я. Модуляционная спектроскопия центров захвата в кристаллах KBr-Tl по синхронным измерениям люминесценции и тока.....	46
5.	ГРИГОРЬЕВА Л.Г. Радиационные дефекты в галогенидах таллия.....	63
6.	КУЛИС П.А., РАЧКО Э.А., СПРИНГИС М.Е., ТАЛЕ И.А., ЯНСОНС Я.Л. Рекомбинационная люминесценция неактивированной окиси алюминия.....	86
7.	СПРИНГИС М.Е. Спектрально-поляризационное исследование красной люминесценции центров окраски кристаллов лейкосафира.....	124
8.	ВАЛВИС Я.А., ТАЛЕ В.Г., ПИСЬМЕННЫЙ В.А. Влияние изоэлектронных примесей и отклонения от стехиометрии на энергетический спектр центров захвата в иттрий-алюминиевых гранатах.....	136
9.	КАНТОРОВИЧ Л.Н., КОТОМИН Е.А., ШЮГЕР А.Л. Возможности квантово-химического моделирования в определении электронной и пространственной структуры дефектов в широкозонных твердых телах.....	146
10.	БИРКС Э.Х., БОРМАН К.Я., ШЕБАНОВ Л.А. Электрокалорический эффект в керамике $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Sn}, \text{Tl})\text{O}_3$	167

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ДЕФЕКТЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

Сборник научных трудов

- Рецензенты:** И.Плявинь, д-р физ.-мат. наук, зав. лабораторией института физики АН ЛатвССР;
А.Симановскис, канд. физ.-мат. наук, доцент ЛГУ им. П.Стучки;
А.Силинь, д-р физ.-мат. наук, директор НИИФТ ЛГУ им. П.Стучки.

Редакторы И.Тале, В.Полмане
Технический редактор М.Дреймане
Корректор Т.Адезева

Подписано к печати 19.09.65 лт 06051 ф/о 60x34/16.
Бумага И I. 11,5 физ.печ.л. 10,7 усл.печ.л. 8,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. 5 экз. в изд. Цена I р.30к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
226008 Рига, С. Райниса, 19
Отпечатано в типографии, 226000 Рига, ул.Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

80188

LU bibliotēka



948009606

683

1 р. 30 к.

