



**РАДИАЦИОННО-
СТИМУЛИРОВАННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
В ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ
МАТЕРИАЛАХ**

Министерство высшего и среднего специального
образования Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудского Красного Знамени
государственный университет им. П.Стучки

Научно-исследовательский институт физики твердого тела

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ
ПРОЦЕССЫ В ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1987

УДК 535.37:548.4

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ШИРОКОЩЕЛЕВЫХ МАТЕРИАЛАХ

Радиационно-стимулированные процессы в широкощеле-
вых материалах: Сборник научных трудов/ Отв.ред. Я.Вал-
бис. - Рига: ЛПУ им. П.Стучки, 1987. - 131 с.

Сборник содержит 10 статей, посвященных исследова-
нию электронно-ионных процессов в широкощелевых матери-
алах, стимулированных радиацией. Обобщаются результаты
изучения собственных и примесных дефектов в кристаллах
галогенидов щелочных металлов и лейкосапфира, а также из-
учение электронных возбуждений в кристаллических и стекло-
образных силикатах и в галогенидах тяжелых металлов. Дан
обобщающий анализ механизмов высокотемпературной ионно-
электронной релаксации в ионных кристаллах.

Сборник предназначен для научных работников, специ-
ализирующихся в области физики твердого тела и изучающих
явления люминесценции, а также для аспирантов и студен-
тов старших курсов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

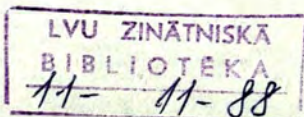
Я.Валбис (отв.ред.), И.Витол, И.Тале, П.Кулис

Печатается по решению Издательского совета ЛПУ
им. П.Стучки

Р 20403-113у 28.87.1704030000
М812(11)-87



Латвийский
государственный
университет
им. П.Стучки,
1987



246

В в е д е н и е

Взаимодействие различных видов излучений с широкощелевыми полупроводниками и изоляторами составляет физическую основу работы многих приборов и устройств. Процессы преобразования и диссипации энергии корпускулярных видов излучений и квантов электромагнитного поля в общем случае отличаются большой сложностью и существенно зависят от свойств материала, поэтому исследователи стремятся в первую очередь изучать более элементарные процессы в простых материалах, хотя для практических применений материалы с более сложным химическим составом и структурой нередко оказываются более перспективными.

Проводимые в НИИ физики твердого тела Латвийского государственного университета им. П.Стучки исследования радиационно-стимулированных процессов в широкощелевых кристаллических и стеклообразных материалах направлены на выяснение механизмов этих процессов с целью создания новых материалов и устройств оптоэлектроники, микроэлектроники и лазерной техники, детекторов и дозиметров различных видов излучений. Работа проводится в рамках всесоюзной целевой программы по проблеме "Малотоннажная химия" и в рамках республиканской программы.

Представленные в сборнике научные работы посвящены исследованию весьма широкого "спектра" материалов по разным параметрам: по ширине запрещенной зоны галогениды таллия можно отнести к полупроводникам, а оксиды алюминия, бериллия и кремния представляют собой изоляторы с максимальной шириной запрещенной зоны. Кристаллы галогенидов, в которых легко создаются радиационные дефекты, исследованы наряду с радиационно-стойкими оксидными материалами. Большинство материалов исследовано в виде монокристаллов, что позволяет получать наиболее "чистую" научную информацию, однако не обойдены вниманием также поликристаллические (керамические) и стеклообразные материалы и тонкие пленки, представляющие в ряде случаев больший интерес для практики.

В том или ином аспекте рассматриваются процессы генерации и аннигиляции радиационных дефектов. Показано, например,

что в процессах дефектообразования в галогенидах таллия существенную роль играет безызлучательная релаксация электронных возбуждений (Д.К.Миллерс и Л.Г.Григорьева), проведен анализ весьма своеобразных короткоживущих дефектов в кристаллах кварца (А.Н.Трухин и И.Т.Голдманис).

В работе В.И.Дизмы, А.А.Спрогиса, Д.К.Миллера и Э.А.Бауманиса сообщается, что облучением сегнетокерамики ЦТСЛ при низких температурах обнаружены и исследованы новые полосы поглощения, обусловленные короткоживущими дефектами.

Значительная часть энергии возбуждающей радиации в широкощелевых материалах может превращаться в оптическое излучение (люминесценцию), давая информацию о механизмах процессов диссипации энергии и участвующих в них центрах. Особый интерес исследователей привлекает недавно открытый новый вид люминесценции, наблюдающейся при электронных переходах между валентными зонами, которую авторы предлагают называть кросслюминесценцией (Я.А.Валбис, Э.А.Рачко, Я.Л.Янсонс, О.Т.Антоняк, А.С.Волошиновский). Исследования кросслюминесценции позволили понять механизм работы быстродействующих сцинтилляторов - фторидов бария и цезия и составляют основу разработки новых сцинтилляторов этого типа. В работах Н.В.Большакова и И.Э.Лациса по люминесценции нитрида галлия и П.А.Пундура по нитриду алюминия исследовано влияние примеси кислорода и собственных дефектов на спектры излучения слоев этих материалов. Исследования люминесценции центров окраски кристаллов лейкосапфира с магнием позволили авторам предложить модели этих центров, что дает возможность сознательно управлять концентрацией центров различных типов (Я.А.Валбис, М.Е.Спрингис). В.Я.Грабовскис, Я.А.Дэенис и У.Т.Рогулис в своей работе убедительно показали, как меняется электронные локальные состояния и электронные возбуждения при переводе некоторых силикатов щелочных металлов из стеклообразного состояния в кристаллическое.

Представленные в сборнике работы так или иначе связаны с решением народно-хозяйственных задач. Исследования по генерации и отжигу радиационных дефектов в основном направле-

ны на создание новых материалов, более стойких к внешним воздействиям. С другой стороны - понимание механизмов этих процессов составляет физическую основу улучшения параметров термолуминесцентных дозиметров.

Луминесцентные исследования слоев нитридов направлены на создание новых монокристаллических катодолуминесцентных экранов для электронно-лучевых трубок высокого разрешения. Особый интерес в связи с развитием техники волоконных оптических линий связи представляют центры в нитриде галлия с излучением в ИК-области спектра, в которой пропускание ВОЛС максимальна.

НАКОПЛЕНИЕ И РЕКОМБИНАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ
В ГАЛОГЕНИДАХ ТАЛЛИЯД.К.Миллерс, Л.Г.Григорьева, А.В.Номозв, И.В.Белевич
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Рассмотрен релаксационный процесс в кристаллах галогенидов таллия, протекающий после радиационного воздействия на них и включающий в себя релаксацию электронных и ионных состояний. Предполагается, что в этом процессе в катионной подрешетке создаются пары дефектов. Обсуждены некоторые модели радиационных дефектов и возможные пути образования в кристаллах галогенидов таллия коллоидов таллия.

В в е д е н и е

Кристаллы галогенидов таллия применяются в оптике и являются перспективным материалом для оптоэлектроники, а для успешного их дальнейшего использования необходимо знать, как и под действием каких факторов меняются оптические свойства таких кристаллов.

Известно, что под воздействием жесткой радиации — гамма-лучей, рентгеновского излучения, ускоренных электронов [1,2] в галогенидах таллия наводится дополнительное поглощение, обусловленное накоплением радиационных дефектов. Радиационные дефекты в галогенидах таллия могут быть созданы также светом [3], поглощаемым в области фундаментального поглощения, что указывает на малые энергии (несколько электрон-вольт) образования радиационных дефектов. Предполагается, что за обнаруженное в экспериментах наведенное поглощение ответственны агрегатные центры таллия [1].

Механизм образования радиационных дефектов в галогенидах таллия мало изучен [2]: не известны первичные радиационные дефекты, не ясен механизм образования в них агрегатных

центров и коллоидов таллия. В настоящей работе анализируются возможные механизмы создания радиационных дефектов, обсуждаются некоторые модели радиационных дефектов и предполагаемые пути образования агрегатных центров таллия.

Основные характеристики галогенидов таллия

Кристаллы галогенидов таллия имеют простую кубическую объемно-центрированную решетку. Такую же структуру имеют сфалеритные кристаллы TlCl - TlBr и TlBr - TlI , к которым относятся материалы марок КРС-6 (70% TlCl , 30% TlBr) и КРС-5 (42% TlBr , 58% TlI). Принято считать, что галогениды таллия являются ионными кристаллами, хотя в этих кристаллах связь между галогеном и таллием имеет значительную долю ковалентности.

Наиболее низкоэнергетические электронные возбуждения - экситоны в кристаллах галогенидов таллия связаны с состояниями, образованными из $6s$ - и $6p$ -состояний атомов таллия, однако частичная ковалентность связи в кристаллах указывает на возможный вклад в экситонные процессы p -состояний атомов галогена. Из изложенного следует, что край фундаментального поглощения в основном формируют состояния катионных экситонов и максимумы соответствующих им полос поглощения в области температур жидкого гелия расположены при 3,40 эВ в TlCl , при 3,01 эВ в TlBr и при 3,24 эВ в КРС-6 [4]. Кристаллы галогенидов таллия прозрачны в инфракрасной области вплоть до 0,025 эВ (50 мкм для КРС-5), что очень важно с практической точки зрения.

Механизмы генерации радиационных дефектов

Кванты электромагнитного излучения в твердых телах создают электронные возбуждения, которые свою энергию могут передать кристаллической решетке, и вследствие такой передачи энергии могут образоваться радиационные дефекты. Этот процесс называется подпороговым механизмом генерации радиационных де-

фектов, ибо величина импульса кванта электромагнитного излучения, как правило, меньше пороговой величины импульса, необходимого для смещения атома (иона) из узла кристаллической решетки при непосредственном столкновении.

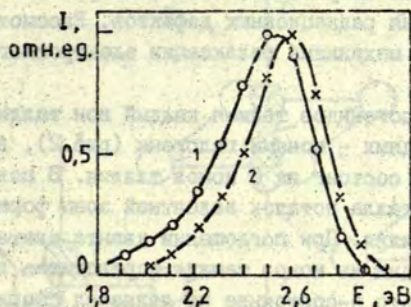
При рассмотрении подпороговых механизмов генерации радиационных дефектов основная проблема заключается в том, чтобы выяснить, как от возбуждения электронной подсистемы энергия передается отдельному атому (иону), находящемуся в узле кристаллической решетки. Относительно щелочно-галогидных кристаллов этот вопрос наиболее подробно изложен в [5]. В кристаллах галогенидов таллия возможна некоторая, хотя и отдаленная аналогия этих процессов.

Электронные возбуждения, создаваемые в кристаллах галогенидов таллия как светом, поглощаемым в области фундаментального поглощения (экситонные переходы и переходы зона - зона), так и ускоренными электронами, имеют сходные последние стадии релаксации, о чем свидетельствуют соответствующие спектры люминесценции (рис. I). Поэтому можно предполагать, что в обоих случаях стадии релаксации электронных возбуждений, из которых идет генерация радиационных дефектов, одинаковые и весьма низкоэнергетические, предположительно это экситонные состояния.

Значения энергии нерелаксированных экситонов E_x и энергии образования френкелевских пар дефектов [6] E_f даны в таблице.

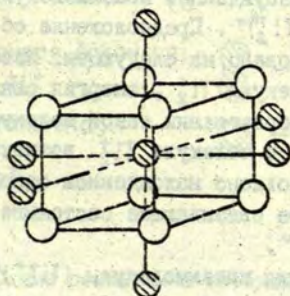
Т а б л и ц а

Кристалл	П а р а м е т р		
	$E_x, \text{эВ}$	$E_f, \text{эВ}$	E_x / E_f
TlCl	3,40	1,55	2,19
TlBr	3,01	0,86	3,50



Р и с. 1. Спектры люминесценции TlCl и КРС-6.

Кривая 1 - КРС-6, возбуждение фотонами $h\nu = 3,67$ эВ, кривая 2 - TlCl , возбуждение электронами.

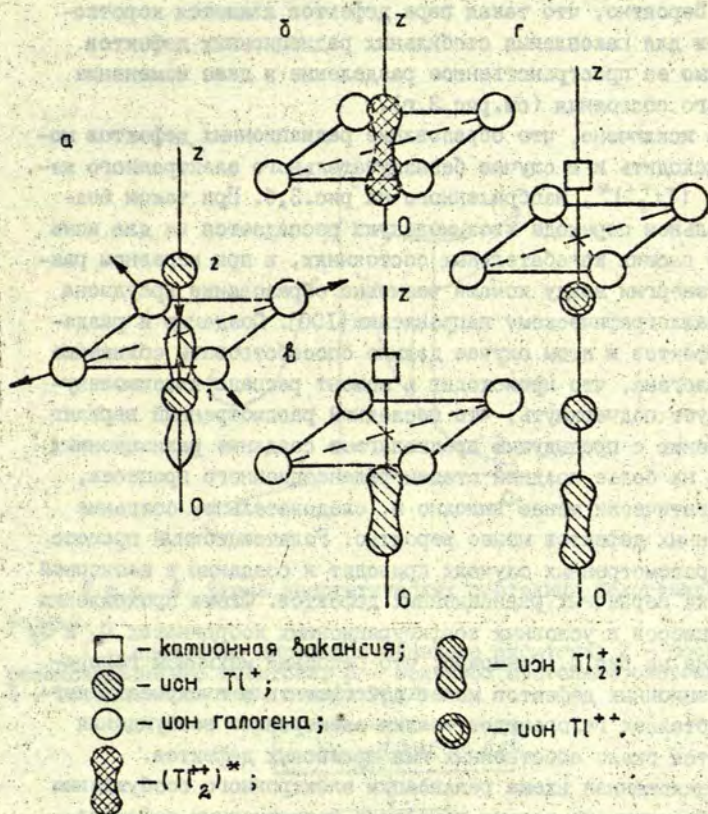


Р и с. 2. Окружение иона Tl^+ в кристаллах галогенидов таллия. $\bigcirc$ - ион галогена; $\bullet$ - ион таллия.

Энергия экситонов и кристаллов $TlCl$, и кристаллов $TlBr$ достаточна для создания радиационных дефектов. Рассмотрим схему предполагаемого механизма релаксации электронного возбуждения.

В кристаллах галогенидов таллия каждый ион таллия окружен 8 ближайшими соседями - ионами галогена (рис.2), вторая координационная сфера состоит из 6 ионов таллия. В невозбужденном состоянии кристалла потолок валентной зоны формируется из $6s$ -состояний таллия. При поглощении кванта света соответствующей энергии один из ионов таллия переводится в $6p$ -состояние [2]. Так как это p -состояние не является сферически симметричным, то происходит релаксация окружения. На рис.3 схематически изображены возможные этапы релаксации. Рассмотрим случай, когда p -орбиталь направлена вдоль оси z (рис. 3,а). Электронная плотность возрастает по направлению к плоскости, в которой располагаются четыре иона галогена, и эти ионы будут расходиться. Ион таллия в возбужденном состоянии (ион 1 на рис.3,а) и другой ион таллия (ион 2 на рис.3,а), находящийся за плоскостью ионов галогена, будут сближаться. Возможно образование возбужденной квазимолекулы, состоящей из двух ионов таллия $(Tl_2^+)^*$. Предположение об образовании такой квазимолекулы основано на следующем. Известно, что существует стабильная молекула Tl_2^+ , энергия связи которой 0,58 эВ [7], т.е. при образовании такой молекулы энергия системы должна понижаться. В молекуле Tl_2^+ возникновение связывающего состояния обусловлено нахождением одного электрона на p -орбитали. Подобное связывающее состояние должно возникать и в случае $(Tl_2^+)^*$.

Процесс образования квазимолекулы $(Tl_2^+)^*$ сильно зависит от колебательных состояний всех ионов и может заканчиваться либо образованием квазимолекулы, компоненты которой расположены симметрично по отношению к плоскости расположения галогена (см.рис.3,б), либо образованием квазимолекулы, расположенной по одну сторону от плоскости расположения ионов галогена (рис.3,в). В последнем случае системой был преодолен некоторый барьер и образовалась френкелевская пара де-



Р и с. 3. Схема релаксации возбуждения в галогенидах галлия.

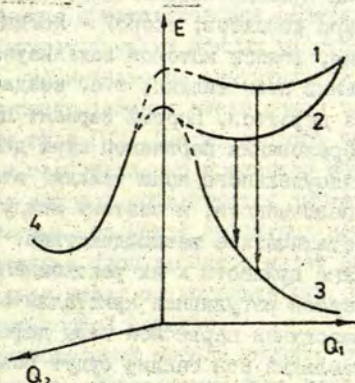
а — нерелаксированный экситон $(\text{Tl}^+)^*$ (стрелками показаны предполагаемые направления смещения ионов); б — релаксированный экситон $(\text{Tl}_2^+)^*$; в — образование ближайшей пары дефектов; г — пространственно разделенная пара дефектов.

Показаны лишь четыре иона галогена, однако подразумевается, что первоначально каждый ион таллия окружен восемью ионами галогена.

фектов. Вероятно, что такая пара дефектов является короткоживущей и для накопления стабильных радиационных дефектов необходимо ее пространственное разделение и даже изменение зарядового состояния (см. рис. 3, г).

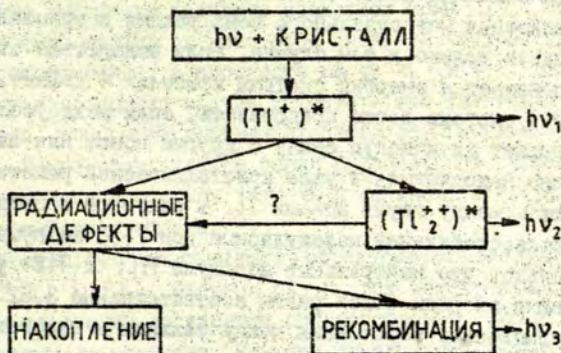
Не исключено, что образование радиационных дефектов может происходить и в случае безызлучательного электронного перехода в $(\text{Tl}_2^+)^*$, изображенного на рис. 3, б. При таком безызлучательном переходе квазимолекула распадается на два иона таллия в высших колебательных состояниях, и при неравном разделении энергии между ионами возможно образование краудина по кристаллографическому направлению $[100]$. Созданию и разделению дефектов в этом случае должно способствовать сближение ионов галогена, что происходит в момент распада квазимолекулы. Следует подчеркнуть, что последний рассмотренный вариант по сравнению с предыдущим предполагает создание радиационных дефектов на более поздней стадии релаксационного процесса, что энергетически менее выгодно и, следовательно, создание радиационных дефектов менее вероятно. Релаксационный процесс в обоих рассмотренных случаях приводит к созданию в катисонной подрешетке первичных радиационных дефектов. Схема прохождения этих процессов в условных конфигурационных координатах Q_1 и Q_2 изображена на рис. 4. Возможно, что подобный механизм генерации радиационных дефектов может действовать и в случаях, когда в кристаллах галогенидов таллия электронные возбуждения распадаются около собственных или примесных дефектов.

Предложенная схема релаксации электронного возбуждения должна объяснить не только генерацию радиационных дефектов, но и наблюдаемую собственную люминесценцию. В кристаллах галогенидов таллия наблюдается люминесценция трех видов [8]. В настоящее время надежно интерпретирована экситонная резонансная люминесценция. Считаем, что два других вида люминесценции связаны с релаксированными экситонами и рекомбинацией радиационных дефектов. Схема релаксационного процесса, включающая процесс люминесценции, приведена на рис. 5.



Р и с. 4. Схема энергетических состояний галогенида тапия.

1 - состояние нерелаксированного экситона; 2 - состояние релаксированного экситона; 3 - основное состояние системы; 4 - состояние системы с дефектами.



Р и с. 5. Схема релаксационного процесса.

$h\nu_1, h\nu_2$ - излучение соответственно нерелаксированного и релаксированного экситонов; $h\nu_3$ - излучение, обусловленное электронными переходами при рекомбинации радиационных дефектов.

Модели радиационных дефектов

По рассмотренному выше механизму генерации радиационных дефектов предполагается уход иона таллия из катионного узла. При этом возможны два варианта ухода: один — когда образуются катионная вакансия и междоузельный ион таллия, т.е. электрически заряженная пара дефектов; второй — когда образуется катионная вакансия, вблизи которой локализуется дырка, и нейтральный междоузельный атом таллия, т.е. создается электрически нейтральная пара дефектов. Первый вариант приводит к тому, что сразу после образования первичной пары дефектов (катионной вакансии и междоузельного иона таллия) эти дефекты могут быть близко расположенными, и поэтому между дефектами будет сильное электростатическое взаимодействие. Такое взаимодействие дефектов должно привести к их рекомбинации, вследствие чего восстанавливается регулярная кристаллическая решетка.

Если же при образовании первичной пары дефектов катионная вакансия и междоузельный ион таллия будут разделены таким расстоянием, при котором электростатическое взаимодействие между ними будет ничтожное, то следует рассмотреть условия локализации междоузельного иона, так как при достаточно низкой температуре катионная вакансия неподвижна. Локализация междоузельного иона таллия в идеальной кристаллической решетке галогенидов таллия является маловероятной по следующим причинам. Локализация междоузельного иона таллия в кристалле может происходить только в том случае, если вследствие этой локализации понижается энергия системы кристалл — дефект. Понижение энергии системы легко представить, если междоузельный ион образует химическую связь с другим ионом или атомом, первоначально находящимся в узле кристаллической решетки. Химическая связь между двумя ионами Tl в основном состоянии не образуется, стабильный молекулярный ион Tl_2^{+} не существует. Известно только, что нейтральные молекулы TlCl и TlBr устойчивы, значения энергии связи пары соответственно 3,82 и 3,42 эВ; равновесные расстояния между таллием и галогеном достигают соответственно 2,48 и 2,61 Å. (Эти значения меньше постоянных кристаллических решеток TlCl и TlBr, т.е. 3,84 и

3,99 Å соответственно.) Судя по приведенным данным энергии и расстояния, не исключается возможность локализации в кристалле междоузельного иона таллия в случае образования нейтральной молекулы типа $TlCl$, однако вероятность такой локализации должна быть малой по двум причинам. Во-первых, необходима значительная деформация кристаллической решетки, что следует из сопоставления соответствующих ионных радиусов и размера молекулы. Во-вторых, возникновение значительной поляризации окружения ввиду перераспределения электронной плотности при образовании молекулы типа $TlCl$. Анализ второго варианта приводит к следующему. Если первоначально произошло образование катионной вакансии, вблизи которой локализуется дырка, и нейтрального междоузельного атома, то между дефектами нет электростатического взаимодействия, и пара дефектов может оказаться стабильной в случае, когда между ее компонентами расположено несколько узлов кристаллической решетки.

Рассмотрим возможные модели дефекта, содержащего катионную вакансию и дырку. Дырка может быть локализована на ионе таллия, находящегося в соседнем с вакансией катионном узле (рис.6). Такая модель предполагает существование в кристалле иона Tl^{++} . В химических соединениях подобное зарядовое состояние таллия встречается редко, однако достоверно установлено [9], что в щелочно-галогидных кристаллах, содержащих примесь таллия, под действием радиации создаются ионы Tl^{++} . Согласно модели дефекта требуется некоторое смещение четырех ионов галогена, расположенных в плоскости между V_C^- и Tl^{++} (см.рис.6).

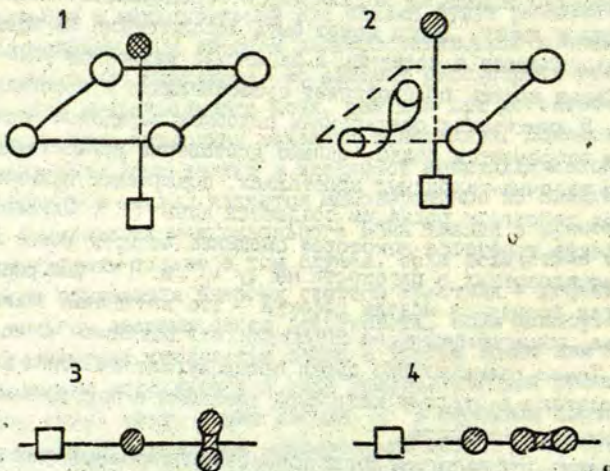
Другая возможная модель дефекта - это катионная вакансия и дырка, локализованная на окружающих эту вакансию 8 ионах галогена. Такое размазывание дырки предполагает смещение всех 8 ионов галогена в сторону катионной вакансии и сохранения высокой симметрии дефекта.

Известно, что галогены легко образуют молекулярные ионы, например, Cl_2^- и Br_2^- . Энергия связи этих молекулярных ионов в свободном состоянии составляет соответственно 1,26 и 1,15 эВ [10]. Поэтому можно ожидать, что при локализации дырки на ионах галогена в ближайшем окружении катионной вакансии релаксации

этого окружения приведет к образованию квазимолекулярного иона галогена типа X_2^- (символом X обозначен галоген).

Вторая компонента пары дефектов - междоузельный атом таллия Tl_1^0 может быть локализован с образованием Tl_2^+ . Энергия связи такого иона в свободном состоянии 0,58 эВ [7]. Возможны две конфигурации ориентации иона Tl_2^+ по отношению к катионной вакансии. При малых расстояниях между V_L^- и Tl_2^+ эти конфигурации могут обладать различной термической стабильностью.

В настоящей работе не рассматриваются радиационные дефекты, в состав которых входят так называемые дорадиационные дефекты (вакансии основного вещества и различные примеси), хотя дорадиационные дефекты могут оказать существенное влияние на генерацию и накопление радиационных дефектов в кристаллах галогенидов таллия.



Р и с. 6. Модели дефектов в галогенидах таллия.

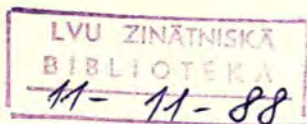
1 - дырка локализована на катионе; 2 - дырка локализована на двух анионах; дефекты электрически нейтральны - заряд дырки компенсирован катионной вакансией; 3, 4 - две возможные конфигурации расположения иона Tl_2^+ относительно катионной вакансии.

Образование коллоидов

Согласно [1], облучение кристаллов галогенидов таллия при комнатной температуре гамма-лучами приводит к образованию коллоидов таллия.

Возможно несколько путей образования коллоидов. Например, в щелочно-галогидных кристаллах создание радиацией Р-центров (анионной вакансии, захватившей электрон) может привести к формированию в кристалле области, в которой анионные узлы пустые. Релаксация структуры и перераспределение электронно-плотности приводит к образованию коллоида щелочного металла. Вероятность образования коллоидов таллия в кристаллах галогенидов таллия по рассмотренной схеме маловероятно, так как в этих кристаллах радиационные дефекты создаются в катионной подрешетке.

Первичные радиационные дефекты создаются в катионной подрешетке. Образование коллоидов металла возможно либо при замещении анионов катионами, либо при "слипании" междоузельных атомов таллия. В кристаллах галогенидов таллия реализуется вторая возможность. Об этом свидетельствует следующее. Если бы образование коллоидов таллия было следствием замещения анионов катионами, то ожидалось бы и образование этих коллоидов в области низких температур, однако при температуре 4,2-80 К наведенное поглощение, обусловленное коллоидами таллия, никем не обнаружено, что, вероятно, является следствием малой подвижности Tl_1^0 или недостаточным пространственным разделением V_- и Tl^0 . При комнатной температуре образование коллоидов таллия негомогенно по объему кристалла. При рассмотрении кристалла видно, что происходило своеобразное декорирование; частицы, обуславливающие окраску кристалла, вероятно закрепились на каких-либо ротовых дефектах кристалла - на поверхностях блоков, в области микропор и т.п. Упомянутое декорирование можно объяснить таким образом. При низкой температуре междоузельные атомы таллия Tl_1^0 малоподвижны, и в случае накопления радиационных дефектов Tl_1^0 взаимодействует с катионом, находящимся в узле кристаллической решетки, формируется ион Tl_2^+ , т.е. происходит его авто-



локализация. При более высоких температурах автолокализация Tl_i^0 невозможна, так как энергия связи в ионе Tl_2^+ мала и междоузельный атом таллия мигрирует по кристаллу. Tl_i^0 либо рекомбинирует с катионной вакансией с соответствующим перераспределением заряда, либо Tl_i^0 закрепляется на ростовых дефектах кристалла. Скопление многих Tl_i^0 на таких дефектах и приводит к наблюдаемому декорированию кристалла.

З а к л ю ч е н и е

При распаде катионных электронных возбуждений в галогенидах таллия создаются радиационные дефекты. Наиболее вероятно создание радиационных дефектов на начальной стадии релаксации возбуждения. Вероятными первичными радиационными дефектами являются катионная вакансия с дыркой, локализованной в ближайшем окружении, и междоузельный атом таллия. Образование коллидных центров таллия в кристаллах галогенидов таллия происходит вследствие закрепления мигрирующих по кристаллу междоузельных атомов таллия на ростовых дефектах кристаллов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Artyshechenko V.G., Voitsehovskii V.V., Kornienko V.S., Lisitskii I.S., Rybaitovskii A.O. Effect of Ionizing Radiation on Optical Properties of Thallium Halides in the 0.36 to 15 μ m Range. - *Phys.stat. solidi*, a, 1984, vol.85, p.167-171.
2. Григорьева Л.Г. Радиационные дефекты в галогенидах таллия. - В кн.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. Рига, 1986, с.63-84.
3. Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Распад электронных возбуждений в $TlCl$ и $TlCl-TlBr$ на радиационные дефекты. - Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с.264-265.
4. Takahashi K., Kobayashi K. Reflectivity Spectra of $TlCl-TlBr$ Mixed Crystals. - *J.Phys.Soc.Japan*, 1977, vol.43, N 3, p.891-898.

5. Toyozawa Y. A Proposed Model of Excitonic Mechanism for Defect Formation in Alkali Halides. - J.Phys.Soc.Japan, 1978, vol.44, N 2, p.482-488.

6. Shukla A.K., Ramdas S., Rao C.K. Formation Energies of Schottky and Frenkel Defects in Thallium Halides. - J. Phys.Chem.Solids, 1973, vol.34, N 4, p.761-764.

7. Christiansen P.A. and Pitzer K.S. Electronic Structure and Dissociation Curves for the Ground States of Tl_2 and Tl_2^+ from Relativistic Effective Potential Calculations. - J. Chem.Phys., 1981, vol.74, N 2, p.1162-1165.

8. Shimizu D., Koda T., Murahasi T. Exciton Luminescence in $TlBr$ and $TlCl$. - J.Phys.Soc.Japan, 1974, vol.31, N 1, p.161-168.

9. Dreybrodt W., Silber D. Electron Spin Resonance of Tl^{++} Centres in KCl Crystals. - Phys.status solidi, 1967, vol.20, p.337-346.

10. Хьюбер К.П., Герцберг Г. Константы двухатомных молекул. М., 1984, I ч. 408 с., II ч. 368 с.

Статья поступила 26 марта 1987 года.

РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КВАРЦА

А.Н.Трухин, И.Т.Годманис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

При исследовании люминесценции, возбуждаемой фотонами с энергией более 6 эВ при температуре ниже 200 К, обнаружено исчезновение этого излучения после введения в образцы ионов меди. При последующей диффузии ионов щелочных металлов излучение восстанавливается. На основании независимости спектрально-кинетических характеристик от типа ионов щелочного металла, восстанавливающих люминесценцию, сделан вывод, что электронные состояния щелочи не влияют на излучательные переходы в центре люминесценции. Интенсивность люминесценции пропорциональна концентрации примеси алюминия в кварце, она не коррелирует с концентрацией центров дымчатой окраски — алюмоокислородных тетраэдров. Следовательно центры низкотемпературной люминесценции природного кристаллического кварца (дымчатые кварцы, морионы) обусловлены комплексными дефектами, в состав которых входит ион алюминия с координацией, отличной от 4, ион щелочного металла, протон и, возможно, некоторый собственный дефект, изменяющий координацию алюминия. Люминесценция приписана триплет-синглетным переходам и имеет постоянную времени затухания около 2 мс. При температуре жидкого гелия добавляется еще одна составляющая затухания с постоянной времени около 12 мс. Предполагается, что обе составляющие затухания обусловлены расщеплением триплетного уровня в нулевом поле.

Исследованы центры захвата и рекомбинации, связанные с центром низкотемпературной фотолюминесценции природного кварца, модифицированного ионами щелочных металлов и ионами меди. Базируясь на данных ЭПР Cu^0 - и Cu^{+} -центров, определено, что комплексный дефект способен захватывать носители заряда обоих знаков.

В в е д е н и е

Чувствительный люминесцентный метод использован при изучении радиационных процессов в кварце для выявления свойств дырок [1]. Одним из основных выводов в работе [1] следующий: при малых дозах облучения в чистых образцах кристаллического

кварца не наблюдается ярких эффектов запасаения светосумы, позволивших бы при исследовании радиационных процессов применять методику термовысвечивания и фотостимулированной люминесценции. В преднамеренно активированных образцах кристаллического кварца эти эффекты хорошо наблюдаемы и при малых дозах. В образцах кристаллического кварца, активированного германием, выявлены центры захвата дырок на германии, одновременно обнаруженные и методом ЭПР [2]. Успех примечания люминесцентной методики был обеспечен тем, что центры люминесценции германия в кристаллическом кварце были достаточно подробно изучены (см., напр., [3,4]). Большой интерес представляют свойства образцов кристаллического кварца, содержащих алюминий, наиболее распространенную примесь и в природных, и в искусственных кристаллах кварца. Однако, люминесценция, связанная с алюминием, до сих пор не выявлена с достаточной степенью определенности. Наблюдаемая в кварце люминесценция в работах (см., напр., [5,6]) практически голословно приписывается алюминию в тетраэдрической координации, конечно, ассоциированным с междоузельными ионами щелочного металла. Кроме этого, авторы путают примесную и собственную люминесценции. Ними полученные данные [7] показывают, что алюминий именно в тетраэдре не образует центров люминесценции, по крайней мере эти гипотетические центры имеют значительно меньший выход люминесценции нежели центры, образованные алюминием в ином структурном положении.

В настоящей работе подробно рассматриваются результаты исследования природы люминесценции, связанной с алюминием в кристаллическом кварце, и дается анализ термо- и фотостимулированной люминесценции, сопутствующей такому дефекту в кварце.

Низкотемпературная фотолюминесценция природного кристаллического кварца

Была обнаружена [8] низкотемпературная фотолюминесценция образцов природного кристаллического кварца, возбужденная фотонами с энергией, превышающей 6 эВ. При сопоставлении результатов исследования природного и синтетического кварца был сделан вывод [9], что люминесценция обусловлена примесью. Поскольку обсуждаемая люминесценция наиболее эффективно проявляется в морионе, то она была приписана [9] алюминию. (В работе [9] обсуждается собственная люминесценция кварца, поэтому данные по примесной люминесценции опущены.)

В настоящей работе приводятся результаты изучения спектрально-кинетических характеристик люминесценции природного кристаллического кварца и влияния на нее примесей. Для спектрально-кинетических исследований фотолюминесценции при низких температурах применялась обычная аппаратура (см. [10, 11]). Выбран широкий спектр образцов природного (морион, дымчатый кварц, бразильский кварц, образцы месторождений Урала и Восточной Сибири) и синтетического кварца различной степени чистоты.

Обсуждаемая люминесценция имеет широкую полосу около 3 эВ и возбуждается фотонами с энергией, превышающей 6 эВ. Интенсивность люминесценции сильно возрастает по мере охлаждения к 100 К, а в области 10–100 К она практически не зависит от температуры. Квантовый выход люминесценции равен $0,5 \pm 0,2$. Люминесценция наблюдается в образцах, имеющих в большой концентрации примеси алюминия, хотя и не всегда это правило выполняется. Аметисты, например, не имеют люминесценции с упомянутыми выше параметрами.

Известно (напр., [12]), что атомы алюминия занимают различные структурные положения в решетке кварца. Наиболее изучен алюминий, находящийся в алюмоокислородном тетраэдре и дающий ряд дырочных центров, ответственных за дымчатую окраску. В процессе отжига интенсивность обсуждаемой люминесценции не возрастает пропорционально уменьшению концен-

Т а б л и ц а

Фотолуминесценция при 3 эВ кристаллического кварца
($T = 80$ К. Энергия фотонов возбуждения 6 эВ.)

Тип кварца	Интенсивность, отн.ед.	Концентрация, алюминия, см ³
Морион "отожженный"	800	10^{19} [12]
Морион темный	200	
Кварц дымчатый "отожженный"	130	$5 \cdot 10^{17}$ [13]
Кварц дымчатый	120	
Кварц дымчатый с прозрачной сердцевинной: прозрачная часть	400	$1,3 \cdot 10^{18}$
с дымчатыми гранями	100	$5,0 \cdot 10^{17}$
Кварц бразильский	110	10^{18} [13]
Аметист	0	10^{18} [13]
Кварц синтетический, содержа- щий примеси	0	10^{17}

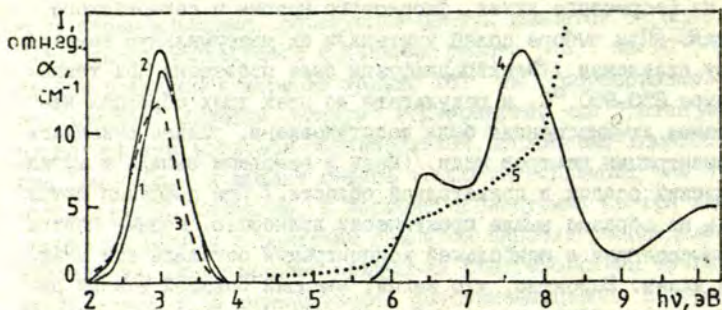
трации дырочных центров отоженных образцов. Отсюда следует, что центры люминесценции не связаны с алюминием, находящимся в тетраэдрическом положении. Наиболее отчетливо это можно наблюдать в образце дымчатого кварца, имеющего прозрачную сердцевину с формой тригональной призмы, длина стороны которой 1 см, и дымчатые грани толщиной 0,5 см. Оказывается, что прозрачная сердцевина люминесцирует значительно ярче дымчатой части независимо от отжига. Концентрация же атомов алюминия в прозрачной части выше, чем в дымчатой. В предположении, что алюминий занимает только одно из положений, дымчатая окраска в природном образце должна была бы распределяться равномерно. Следовательно, атомы алюминия в прозрачной части образца имеют иное структурное положение не-

жели атомы алюминия, образующие центры дымчатой окраски. Такой вывод согласуется с данными работы [12]: из 10^{19} см^{-3} атомов алюминия в морионе только 10^{17} см^{-3} образуют центры дымчатой окраски. Следует подчеркнуть, что густая дымчатая окраска морионов обуславливает поглощение люминесценции (см. табл.) и эффект отжига в морионе сильнее, чем в дымчатом кварце. Вероятно, в морионе исследуемые центры люминесценции наряду с центрами дымчатой окраски распределены хаотически. Под влиянием облучения рентгеновскими лучами при температуре 80 К интенсивность фотолюминесценции в образцах спадает, но после нагрева их до комнатной температуры и последующего охлаждения наблюдается восстановление интенсивности. Отсутствие обсуждаемой люминесценции в аметисте и в синтетических образцах кристаллического кварца, также содержащих примесь алюминия, объясняется иным структурным положением атома алюминия.

Алюминий в тетраэдрическом положении ассоциируется с ионами щелочных металлов и OH-группами. Проследим, ассоциируется ли с упомянутыми ионами новый дефект, вызванный примесью алюминия (назовем его дефектом А). Известно [14], что ионы меди методом электродиффузии эффективно входят в структуру мориона и дымчатого кварца. В активированных таким образом образцах при возбуждении их в области прозрачности основного вещества наблюдается только люминесценция меди. Обсуждаемая люминесценция полностью исчезает. Сильно ослабевает она также и при введении серебра [15], но полностью не исчезает. Следовательно, обсуждаемая люминесценция кристаллического кварца зависит от присутствия одновалентных ионов, вероятно, ионов щелочных металлов. Для выяснения факта, какой тип иона щелочного металла, входящего в центр люминесценции, оказывает более существенное влияние, был проделан опыт с примечением двойной электродиффузии. Сначала в образцы были введены ионы меди, и мы удостоверились, что после этого исследуемая люминесценция паритически не наблюдается. Затем в три образцы методом электродиффузии были введены ионы лития, натрия и калия соответствен-

но из фтористого лития, фтористого натрия и сернокислого калия. (При выборе солей учитывали их максимальную температуру плавления.) Электродиффузия была проведена при температуре 850-900 °С, в результате во всех трех образцах изучаемая люминесценция была восстановлена, сильно снизилась концентрация центров меди. (Медь в основном выпала в металлический осадок в прикатодной области.) При диффузии лития медь из образца вышла практически полностью. Медные центры люминесценции в наибольшей концентрации остались при диффузии калия. Вероятно, что калий, имеющий большой ионный радиус, в некоторых местах не смог заменить ионы меди, так же как серебро не заменяет все ионы щелочных металлов. Таким образом при диффузии различных ионов щелочных металлов подтвердилось, что спектрально-кинетические характеристики восстановленных центров люминесценции трех активированных, также как и исходных образцов, практически не различаются. Ионы щелочных металлов участвуют в образовании центров низкотемпературной люминесценции, но не влияют на излучательные электронные переходы. Дефект А, по-видимому, продолжает свое существование и в присутствии ионов меди или серебра, при этом излучение хорошо описывается в приближении внутриионных переходов [14,15]. Основное отличие свойств ионов меди от свойств ионов щелочных металлов заключается в большей величине второго потенциала ионизации последних. Соответственно возбуждение ионов щелочных металлов требует больших энергий. Для меди и серебра, по-видимому, имеет место обратная картина: возбуждение дефекта А "скатывается" на ионы меди или серебра.

При поиске корреляции между поглощением ОН-групп и интенсивностью люминесценции было проанализировано влияние ОН-групп. Несмотря на то, что всем люминесцирующим образцам присущи высокоинтенсивные полосы поглощения ОН-групп, прямой корреляции между фотолюминесценцией и определенными полосами ОН-групп, так же как и поглощением бесструктурного фона, вызванным примесью воды, не найдено. Измерения проводились спектрометром фирмы "Бекман" при комнатной темпе-



Р и с. 1. Оптические характеристики образцов кристаллического кварца, имеющих низкотемпературную фотолуминесценцию (приведены данные для прозрачной сердцевины дымчатого кварца).

Кривые 1, 2, 3 - спектры фотолуминесценции при возбуждении фотонами с энергией 6,2 эВ (1 - $T = 80$ К, 2 - $T = 4,5$ К, 3 - $T = 15$ К); кривая 4 - спектр возбуждения луминесценции при 3,0 эВ ($T = 80$ К); кривая 5 - спектр поглощения.

ратуре и при 120 К. Выявлено, что при электродиффузии протонов имеют место изменения в длинноволновой части спектра луминесценции. Вероятно, протоны входят в состав центров низкотемпературной луминесценции, однако не проявляются в поглощении OH-групп. Аналогичное поведение протонов уже замечено [16].

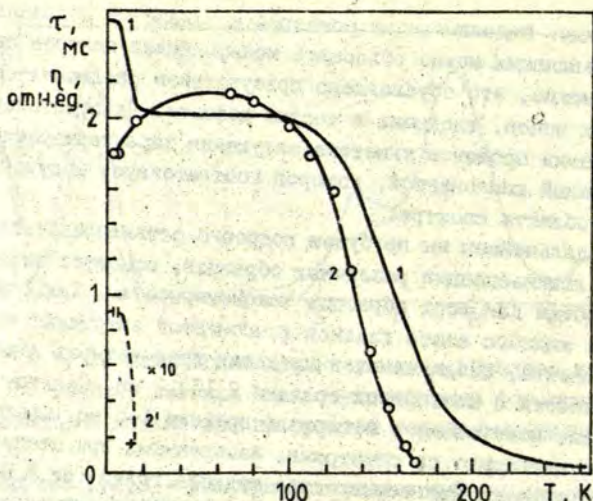
Рассмотрим характерные оптические спектры исследуемых образцов (см. рис. 1). Необходимо отметить факт девиации спектров различных образцов: меняется соотношение между полосами возбуждения луминесценции, слегка видоизменяется спектр луминесценции. Однако температурная зависимость интенсивности фотолуминесценции и постоянной времени затухания луминесценции практически всех исследованных образцов остаются одинаковыми. Правда, в спектре затухания луминесценции появляются дополнительные составляющие, что особенно отчетливо наблюдается в образце бразильского кварца, но этот эффект имеет сравнительно малый вклад в основную высвечиваемую светосумму на импульс

возбуждения. Видоизменения спектров и появления дополнительных составляющих можно объяснить модификацией центров свечения. Возможно, это обусловлено присутствием различных одновалентных ионов, входящих в состав дефекта. Действительно, при введении протонов кинетика затухания характеризуется дополнительной компонентой, которой соответствует излучение в зеленой области спектра.

В дальнейшем мы не будем подробно останавливаться на деталях люминесценции различных образцов, основное внимание уделим общим для всех образцов закономерностям. Так, при температуре жидкого азота главной компонентой затухания является экспонента, наблюдаемая в пределах трех-четырех порядков интенсивности с постоянной времени $2,1 \pm 0,1$ мс. Спектры люминесценции, измеренные в интервале времени 1-5 мс. практически точно совпадают со спектрами, измеренными при стационарном возбуждении. При температуре жидкого гелия (от 8 К и ниже) затухание люминесценции характеризуется более длительной составляющей (около 12 мс). Эта составляющая (см.рис.2) уменьшается при температуре, превышающей 8 К. В спектре фотолюминесценции при температуре до 10-15 К исчезает составляющая в ультрафиолетовой области полосы. Однако при охлаждении образца до температуры жидкого гелия спектр люминесценции вновь сдвигается в ультрафиолетовую область (см.кривую 2 на рис.1). Проведены оценки сил осцилляторов переходов f в центре свечения по поглощению и излучению, используя соответственно формулу Смакулы и формулу

$$f = \frac{\lambda^2 m e \epsilon_0}{2 \pi e^2 \tau}$$

Получены значения $0,25$ и 10^{-5} . Это означает, что природа электронных переходов поглощения и излучения сильно отличается. В первом случае - это разрешенные, а во втором - запрещенные переходы. Поэтому в кинетике затухания может иметь место и быстрая компонента затухания, соответствующая разрешенным переходам. Проведенные измерения в интервале времен 1-1000 нс и в интервале температур 4,5-200 К показали: если быстрая компонента и имеет место, то ее доля в люминесценции мала.



Р и с. 2. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции при 3,0 эВ (кривая 1) и ее постоянной времени затухания (кривые 2, 2').

Энергия фотонов возбуждения 6,2 эВ. Регистрация кинетики затухания осуществлялась многоканальным анализатором, изготовленным в НИИТТ ЛГУ им. П.Стучки.

Медленные же компоненты возникают без разогревания. По-видимому, центр, возбужденный в процессе поглощения, в условиях разрешенного перехода быстро и безбарьерно переходит в иное возбужденное состояние, переходы с которого в основное состояние запрещены. Постоянная времени около 2 мс может соответствовать триплет-синглетным переходам. На существование триплетного возбужденного состояния могут указывать и те особенности в кинетике затухания, которые мы наблюдали при температуре ниже 8 К и которые могут соответствовать расщеплению триплетного уровня в нулевом поле. Окончательно вопрос о природе уровней можно решить, применив оптическое детектирование магнитного резонанса, что в данное время для нас недоступно. Однако все полученные результаты не противоречат

объяснению наблюдаемых эффектов с точки зрения синглет-синглетных переходов в поглощении и триплет-синглетных переходов в излучении. По температурной зависимости (см. рис. 2) интенсивности люминесценции и постоянной времени затухания, согласно формуле Мотта

$$\tau = \frac{\tau_0}{1 + \frac{1}{2} e^{-E/(kT)}}; \quad \eta = \frac{\eta_0}{1 + \frac{1}{2} e^{-E/(kT)}}$$

определены параметры процессов тушения. По обеим зависимостям энергия активации термического тушения равна $0,1 \pm 0,04$ эВ, частотный фактор равен $0,5 \cdot 10^7$ с⁻¹. Малое значение вероятности безызлучательных переходов указывает на малую вероятность дезактивации возбужденного состояния и находится в согласии с интерпретацией основного и первого возбужденного синглетного и триплетного, соответственно.

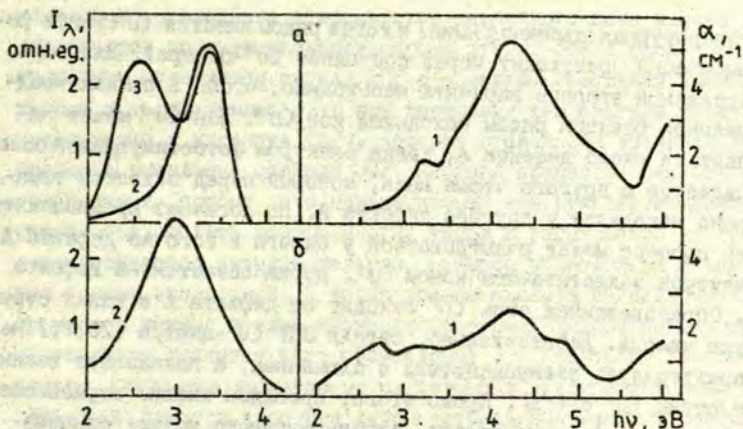
Была также измерена поляризация люминесценции. Интенсивность люминесценции максимальна, и поляризация люминесценции максимальна и отрицательна при возбуждающем свете, поляризованном параллельно оптической оси. Плоскость анализатора в этом случае параллельна оптической оси. При наблюдении вдоль оптической оси, когда плоскость анализатора перпендикулярна оптической оси, степень поляризации люминесценции равна нулю. В настоящее время трудно отличить, является ли люминесценция излучением ротатора или ряда диполей, лежащих в плоскости, почти перпендикулярной оптической оси. Для этого необходимы исследования циркулярной поляризации.

Таким образом, полученные данные позволяют заключить, что в кристаллическом кварце может иметь место люминесценция дефекта, содержащего примесь алюминия, ионов щелочных металлов, протонов и, возможно, собственных дефектов. Для алюминия, не образующего центры дымчатой окраски, предположена [6] его ассоциация с кислородными вакансиями. Применение методики оптического детектирования ЭПР позволит выяснить структуру центра, а такая необходимость базируется на аргументах в пользу триплет-синглетной природы люминесценции этих дефектов. Отметим, что центром люминесценции с близкими характе-

гистиками является F-центр в аддитивно-окрашенном лейкосапфире. (Близки по положению полосы люминесценции и поглощения.) Излучение этого центра обусловлено триплет-синглетными переходами, правда, постоянная времени затухания, характерная для F-центров в лейкосапфире постоянная, выше чем для исследуемого центра [18,19]. Различаются также температурные зависимости. Так, люминесценция F-центров при 300 К не потушена. Возможно, что в кристаллическом кварце структура дефекта, обусловленного примесью алюминия, схожа со структурой F-центра оксида алюминия, а различия объясняются вхождением в дефект кварца ионов-компенсаторов.

Участие в радиационных процессах дефекта,
образующего центры низкотемпературной люминесценции
природного кристаллического кварца

Результаты, изложенные в предыдущем отделе, показывают, что центры низкотемпературной люминесценции кристаллического кварца включают ионы щелочных металлов, возможно, протоны, алюминий и собственные дефекты. Рассмотрим явления, связанные с захватом и рекомбинацией электронных возбуждений на этом центре. На рис.3 представлен спектр наведенного рентгеновским облучением поглощения в образце отожженного мориона. Фотостимуляция в полосе наведенного поглощения при 4,1 эВ вызывает фотостимулированную люминесценцию, полоса которой хорошо совпадает с полосой низкотемпературной люминесценции. Следовательно, можно утверждать, что при рентгенизации происходит процесс захвата носителей, а при фотостимуляции — их рекомбинация на центре. В кристаллическом кварце ионы щелочных металлов пассивны по отношению к люминесценции. Поэтому для выявления картины радиационных свойств обсуждаемого центра ионы щелочных металлов были заменены ионами меди. При этом также наблюдается фотостимулированная люминесценция после рентгеновского облучения кварца, однако как и в случае фотолюминесценции пропадает свечение центра низкотемпературной



Р и с. 3. Спектры наведенного поглощения (кривая 1) и спектры фотостимулированной люминесценции (кривая 2) кристаллического кварца, активированного медью (а) и неактивированного (б). Кривая 3 - спектр рентгенолюминесценции.

Температура 80 К. Полоса при 2,6 эВ (см. кривую 3) обусловлена автолокализованным экситоном, который не проявляется в рекомбинационных процессах, так как кривая 2, а совпадает в случае излучения, возбуждаемого в фотостимулированном и внутрицентровом процессах.

люминесценции и появляется свечение центра, ядром которого является Cu^+ (см. кривую 2 на рис. 3, а). В кристалле с медью наведенные полосы были интегрированы по их корреляции с сигналом ЭПР Cu^0 -центра. Можно предполагать, что в исходном до электродиффузии меди образце наведенная полоса при 4,1 эВ принадлежит атомам щелочных металлов, освобождение электронов с которых подсветкой в рекомбинационном процессе дает свечение центра низкотемпературной люминесценции. Такая же ситуация и в случае меди. Процесс рекомбинации, вероятно, не является чисто электронным процессом, так как при подсветке сигнал ЭПР, могущий принадлежать Cu^{++} -центрам, не исчезает, тогда как сигнал Cu^0 -центров пропадает полностью. Возможна реакция рекомбинации, по которой при подсветке электрон освобождается с Cu^0 -центра, находящегося вблизи дефекта А. На дефекте А в таком случае следует предположить захваченную дырку, с которой электрон может прорекомбинировать только в двух случаях - когда рядом имеется ион щелочного металла (тогда наблюдается низко-

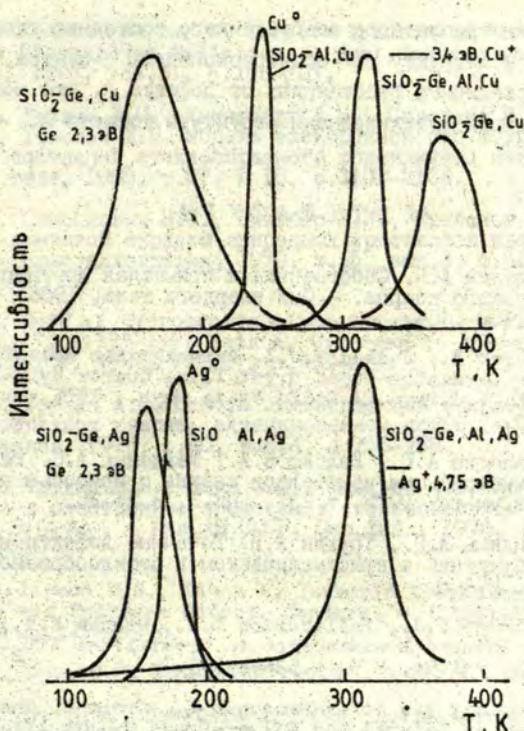
температурная люминесценция) и когда рядом имеется Cu^{++} (тогда рекомбинация происходит через состояние Cu^{+} -центра). Для осуществления второго варианта необходимо, чтобы в рамках предложенной реакции рядом находился ион Cu^{+} . Ион Cu^{+} может находиться около дефекта А, тогда электрон фотостимуляцией освобождается с другого атома меди, который перед захватом электрона находился у другого дефекта А. Но логичнее предположить, что процесс может разыгрываться у одного и того же дефекта А. Электрон захватывается ионом Cu^{+} , дырка остается на дефекте А. Образовавшийся атом Cu^0 отходит от дефекта А в канал структуры кварца. Действительно, сигнал ЭПР (Cu^0 -центра [20,21] не характеризует взаимодействия с алюминием, а показывает взаимодействие Cu^0 с ^{29}Si . Кроме этого, проведен анализ термовысвечивания облученного кварца, активированного медью, одновременно сделан анализ полос наведенного поглощения и сигнала ЭПР (Cu^0 -центра [22,23]. Показано, что в зависимости от температуры имеет место Cu^0 -центры нескольких типов, которые при изменении температуры переходят один в другой. Пик термовысвечивания при 244 К [22] дает два значения энергии активации Cu^0 . Следовательно, Cu^0 под воздействием термостимуляции передвигается по каналам. В результате при подходе к дефекту А, захватившему дырку, происходит рекомбинация $\text{A}^{++} + \text{Cu}^0 \rightarrow \text{AC}^{++} + h\nu$, и наблюдается пик термовысвечивания. Оказалось, что в образце дымчатого кварца с прозрачной сердцевинкой сигнал ЭПР наводится по-разному и в его дымчатой, и прозрачной частях. В прозрачной части интенсивность линий ЭПР в несколько раз выше, чем в той, которая была дымчатой перед введением ионов меди. В случае облучения при низкой температуре светом де-териевой лампы в спектре ЭПР виден сигнал Cu^0 -центров нескольких типов, а также сигнал ЭПР в области 2800-3000 Гс. При прогреве образца до комнатной температуры последний сигнал в условиях высвечивания пика термостимулированной люминесценции при 244 К не отжигается полностью, тогда как сигнал от Cu^0 исчезает полностью*. При прогреве образца до температуры выше пиков термовысвечивания 330 и 360 К сигнал несколько

* По нашей просьбе аналогичные измерения уже проведены [21], и полученный сигнал в районе 2800-3000 Гс был приписан Cu^{++} -центрам.

меняет свое положение относительно магнитного поля и даже усиливается по интенсивности. Кроме этого, после последней процедуры появляется сигнал ЭПР E' -центра. Результат можно понять в предположении, что при повышении температуры имеет место также и миграция Cu^{++} , которая становится активной в процессе выявления сигнала ЭПР. Картина процессов еще более усложняется потому, что парамагнитный ион при перемещении может образовывать центры многих типов и расшифровка их спектров становится затруднительной. Процесс образования E' -центров совсем загадочный. С точки зрения анализа радиационных процессов вокруг центра низкотемпературной люминесценции примечательным является факт образования Cu^{++} -центров. Действительно, когда ионы щелочных металлов являются компенсаторами заряда около примеси алюминия либо в тетраэдрической координации, либо у дефекта A , то они из-за большой величины второго потенциала ионизации (~ 40 эВ) не способны захватывать термализованную дырку, однако ионы Cu^{++} широко известны для случаев многих материалов. Для них в кристаллическом кварце так же, как и для Cu^0 -центров, характерно состояние, при котором эти центры (точно известно, что в процессе облучения при 80 К Cu^0 -центры образуются, так как видны их полосы поглощения, однако их сигнал ЭПР выявляется только после прогрева до 120 К [21]) могут находиться в состоянии, не выявляемом методом ЭПР по еще не изученным причинам. Однако, после небольшой термообработки образца эти центры видны в спектре ЭПР. Относительно большая концентрация Cu^{++} -центров по сравнению с Cu^0 -центрами в образце с прозрачной сердцевинкой, по-видимому, вызвана захватом электрона на дефекте A . (Алюминий в тетраэдрической координации не может захватывать электрон.) В пике термовысвечивания 330-360 К часть Cu^{++} -центров рекомбинирует с электронами, освобожденными из дефектов A^0 , другая же часть отходит от дефектов A^0 в новое положение равновесия. Для оценки доли Cu^{++} -центров, преобразующихся в Cu^{++} -центры, было проведено измерение интенсивности фотолюминесценции до и после рентгеновского облучения при комнатной температуре. Предварительно было проверено, что при этом образуется сигнал ЭПР, приписанный Cu^{++} -центрам. Оказалось, что за время облучения около 60 мин до

30% Cu^+ -центров преобразовалось (уменьшилась их концентрация). После рентгенизации при комнатной температуре имеет место длительная (2-3 часа) фосфоресценция, которая, по-видимому, связана с пиком термовысвечивания. Интенсивность рентголюминесценции, в которой также наблюдается полоса свечения Cu^+ -центра, в процессе облучения падает приблизительно в такой же пропорции, что и фотолюминесценция, т.е. действительно часть Cu^+ выходит из игры. Наблюдается также различие поведения Cu^+ и Ag^+ : вследствие облучения за короткое время из игры выходят практически все Ag^+ -центры, которые при комнатной температуре в основном преобразовываются в Ag_2^+ -центры [24]. Это, вероятно, связано с тем, что Ag^+ -центры более эффективно захватывают электрон нежели дырку, в то время как Cu^+ -центр имеет примерно равную вероятность этих процессов [4]. Кроме этого, Cu^0 недостаточно эффективно образует коллоидальные центры. На рис. 4 приведены кривые термовысвечивания образцов кристаллического кварца, содержащих Ge и Al и активированных Cu и Ag. Рисунок показывает относительную эффективность захвата электронов на Ge, Ag^+ и Cu^+ , которая падает в приведенном ряду. Действительно, в образцах, активированных германием, снижается эффективность пиков термовысвечивания Ag^0 - и Cu^0 -центров, остаются лишь высокотемпературные пики, связанные с захватом дырок на Ag^+ и Cu^+ . Электроны в этом случае захватываются на германии.

Преобразование под воздействием облучения Cu^+ -центров в Cu^{++} -центры подтверждает точку зрения, что Cu^+ -центры находятся рядом с дефектом А, а не у алюминия в тетраэдрической координации, так как последний является центром самого эффективного захвата дырок в кварце. Существование Cu^0 - и Cu^{++} -центров свидетельствует о том, что дефект А, содержащий алюминий, способен захватывать заряды обоих знаков. Однако эффективность захвата им дырок ниже эффективности захвата дырок Cu^+ -центрами. В том случае, когда дефект А ассоциируется с ионами щелочных металлов и образует центры низкотемпературной люминесценции, в процессе захвата носителей вероятно, что ион щелочного металла служит эффективной ловушкой элект-



Р и с. 4. Термовысвечивание в образцах кристаллического кварца, содержащих германий, алюминий и подвергнутых электро-диффузии ионов меди и серебра. Рентгенооблучение при температуре 80 К.

тронов, а дефект А - дырок. При повышенных температурах электроны на ионах щелочного металла не держатся, дырку они захватить не могут и в такой ситуации центры низкотемпературной люминесценции заряд не захватывают. Таким образом, для исследования дефекта А, а также центра низкотемпературной люминесценции можно применить не только методику ОДЭПР, базирующуюся

на свойствах триплетного возбужденного состояния указанного центра, но и методику ЭПР-спектроскопии Cu^{++} -центра, находящегося на различных расстояниях от дефекта А, что может оказать помощь при моделировании структуры дефекта А.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Трухин А.Н. Собственная и примесная люминесценция кристаллического кварца. - Физ. твердого тела, 1986, т.28, вып.5, с. 1460-1464.

2. Hayes W., Jenkin T.J.L. Paramagnetic Hole Centers Produced in Germanium-Doped Crystalline Quartz by X-Irradiation at 4 K. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1985, vol.18, p.1849-1853.

3. Балодис А.Ю., Валбис Я.А., Мендзиня А.С. Рекомбинационная люминесценция кристаллов кварца с примесью германия. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1975, т.231, вып.3, с.26-35.

4. Силинь А.Р., Трухин А.Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2 . Рига, 1985. 244 с.

5. Aloia P.J., Halliburton L.E., Kohnke E.E., Borsoli R.B. X-Ray Induced Luminescence in Crystalline SiO_2 . - J.Appl. Phys., 1983, vol.54, N 9, p.5369-5375.

6. Honenay W., Schwingenschun K., Gross P. The Decay of Luminescence in Natural and Silver-Doped Quartz After X-Ray Excitation. - J.Phys.Chem.Solids, 1984, vol.45, N 1, p.61-68.

7. Трухин А.Н., Годманис И.Т. Низкотемпературная фотолюминесценция природного кристаллического кварца. - Тез.докл. VII Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. ВУФ-86. Рига, 1986, с.32.

8. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Ланда Л.М. и др. Исследование люминесценции кварца. - Тез.докл. XIII совещания по люминесценции. Иркутск, 1968, с.129.

9. Трухин А.Н., Силинь А.Р., Витол И.К. и др. Исследование люминесценции кварца. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1969, т.33, № 5, с.1911-1914;

Трухин А.Н., Пляудис А.Э. Исследование собственной люминесценции SiO_2 . - Физ. твердого тела, 1979, т.21, вып.4, с.1109-1113.

10. Kristianpoller N. Defects Induced in Natural Quartz by Vacuum Ultraviolet Radiation. - Nucl. Instrum and Meth. Phys. Res., 1964, vol. B1, p. 198-203.

11. Трухин А.Н., Интерберг Л.Э., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Модель электронной структуры локализованных состояний стеклообразного трисиликата натрия. - Физ. твердого тела, 1985, т. 27, № 10, с. 3101-3104.

12. Самойлович М.И., Цинобер Л.И., Крейскоп В.Н. Особенности дымчатой окраски природных кристаллов кварца - моорионов. - Кристаллография, 1970, т. 15, вып. 3, с. 519-522.

13. Kats A. Hydrogen in Alpha-Quartz. - Phil. Res. Repts, 1962, vol. 17, p. 133-195. Kats A. Hydrogen in Alpha-Quartz. - Phil. Res. Repts, 1962, vol. 17, p. 201-279.

14. Трухин А.Н. Центры люминесценции в кристаллическом и стеклообразном кварце, активированном медью. - Оптика и спектроскопия, 1976, т. 40, вып. 4, с. 756-758.

15. Трухин А.Н., Эцин С.С., Шендрик А.В. Центры люминесценции и электронные процессы в стеклообразном и кристаллическом $\text{SiO}_2\text{-Ag}$. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1976, т. 40, № 11, с. 2329-2333.

16. Lipson H.G., Kahan A. Infrared Characterization of Aluminium and Hydrogen Defect Centers. - J. Appl. Phys, 1985, vol. 58, N 2, p. 963-970.

17. Лаудон Р. Квантовая теория света. М., 1976. 488 с.

18. Lee K.H., Crawford J.H., Jr. Luminescence of the F Center in Sapphire. - Phys. Rev. B., 1979, vol. 19, N 6, p. 3217-3221.

19. Brewer J.D., Sumner G.P. Fluorescence of the F Center in Sapphire Below 75 K. - Phys. Lett., 1980, vol. 76A, N 3, p. 353-354.

20. Aمانis I.K., Kliava J.G., Purāns J.J., Trukhin A.N. EPR of Copper Atom in Quartz. - Phys. status solidi, a, 1975, vol. 31, p. K165-K167.

21. Aمانis I.K., Kliava J.G. Modèles des centres paramagnétiques formés par les atomes de cuivre et d'argent dans le quartz. - Phys. status solidi, a, 1977, vol. 41, p. 385-392.

22. Тале И.А., Тале В.Г., Закис Ю.Р. Модель элементарных релаксаторов в описании термоактивационных релаксационных процессов в твердых телах. - В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Гига, 1983, с. 3-22.

23. Праулиньш А.М., Шендрик А.В. Модификация центра меди в кварце. - В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразных системах. Рига, 1982, с.67-72.

24. Trukhin A.M., Shendrik A.V. Radiation Induced Luminescence and EPR Centers in SiO_2 -ag. - Phys.status solidi,b, 1980, vol.98, p.K13-K16.

Статья поступила 20 ноября 1986 года.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЩЕЛОЧНЫХ СИЛИКАТОВ С РАЗНОЙ
СТЕПЕНЬЮ УПОРЯДОЧЕННОСТИ СТРУКТУРЫ

В.А.Грабовскис, Я.А.Дзенис, У.Т.Рогоулис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованы спектры люминесценции (2-5 эВ), возбуждения люминесценции и образования центров окраски (5-10 эВ), а также кривые термостимулированной люминесценции (4,2-250 К) щелочных силикатов с разной степенью упорядоченности структуры.

Установлены основные закономерности изменения электронных состояний щелочных силикатов при повышении степени упорядоченности структуры: уменьшение количества локализованных состояний, появление состояний с возможной экситонной природой, существенное уменьшение дисперсии по энергиям состояний E_1 -центрлов захвата.

В в е д е н и е

О результатах изучения электронных состояний щелочно-силикатных стекол сообщается в ряде работ [1-6], авторы которых выдвигают обоснованные модели энергетической структуры стекла и электронных процессов в них. Предполагается [2,3], что верхний край валентной зоны образовывается электронными состояниями немоستيкового атома кислорода, а зона проводимости связана с электронными состояниями щелочного иона. Известно также [4,5,7], что вследствие разупорядочения структуры в стекле появляются локализованные состояния, так называемые L-центры. Переходами в L-центрах обуславливаются длинноволновый край собственного поглощения стекла, а также характерная люминесценция стекла.

Дальнейшие исследования [6] свойств локализованных состояний показали, что существуют два типа таких состояний. Указывается [8] также на существование двух полос в области

собственного поглощения, что связывается с локализованными состояниями. Эти полосы связаны с L_1 - и L_2 -центрами, которые отличаются друг от друга спектральными и кинетическими свойствами. Но структура этих центров остается невыясненной. Продолжается также дискуссия о структуре самого стекла.

Исследования нами проводились с целью выявления механизма изменения электронных возбуждений стекла при упорядочении его структуры в процессе кристаллизации. Структура щелочно-силикатных кристаллов известна, поэтому результаты таких исследований позволяют судить и о структуре локализованных состояний, и о структуре стекла. Вопрос об электронных возбуждениях в щелочно-силикатных кристаллах надо считать мало изученным (см. только [9,10,11]). Закристаллизованные образцы были получены из образцов стекла, поэтому степень чистоты у них была одинакова, а при исследовании создаются некоторые преимущества.

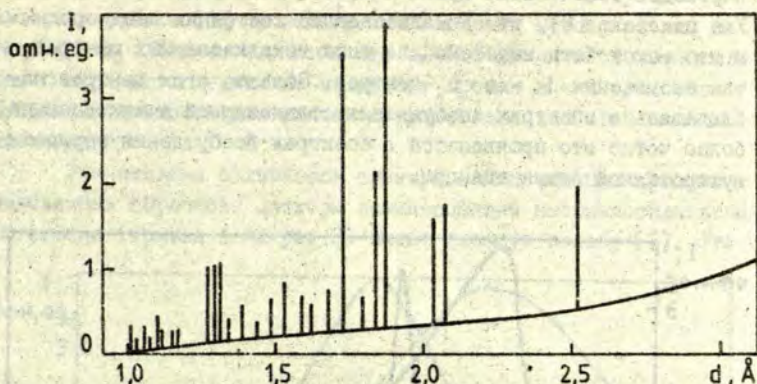
Методика исследования

Люминесценцию исследовали на образцах $Li_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 2SiO_2$, $Na_2O \cdot 4SiO_2$, $Rb_2O \cdot 4SiO_2$ и в стеклообразном, и в закристаллизованном состояниях.

Кристаллизацию стекла проводили путем выдержки образца при определенной температуре (650-730 °C); в зависимости от типа образца время выдержки составляло от 13 до 100 часов. Анализом рентгеноструктурных данных установлено появление в термически обработанных образцах рефлексов характерных кристаллических структур (см. рис. I). Нами установлено, что после кристаллизации исследованных силикатов образуются следующие основные кристаллические структуры: для силиката рубидия - $Rb_2Si_4O_9$, для силиката лития - $Li_2Si_2O_5$, для дисиликата натрия - α - $Na_2Si_2O_5$ и $Na_6Si_8O_{19}$. Нами полученные результаты изучения дисиликата натрия соответствуют результатам, полученным авторами работы [12]. Как правило, проявляется ряд неидентифицированных рефлексов. Размеры кристаллизованных областей мы не определяли.

Спектры возбуждения люминесценции измеряли при помощи вакуумного монохроматора и лампы ДДС-400 в области 4,0-10,0 эВ. Спектры возбуждения исправлены на спектральную зависимость интенсивности возбуждения, одновременно измеренной в отдельном канале с помощью салицилата натрия. Разрешающая способность возбуждающего тракта составляла 2 нм.

Спектры люминесценции были измерены монохроматором МДР-2 с ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Приведенные спектры люминесценции не исправлены на спектральную чувствительность тракта.



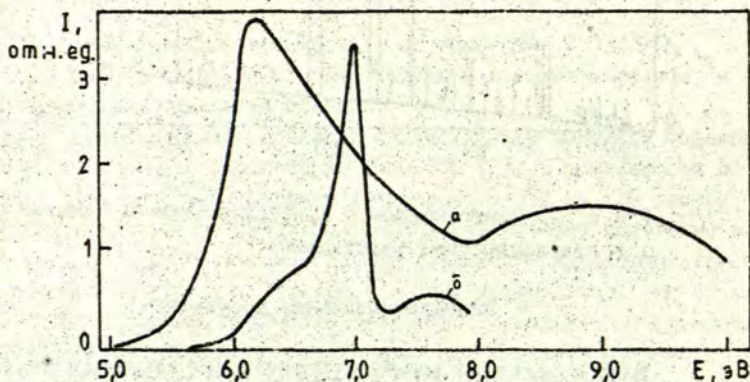
Р и с. 1. Рентгенограмма кристаллизованного стекла.
d - межплоскостное расстояние.

Экспериментальные результаты

Было определено влияние упорядочения структуры на оптические свойства силикатов натрия, рубидия и лития. Из данного ряда образцов стекло силиката натрия было наиболее чистым [13]. О силикате натрия имеется наибольшее количество литературных данных, видимо, он среди щелочных силикатов является наиболее изученным материалом. Нами полученные результаты по исследованию процессов упорядочения структуры в основном

относятся к силикату натрия, для которого наиболее уверенно можно разработать физические модели. Не выявлены также существенные качественные различия между люминесцентными свойствами дисиликатов, трисиликатов и тетрасиликатов, поэтому нижеприведенные общие результаты относятся ко всем указанным силикатам. Не исключено, однако, что при дальнейших исследованиях возможно выявление некоторых количественных отличий в силикатах с различным содержанием щелочного металла.

Получены спектры возбуждения стационарной люминесценции стекла силиката натрия с характерной областью возбуждения локализованных состояний (5,5-7,5 эВ) и областью возбуждения переходов зона - зона при $E > 7,5$ эВ (см. кривую а на рис. 2). Уже показано [8], что локализованные состояния неоднородны и что может быть выделены два типа локализованных центров, так называемых L_1 - и L_2 - центров. Область этих центров наблюдалась в спектрах возбуждения стационарной люминесценции, более четко это проявляется в спектрах возбуждения термостимулированной люминесценции.

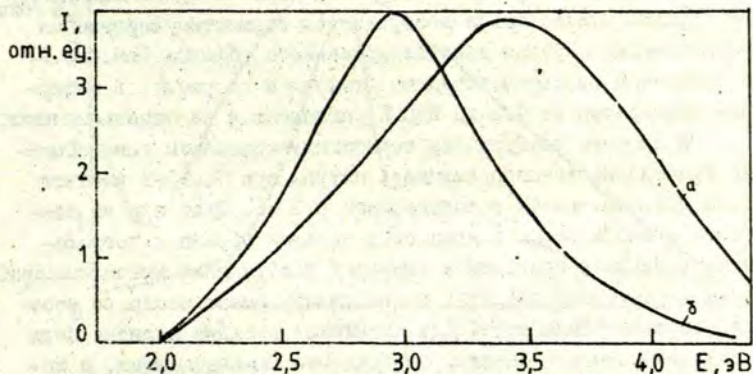


Р и с. 2. Спектры возбуждения фотолуминесценции стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,2\text{SiO}_2$ (а) и кристаллизованного стекла (б). Температура измерения 80 К.

Наличием области локализованных состояний характеризуется весь ряд щелочно-силикатных стекол. Как показано в [14], поглощение и возбуждение люминесценции локализованных состояний сдвигается в сторону меньших энергий в ряду щелочно-силикатных стекол от лития к цезию.

В процессе кристаллизации происходит упорядочение структуры. Это вызывает значительный спад интенсивности люминесценции, возбуждаемой в области локализованных состояний (5,5-7,5 эВ). При дальнейшем увеличении степени кристаллизации в спектре возбуждения люминесценции при 7,0 эВ появляется область резкого провала (кривая б на рис.2). В спектрах возбуждения люминесценции стекла такая область отсутствует. Авторами работы [9] проведены исследования монокристалла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Видно, что в области 7,0-7,5 эВ имеется интенсивная полоса поглощения. По-видимому, провал в спектрах возбуждения люминесценции связан с существованием этой полосы поглощения.

Значительно отличаются спектры люминесценции кристаллизованных образцов. Спектры люминесценции натриевосиликатного стекла (кривая а на рис.3) имеют сложную полосу [1]. Эта

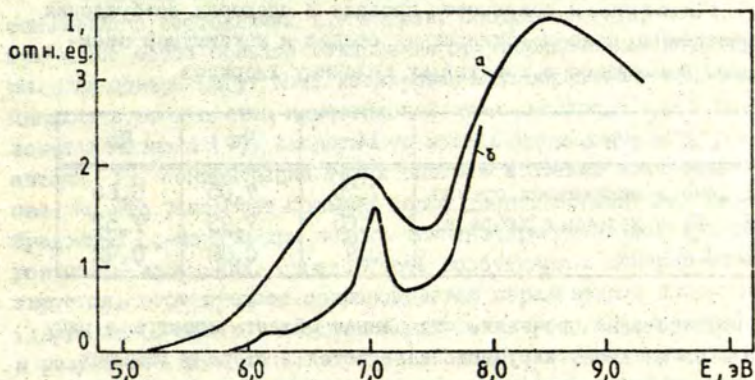


Р и с. 3. Спектры фотолюминесценции стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (а) и кристаллизованного стекла (б). Энергия возбуждения 7,0 эВ, температура измерения 80 К.

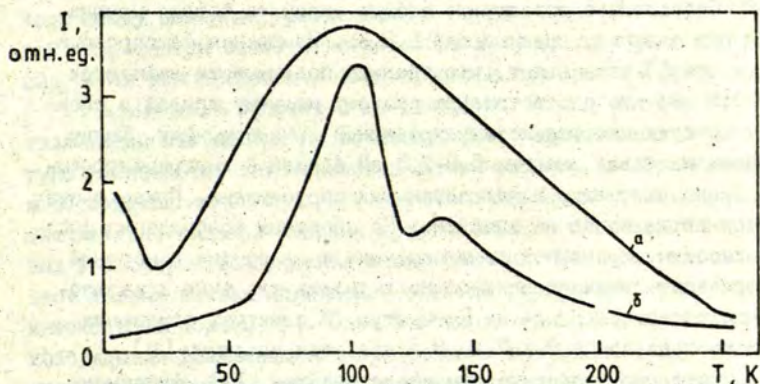
полоса может иметь неоднородное уширение, что авторами работы [15] наблюдалось для примесных ионов церия в стеклах таких же составов. Интенсивность полосы зависит от условий (напр., температуры, энергии) возбуждения, а также от состояния поверхности в случае фотовозбуждения. По окончании процесса кристаллизации интенсивность люминесценции падает, форма полосы изменяется (см. кривую б на рис.3), сдвигается максимум полосы. В спектре кристаллизованного силиката натрия максимум полосы расположен при 3,05 эВ, силиката рубидия - при 2,95 эВ. Однако эта люминесценция при температуре от 80 до 300 К не связана с полосой поглощения при 7,0-7,5 эВ. Это подтверждается тем, что в спектрах возбуждения люминесценции в этой области наблюдается провал.

Освещение образцов стекла УВ-светом приводит к эффективному запасанию светосуммы термостимулированной люминесценции, которая возбуждается в обеих полосах локализованных состояний L_1 - и L_2 , а особенно эффективно при возбуждении переходов зона - зона ($E > 7,5$ эВ) (рис.4). Кривая термостимулированной люминесценции стекла имеет широкий пик в интервале температур от 50 до 200 К, который связан с разрушением E_1 -центров (кривая а на рис.5) [16]. В кристаллизованном образце стекла также возбуждается термостимулированная люминесценция. Кривая кристаллизованного образца (см. рис.5) по сравнению со стеклообразным (кривая а на рис.5) в интервале температур от 4,2 до 250 К распадается на отдельные пики.

В спектре возбуждения термостимулированной люминесценции кристаллизованного силиката натрия при 7,05 эВ имеется узкий пик (см. рис.4) с полушириной 0,3 эВ. Этот пик мы связываем с наблюдаемым в кристаллизованных образцах поглощением, а также с провалом в спектрах возбуждения люминесценции. Такая характерная область, по-видимому, имеет место во всем ряду образцов силикатов. Для силикатов рубидия и лития были исследованы только спектры возбуждения люминесценции, в которых также имел место резкий провал (см. табл., в которой указаны характерные значения энергии провала о спектрах возбуждения люминесценции силикатов лития, натрия и рубидия).



Р и с. 4. Спектры возбуждения термостимулированной люминесценции стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (а) и кристаллизованного стекла (б). Температура возбуждения 80 К.



Р и с. 5. Термостимулированная люминесценция натрисиликатного стекла (а) и кристаллизованного стекла (б). Возбуждение рентгеновским излучением при 4,2 К.

Т а б л и ц а

Расположение полувысоты провала в спектрах возбуждения люминесценции щелочно-силикатных стекол и максимумов экситонного поглощения в кристаллах щелочных хлоридов

К а т и о н	Li	Na	Rb
E_1 , эВ в силикатном стекле	7,75	7,05	6,60
E_2 , эВ в щелочных хлоридах	8,65	7,93	7,52
$E_2 - E_1$, эВ	0,9	0,88	0,92

Эти исследования показали, что данная область спектра в ряду силикатов от лития к рубидию сдвигается в сторону меньших энергий, подобно тому, как это имеет место для экситонного поглощения в ряду щелочно-галогидных кристаллов.

Обсуждение результатов

Собственное поглощение стекла силиката натрия начинается при энергии, превышающей 5,8 эВ. Измерения фотопроводимости [4,5] показывают, что граница подвижности находится при 7,6 эВ, что соответствует резкому подъему кривой в спектрах возбуждения термостимулированной люминесценции. Таким образом интервал энергии 5,8-7,5 эВ связан с внутрицентровыми переходами между локализованными состояниями. Природа этих состояний до конца не выяснена. По спектрам возбуждения фото- и термостимулированной люминесценции и на основе измерений поляризации люминесценции можно выделить два типа локализованных состояний: L_1 - и L_2 -центры. В спектрах отражения этих центров при 6,0 и 7,2 эВ появляется максимум [8].

Согласно теоретическим исследованиям [17], фундаментальное поглощение вызвано электронными переходами между несвязывающими $2p$ -орбиталями немостикового атома кислорода и $3s$ -состояниями атома натрия. Вклад в состояния зоны проводимости могут давать также состояния кремния. По данным [17], ширина запрещенной зоны стекла силиката натрия находится в пределах 6,5-8,0 эВ.

В начальных стадиях кристаллизации исчезают явления, связанные с состояниями L_1 -центров. Представляется, что центры имеют особо большое отклонение от упорядоченной структуры. Эти центры могут быть изолированными образованиями, включающими в свой состав немостиковый атом кислорода и ион щелочного металла [7]. Аналогичную модель предполагают и другие авторы [1]. Концентрация таких центров в стекле значительная, на что указывает большие коэффициенты поглощения. Возбужденные L_1 -центры при низкой температуре имеют большую вероятность излучения. Однако часть возбужденных центров ионизируется, этот процесс сопровождается образованием дырочных (дырка на L_1 -центре) и электронных (электрон на L_1 -центре), в результате чего запасается светосумма, которая высвечивается в процессе термостимулированной или туннельной рекомбинации [16]. Так как ионизация имеет место даже при температуре жидкого гелия, при которой концентрация L_1 -центров большая, то наиболее вероятно, что ионизация осуществляется вследствие туннелирования электрона между двумя L_1 -центрами. В условиях повышения температуры возможны надбарьерные переходы между центрами, разделенными низким потенциальным барьером. L_1 -центры особо чувствительны к процессу кристаллизации, и их концентрация в этом процессе стремится к нулю.

Иначе дело обстоит с L_2 -центрами. В результате кристаллизации эти центры не исчезают. При упорядочении структуры уменьшается интенсивность люминесценции, возбужденной в области поглощения L_1 - и L_2 -центров. Кроме того, при значительно высокой степени кристаллизации проявляется провал в спектрах возбуждения люминесценции. Как уже отмечалось, этот провал вызван наличием в спектре поглощения кристаллов интенсивной полосы [9]. Одна из причин провала в спектрах возбуждения люминесценции при больших коэффициентах поглощения - это передача энергии возбуждения поглощающим центром центру люминесценции. Поэтому вероятно, что наблюдаемая люминесценция не связана с электронным переходом в центрах, поглощающих при энергии кванта 7,05 эВ в силикате натрия. При возбуждении силиката натрия квантами света в данной поло-

се поглощения в веществе создаются радиационные дефекты, на что указывает термостимулированная люминесценция. В спектре возбуждения люминесценции силиката натрия в этой области наблюдается пик при 7,05 эВ с полушириной 0,3 эВ; такая же область наблюдается и для других щелочных силикатов. Спектральное расположение данной области в ряду силикатов от рубидия к литию сдвигается в высокоэнергетическую сторону.

Чтобы лучше понять природу электронных возбуждений в щелочных силикатах, сравним их с щелочно-галогидными кристаллами, которые хорошо изучены. Между немостиковым атомом кислорода и щелочным ионом в щелочных силикатах также имеется ионная связь. Кроме того, электронные состояния, образующие валентную зону и зону проводимости данных материалов, почти идентичны. Так в щелочно-галогидных кристаллах валентная зона создается р-состояниями галогена, а в щелочном силикате - р-состояниями кислорода. Зоны проводимости содержат состояния щелочного металла. Щелочно-галогидные кристаллы характерны тем, что в них эффективно создаются экситонные состояния [19]. Если сравнить расположение экситонной полосы поглощения в ряду щелочных хлоридов с вновь выявленной полосой в соответствующем ряду щелочных силикатов, то видно, что между максимумами сохраняется постоянный сдвиг, равный 0,9 эВ (см. табл.). Поэтому можно предположить, что данная полоса в щелочных силикатах также связана с поглощением экситонов. По-видимому, при температурах, при которых проводились эксперименты, свечение экситонов потушено. При переходе от кристалла к стеклу размер областей с упорядоченной структурой все уменьшается и, начиная с некоторых критических размеров, экситоны претерпевают изменения. Результаты исследования экситонов в полупроводниковых микрокристаллах, размещенных в стекле, показывают, что уменьшение размера ниже критического в этих микрокристаллах вызывает уширение и некоторый сдвиг полосы экситонного поглощения [20]. По-видимому, то же самое происходит с экситонами в щелочных силикатах. Полоса поглощения с максимумом 7,05 эВ в кристаллизованном силикате натрия, предположительно связанная с экситонным поглощением, трансформируется в L_2 -полосу в стекле.

Локализованные состояния в стекле играют важную роль при запасании светосуммы в низкотемпературной области от 4 до 250 К. Электроны захватываются на локализованные состояния и образуют E_1^- -центры. При повышении температуры образца E_1^- -центры разрушаются и в результате наблюдается широкий пик в спектре термостимулированной люминесценции. Методом фракционного термовысвечивания установлено, что данный пик состоит из трех областей, которые характеризуются определенными значениями энергии активации [21]. В результате кристаллизации локализованные состояния исчезают, что, по-видимому, должно вызвать отсутствие низкотемпературной термостимулированной люминесценции. Однако в кристаллизованных образцах силиката натрия наблюдается низкотемпературная термостимулированная люминесценция, состоящая из двух относительно узких пиков (рис.5), которые, как первые две области разрушения E_1^- -центров в стекле, имеют максимумы в том же интервале температуры. Поэтому не исключено, что E_1^- -центры создаются таким фундаментальным явлением как автолокализация электронов.

В ы з о д ы

Показано, что основными закономерностями изменения электронных состояний натриевосиликатных стекол при увеличении степени упорядочения структуры являются:

- 1) уменьшение числа локализованных состояний, приписываемых L_1 -центрам;
- 2) трансформация L_2 -центров, поглощающих в области квантов света 6,5-7,7 эВ, в электронные состояния, поглощающие в области квантов света 7,05 эВ и имеющие, возможно, экситонную природу;
- 3) аналогичные изменения состояний L_1 - и L_2 -центров имеют место во всех щелочно-силикатных стеклах;
- 4) существенное уменьшение дисперсии по энергиям состояний электронных E_1^- -центров захвата, проявляющееся как сужение и расщепление на отдельные компоненты кривой низкотемпературной термостимулированной люминесценции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Mackey Y.H., Smith H.L., Halperin A. Optical Studies in X-Irradiated High Purity Sodium - Silicate Glasses. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.1759-1772.
2. Мотт Н.Ф., Дэвис В.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974. 472 с.
3. Mott N.F. Electrons in Glasses. - Contemp.Phys., 1977, vol.18, N 3, p.225-235.
4. Трухин А.Н., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Возбуждение собственной люминесценции чистых натриево-силикатных стекол. - Физ.и хим.стекала, 1979, т.5, № 6, с. 702-706.
5. Trukhin A.N., Tolstoj M.N., Glebov L.B., Saveljev V.L. Elementary Electronic Excitations in Pure Sodium Silicate Glass. - Phys.status solidi,b, 1980, vol.99, N 1, p.155-162.
6. Трухин А.Н., Интенберг Л.Е., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Модель электронной структуры локализованных состояний стеклообразного трисиликата натрия. - Физ.твёрдого тела, 1985, т.27, № 10, с.3101-3104.
7. Трухин А.Н., Толстой М.Н., Глебов Л.Б., Савельев В.Л. Локализованные электронные возбуждения в чистых натриевосиликатных стеклах. - В кн.: Физ.и хим.стеклообразующих систем, Рига, 1980, с.103-118.
8. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. L_1 - и L_2 -поглощения стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$. - Оптические и спектральные свойства стекол. Тезисы докладов VI симпозиума. Рига, 1986, с.152.
9. Савельев В.Л., Чабушкин А.В. Спектральные свойства кристаллического $Na_2O \cdot 2SiO_2$. - В кн.: Ионные и электронные процессы в ионных кристаллах. Тезисы докладов I республиканской конференции по физике твёрдого тела. Ош, 1986, с.105-106.
10. Арбузов В.И., Витол И.К., Грабовский В.Я., Рогулис У.Т., Толстой М.Н. Люминесценция кристаллов и стекол силиката натрия. - В кн.: Совещание по люминесценции (неорганические кристаллы). Тезисы докладов. Ровно, 1984, с.138.
11. Арбузов В.Н., Витол И.К., Грабовский В.Я., Дзенис Я.Я. Зависимость оптических свойств щелочно-силикатных стеклообразующих систем от степени упорядочения структуры. - В кн.: VIII Всесоюзное совещание по стеклообразованию. Тезисы докладов. Л., 1986, с.61.

12. Mogensen G., Christensen N.H., Crystallisation in SiO_2 - Na_2O Glasses. - Phys.Chem.Glasses, 1981, vol.22, N 1, p.1931-1940.

13. Глебов В.П., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты. - Физ.и хим. стекла, 1976, т.2, вып.6, с.569-571.

14. Арбузов В.Н., Витол И.К., Грабовский В.Я., Толстой М.Н. Собственная люминесценция щелочно-силикатных стекол. - Физ.и хим. стекла, 1985, т.11, № 6, с.666-671.

15. Арбузов В.Н., Бонч-Бруевич В.А., Галант Е.И. Прже-вуский А.К., Толстой М.Н. Неоднородная структура спектров ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} в кварцевом стекле. - Физ.и хим.стекла, 1982, т.8, № 2, с.216-222.

16. Кангро А.Р., Толстой М.Н., Витол И.К., Грабовский В.Я., Карисс Я.Э. Туннельная люминесценция в силикатных стеклах особой чистоты. - Физ.и хим.стекла, 1978, т.4, № 6, с. 717-722.

17. Ellis E., Johanson D.W. The Electronic Structure and Optical Properties of Oxide Glasses SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ and $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$. - Phil.Mag.B, 1979, vol.40, N 2, p.105-124.

18. Ching W.Y., Murray R.A. Comparative Studies of Electronic Structure of Sodium Metasilicate and α and β Phases of Sodium Disilicate. - Phys.Rev.B, 1983, vol.28, N 8, p. 4724-4744.

19. Алукер Э.Д., Лусис Д.М., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига, 1979. 251 с.

20. Екимов А.И., Онущенко А.А., Райх М.Э., Эфрос А.Л. Размерное квантование экситонов в микрокристаллах с большим продольно-поперечным расщеплением. - М.эксп.и теор.физ., 1986, т.90, вып.5, с.1795-1807.

21. Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурдзиела А.С. Механизмы электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклобразующих системах, Рига, 1982, с.94-115.

Статья поступила 27 января 1987 года.

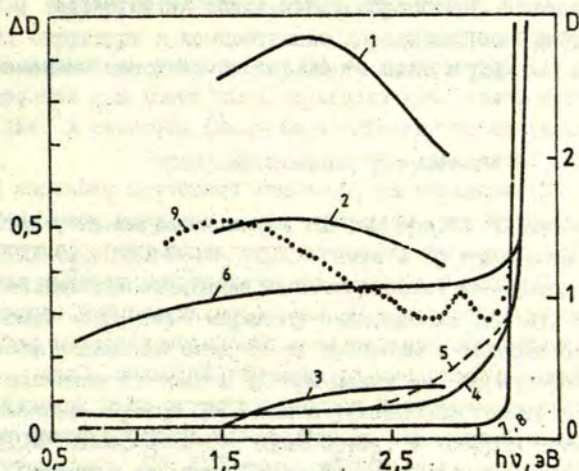
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ЭВОЛЮЦИИ РАДИАЦИОННОЙ ДЕФЕКТНОСТИ В СЕГНЕТОКЕРАМИКЕ ЦТСЛ И МОНОКРИСТАЛЛЕ SrTiO_3 ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ОБЛУЧЕНИИ БЫСТРЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

В.И.Димза, А.А.Спрогис, Д.К.Миллерс, Э.А.Бауманис
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследование проведено методом импульсной абсорбционной спектроскопии. Обсуждаются временные, температурные и спектральные зависимости наведенной оптической плотности, а также физическая модель эволюции радиационной дефектности. Показано, что процессом дефектообразования можно управлять, если провести дорадиационную термическую обработку образцов.

Постановка проблемы

Продолжая начатый цикл [1,2] работ по исследованию состава и структуры радиационных дефектов в сегнетокерамике ЦТСЛ и в родственных ей материалах, мы изучили процесс образования радиационных дефектов при взаимодействии излучения с веществом. С этой целью была применена так называемая методика импульсной абсорбционной спектроскопии, суть которой заключается в регистрации изменений оптической плотности ΔD во времени, наведенной импульсом длительностью 10^{-7} с быстрых (400 кэВ, 10^{14} эл./см²) электронов при фиксированной длине волны света из области прозрачности материала [2]. Анализом зависимости $\Delta D(\Delta t)$, где Δt — интервал времени, истекшего по окончании импульса электронов, установлено, что уменьшение ΔD во времени отражает диффузионно-контролируемый процесс рекомбинирующих радиационных дефектов [1,2]. Сопоставляя спектральные зависимости $\Delta D(h\nu)$ (см. кривые 1,2,3 на рис.1) со спектральными зависимостями стационарной оптической плотности D восстановленных (кривая 6 на рис.1) и гамма-облученных



Р и с. I. Спектральная зависимость наведенной оптической плотности ΔD (кривые 1,2,3) и стационарной оптической плотности D (кривые 4,5,6,7,8,9) керамики ЦТСЛ 10/65/35 (кривые 1,2,3,4,5,6) и монокристалла титаната стронция (кривые 7,8,9).

Кривые 4 и 7 - $D(h\nu)$ не подвергнутых обработке образцов, 5 и 6 - облученных дозой 10^8 рад гамма-лучами образцов, кривые 6 и 9 - восстановленных в вакууме образцов соответственно керамики ЦТСЛ и монокристалла титаната стронция. Δt - 10^{-5} с (кривая 1), 10^{-3} с (кривая 2), 10 с (кривая 3) при $T = 100$ К. Кривые 4,5,6,7,8 и 9 сняты при $T = 300$ К.

дозой 10^8 рад (кривая 5 на рис. I) образцов сегнетокерамики ЦТСЛ с учетом также особенностей дифракции рентгеновских лучей гамма-облученных образцов, мы пришли к следующей интерпретации наблюдаемой при постоянном Δt зависимости $\Delta D(h\nu)$. За более быструю компоненту ΔD в области $h\nu \approx 1,6-2,0$ эВ ответственны кислородные вакансии, а за более медленную в области $h\nu > 2,0$ эВ - преимущественно дефекты подрешеток А и В.

Но проведенные нами исследования [1,2] дают далеко не точное представление о физических процессах при эволюции радиационной дефектности. Пока неясными остаются, в частности, следующие вопросы:

1) обусловлена ли ΔD поглощением на точечных дефектах (пары Френкеля или перезарядочные ионы) или поглощением (рассеянием) на ассоциатах (коллоидах) дефектов и (или) на свободных носителях;

2) возможно ли управлять процессом эволюции радиационной дефектности, например, путем создания новых или изменения концентрации имеющихся дорадиационных дефектов и т.п.

С целью получения новых экспериментальных данных, позволяющих найти ответ на вышеформулированные вопросы мы провели настоящие исследования. Экспериментальные работы могли бы быть осуществлены по двум направлениям. Одно - это расширение возможностей применения ранее нами использованной методики импульсной абсорбционной спектроскопии, что означает увеличить спектральную (ниже 1,5 эВ), температурную (ниже 90 К), временную ($\Delta t < 10^{-5}$ с), дозовую ($> 10^{14}$ эл./см²) области воздействующих на образец факторов. Кроме того, при использовании фотоэластичного эффекта [3] целесообразно одновременно с изменением ΔD определить изменение объема $\Delta V/V$, так как по величине этих изменений можно судить о вкладе в процессе эволюции радиационных дефектов ионной подсистемы [3]. Восстановленные образцы ЦТСЛ необходимо подвергать электронно-микроскопическим исследованиям и таким образом обнаружить присутствие в них металлических коллоидов [4].

Второе направление - это исследование зависимости ΔD от $h\nu$, температуры и Δt образцов с одной и той же перовскитовой структурой, но содержащих различного вида концентрации дефектов (созданных легированием и восстановлением образцов, предварительной обработкой их стационарной радиацией). Этот путь также может принести успех, так как общеизвестно [5], что дорадиационная дефектность влияет на процесс эволюции радиационной дефектности. Мы выбрали второе направление. Поэтому наряду с обычной [2] электрооптической керамикой ЦТСЛ 10/65/35

мы изучали монокристаллы SrTiO_3 (ТС) и три образца ЦТСЛ 10/65/35, подвергнутых специальной обработке* с целью изменения их структуры и концентрации дорадиационных дефектов.

Описание методики эксперимента дано в работе [2].

Экспериментальные результаты

Спектральная зависимость $\Delta D(h\nu)$ при 90 °С для образцов ЦТСЛ, ЦТСЛ- O_2 , ЦТСЛ- O_2+O_2 , ЦТСЛ-гамма и ТС приведена на рис.2.

Наблюдаются следующие закономерности: во-первых, имеет место бесполосный монотонный характер зависимости $\Delta D(h\nu)$, во-вторых, более медленный спад ΔD со временем в области больших $h\nu$ по сравнению со спадом ΔD при малых $h\nu$. Характерно, что исследованные образцы ЦТСЛ можно условно поставить в ряд: ЦТСЛ, ЦТСЛ-гамма, ЦТСЛ- O_2 , ЦТСЛ- O_2+O_2 , в котором последовательно, переходя от одного состава к другому, вид зависимости ΔD от $h\nu$, когда T и Δt постоянны, и от T , когда Δt и $h\nu$ постоянны, меняется следующим образом:

1) тенденция более медленного спада ΔD во времени при больших $h\nu$ становится слабее;

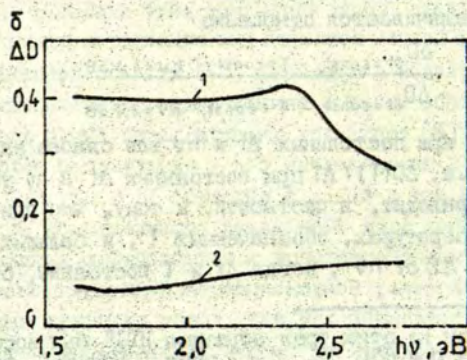
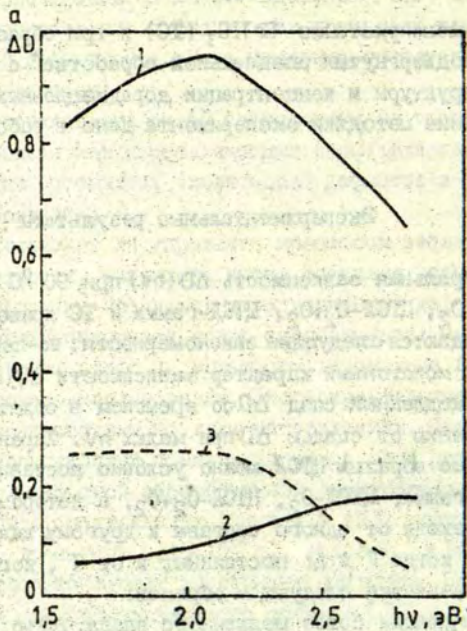
2) увеличивается отношение

$$\frac{\Delta D_{\Delta t = \text{const}, T = \text{const}, h\nu = 1,6 \text{ эВ}}}{\Delta D_{\Delta t = \text{const}, T = \text{const}, h\nu = 2,4 \text{ эВ}}};$$

3) ΔD при постоянных Δt и $h\nu$ все слабее зависит от температуры, т.е. $\Delta D(T) / \Delta T$ при постоянных Δt и $h\nu$ уменьшается.

Это приводит, в частности, к тому, что при достаточно высоких температурах, обозначенных T' , и больших временах $\Delta t'$ зависимость ΔD от $h\nu$, когда Δt и T постоянны, становится

* Один из этих трех образцов ЦТСЛ был восстановлен в атмосфере H_2 при 650 °С; $t = 3$ часа (ЦТСЛ- O_2), второй сначала восстановлен в тех же условиях, что и первый, затем подвергнут окислению при 700 °С; $t = 5$ часов (ЦТСЛ- O_2+O_2), третий образец подвергнут облучению гамма-лучами дозы $2 \cdot 10^6$ рад (ЦТСЛ-гамма).



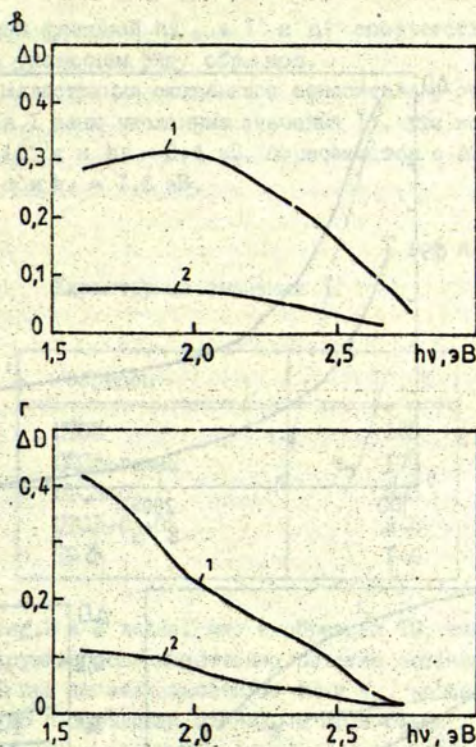


Рис.2. Спектральные зависимости наведенной оптической плотности $\Delta D(h\nu)$ для ЦТСЛ IO/65/35 (кривые 1,2 на рис. а), ЦТСЛ-гама (кривые 1,2 на б), ЦТСЛ- O_2 (кривые 1,2 на в), ЦТСЛ- O_2+O_2 (кривые 1,2 на г) и титаната стронция (кривая 3 на рис.1). $T=90^\circ C$. Для кривых 1 и 3 $\Delta t = 10^{-5}$ с, для кривой 2 $\Delta t = 10^{-1}$ с.

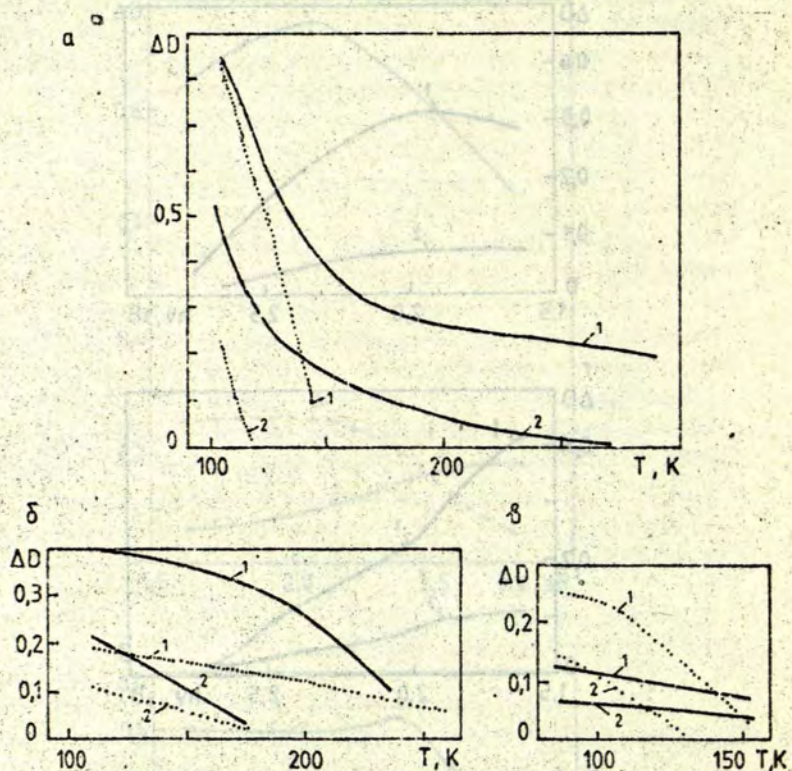


Рис.3. Температурная зависимость наведенной оптической плотности $\Delta D(T)$ образцов ЦТСЛ (а), ЦТСЛ-О₂ (б) и ТС (в) при $\Delta t = 10^{-5}$ с (кривые 1) и 10^{-2} с (кривые 2) и при $\Delta E = 2,4$ эВ (—) и при 1,5 эВ (.....).

возрастающей функцией $h\nu$, а T' и $\Delta t'$ соответственно увеличиваются в указанном ряду образцов.

Для иллюстрации сказанного относительно образцов ЦТСЛ и ТС в табл. I даны численные значения T' , при которых $\Delta D(T)$, если $\Delta t = 10^{-5}$ с и $h\nu = 2,4$ эВ, пересекается с $\Delta D(T)$, если $\Delta t = 10^{-5}$ с и $h\nu = 1,6$ эВ.

Т а б л и ц а I

Характерные значения T'

Образец	T' , К
ЦТСЛ	105
ЦТСЛ-гамма	175
ЦТСЛ- O_2	235
ЦТСЛ- O_2+O_2	245
ТС	140

Из рис. 2 и 3 видно, что в образцах ТС, также как и в ЦТСЛ, обнаруживаются качественно похожие закономерности поведения ΔD при ее зависимости от $h\nu$ и T , но более выражено это сходство с образцами ЦТСЛ- O_2 и ЦТСЛ- O_2+O_2 .

Обсуждение результатов

Предлагаемая нами модель эволюции радиационной дефектности не является окончательной, некоторые ее детали нуждаются в уточнении и конкретизации. Поэтому считаем целесообразным обсуждение как бы разделить на две части и начать с рассмотрения того, как на основе полученных нами экспериментальных и литературных данных получается общая модель этой эволюции, не учитывающая конкретную структуру ЦТСЛ, а затем рассмотреть особенности дефектной структуры ЦТСЛ и соображения, уточняющие и подтверждающие выдвинутую общую модель.

Итак, начнем с обсуждения общей модели.

Наше предположение о предлагаемой модели основывается на том, что наблюдаемая в эксперименте наведенная оптическая плотность ΔD , по крайней мере в доступных для нашей экспериментальной установки интервалах температуры, времени, спектра, дозы и энергии электронов, обусловлена главным образом поглощением или рассеянием не точечными не взаимодействующими дефектами, а более сложными ассоциатами

Существенным доводом такого предположения является факт безполосного характера зависимостей $\Delta D(h\nu)$, что нехарактерно для поглощения точечными не взаимодействующими дефектами. Насколько нам известно из литературы, в таких случаях должен учитываться вклад следующих механизмов.

Поглощение на свободных носителях заряда хорошо изучено в полупроводниках [6]. Влияние свободных носителей заряда на оптические свойства широкозонных материалов изучено слабо. В этой связи нам известна лишь одна работа [7], дающая информацию о спектре поглощения кристаллического кварца, снятом через различные моменты времени после окончания импульса ($5 \cdot 10^{-9}$ с) электронов (300 кэВ, ток пучка ≈ 100 А/см²). Видно, что условия эксперимента весьма близки к условиям нами проведенных опытов. В области 4,0-1,4 эВ наблюдается короткоживущее наведенное безполосное поглощение. Кинетика этого поглощения качественно похожа на нами наблюдаемую: относительно медленный спад за $\approx 10^{-3}$ с в области 4,0 эВ, где поглощение обусловлено, как предполагают авторы, поглощением на точечных центрах окраски, и более быстрый спад за $\approx 10^{-6}$ с в области $< 3,5$ эВ, где поглощение обусловлено поглощением на свободных носителях. Компонента поглощения на свободных носителях обладает характерным ростом с увеличением длины волны, а время релаксации ее представляет собой время жизни носителей в зоне проводимости. Учитывая то, что и в наших опытах облучение довольно плотным пучком электронов в образце создает большие концентрации электронно-дырочных пар, эф-

фекты, связанные с поглощением на свободных носителях, по крайней мере, при коротких временах (10^{-5} с) могут давать определенный вклад в ΔD . Но при $\Delta t \geq 10^{-5}$ с этот механизм вряд ли может дать основной вклад в ΔD , если учесть и то, что большая концентрация дефектов может существенно сократить время жизни свободных носителей заряда в зоне проводимости.

Поглощение и рассеяние металлическими частицами (коллоидами) и областями различного рода структурных разупорядочений объясняется, как правило, теорией Ми [8]. Традиционными объектами теоретических и экспериментальных исследований являются AgCl , NaCl , TiCl , TlBr , в которых поглощающими (рассеивающими) центрами являются металлические частицы серебра, натрия и таллия [9-13]. Такие частицы могут создаваться путем облучения [9-13], восстановления в оксидных материалах, например, MgO [4]. Набор одинаковых, не взаимодействующих коллоидов дает колоколообразную полосу поглощения [8-13]. Место полосы определяется в основном величиной частиц, в частности, частицы диаметром порядка $100 \text{ \AA}$ дают поглощение в видимой области спектра [9,10].

Если имеет место коллоиды, сферические или эллипсоидальные и разной величины, с разнообразным строением и толщиной оболочки и ядер, т.е. с широким разбросом величин параметров, и если такие коллоиды взаимодействуют, то может наблюдаться монотонное поглощение (рассеяние) в широкой области спектра [9,10], которое может характеризоваться похожими на изображенных на рис.1 и 2 спектральными зависимостями оптической плотности. Но в основной матрице с коэффициентом преломления n_1 могут образоваться также и такие микровключения с коэффициентом преломления n_2 (при $n_1 \neq n_2$) неколлоидального (неметаллического) типа, дающие вклад в ΔD только через рассеяние света с длиной волны, сравнимой с размером этих включений. Такие включения могут создаваться как вследствие локального нагрева и механических напряжений, так и локального разупорядочения, аморфизации [10,16].

Схему кинетики радиационной дефектности при образовании коллоидов или другого типа ассоциатов можно представить следующим образом [5,13]: примарное поглощение энергии радиации $\rightarrow$ рождение электронно-дырочных пар (экситонов) $\rightarrow$ $\rightarrow$ рождение пар Френкеля $\rightarrow$ агрегация (ассоциация) пар Френкеля и образование коллоидов $\rightarrow$ растворение (или/и рекомбинация) коллоидов и ассоциатов (или/и точечных дефектов) и возвращение кристалла в исходное состояние и/или накопление созданных радиационных дефектов. Однако, как следует из литературы, можно представить себе и другую схему процесса образования и кинетики ассоциатов при воздействии излучения на твердое тело [10,5]: примарное поглощение энергии $\rightarrow$ локальный неравномерный нагрев $\rightarrow$ образование через диффузию дефектов коллоидов и/или других неоднородных включений $\rightarrow$ растаскивание или/и накопление созданных дефектов. С повышением температуры процесс накопления дефектов становится все менее выраженным. В обоих случаях (схемах) необходимой предпосылкой являются высокие коэффициенты диффузии, а во втором случае - возможность осуществления неравномерного нагрева кристалла. Большие коэффициенты диффузии в так называемых радиационно-стимулированных процессах является неоднократно отмеченным фактом [5]. В качестве примера приведем цифры из недавно опубликованной работы [17]: при поглощении энергии 0,1-1,0 Дж/см² лазерного излучения в импульсном (время 10^{-8} с) режиме обнаружено, что расстояния, продиффундированные атомами за это время, составляют 0,1 мкм. (В нашем эксперименте импульс поглощенной энергии был такого же порядка.) Реализацию процесса в наших экспериментах по второй схеме, очевидно, следует исключить. Действительно, основной и более вероятной причиной неравномерного (локального) нагрева являются разного рода неоднородности (дефекты, микровключения и т.п.) в структуре твердого тела. Но в нашем случае сходство спектральных и температурных зависимостей ΔD в SiTiO_3 (почти бездефектный материал) и ЦТСЛ (сильно дефектный [20]) свидетельствует о том, что разупорядоченность структуры ЦТСЛ не является главным фактором, определяющим вид $D(h\nu)$ и $\Delta D(T)$,

следовательно, локальный нагрев в этих материалах вряд ли имеет место.

Учитывая относительно невысокую плотность и энергию электронов в импульсе, образование коллоидов в этих условиях может показаться маловероятным. Но поскольку только поглощением и рассеиванием на коллоидах мы можем удовлетворительно объяснить как излогодий характер $\Delta D(h\nu)$ так и характер изменения $\Delta D(h\nu)$ со временем (см. ниже), мы не отбрасываем и этот механизм изменения оптической плотности. В материалах типа ABO_3 коллоид может образовываться в результате обеднения кислородом каких-то областей и образованием вследствие этого частиц металлического свинца, циркония, лантана и титана. Поглощением на свободных носителях заряда и(или) коллоидах можно объяснить бесполосный спектр D восстановленного ЦТСЛ (кривая 6 на рис.1). В таком случае, какой показан на примере восстановленного MgO [4], коллоиды обнаруживаются путем электронно-микроскопических исследований. Такого рода исследования на ЦТСЛ будем проводить в ближайшем будущем.

Поглощение, механизмы которого обусловлены перезарядкой ионов $A^{2+}B^{4+}O^{2-}$. Теперь рассмотрим соображения, высказанные авторами [18] для объяснения монотонного, бесполосного поглощения в широкой (0,5-3,0 эВ) области спектра в X-лучами облученном монокристалле $SrTiO_3$. Оптический спектр при 15 К в этой области по истечении 10-120 мин после выключения X-излучения характеризуется зависимостью коэффициента поглощения от длины волны ($\alpha \sim \lambda^{1,2}$). Авторы [18] этот факт объясняют существованием двух механизмов: поглощением на свободных носителях заряда и переходами Ti^{3+} - зона проводимости. Кроме того, имеются экспериментальные результаты [19] относительно спектров восстановленных $BaTiO_3$ и $SrTiO_3$, на основе которых переходу Ti^{3+} (полярон малого радиуса) - зона проводимости (поляронная зона) приписывается максимум поглощения при $h\nu \approx 0,6-0,7$ эВ. В свинецсодержащих оксидных материалах поглощение в видимой области может быть обусловлено также Pb^{3+} [25].

Далее попытаемся объяснить зависимости $\Delta D(h\nu)$ и $\Delta D(T)$ (см. рис. 2 и 3) для ЦТСЛ, ЦТСЛ-гамма, ЦТСЛ- O_2 и ЦТСЛ- O_2+O_2 , учитывая реальную дефектную структуру этого материала. Сегнетокерамику ЦТСЛ получают на основе цирконата-титаната свинца ($PbTi_{0.65}Zr_{0.35}O_3$) путем постепенного (до 13 ат.%) замещения ионов Pb^{2+} ионами La^{3+} . В этом случае концентрацию дефектов в зависимости от содержания лантана, а также температуры и атмосферы синтеза мы можем описать одним из следующих уравнений (или их комбинаций) [20]:

$$[La_A^{3+}] = 2v_A; \quad (1)$$

$$[La_A^{3+}] = 4v_B; \quad (2)$$

$$[La_A^{3+}] = n; \quad (3)$$

$$[La_A^{3+}] = [Ti^{3+}], \quad (4)$$

где La_A^{3+} - ион лантана, внедренный в подрешетку А, v_A и v_B - вакансии соответственно в подрешетках А и В, n - электрон в зоне проводимости. Уравнение (4) выполняется в результате процесса $Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$.

Кроме того, существует вероятность, что, начиная с определенной концентрации лантана, часть его внедряется в подрешетку В (La_B). Критической концентрацией авторы работы [2] считают 4 ат.%, а в работе дано, что $x = 7-8$ ат.%. В таком случае электронейтральность обеспечивается следующими уравнениями:

$$[La_B^{3+}] = p; \quad (5)$$

$$[La_B^{3+}] = [La_A^{3+}]; \quad (6)$$

$$[La_B^{3+}] = 2v_0, \quad (7)$$

где v_0 - вакансии кислорода, p - дырка в валентной зоне.

* Цифра в левом верхнем углу символа со знаком + или - обозначает кратность и знак зарядности соответствующего иона или вакансии.

На наш взгляд, такие неоднозначные экспериментальные факты, как выявление у ЦТСЛ с $x = 9$ ат. % одними исследователями сегнетоэлектрических свойств, другими - параэлектрических или получение при исследовании ЦТСЛ с $x = 8$ ат. % в некоторых случаях перетянутых, а в других случаях обычных петель гистерезиса - можно объяснить лишь тем, что в научных лабораториях условиях синтеза (температура и атмосфера, скорость охлаждения) сегнетокерамики ЦТСЛ с одной и той же концентрацией лантана разные. Нетрудно представить, что изменение этих условий может повлечь за собой и изменение способа обеспечения электронейтральности согласно (I)-(7), следовательно будут меняться и полупроводниковые, диэлектрические и сегнетоэлектрические свойства. Такая взаимосвязь пока не изучается. Насколько существенно влияние этих факторов на физические свойства материалов типа ABO_3 , можно судить по результатам высокотемпературного исследования электропроводности и процессов диффузии в $BaTiO_3 + La$: при $T \approx 1300-1400^\circ C$ электронейтральность обеспечивается условием (3), а при $T \approx 110-1300^\circ C$ - условием (I). Указанный интервал может меняться в зависимости от содержания лантана, парциального давления кислорода, но ясно одно: если синтез провести при $1300-1400^\circ C$ с достаточно быстрым охлаждением до комнатной температуры, то получается образец $BaTiO_3$ с высокой проводимостью n-типа, а синтезом при $1200-1300^\circ C$ получается изолятор. В случае, когда синтез проводится при $1300-1400^\circ C$, а охлаждение осуществляется медленно, наружный слой кристаллического зерна, согласно условию (2), за время прохождения интервала $1200-1300^\circ C$ приобретает свойства изолятора, а зерно, согласно условию (I), все еще остается полупроводником. В итоге получается керамика с ПТКС*-эффектом, т.е. с барьерными слоями на границах зерен.

Довольно аналогичная ситуация может реализоваться и в ЦТСЛ. Одно из несколько условий (I)-(7) выполняется, если образец достаточно долго выдерживать в определенном температурном интервале при определенных парциальных давлениях паров свинца (так как позиция А в ЦТСЛ занята относительно летучим свинцом) и кислорода. Соответствующие этой перестройке решетки

* ПТКС - положительный температурный коэффициент сопротивления.

ки изменения физических свойств, таким образом, происходят при изменении атмосферы и температуры синтеза T_c , скорости охлаждения. В процессе охлаждения от температур синтеза T_c с относительно высокой скоростью ≈ 50 °С/час, начиная с какой-то температуры $T_{кр}$, образец приобретает неравновесную, замороженную структуру. Поэтому новый нагрев и выдержка при $T > T_{кр}$, в частности при $T_{восст} = 650$ °С, $T_{окисл} = 700$ °С, когда катионы уже являются достаточно подвижными, приводит к перестройке решетки в сторону равновесной для данной температуры и атмосферы структуры, что соответствует опять-таки смене условий (1)-(7). Здесь еще немаловажным может оказаться и тот факт, что атмосфера вокруг образца окружающей среды довольно сильно отличается: 1) при синтезе и последующем охлаждении имеет место $p_{O_2} > p_{атм}$ (т.е. окислительная атмосфера) и также некоторое парциальное давление паров свинца, 2) при обработке ЦТСЛ- O_2 в атмосфере водорода $p_0 < p_{атм}$ (восстановительная атмосфера); 3) при получении ЦТСЛ- $O_2 + O_2$ - атмосферное давление (окислительная атмосфера).

Следовательно, можно предположить, что в ряду ЦТСЛ $\rightarrow$ ЦТСЛ-гамма $\rightarrow$ ЦТСЛ- $O_2 \rightarrow$ ЦТСЛ- $O_2 + O_2$ происходит перестройка решетки из неравновесной к более равновесной для $T < 700$ °С и слева направо в ряду увеличивается степень равновесности. Влияние гамма-излучения в этом случае также эквивалентно влиянию воздействия температуры. Дефицит по кислороду в образце ЦТСЛ- O_2 , очевидно, не играет существенной роли в процессах наведенного поглощения, важна перестройка только в катионных подрешетках.

Учитывая все выше сказанное, мы предлагаем следующую предварительную приближенную модель наблюдаемых нами зависимостей $\Delta D(h\nu)$, $\Delta D(T)$ (см. табл. 2 вероятных составляющих процесса взаимодействия радиационного излучения с твердым телом).

Как видно из построенной на основе литературных данных [5-13] схемы, за время воздействия импульса электронов длительностью 10^{-8} с может осуществиться процесс первичного поглощения энергии (до 10^{-13} с), процесс размена энергии и об-

Т а б л и ц а 2

Схема возможных процессов, обуславливающих изменение оптической плотности при воздействии радиации

Интервал времени, с			Механизм и характер изменения $\Delta D(\lambda)$
10-17-10-13	10-13-10-11	10-11...	
Примарное поглощение излучения	Образование и рекомбинация электронно-дырочных пар		Поглощение на свободных носителях $\alpha \sim \lambda^2$ [6,7]
	Образование и растворение областей локального нагрева, другой фазы, разупорядочения, деформации, ...		Рассеяние при $\lambda \sim d$ (размер рассеивающих областей)
	Образование и разделение пар Френкеля	Образование металлических коллоидов и кластеров вакансий	Поглощение и рассеяние коллоидами. Спектральная область и зид определяется размерами и геометрией коллоидов и кластеров [9-13]
		Ti ³⁺ , Ti ²⁺	Бесполосное поглощение при 0,5-3,0 эВ [18]
		$V_A \longleftrightarrow V_B$	Бесполосное поглощение на краях фундаментального поглощения
		Pb ³⁺	Поглощение в области 1,0-3,0 эВ [25]
		Рекомбинация и накопление образовавшихся дефектов	

разование пар Френкеля (до 10^{-12} с) [5, II], разделение пар Френкеля (10^{-11} с) [22]. С учетом продиффундированных атомов за 10^{-8} с расстояний $\sim 0,1$ мкм [17] мы считаем, что образование за время импульса электронов разных ассоциатов (агрегатов) является вполне вероятным процессом.

Наш эксперимент, разрешающая способность которого 10^{-7} - 10^{-5} с, обнаруживает только тенденцию спада ΔD во времени, следовательно выходит, что мы наблюдаем уже процесс распада (растворения) коллоидов или других ассоциатов (агрегатов), причем имеет место целый их набор с большим разбросом по размеру, форме и структуре.

Соответственно более быстрое уменьшение во времени концентрации коллоидов больших размеров в эксперименте обнаруживается как более быстрый спад ΔD при малых $h\nu$. Как можно заключить из температурных зависимостей ΔD (см. рис. 3), относительный вклад в ΔD коллоидов больших размеров (малые $h\nu$) с повышением температуры уменьшается потому, что растет величина коэффициента диффузии, а это в свою очередь вызывает увеличение скорости распада коллоидов. При этом в ряду ЦТСЛ → ЦТСЛ-гамма → ЦТСЛ- O_2 → ЦТСЛ- O_2+O_2 постепенно происходит некоторое уменьшение отличия между скоростями спада концентрации коллоидов больших и малых размеров. Конец этого процесса при временах примерно 10^{-1} с можно представить как рекомбинацию уже отдельных пар точечных дефектов, часть из них может сохраниться (процесс накопления радиационных дефектов) на длительное время (месяц, год) после прекращения облучения. Для ЦТСЛ таким остаточным продуктом можно представить наблюдаемое рентгенографически [23] перераспределение концентрации вакансий между подрешетками А и В ($v_A \leftrightarrow v_B$). Соответствующий спектр поглощения облученных гамма-лучами образцов характеризуется остаточным увеличением оптической плотности и D около края фундаментального поглощения (кривая 5 на рис. 1). Процесс $v_A \leftrightarrow v_B$ не является ни чем другим как сменой условий (1)-(7). В ряду ЦТСЛ → ЦТСЛ-гамма → ЦТСЛ- O_2 → ЦТСЛ- O_2+O_2 степень перестройки решетки растет согласно (1)-(7), одновременно возрастает степень приближения имеющегося состояния к

равновесному, соответственно этому изменяется и кинетические, спектральные и температурные зависимости ΔD . Не исключено, что в ΔD определенный вклад вносится и поглощением на свободных носителях, на состояниях Pb^{3+} [25], а также переходами Ti^{3+} — зона проводимости. Облучение более высокими дозами может привести, вероятно, и к накоплению коллоидов на длительное время. Например, в облученных $PbTiO_3$ обнаружены [24] линии металлического свинца.

Сравнивая экспериментальные зависимости ΔD ЦТСЛ и ТС, видно, что в целом $\Delta D(h\nu)$, $\Delta D(T)$ и $\Delta D(\Delta t)$ качественно похожи, следовательно, и эволюция радиационной дефектности в обоих материалах похожа. Отличия в эволюции, обусловленные сильной дефектностью структуры при условиях (I)–(7) и поликристаллическостью ЦТСЛ, появляются лишь при достаточно больших временах, т.е. при накоплении радиационных дефектов уже на уровне точечных дефектов. Это отчетливо проявляется на стационарных спектрах ΔD образцов ТС и ЦТСЛ, получивших одинаковую дозу (10^8 рад) гамма-облучения. Образцы ЦТСЛ характеризуются уже отмеченным приростом D вблизи края фундаментального поглощения (кривые 4 и 5 на рис. I), а зависимость $D(h\nu)$ ТС в результате облучения такой дозой не изменилась (см. кривые 7, 8 на рис. I), т.е. ТС по сравнению с ЦТСЛ является более радиационно-устойчивым материалом.

Основные результаты и выводы

1. Проведены исследования наведенной оптической плотности высокоэнергетическими наносекундными импульсами образцов ЦТСЛ с различным строением и концентрацией дорадиационной дефектности, а также образцов монокристалла титаната стронция.

Обсуждается физическая модель процесса эволюции радиационной дефектности.

2. Показано, что процессом эволюции радиационной дефектности в ЦТСЛ можно управлять путем дорадиационной термической обработки образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Спирогис А.А., Бауманис Э.А., Миллерс Д.К., Димза В.И. Наведенное поглощение в электрооптической керамике ЦТСЛ при импульсном облучении электронами. - Тезисы докладов 2-го Международного семинара-выставки "Получение, исследование и применение прозрачной сегнетокерамики", Рига 1985, с.78-80.
2. Спирогис А.А., Бауманис Э.А., Миллерс Д.К., Димза В.И. Наведенное поглощение в электрооптической керамике ЦТСЛ при импульсном облучении электронами. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1986, № 1, с.100-106.
3. Tanimura Katsumi, Tanaka Takeshi. Production of Lattice Defects by Electronic Excitation in Oxide. - Nucl.Instrum. Meth.Phys.Res., 1983, vol.F1, B229, N 2-3, p.187-197.
4. Narayan J., Chen I. Physical Properties of Oxides Containing Metal Precipitates. - Phil.Mag., 1984, vol.49, N 4, p.475-492.
5. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. Радиационная физика полупроводников. Киев, 1979. 334 с.
6. Фен Г. Фотон-электронное взаимодействие в кристаллах. 1969. 126 с.
7. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Короткоживущее оптическое поглощение в кристаллическом кварце, наведенное наносекундными импульсами электронов. - Физ.твёрдого тела, 1985, т.27, вып.II, с.344-3450.
8. Mie G. Beitrage zur Optik Trüber Medien. - Ann.Phys. (Leipzig), 1908, vol.25, N 3, p.377-455.
9. Аникин А.А., Маниновский В.К., Спектральные свойства статистических систем, не взаимодействующих эллипсоидальных частиц серебра малого размера. - Автометрия, 1978, № II, с. 61-65.
10. Маниновский В.К. О механизме фотопревращений в средах для оптической памяти. - Автометрия, 1985, № I, с.25-49.
11. Hygher A.E. Colloid Formation in Irradiated Insulators. - Radiation Effects, 1983, vol.74, N 1/4, p.57-76.
12. Ekmanis Ya.A., Radchenko J.S. Light Extinction by Colloidal Thallium in Ionic Crystals. - Phys.status solidi,b, 1985, vol.127, p.287-298.
13. Ekmanis Ya.A., Pirogov F.V. and Schwartz K.K. The Process of Colloidal Centre Formation in Alkali Halide Crystals During Irradiation. - Radiation Effects, 1983, vol.74, N 1/4, p.199-208.

14. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. М., 1977. 672 с.

15. Sprogis A., Dimza V. Investigation of Dark Conductivity and Optical Absorption in Reduced PLZT. - Phys.status solidi, a, 1982, vol.72, p.K57-K59.

16. Васильев А.Б. и др. Воздействие рентгеновского излучения на ультрафиолетовый край собственного поглощения кристаллов три-лицинсульфата. - Физ.твердого тела, 1984, т.26, вып.3, с.893-895.

17. Стрекалов В.Н. Диффузия в условиях лазерного отжига полупроводников. - Физ.и техн. полупроводников, 1986, т.20, вып.2, с.361-363.

18. Aguilar M., Agullo-Lopez F. X-Ray Induced Processes in SrTiO_3 . - J.Appl.Phys., 1982, vol.53(12), p.9009-9014.

19. Бурсиан Э.В. Нелинейный кристалл. М., 1974. 285 с.

20. Holman R.L. The Defect Structure of PLZT 8/65/35 as Determined by Knudsen Effusion. - Ferroelectrics, 1976, vol. 76, p.185-190.

21. Шебанов Л.А. Особенности образования дефектной структуры прозрачной сегнетокерамики ЦТСЛ. - В кн.: Сегнетоэлектрические фазовые переходы. Рига, 1978, с.73-93.

22. Bradford J.N., Williams R.T., Faust W.L. Study of F-Center Formation in KCl on a Picosecond Time Scale. - Phys. Rev.Lett., 1975, vol.30, N 5, p.300-303.

23. Рубулис А.Н. и др. Исследование влияния радиации на физические свойства сегнетокерамики ЦТСЛ, СНС и твердых растворов $(\text{Ba}, \text{Sr})\text{TiO}_3$. - В кн.: Фазовые переходы и сопутствующие им явления в сегнетоэлектриках. Рига, 1984, с.107-121.

24. Соловьев С.П. и др. Рентгенографическое исследование облученного титаната свинца. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1977, т.35, № 9, с.1931-1935.

25. Nicholas Koumvakalis, M.G.Jani, and Larry E. Halliburton. - Radiation Effects in Materials for Optical Interferometric Devices. - Appl.Opt., 1986, vol.25, N 23, p.4288-4293.

Статья поступила 26 марта 1987 года.

КРОССЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ CsCaCl_3 И CsSrCl_3

Я.А.Валбис, З.А.Рачко, Я.Л.Янсонс, О.Т.Антоняк *,
А.С.Волошиновский *

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки
* Львовский государственный университет им. И.Франко

Исследована кросслуминесценция кристаллических галогенидов CsCaCl_3 и CsSrCl_3 , обусловленная электронными переходами из валентной зоны Зр-состояний иона Cl^- в остовную зону Зр-состояний иона Cs^+ . Излучение в области спектра 3,6–5,0 эВ характеризуется субнаносекундным затуханием и слабой зависимостью интенсивности от температуры в интервале 80–400 К. Особенностью излучения CsSrCl_3 является смещение коротковолновой границы от 5,1 до 5,6 эВ в этом интервале температуры. Структурные фазовые переходы в CsCaCl_3 при 98 К и в CsSrCl_3 в интервале 362–385 К практически не проявляются в спектрах кросслуминесценции.

В в е д е н и е

Установлено [1–3], что в ряде галогенидов тяжелых металлов (напр., BaF_2 , CsCl , RbF) при их возбуждении достаточно высокоэнергетическими квантами и частицами наряду с "традиционной" рекомбинационной люминесценцией наблюдается излучение, обусловленное переходами между валентными зонами. Особенностью этого люминесцентного излучения, так называемой кросслуминесценции (КРЛ) является субнаносекундное время затухания [4,5] и отсутствие до весьма высоких температур (выше 800 К в случае CsCl) термического тушения [6]. Спектры КРЛ исследованных галогенидов хорошо согласуются с их параметрами электронной структуры валентных зон, определенными методом ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии. Это позволяет по зонной структуре прогнозировать наличие или отсутствие

КРЛ в различных веществах, а также предполагать спектральный состав этого люминесцентного излучения *.

Целью проведенных нами исследований являлось обнаружение и изучение КРЛ в двойных галогенидах, содержащих CsCl. Оптические свойства этих материалов в области 3-12 эВ уже исследовались [7-9]: установлено, что положение первого экситонного максимума и ширина запрещенной зоны мало отличаются от соответствующих параметров кристалла CsCl. Положение максимума катионного экситона, обусловленное возбуждением ионов Cs^+ , и порог ионизации 5p-зоны иона Cs^+ в кристаллических $CsCaCl_3$ и $CsSrCl_3$, насколько нам известно, экспериментально не определялись, но имеющиеся о многих галогенидах данные позволяют предполагать, что указанные параметры двойных галогенидов не могут сильно отличаться от таковых для CsCl. Основные 3p-зона иона Ca^{2+} и 4p-зона иона Sr^{2+} расположены значительно глубже, и переходы из 3p-зоны иона Cl^- в эти основные зоны не соответствуют области прозрачности кристаллов. В принципе не исключены переходы электронов из 5p-зоны иона Cs^+ в основные зоны двухвалентных катионов, однако вероятность таких переходов мала из-за слабого перекрыwania соответствующих волновых функций.

При высоких температурах исследованные кристаллические галогениды имеют перовскитоподобную кубическую структуру; с понижением температуры степень их симметрии понижается - в $CsCaCl_3$ до тетрагональной, в $CsSrCl_3$ до ромбической [10,11]. Для нас интерес представляло изучение того, какое влияние на спектр и интенсивность КРЛ оказывают изменения структуры кристаллических галогенидов $CsCaCl_3$ и $CsSrCl_3$.

* Итоги первых исследований КРЛ в простых галогенидах щелочных и щелочноземельных металлов будут опубликованы в журнале "Phys. status solidi", 1987.

Образцы и методика исследования

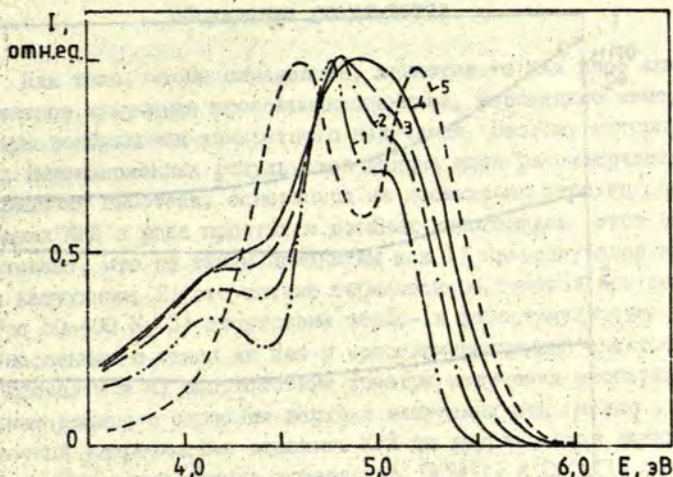
Кристаллы CsCaCl_3 и CsSrCl_3 выращены методом Бриджмена из специально очищенного зонной очисткой (~ 60 зон) сырья CsCl и CaCl_2 или SrCl_2 эквимоллярного состава в графитированных кварцевых ампулах. Соответствующие расплавы обрабатывали сухим Cl_2 . Скорость роста кристаллов составляла 4 мм в час.

Люминесценцию выращенных кристаллов наблюдали при возбуждении образцов электронным лучом с энергией 7 кэВ и плотностью тока $\sim 1 \text{ мкА/см}^2$ в стационарном режиме и $\sim 100 \text{ мкА/см}^2$ в импульсном режиме. Во время кинетических измерений длительность импульса возбуждения составляла 100 нс, длительность заднего фронта - 2 нс, частота следования импульсов 10^3 Гц.

Измеряли люминесценцию на установке с вакуумным монохроматором Сейя - Намиока (вогнутая дифракционная решетка 1200 штр./мм) в режиме счета фотонов, осуществляемого ФЭУ-106 с окном из MgF_2 [12].

Результаты измерений

Как и ожидалось, спектр КРЛ кристаллов CsCaCl_3 расположен приблизительно в той же области энергии фотонов, в которой находится спектр кристаллов CsCl [3], только их формы явно отличаются (рис.1). Другой особенностью CsCaCl_3 является и то, что с изменением температуры существенно изменяется и спектр КРЛ, что наглядно проявляется при сравнении нормированных по максимуму спектров. Интенсивность высокоэнергетического излучения при 5,25-5,73 эВ падает с понижением температуры, одновременно интенсивность излучения при 4,75 и 4,1 эВ заметно возрастает (см.рис.2). С учетом факта, что при 98 К в кристаллах CsCaCl_3 совершается переход в тетрагональную модификацию структуры, были тщательно изучены спектры при 95 и 100 К. Нормированные спектры практически имеют одинаковый вид, если ввести поправку на незначительное смещение коротковолнового края спектра, сравнимого со сдвигом при изменении температуры на 5 К в области 105-110 К.



Р и с. 1. Нормированные спектры кросслюминесценции кристалла CsCaCl_3 при 100 К (кривая 1), 200 К (кривая 2), 300 К (кривая 3) и 400 К (кривая 4), а также кристалла CsCl при 300 К (кривая 5).

Спектры КРЛ CsSrCl_3 (рис.3) в основных чертах похожи на спектры CsCaCl_3 , только в них с понижением температуры более сильно выражено смещение высокоэнергетического края спектра. В области фазовых переходов, т.е. при 362–380 К в спектрах КРЛ CsSrCl_3 , так же как CsCaCl_3 никаких резких изменений мы не наблюдали.

Кросслюминесценция имеет весьма малое время затухания – длительность импульса практически совпадает с длительностью импульса тока электронного луча, задний фронт которого длится 2 нс. В этой области спектра не наблюдаются излучения другого характера с более длительным затуханием, не проявляется также термостимулированное излучение при нагревании кристалла.

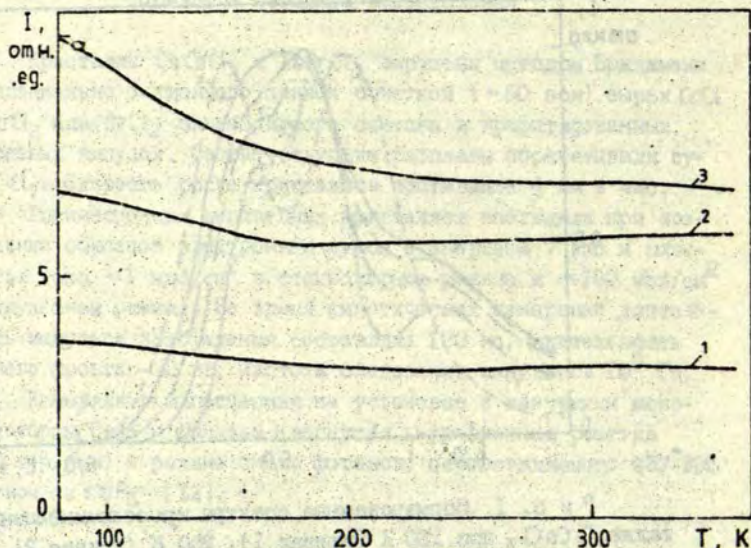


Рис.2. Зависимость интенсивности кросслюминесценции кристалла Cs_2CaCl_3 от температуры при 4,5 (кривая 1), 5,025 (кривая 2) и 4,75 эВ (кривая 3).

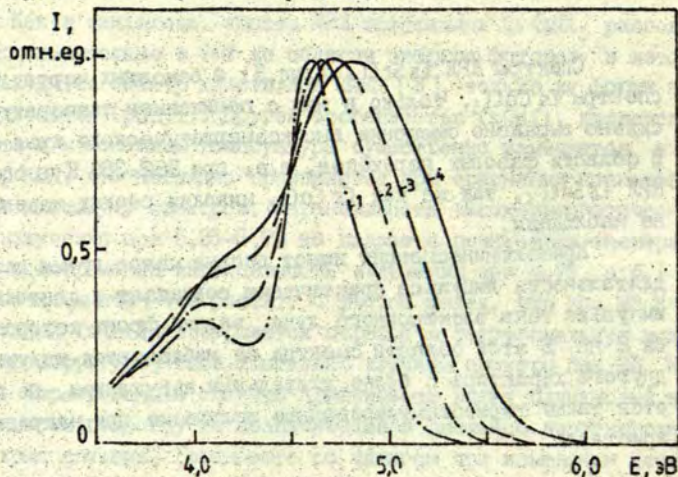


Рис.3. Нормированные спектры кросслюминесценции кристалла Cs_2SrCl_3 при 90 К (кривая 1), 200 К (кривая 2), 300 К (кривая 3) и 400 К (кривая 4).

Обсуждение результатов

Для того, чтобы определить, является то или иное люминесцентное излучение кросслиуминесценцией, необходимо измерять спектры возбуждения конкретного излучения. Поэтому интерпретация вышеизложенных результатов должна пока рассматриваться как рабочая гипотеза, основанная на достаточно широком опыте изучения КРЛ в ряде простых и двойных галогенидов. Этот опыт показывает, что по таким признакам как 1) наносекундная кинетика затухания, 2) отсутствие термического тушения при температуре 80-400 К, 3) отсутствие термо- и фотостимулированной люминесценции с таким же как у кросслиуминесценции спектральным составом и 4) соответствие спектра излучения экспериментальным данным о строении верхних валентных зон можно с достаточной уверенностью выделить КРЛ от других видов люминесценции. При исследовании кристаллов CsSrCl_3 и CsCaCl_3 обнаружено наличие первых трех признаков, и оценки положения краев валентных зон неплохо согласовываются со спектром КРЛ. Опыт показывает, что положение высокоэнергетического края спектра КРЛ можно приблизительно оценить по разности положений в спектре поглощения (отражения) максимумов анионных и катионных экситонов. Максимумы анионных экситонов в спектрах отражения CsCaCl_3 и CsSrCl_3 расположены соответственно при 8,08 и 7,62 эВ [7-9]. Если принять, что положение пика катионного экситона Cs^+ в спектрах указанных материалов существенно не отличается от такового кристаллов CsCl (при 13,27 эВ [13]), то высокоэнергетический край КРЛ ожидается в районе 5,2-5,6 эВ.

Насколько нам известно, пока не проведены ни теоретические расчеты зонной структуры кристаллов типа ABCl_3 , ни экспериментальные их исследования методами ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии или рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Довольно подробные и экспериментальные, и теоретические данные получены при исследовании структуры оксидных перовскитов (см., напр., [14-16] и ссылки в них). Из галогенидных перовскитов теоретически исследован только KMgF_3 -

методом ЛКАО с самосогласованием рассчитана структура зоны проводимости и валентной зоны, но, к сожалению, не имеются данные об основной Бр-зоне иона K^+ [17].

В оксидных перовскитах КРЛ не может наблюдаться из-за малой ширины запрещенной зоны (структура их валентной зоны известна по данным ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии [14-17]).

По данным работы [14] дисперсия верхней катионной основной зоны в оксидных перовскитах весьма мала, эффективные массы дырок большие, следовательно, распределение дырок по волновым векторам в верхней части зоны Бриллюэна может значительно меняться с повышением температуры. В случае кристаллических галогенидов $CsCaCl_3$ и $CsSrCl_3$ можно полагать, что именно изменением распределения дырок в основной Бр-зоне иона Cs^+ обусловлено изменение спектра КРЛ с повышением температуры. С увеличением термодинамически равновесной энергии дырок они занимают большую область зоны Бриллюэна, в результате чего становятся возможными переходы с более высокой энергией и край спектра смещается.

Энергетические параметры зонной структуры оксидных перовскитов при переходах из кубической в тетрагональную или орторомбическую фазу изменяются весьма незначительно [14], это подтверждается также данными [18] рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (разрешение 0,55 эВ). Проведенные нами исследования КРЛ перовскитоподобных галогенидов показывают, что и в этих материалах при фазовых переходах изменения структуры валентных зон малы. Необходимо отметить, что энергетическое разрешение в измерениях КРЛ намного выше (0,05 эВ) энергетического разрешения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Следовательно, результаты измерения КРЛ с более высокой точностью показывают, что при фазовых переходах, когда ближний порядок в полиэдрах, обрезающих кристалл, практически не меняется, неизменной остается и структура валентных зон.

З а к л ю ч е н и е

В кристаллах CsCaCl_3 и CsSrCl_3 обнаружена и исследована люминесценция, обусловленная, по всей вероятности, излучательными электронными переходами между верхними валентными зонами (кросслюминесценция). Интенсивность КРЛ этих кристаллов приблизительно равна интенсивности КРЛ кристаллов CsCl при идентичных условиях возбуждения, однако заметная гигроскопичность CsCaCl_3 и CsSrCl_3 не позволяет прогнозировать широкое применение этих материалов в качестве быстродействующих сцинтилляторов и люминофоров. Среди сложных галогенидов имеются негигроскопические, химически инертные соединения, КРЛ которых нами исследуется в области энергий фотонов 4-10 эВ с целью создания новых люминофоров с коротковолновым ультрафиолетовым излучением.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. Собственная люминесценция BaF_2 при импульсном возбуждении синхротронным излучением. - Физ. твердого тела, 1984, т.26, вып.9, с.2665-2868.
2. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л. Коротковолновая ультрафиолетовая люминесценция кристаллов BaF_2 , обусловленная перекрестными переходами. - Письма в ЖЭТФ, 1985, т.42, вып.4, с.140-142.
3. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л. Люминесценция, обусловленная электронными переходами между валентными зонами в галогенидах цезия. - Оптика и спектроскопия, 1986, т.60, вып.6, с.1100-1102.
4. Schotanus P., Van Rijk C.W.E., Hollander R.W., Rijpelnik J. Temperature Dependence of BaF_2 Scintillation Light Yield. - Nucl. Instr. Meth. Phys. Res., 1985, vol. A238, N.2-3, p.564-565.
5. Kubota S., Suzuki M., Ruan J., Shiraishi F., Takami Y. Variation of Luminescence Decay in BaF_2 Crystal Excited by Electrons, Alpha Particles and Fission Fragments. - Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res., 1986, vol. A242, N 2, p.291-294.

6. Агерман С.Г. Люминесценция CsCl выше температуры фазового перехода. - Оптика и спектроскопия, 1981, т.51, вып.5, с.932-933.

7. Вишнеvский В.С., Лидзырайло Н.С. Спектроскопия люминесцирующих монокристаллов $\text{Al}^{\text{VII}}\text{B}_{12}\text{S}_3$. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1979, т.43, № 6, с.1112-1118.

8. Amitin L.N., Anistratov A.T., Kuznetsov A.I. Comparison of the Electronic Structure of CsPbCl_3 and CsCaCl_3 on the Basis of Optical Spectroscopy Data. - Phys.status solidi, b, 1980, vol.101, p.665-67.

9. Боломиновский А.С., Пашук И.П., Лидзырайло Н.С. Спектры отражения кристаллов ABCl_3 . - Укр.физ.ж., 1986, т.30, вып.6, с.851-853.

10. Maiklyar V.P., Usachev A.E., Yablokov Yu.V., Shustov V.A. EPR and ENDOR in $\text{CsCaCl}_3:\text{Gd}^{3+}$ Crystals. - Phys.status solidi, b, 1985, vol.132, N 2, p.773-75.

11. Позднякова Л.А., Безносиков Б.В., Кокос И.Т., Александров К.С. Двойникование и фазовые переходы в CsSrCl_3 . - Физ.твердого тела, 1973, т.15, вып.12, с.3586-3588.

12. Jancso J.L., Rachko Z.A. Nature of Impurity Induced UV Luminescence of MgO Crystals. - Phys.status solidi, a, 1979, vol.53, N 1, p.121-126.

13. Rubloff G.W. Far Ultraviolet Reflectance Spectra and the Electronic Structure of Ionic Crystals. - Phys.Rev.B, 1972, vol.5, N 2, p.662-684.

14. Pertosa P., Michel-Calendini P.M. X-Ray Photoelectron Spectra, Theoretical Band Structures and Densities of States for BaTiO_3 and KNbO_3 . - Phys.Rev.B, 1978, vol.17, N 4, p.2011-2020.

15. Nemoshkalenko V.V., Timoshevskii A.N. The Peculiarities of the Electronic Structure of BaTiO_3 in the ATiO_3 ($A = \text{Ca, Sr, Ba}$) Series. - Phys.status solidi, b, 1985, vol.127, N 1, p.163-170.

16. Brookes N.B., Law D.S.-L., Padmore T.S., Warburton D.R. The Electronic Structure of SrTiO_3 from a Direct Transition Analysis of Angle Resolved Photoemission Data. - Solid State Commun., 1986, vol.57, N 7, p.473-477.

17. Heaton R.A., Lin Ch.C. Electronic Energy-Band Structure of the KMgF_3 Crystal. - Phys.Rev.B, 1982, vol.25, N 6, p.3538-3549.

18. Battye F.L., Höchst H., Goldman A.P. Photoelectron Studies of the BaTiO_3 and SrTiO_3 Valence States. - Solid State Commun., 1976, vol.19, p.269-271.

ДЛИННОВОЛНОВАЯ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ НИТРИДА ГАЛЛИЯ

Н.В.Большаков, И.Э.Лацис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

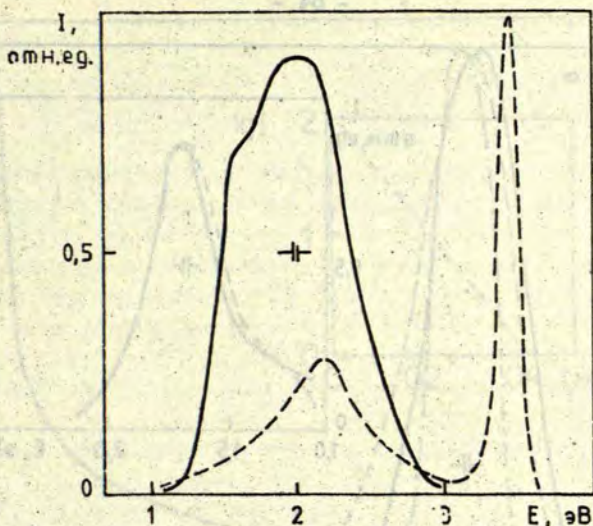
Измерены спектры и кинетика затухания катодолуминесценции кристаллических слоев нитрида галлия, выращенных из паровой фазы на подложках кремния и лейкосапфира. Рассмотрено влияние отжига в кислороде на катодолуминесценцию. Обсуждается роль кислорода в образовании каналов излучательной рекомбинации в нитриде галлия. Полученные экспериментальные данные позволяют сделать вывод о том, что тонкие слои нитрида галлия на лейкосапфире легированы кислородом из подложки.

Нитрид галлия является широкощелевым (3,47 эВ при 300 К [1]) полупроводником. Сравнительно большая ширина запрещенной зоны, обусловленная прямыми переходами электронов наряду с возможностью обеспечения в нем высокой электропроводности посредством легирования делает этот материал перспективным для инжекционных светоизлучающих диодов видимого диапазона света [1-3]. Однако трудности выращивания кристаллов с управляемой концентрацией собственных и примесных электрически активных дефектов не позволяют осуществить промышленное производство приборов [2]. Преднамеренно не легированные кристаллы нитрида галлия при комнатной температуре, как правило, имеют проводимость n -типа с концентрацией свободных носителей заряда от 10^{18} до 10^{19} см $^{-3}$ [4]. Природа мелких донорных уровней, порождающих эти носители заряда, однозначно не установлена. Большинство авторов считают (см., напр., [1,3]), что мелкими донорами являются азотные вакансии, образование которых обусловлено термической диссоциацией нитрида галлия при температуре выращивания кристаллов. Зейферт [4] обнаружил корреляцию между концентрацией свободных электронов и концентрацией примеси кислорода в нитриде галлия и считает,

что в образовании мелких донорных уровней участвует кислород. В работе [5] сделана попытка по результатам измерения кривых и спектров термостимулированной люминесценции приписать кислороду уровни захвата электронов на глубине 0,15 эВ. В то же время известно, что в других соединениях $A^{III}B^V$ (см., напр., [6]) кислород создает глубокие донорные уровни в центре запрещенной зоны. Поскольку кислород является наиболее типичной и трудно устранимой примесью в нитриде галлия [3,4], вопрос о его роли в образовании примесных уровней захвата и в создании центров люминесценции представляет большой интерес.

Нами исследовано влияние кислорода на катодолюминесценцию (КЛ) нитрида галлия. Кристаллы нитрида галлия в виде тонких слоев получали посредством термического распыления галлия в разреженной атмосфере аммиака ($p \sim 10$ Па) в реакторе малого зазора. В качестве подложек использовали монокристаллы лейкосапфира и кремния. На подложках (0001) $\alpha-Al_2O_3$ получали зеркально гладкие слои нитрида галлия с слабо-желтой окраской. Слои нитрида галлия на (111) Si имели серый цвет и явно выраженную блочную структуру. Содержание кислорода в слоях меняли термобработкой при 1000 К в среде кислорода. Точная концентрация кислорода в слоях нитрида галлия не установлена. В качестве условной меры изменения его концентрации в разных образцах использовали длительность термообработки.

Спектры катодолюминесценции измеряли в режиме счета фотонов в системе с безмасляным разрежением ($p \sim 10^{-4}$ Па). Коррекцию на спектральную чувствительность ФЭУ-83 не вводили. Возбуждение образцов осуществляли электронной пушкой с оксидным катодом, работающей и в стационарном, и в импульсном режиме. Минимальная длительность импульса тока в пушке составляла 1 мкс. Измерения кинетики затухания катодолюминесценции и спектров, регистрированных с временной задержкой после возбуждающего импульса, осуществлялись методом строба (счет фотонов на частотомере ЧЗ-35 проводили в пределах временных интервалов-стробов, сдвинутых во времени по отношению к окончанию возбуждающего импульса электронов). Длительность стробов и времена их задержки с помощью генератора Г5-30 А варьировались от 0,1 до 100 мкс.

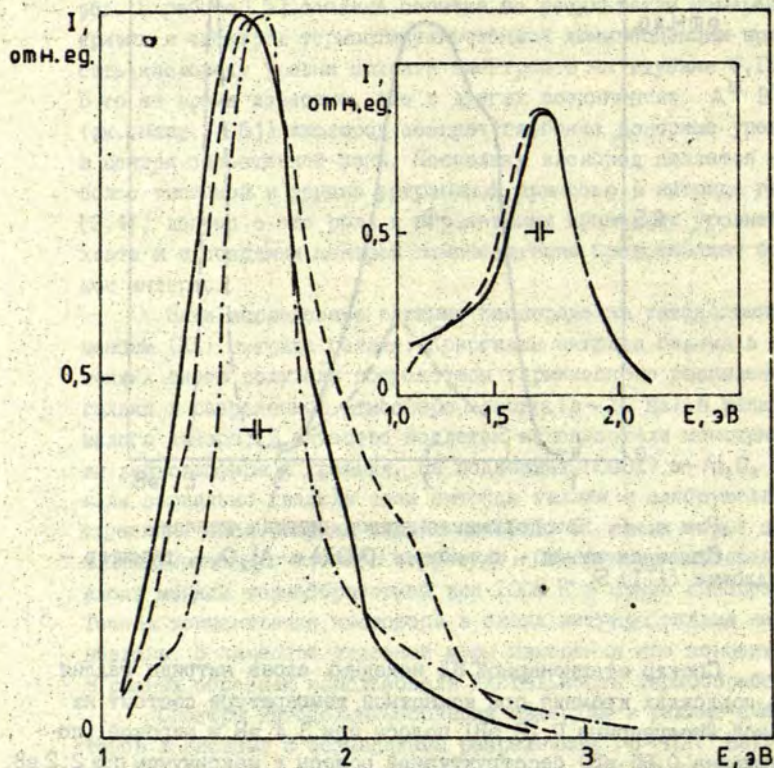


Р и с. 1. Катодолуминесценция нитрида галлия.

Сплошная линия - подложка (0001) α - Al_2O_3 , пунктир - подложка (111) Si.

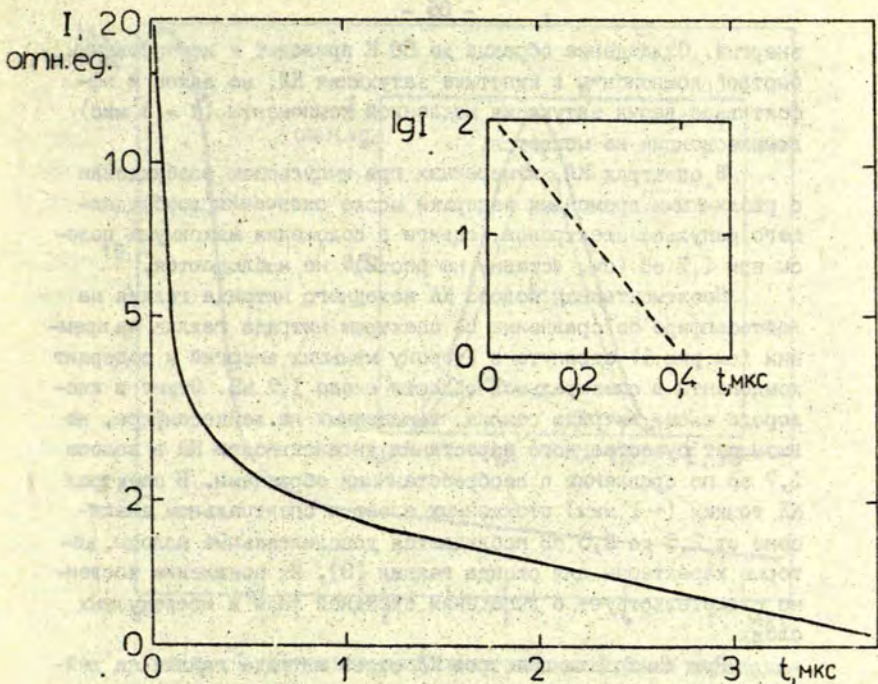
Спектр стационарной КЛ исходных слоев нитрида галлия на подложках кремния при комнатной температуре состоит из узкой (полуширина 0,12 эВ) полосы при 3,4 эВ и широкой (полуширина 0,55 эВ) бесструктурной полосы с максимумом при 2,2 эВ. В спектрах слоев на подложках лейкосапфира проявляется только широкая (полуширина 0,95 эВ), явно неэлементарная полоса КЛ с максимумом при 2,0 эВ (см.рис.1).

После термообработки в кислороде с последующей закалкой образцов в спектрах КЛ слоев нитрида галлия на кремнии исчезает крайняя люминесценция и максимум длинноволновой полосы перемещается к 1,7 эВ (см.рис.2). Однозначной корреляции между длительностью термообработок и исследуемыми характеристиками длинноволновой полосы КЛ (положение максимума, полуширина, относительная интенсивность полос) не наблюдается. В кинетике затухания КЛ слоев, выращенных на кремнии, в



Р и с. 2. Католюминесценция нитрида галлия на (111)Si после отжига в кислороде; длительность термообработки: 2 мин (—), 4 мин (---) и 8 мин (-.-.).

На вставке католюминесценция полосы 1,7 эВ нитрида галлия при задержке регистрации после возбуждающего импульса 0 с (—) и 5 мкс (---).



Р и с. 3. Кинетика затухания полосы 1,7 эВ катодолуминесценции нитрида галлия. На вставке кинетика затухания катодолуминесценции CsF.

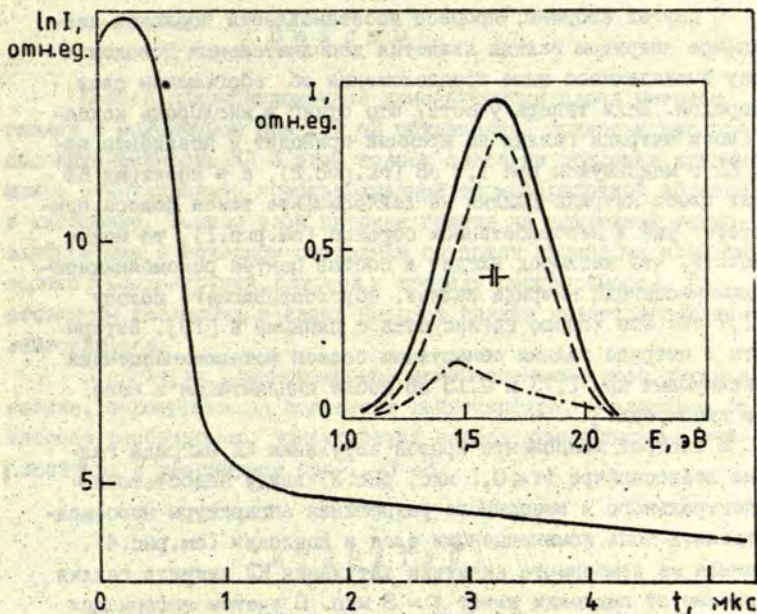
полосе с максимумом при 1,7 эВ проявляются две компоненты (рис.3). Катодолуминесценция в быстрой компоненте затухает с эффективным значением $\tau \leq 0,1$ мкс, что совпадает с аппаратным временным разрешением, определенным по кажущейся кинетике затухания КЛ кристалла фторида цезия в полосе с максимумом при 4,2 эВ (по данным [7] $\tau \leq 2$ нс, см.рис.3). При охлаждении обработанных в кислороде образцов от 300 до 80 К в пределах экспериментальных ошибок интегральная интенсивность катодолуминесценции в полосе 1,7 эВ не меняется, а положение максимума этой полосы сдвигается на 0,1 эВ в сторону больших

энергий. Охлаждение образца до 80 К приводит к исчезновению быстрой компоненты в кинетике затухания КЛ, но закон и эффективное время затухания медленной компоненты ($\tau = 3$ мкс) люминесценции не меняется.

В спектрах КЛ, измеренных при импульсном возбуждении с различными временами задержки после окончания возбуждающего импульса электронов, сдвиги в положении максимума полосы при 1,7 эВ (см. вставку на рис.2) не наблюдаются.

Неэлементарная полоса КЛ исходного нитрида галлия на лейкосапфире по сравнению со спектром нитрида галлия на кремнии (см.рис.1) сдвинута в сторону меньших энергий и содержит компоненты в спектральной области около 1,7 эВ. Отжиг в кислороде слоев нитрида галлия, выращенных на лейкосапфире, не вызывает существенного нарастания интенсивности КЛ в полосе 1,7 эВ по сравнению с необработанными образцами. В спектрах КЛ тонких (~ 1 мкм) отожженных слоев в спектральном диапазоне от 2,5 до 3,5 эВ наблюдаются дополнительные полосы, которые характерны для оксида галлия [8]. Их появление косвенно свидетельствует о выпадении оксидной фазы в исследуемых слоях.

При измерении спектров КЛ слоев нитрида галлия на лейкосапфире в районе 1,6 эВ следует обратить внимание на то, что в этой области спектра люминесцирует также материал подложки [9]. Сравнивая спектр КЛ исходной подложки лейкосапфира со спектром КЛ подложки, с которой стравлен нитрид галлия, мы обнаружили, что наращивание слоя приводит к росту интенсивности КЛ подложки при 1,45 эВ более чем на порядок. Эту полосу можно выделить из общей полосы КЛ слоя нитрида галлия и подложки при измерении спектров с различной задержкой времени регистрации люминесценции после возбуждающего импульса электронов (см. вставку на рис.4). Эффективное время затухания КЛ в полосе 1,45 эВ равно или меньше 0,1 мкс. Эти результаты свидетельствуют о том, что нитрид галлия раскисляет подложку и наращивание слоя увеличивает в лейкосапфире концентрацию кислородных вакансий (по данным [9] полоса люминесценции при 1,45 эВ в лейкосапфире обусловлена парными



Р и с. 4. Кинетика затухания полосы 1,6 эВ катодолюминесценции нитрида галлия на подложке $(0001)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

На вставке катодолюминесценция полосы 1,6 эВ нитрида галлия на $(0001)\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ при импульсном возбуждении с задержкой после возбуждения 0 с (—), 1 мкс (---). Разностный спектр КЛ обозначен -.-.-.

F-центрами). Из сопоставления спектров возбуждения фотолюминесценции при 1,45 эВ в лейкосапфире [9] и спектров КЛ нитрида галлия на подложке лейкосапфира (см.рис.1) видно, что люминесценция подложки может оптически возбуждаться коротковолновой частью полосы КЛ слоя нитрида галлия. Таким образом, мы считаем, что необходимо критично оценивать имеющиеся в литературе ([1,3,10] и др.) данные, касающиеся интерпретации механизмов длинноволновой люминесценции слоев нитрида галлия на подложках лейкосапфира.

С другой стороны, процесс восстановления подложки лейкосапфида нитридом галлия является дополнительным доводом в пользу высказанного выше предположения об обогащении слоя кислородом. Если теперь учесть, что отжиг в кислороде исходных слоев нитрида галлия на кремнии приводит к появлению полосы КЛ с максимумом при 1,7 эВ (см.рис.2), а в спектрах КЛ тонких слоев нитрида галлия на лейкосапфире такая полоса присутствует уже в необработанном образце (см.рис.1), то можно заключить, что кислород входит в состав центра рекомбинационной люминесценции нитрида галлия, обуславливающего полосу при 1,7 эВ. Это хорошо согласуется с данными в [10]. Авторы работы в нитриде галлия обнаружили полосы фотолюминесценции с максимумами при 1,73 и 2,15 эВ после имплантации в него ионов кислорода.

В быстрой компоненте кривой затухания КЛ нитрида галлия на лейкосапфире ($\tau \leq 0,1$ мкс, рис.3) ввиду недостаточного спектрального и временного разрешения аппаратуры невозможно отделить доли люминесценции слоя и подложки (см.рис.4). Медленная же компонента кинетики затухания КЛ нитрида галлия независимо от подложки имеет $\tau = 3$ мкс. С учетом информации о спектрах КЛ нитрида галлия на кремнии, зарегистрированных с временной задержкой после возбуждающего импульса и кинетик затухания КЛ в полосе с максимумом при 1,7 эВ, представляется разумным предположить, что излучательные переходы КЛ нитрида галлия в этой полосе для быстрой и медленной компоненты совпадают. Представляется, что наблюдаемая медленная компонента кинетики затухания КЛ является собственной характеристикой излучательного кислородсодержащего центра в нитриде галлия. Природа быстрой компоненты, появляющейся при высоких температурах пока не выяснена.

В ы в о д ы

Полоса рекомбинационной люминесценции слоев нитрида галлия с максимумом при 1,7 эВ обусловлена примесью кислорода. Интенсивность КЛ в этой полосе слоев на подложке кремния можно стимулировать кратковременной термообработкой образцов в кислороде. Тонкие слои нитрида галлия на подложках лейко-сапфира уже в исходном состоянии содержат примесные ионы кислорода в концентрации, близкой к пределу растворимости. Постановщиком кислорода в слоях нитрида галлия является подложка лейкосапфира.

В спектрах длинноволновой люминесценции слоев нитрида галлия, выращенных на подложках лейкосапфира, независимо от способа возбуждения, присутствует полоса люминесценции лейкосапфира с максимумом при 1,45 эВ.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Четвериков И.Ф., Чукичев М.В., Храмцов А.П. Оптические свойства нитрида галлия. - Обзоры по электронной технике. Сер.6. Материалы. 1982, № 8, (911), ч.1. 58 с.
2. Ohki Y. et al. Fabrication and Properties of Practical Blue-Emitting GaN m-i-s Diode. - J.Phys.Conf. Ser.N 63, Chapter 10, 1981, p.7-12.
3. Сахаров Б.А., Лищина А.В. Нитрид галлия. М., 1973. 76 с.
4. Seifert W. et al. On the Origin of Free Carriers in High-Conducting n-GaN. - Cryst.Res.Tech., 1983, vol.18, N 3, p.383-390.
5. Беднарчук Д.И., Власенко Н.Н., Зеленчук П.В. Люминесценция пленок нитридов алюминия и галлия. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1985, т.49, № 10, с.1929-1933.
6. Dean P.J. III-V Compound Semiconductors. - In: Electroluminescence, Ed. by Pankove J.I., Springer-Verlag, 1977, p.63-131.

7. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.М. Люминесценция, обусловленная электронными переходами между валентными зонами, в галогенидах цезия. - Оптика и спектроскопия, 1986, т.60, вып.6, с.1100-1102.

8. Васильцев В.И. Исследование процессов захвата и рекомбинации носителей заряда в беспримесных и активированных хромом монокристаллах окиси галлия. Автореферат канд.дис., Львов, 1978. 20 с.

9. Springis M.J., and Valbis J.A. Red Luminescence of Color Centres in Sapphire. - *Phys.stat. solidi*, b, 1985, vol.132, p.K61-K65.

10. Pankove J.I. Hutchby. Photoluminescence of Ion-Implanted GaN. - *J.Appl.Phys.*, 1976, vol.47, N 12, p.5387-5390.

Статья поступила 23 декабря 1986 года.

ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ
НИТРИДА АЛЮМИНИЯ

П. А. Пундур

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Сообщаются результаты исследования влияния кислорода на люминесцентные свойства монокристаллических пленок нитрида алюминия, полученных пиролитическим и хлоридно-гидридным методами в атмосфере с регулируемым содержанием влаги. Концентрация кислорода в пленках менялась от 10^{-4} до 10^{-1} ат.%. Установлено, что в зависимости от концентрации кислорода немонокотонно меняется интенсивность катодолюминесценции в полосах при 2,7; 3,3 и 3,7 эВ. Наиболее интенсивная катодолюминесценция в интервале энергии 1,5–6,0 эВ связана с собственными дефектами структуры нитрида алюминия и их ассоциатами с примесными атомами кислорода.

В в е д е н и е

Нитрид алюминия представляет большой научный и практический интерес как своеобразный материал, сочетание свойств которого позволяет использовать его в разных областях, в частности и в приборах на поверхностных акустических волнах и в качестве люминофоров [1–3].

Получают нитрид алюминия разными методами. В последние годы, кроме использования традиционных методов для получения люминесцирующих слоев на основе нитрида алюминия применяли эпитаксию, реактивное магнетронное распыление и другие способы [4,5].

В качестве люминофоров нитрид алюминия применяется уже несколько десятилетий. Лучшие люминесцентные свойства получены при его легировании редкоземельными элементами, например, европием и самарием, а также марганцем [1–3].

Одной из естественных примесей нитрида алюминия является кислород. Его присутствие существенно влияет на свойства нитрида алюминия, иногда даже в желательном направлении. Влияние кислорода на люминесценцию уже исследовалось [5-8] и, как показывают полученные данные, в нитриде алюминия вакансии алюминия дают акцепторные, а вакансии азота - донорные уровни. Образование акцепторного уровня также связано с центром, состоящим из вакансии алюминия рядом с атомом кислорода. Центры, при образовании которых атомы азота замещаются атомами кислорода, в нитриде алюминия являются донорными центрами. Люминесценция объясняется переходами между акцепторными и донорными уровнями и рекомбинацией свободных носителей на центрах рекомбинации.

Целью исследований было изучение влияния кислорода в малых и средних концентрациях на катодолюминесценцию монокристаллических пленок нитрида алюминия.

Образцы и методика

Пленки нитрида алюминия на сапфировую подложку наносили пиролитическим и хлоридно-гидридным методами при температуре 1123-1523 К [9].

Толщина пленок была в пределах 1,5-4,5 мкм, и они имели монокристаллическую структуру. Кислород вводили в процессе роста пленок, добавляя в рабочий объем пары воды с давлением 1-200 Па. Концентрация кислорода в образцах составляла от 10^{-4} до 10^{-1} ат.%, а на поверхности пленок в глубине до 15 нм она значительно выше. Определение концентрации кислорода проведено методом Оже-спектроскопии [9].

Катодолюминесцентные свойства пленок исследовали на установке, состоящей из вакуумного криостата, электронной пушки и дифракционного монохроматора МДР-23 для разложения излучения. Приемником излучения служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106, работающий в режиме счета фотонов. Вакуум в криостате создавали безмасляными криосорбционными и магнитно-

разрядным насосами и во время работы обеспечивали давление не выше $5 \cdot 10^{-5}$ Па. Измерения проводили при температуре жидкого азота и при комнатной температуре.

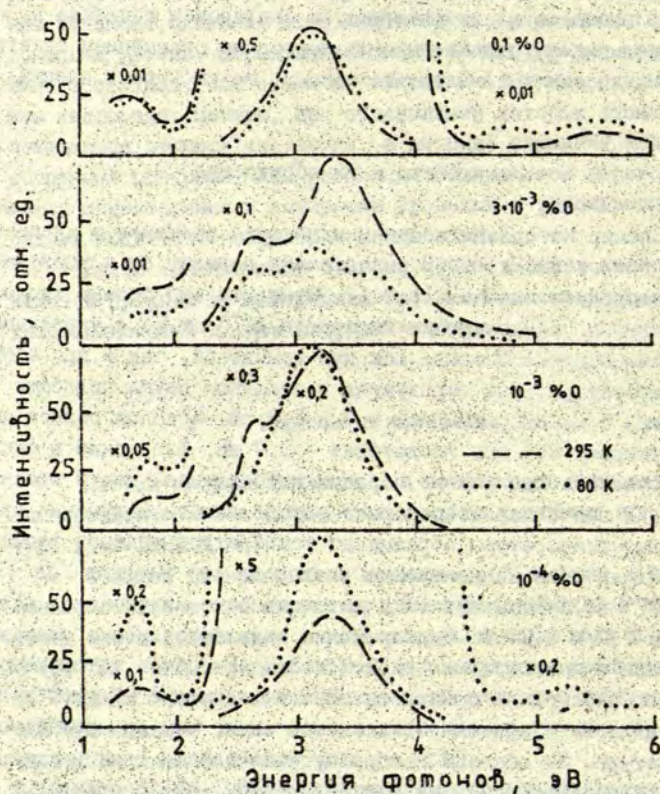
Анализируемые в работе спектры катодолуминесценции сняты при энергии электронов 9 кэВ и токе на образце 5 мкА. Соответственно глубина возбуждения излучения была меньше толщины пленки нитрида алюминия, и сапфировая подложка не возбуждалась. Это дополнительно проверяли сравнением спектра подложки, снятого с обратной стороны, со спектрами пленки.

Результаты и их обсуждение

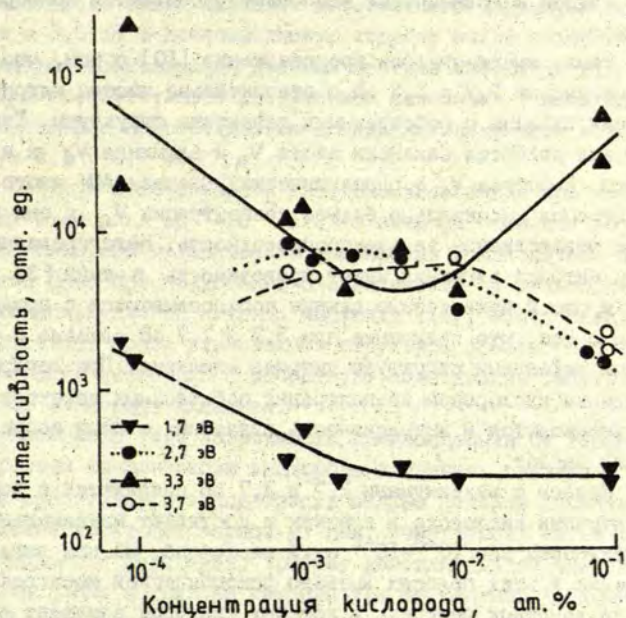
Спектр катодолуминесценции нитрида алюминия в диапазоне энергии от 1,5 до 6 эВ значительно зависит от концентрации кислорода в пленках (рис.1). Относительно бедные кислородом пленки (концентрация кислорода 10^{-4} ат.%) в указанном интервале энергии фотонов как при комнатной, так и при азотной температуре характеризуется в основном двумя полосами излучения с максимумами при 1,7 и 3,3 эВ. Красная полоса имеет полуширину 0,4 эВ, фиолетовая - 0,7 эВ. Излучение в фиолетовой полосе более чем на порядок интенсивнее, чем в красной. Для обеих полос характерен рост интенсивности излучения при понижении температуры образца до температуры жидкого азота.

Увеличение концентрации кислорода в пленках до 10^{-3} - 10^{-2} ат.% вызывает спад интенсивности излучения в полосах при 1,7 и 3,3 эВ. Одновременно появляются новые полосы излучения с максимумами при 2,7 и 3,7 эВ. Общая интенсивность катодолуминесценции снижается. При температуре жидкого азота интенсивность излучения этих пленок ниже, чем при комнатной температуре. От образца к образцу наблюдаются сдвиги максимумов катодолуминесценции в пределах $\pm 0,1$ эВ. В отдельных образцах также выделяются малоинтенсивные полосы с максимумами при 2,2; 2,4; 4,2; 4,8; 5,2 и 5,8 эВ.

Дальнейшее повышение концентрации кислорода до 0,1 ат.% приводит к снижению интенсивности излучения в полосах 2,7 и



Р и с. 1. Католюминесценция пленок нитрида алюминия, легированного кислородом.



Р и с. 2. Зависимость интенсивности катодолуминесценции от концентрации кислорода в нитриде алюминия.

3,7 эВ и к росту ее в полосу при 3,3 эВ (см. рис. 1 и 2). Интенсивность излучения в полосе 1,7 эВ падает с увеличением концентрации кислорода – это наблюдается для всего изучаемого интервала концентрации (10^{-4} – 10^{-1} ат. %).

Полученные нами данные можно объяснить, предполагая, что люминесцентными центрами являются собственные дефекты структуры нитрида алюминия и созданные кислородом примесные центры, рассмотренные в основном в работах [6–8]. Однако в [6, 7] предложена только общая картина, нет связи конкретных полос излучения с определенными центрами. Поэтому в рамках рассмотренных там энергетических схем нельзя объяснить полученные нами количественные данные.

В нитриде алюминия существует ковалентно-ионная связь. Вклад ионной и ковалентных компонент оцениваются примерно одинаково.

Ранее высказывалось предположение [10] о том, что полосы излучения 1,7 и 3,3 эВ в относительно чистом нитриде алюминия связаны с собственными дефектами структуры. Такими дефектами являются вакансии азота V_N и алюминия V_{Al} и их ассоциаты. Дефектов V_N в пиролитических пленках AlN много, их концентрация значительно больше концентрации V_{Al} и они в основном ответственны за электропроводность. Нелегированные пленки нитрида алюминия имеют проводимость n -типа [3]. На рис. 1 и рис. 2 приведенные данные согласовываются с предположением о том, что излучение при 3,3 и 1,7 эВ связано с собственными дефектами структуры нитрида алюминия. При легировании пленки кислородом концентрация собственных дефектов матрицы уменьшается и интенсивность связанных с ними полос излучения падает.

Полосы с максимумами 2,7 и 3,7 эВ появляются с ростом концентрации кислорода в пленках и достигают максимальной интенсивности при 10^{-3} - 10^{-2} ат. % кислорода. На наш взгляд, излучение в этих полосах вызвано рекомбинацией носителей заряда на донорных центрах, в которых кислород замещает азот O_N , и на двойных центрах - вакансии алюминия V_{Al} рядом с кислородом в узле азота $V_{Al} O_N$ (акцептор). Дальнейшее увеличение концентрации кислорода повышает концентрацию двойных центров, где два атома кислорода замещают два атома азота в соседних узлах $2O_N$ и таких центров рядом с вакансией алюминия $V_{Al} 2O_N$. Часть электронных переходов идет через центр $2O_N$, этим уменьшая количество переходов при 2,7 и 3,7 эВ. Если концентрация кислорода достигает 0,1 ат. %, относительная роль центров $V_{Al} 2O_N$ в люминесценции становится значительной.

Возрастание интенсивности в полосе 3,3 эВ при концентрациях кислорода 0,1 ат. % можно объяснить, если принять появление новых центров, также дающих излучение при 3,3 эВ. Такими центрами, на наш взгляд, могут быть $V_{Al} 2O_N$.

Наблюдаемый [5,8] при больших ($\geq 1,0$ ат.%) концентрациях кислорода сдвиг наиболее интенсивного максимума люминесценции с 3,3 эВ в длинноволновую сторону можно объяснить увеличением концентрации двойных центров кислорода $2O_N$ и $V_{Al} 2O_N$ и соответственно увеличением связанных с ними доли переходов. Это сопровождается спадом интенсивности в полосах при 3,3 и 3,7 эВ.

Минимум интенсивности катодолуминесценции при концентрациях кислорода 10^{-3} - 10^{-2} ат.% в нитриде алюминия коррелирует с минимумом механических напряжений и максимумом эффективности пьезопреобразования в зависимости от влажности газа при осаждении пленок нитрида алюминия [11]. Это, очевидно, соответствует более равновесной структуре пленок. Небольшие концентрации кислорода способствуют заживлению собственных дефектов в нитриде алюминия.

Изменение хода зависимости люминесценции от температуры с ростом концентрации кислорода в пленках связано с появлением значительной концентрации мелких центров захвата. Освобождение носителей заряда из них, участвующих затем в рекомбинационных переходах, требует дополнительной энергии. Соответственно повышение температуры от азотной до комнатной приводит к росту интенсивности катодолуминесценции.

Слабо легированный кислородом (10^{-4} ат.%) нитрид алюминия дает весьма интенсивное катодолуминесцентное излучение в полосе 3,3 эВ. При энергии электронов 15 кэВ и токе 10 мкА получено излучение 40 мкВт/см.

В заключение автор выражает благодарность А.В.Добрынину за предоставление образцов нитрида алюминия и И.А.Анцану за снятие части спектров катодолуминесценции.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Karel P., Pastrnak J. The Luminescence Properties of AlN with Manganese and Rare Earth Aktivator under Ultraviolet and Cathode-Ray Excitation. - Czech.J.Phys., 1970, vol.20B, N 1, p.46-55.
2. Rutz R.F. Ultraviolet Electroluminescence in AlN. - Appl.Phys.Lett., 1976, vol.28, N 7, p.379-381.
3. Пат. № 3036014. (США).
4. Коркотавили Г.А., Пихтин А.Н., Пичугин Н.Г., Царгородцев А.М. Край собственного поглощения и катодоллюминесценции легированных эпитаксиальных слоев $Al_xGa_{1-x}N$. - Физ.и техн.полупроводников, 1984, т.18, вып.8, с.1462-1466.
5. Беднарчук Д.П., Власенко И.А., Зеленчук И.Е. Люминесценция пленок нитридов алюминия и галлия. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1965, т.49, № 10, с.1929-1933.
6. Pastrnak J., Pačesova S., Roskovcova L. Luminescent Properties of the Oxygen Impurity Centres in AlN, - Czech.J. Phys., 1974, vol.24B, N 10, p.1149-1161.
7. Pačesova S., Jastrabik L. The Energy Spectrum of a Deep Impurity - Oxygen in AlN. - Phys.status solidi,b, 1979, vol.93, p.k111-k114.
8. Tale I., Rosa J. Fractional Glow Technique Spectroscopy of Traps in Heavily Doped AlN:O. - Phys.status solidi,a, 1984, vol.86, N 1, p.319-326.
9. Боровский Н.В., Веселов В.Ф., Добрынин А.В., Найда Г.А., Соколов Е.Б. Исследование состава гетероэпитаксиальных слоев нитрида алюминия на сапфире и кремнии. Нитриды: методы получения, свойства и области применения. - Тез.докладов V Всесоюзного семинара. Т.2. Рига, 1984, с.12-13.
10. Пушур П.А., Слоциенице Э.А. Катодоллюминесценция пленок нитрида алюминия, легированных кислородом. - У Всесоюзное совещание "Синтез, свойства, исследования, технология и применение диминофоров." Тезисы докладов. Ч.1, Ставрополь, 1985, с.34.
11. Добрынин А.В., Киселева Э.Н., Найда Г.А. и др. Особенности эпитаксиального наращивания нитрида алюминия и его акустические характеристики. - Тез.докладов Всесоюзной конференции по квантовой акустике и акустоэлектронике. Т.2. Киев, 1986, с.287-288.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ ЛЕЙКОСАФИРА
С МАГНИЕМ

Я.А.Валбис, М.Е.Спрингис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованы оптические характеристики центров красной люминесценции кристаллов лейкосафира, легированных магнием и подвергнутых термохимической обработке в восстановительной среде. Измерением поляризации фотолюминесценции установлено, что соответствующие этим центрам полосы поглощения при 330 и 635 нм с бесфонной линией при 677 нм и полосы излучения при 380 и 740 нм обусловлены электродипольными переходами в аксиальном центре. Для описания переходов можно использовать модель линейных классических осцилляторов.

В в е д е н и е

Монокристаллы лейкосафира (ЛС) являются уникальными оптическими материалами широкого применения, в частности их используют для изготовления окон, активных элементов лазеров, в качестве сцинтилляторов. Поэтому исследование центров окраски и центров люминесценции лейкосафира является актуальной задачей. Центры окраски и центры люминесценции в кристаллах могут создаваться разными способами, например, облучением радиацией, термохимической обработкой, введением примесей и т.п. Введение гетеровалентных примесей, не меняющих свое зарядовое состояние, может способствовать образованию центров окраски и центров люминесценции, содержащих и примесь, и собственные дефекты.

В кристаллах лейкосафира такой примесью является магний. В грубом приближении ионной связи, при встроении ионов Mg^{2+} с замещением ионов Al^{3+} в регулярных узлах решетки ЛС может потребоваться компенсация избыточного по отношению к кристаллической решетке отрицательного заряда. Способ компен-

сирования заряда зависит от парциального давления кислорода, при котором кристалл ЛС выращивали или термически обрабатывали. После термохимической обработки кристаллов ЛС с магнием в окислительной атмосфере с парциальным давлением кислорода около 10^5 Па избыточный отрицательный заряд иона $[Mg^{2+}]_{Al}^-$ компенсируется локализацией дырки на ионе кислорода рядом с Mg^{2+} ($[Mg]^0$ -центр) [1]. Оптическое поглощение таких центров обуславливает полосу около 490 нм [2]. Термохимическая обработка кристаллов ЛС с магнием в слабо восстановительной атмосфере (например, в атмосфере CO) приводит к образованию F^+ -центров [3]. Эти же центры обнаружены также в специально не отожженных кристаллах ЛС с магнием. После низкотемпературной рентгенизации в таких кристаллах наряду с $[Mg]^0$ -центрами образуются F_{Mg}^+ -центры, т.е. F^+ -центры рядом с $[Mg^{2+}]_{Al}^-$ [3]. При термохимической обработке кристаллов ЛС с магнием в сильно восстановительной атмосфере с парциальным давлением кислорода ниже 10^{-15} Па наряду с F^- и F^+ -центрами образуются центры с полосами люминесценции в зеленой [4] и в красной области спектра.

В настоящей работе приводятся результаты исследования центров красной люминесценции в кристаллах ЛС с магнием после обработки в восстановительной среде.

Объекты и методика исследования

Исследовали монокристаллы ЛС, выращенные методом Вернейля и легированные магнием 0,0035 мас.%. Кристаллы отжигали в насыщенных парах алюминия при температуре 2200 К.

Образцы были вырезаны в виде плоскопараллельных пластинок размером $10 \times 5 \times 3$ мм³ с оптической осью (кристаллографической осью C_3), направленной параллельно длинной грани с точностью $\pm 5^\circ$. Измерения проводили при температуре от 80 до 300 К; точность определения температуры ± 2 К. Образцы находились в вакууме при давлении порядка 10^{-3} Па. Возбуждение фотолюминесценции осуществлялось либо дейтериевой лампой ДДС-400, либо галогенной лампой накаливания мощностью 50 Вт через монохро-

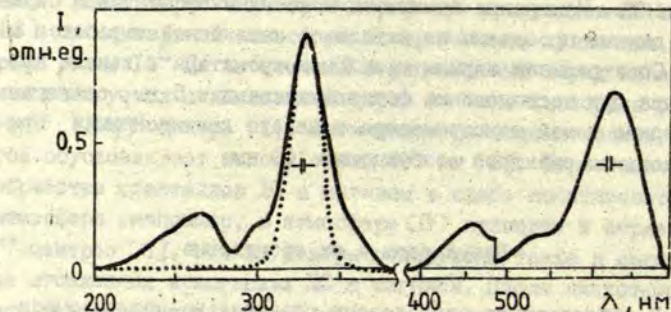
матор СДМС и поляризатор Глана. Спектры и поляризация фотолюминесценции регистрировались через анализатор Глана и монохроматор SPMI с помощью ФЭУ-83 или ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Измерения поляризации фотолюминесценции и обработка данных проведены по методике, изложенной в работе [5].

Спектральная ширина щелей монохроматора в канале возбуждения при исследовании фотолюминесценции 5 нм, спектральная ширина щелей монохроматора в канале люминесценции при исследовании спектров возбуждения 100 нм.

Результаты и их обсуждение

В лейкосапфире исследованы спектрально-поляризационные характеристики центра, обуславливающего интенсивную полосу фотолюминесценции с максимумом при 745 нм и полушириной 0,26 эВ при комнатной температуре. Фотолюминесценция при 745 нм является доминирующим излучением в видимой и инфракрасной области спектра, после термохимической обработки в восстановительной среде кристаллов ЛС с магнием [6]. Люминесценция возбуждается в интервале от 230 до 300 нм, при 330 нм, при 450 нм и в интервале от 500 до 700 нм как при 290 К, так и при 90 К (рис.1).

Понижение температуры образца до 90 К приводит к возрастанию интенсивности люминесценции 745 нм при возбуждении светом с длиной волны 305 и 330 нм, а при возбуждении светом в области 230-270 нм интенсивность люминесценции возрастает незначительно. Свет 305 нм кроме того возбуждает интенсивную полосу люминесценции при 330 нм, с понижением температуры интенсивность этой люминесценции возрастает, и излучение в данном случае связывается с другими центрами [4]. Возбуждение в интервале 230-270 нм также вызывает люминесценцию при 330 нм, интенсивность которой растет незначительно с понижением температуры, такое излучение связывается с F^+ -центрами [7]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что полосы возбуждения в интервале от 230-270 нм и при 305 нм не связаны с



Р и с. I. Спектр возбуждения при 90 К красной люминесценции с максимумом около 745 нм кристалла лейкосапфира с магнием, обработанного в восстановительной среде.

электронными переходами в исследуемом центре. Возбуждение светом 230–270 нм и 305 нм вызывает люминесценцию 745 нм лишь вследствие реабсорбции исследуемыми центрами излучения F^+ -центров и центров, предполагаемых в [4] при 330 нм. На длинноволновом краю (350–360 нм) полосы 330 нм возбуждается также люминесценция с максимумом около 825 нм, которая обнаружена [8] в облученных нейтронами кристаллах и предположительно связывается с агрегатами кислородных вакансий.

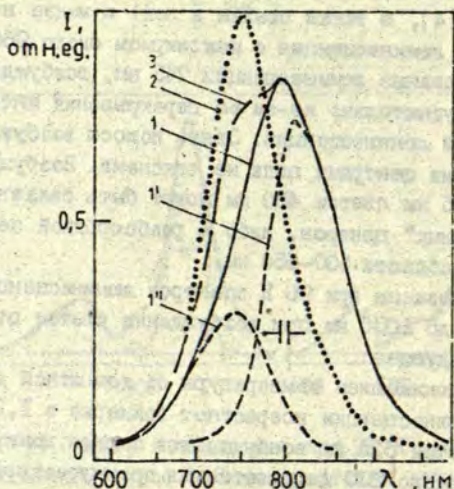
Таким образом можно утверждать, что единственная полоса ультрафиолетового возбуждения, обусловленная внутрицентровыми переходами в центре красной люминесценции при 745 нм — это полоса с максимумом 330 нм и полушириной 0,26 эВ при 90 К (см.рис. I, пунктир). Интересно отметить, что при 90 К возбуждением светом 330 нм обнаружена слабая ультрафиолетовая полоса люминесценции с максимумом около 380 нм, которая тушится при комнатной температуре и, очевидно, связана с переходами из высшего возбужденного состояния исследуемого центра. Другие параметры этой полосы излучения пока не выявлены из-за ее незначительной интенсивности.

Светом 450 нм возбуждается интенсивная зеленая люминесценция (см. [4], а также ссылки к ней) и менее интенсивная инфракрасная люминесценция с максимумом около 960 нм (см. [9]). Исследование люминесценции 745 нм, возбуждаемой светом 450 нм, затруднительно из-за ее перекрывания интенсивной полосой зеленой люминесценции. Связь полосы возбуждения 450 нм с исследуемыми центрами пока не выяснена. Возбуждение люминесценции 745 нм светом 450 нм может быть связано либо с ионизацией "зеленых" центров, либо с реабсорбцией зеленой люминесценции в области 500-650 нм.

Исследование при 90 К спектров люминесценции в интервале от 650 до 1050 нм при возбуждении светом от 500 до 700 нм показало следующее:

- 1) с понижением температуры от комнатной до 90 К интенсивность люминесценции возрастает примерно в 1,3 раза;
- 2) светом 525 нм возбуждается полоса люминесценции с максимумом около 810 нм, состоящая преимущественно из подполосы с максимумом при 825 нм и подполосы меньшей интенсивности с максимумом около 740 нм (см. кривые I, I' и I'' на рис.2);
- 3) светом 610 нм возбуждаются те же полосы люминесценции с максимумом при 825 нм и 740 нм, однако относительная интенсивность полосы с максимумом при 740 нм значительно выше (см. кривую 2 на рис.2); такое же отношение интенсивности полос излучения установлено при возбуждении светом 330 нм;
- 4) светом 660 нм возбуждается и полоса 825 нм и полоса 740 нм с почти одинаковой интенсивностью (см. кривую 3 на рис.2).

Исследование при 90 К спектра возбуждения в области 500-700 нм соответствующих полос люминесценции при 740 нм и 825 нм показало (рис.3), что излучение при 740 нм преимущественно возбуждается светом 635 нм (полуширина полосы возбуждения 0,25 эВ), а излучение при 825 нм возбуждается и светом при 525 нм, и светом при 685 нм (полуширина полосы возбуждения около 0,2 эВ). Следует отметить, что полоса возбуждения 685 нм и полоса люминесценции 825 нм характерны для центров инфракрасного излучения в нейтроннооблученных кристаллах ЛС [8].

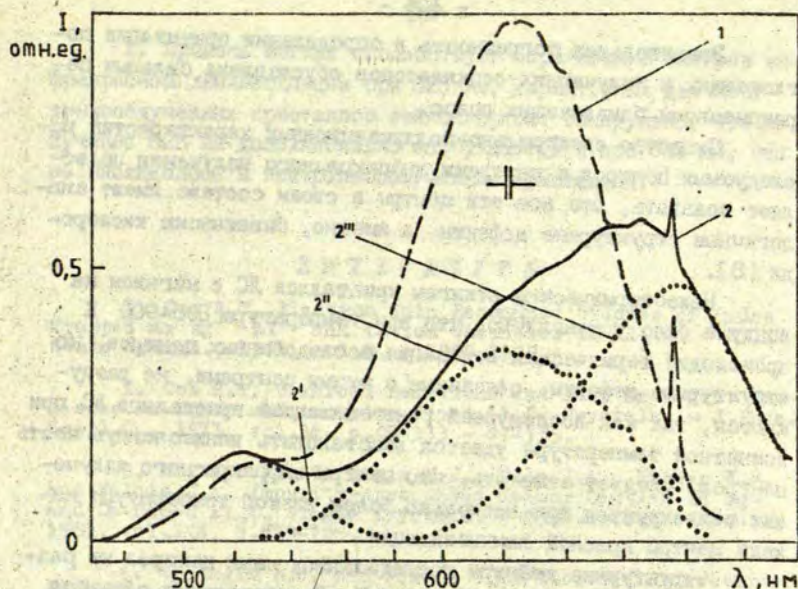


Р и с. 2. Спектры фотолюминесценции при 90 К кристалла лейкосапфира с магнием, обработанного в восстановительной среде. Кривая 1 – возбуждение светом 525 нм, кривая 2 – возбуждение светом 610 или 330 нм, кривая 3 – возбуждение светом 660 нм. На примере спектра (кривая 1) показано разложение его на элементарные подполосы (кривые 1' и 1'').

Интересно, что инфракрасная люминесценция с максимумом излучения 825 нм при возбуждении светом 525 нм обнаружена только в восстановительной среде обработанных кристаллах ЛС с магнием. В нейтроннооблученных кристаллах ЛС для излучения 825 нм не обнаружена полоса возбуждения при 525 нм.

Выявленная бесфононная линия при 677 нм и фононная структура на длинноволновом спаде в спектре возбуждения, вероятнее всего, связаны с полосой возбуждения при 635 нм.

Исследование поляризационных характеристик показало, что для описания электронных переходов исследуемого центра можно использовать модель линейных классических осцилляторов. Рассчитанные из поляризационных измерений величины углов поглощающих (возбуждающих) и излучающих осцилляторов относительно оси C_3 кристалла ЛС даны в таблице.



Р и с. 3. Длинноволновая часть спектра возбуждения при 90 К красной люминесценции кристалла лейкосапфира с магнием, обработанного в восстановительной среде.

Кривая 1 - спектр возбуждения полосы фотолюминесценции при 740 нм; кривая 2 - спектр возбуждения полосы фотолюминесценции при 825 нм. 2', 2'', 2''' - разложение спектра (кривая 2) на составляющие.

Т а б л и ц а

Ориентация поглощающих и излучающих осцилляторов относительно оси C_3 кристалла ЛС для соответствующих полос возбуждения и люминесценции при 90 К

	Максимумы возбуждения, нм			Максимумы излучения, нм	
	330	525	635	740	825
Угол ориентации	$44^{\circ} \pm 4^{\circ}$	$46^{\circ} \pm 4^{\circ}$	$41^{\circ} \pm 5^{\circ}$	$45^{\circ} \pm 5^{\circ}$	$39^{\circ} \pm 4^{\circ}$

Значительная погрешность в определении ориентации поглощающих и излучающих осцилляторов обусловлена сильным перекрыванием близлежащих полос.

Сходство спектрально-поляризационных характеристик исследуемых центров с центрами инфракрасного излучения позволяет полагать, что все эти центры в своем составе имеют аналогичные структурные дефекты, а именно, бивакансию кислорода [8].

Неизотермическим отжигом кристаллов ЛС с магнием на воздухе было установлено, что при температуре 800-900 К происходит термическая ионизация исследованных центров, но структурные дефекты, связанные с этими центрами, не разрушаются, так как последующей рентгенизацией кристаллов ЛС при комнатной температуре удается восстановить ионизованную часть центров. Следует отметить, что центры инфракрасного излучения ионизируются при несколько более низкой температуре нежели центры красной люминесценции.

Структурные дефекты исследованных нами центров не разрушаются по крайней мере до 1000 К. Рентгенизация образцов при 290 К после отжига на воздухе до 950 К приводит к перераспределению интенсивности инфракрасной (825 нм) и красной (740 нм) люминесценции в пользу последней. То же самое происходит в результате электронного рекомбинационного процесса при фотоионизации F-центров.

В ы в о д ы

I. Термохимическая обработка в восстановительной среде легированных магнием монокристаллов лейкосапфира создает центры окраски с характерными полосами поглощения при 330 и 635 нм с бесфонной линией при 677 нм, и полосами излучения при 380 и 740 нм. Все полосы обусловлены электродипольными переходами в аксиальном центре. Для описания переходов можно использовать модель линейных классических осцилляторов.

2. Примесь магния способствует образованию центров инфракрасной люминесценции при 825 нм, характерных для нейтроннооблученных кристаллов лейкосапфира. Обнаружено, что излучение 825 нм дополнительно возбуждается и при 525 нм, что не наблюдалось в нейтроннооблученных кристаллах.

ЛИТЕРАТУРА

1. 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, vol.9, p.1989-1992.
2. Cox R.T. Chemical Reactions and Mass Transport Processes in Donor and Acceptor Doped Al_2O_3 Crystals. - J.Phys. Suppl.C., 1973, vol.34, p.C9-333 - C9-335.
3. Kulis P.A., Springis M.J., Tale I.A., Vainer V.S. and Valbis J.A. Impurity-Associated Colour Centres in Mg- and Ca-Doped Al_2O_3 Single Crystals. - Phys.status solidi,b, 1981, vol.104, p.719-725.
4. Springis M.J. and Valbis J.A. Visible Luminescence of Colour Centres in Sapphire. - Phys.status solidi,b, 1984, vol.123, p.335-343.
5. Спрингис М.Е. Применение метода поляризационных отношений для исследования точечных дефектов в кристаллах $\alpha-Al_2O_3$. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1980, № 4, с.38-46.
6. Спрингис М.Е. Спектрально-поляризационное исследование красной люминесценции центров окраски кристаллов лейкосапфира. - В кн.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. Рига, 1985, с.124-135.
7. Evans B.D. and Stapelbroek M. Optical Properties of the F^{+} Center in Crystalline Al_2O_3 . - Phys.Rev., 1978, vol. B 18, N 12, p.7089-7098.
8. Springis M.J. and Valbis J.A. Red Luminescence of Color Centres in Sapphire. - Phys.status solidi,b, 1985, vol.132, p.K61-K65.
9. Мартынович Е.Ф., Токарев А.Г., Зилов С.А. Поляризованная люминесценция в видимой и инфракрасной области спектра центров окраски в $\alpha-Al_2O_3$. - Оптика и спектроскопия, 1986, т.61, вып.2, с.338-341.

Статья поступила 27 января 1987 года.

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ОКСИДЕ БЕРИЛЛИЯ В ОБЛАСТИ ОСНОВНОГО ДОЗИМЕТРИЧЕСКОГО ПИКА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛУМИНЕСЦЕНЦИИ

И.Н.Огородников *, А.А.Нагорный **, А.В.Кружалов *

П.В.Завьялов *

* Уральский политехнический институт им. С.М.Кирова

** НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Показано, что при фотообесцвечивании в полосе 3,4 эВ эффективно стирается низкотемпературная часть дозиметрического пика термостимулированной люминесценции. Методом фракционного термовысвечивания исследована температурная зависимость средней энергии активации и среднего частотного фактора рекомбинационного процесса. Средний частотный фактор в этой области достигает аномально высокого значения - 10^{18} с^{-1} . Сделан вывод, что в этом температурном районе протекают процессы френкелевского разупорядочения катионной подрешетки.

В в е д е н и е

Оксид бериллия известен как перспективный термоэквивалентный материал для ТЛ- и ТЭ-дозиметрии. Изучению термолюминесценции BeO в области основного дозиметрического пика посвящено много работ. Например, в [1] показано, что основной дозиметрический пик находится при 453 К, но при увеличении дозы до 1000 Р в области 485 К появляется другой пик, который при дальнейшем росте дозы начинает доминировать. Однако различные условия экспериментов и различный состав образцов не позволили построить картину рекомбинационных процессов в этой области. Нами ранее сделан вывод о связи пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при 450 и 540 К с разрушением парамагнитных центров $[\text{Li}]^0$ и B^{2+} [2], а также методом фракционного термовысвечивания определены средние энергии

активации рекомбинационных процессов в области 300-600 К [3]. В настоящем сообщении впервые приводятся результаты по изучению температурной зависимости среднего частотного фактора и фоторазрушения центров захвата в области основного дозиметрического пика ТСЛ.

Образцы и методика экспериментов

Монокристаллы оксида бериллия, номинально чистые и легированные примесями, выращены раствор-расплавным методом [4]. Примеси в количестве 2 мас.% вводили в шихту при росте кристаллов. В табл. показано распределение концентрации парамагнитных центров в образцах BeO.

Т а б л и ц а

Концентрация парамагнитных центров в различных образцах BeO в относительных единицах

Парамагнитные центры	Активаторы в шихте 2 мас.%				
		Al	Zn	B	Li
B ²⁺	5	6	25	53	11
Al ²⁺	-	-	-	-	100
Zn ⁺	-	-	100	-	-
[Li] ⁰	-	-	-	-	100
V ⁻	24	40	32	4	-
V _н	16	13	36	25	10

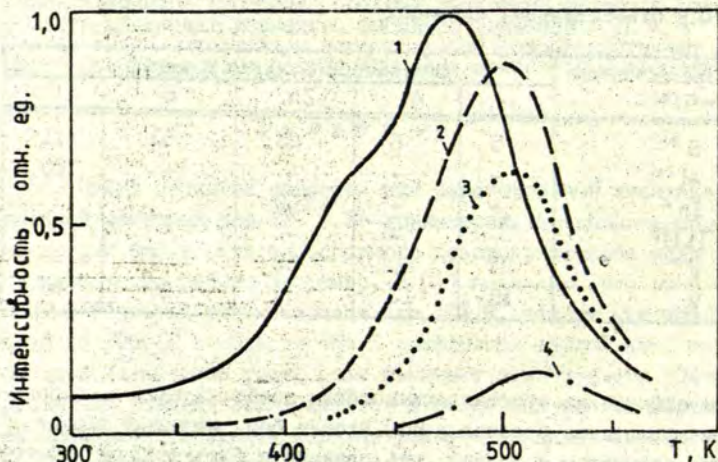
Как следует из кристаллохимических особенностей, в наибольшем количестве в решетку BeO входит бор, алюминий входит лишь совместно с литием, что связано с компенсацией избыточного заряда и большим ионным радиусом Al³⁺. Фоторазрушение центров захвата осуществляли путем подсветки ртутной лампой через фильтр УФС-6 в полосе 3,4 эВ, что должно преимущественно

но разрушать дырочные центры $[Li]^0$ (полоса поглощения 3,65 эВ [5]). Зависимость среднего частотного фактора и средней энергии активации от температуры изучили методом фракционного термовысвечивания [8].

Результаты экспериментов и обсуждение

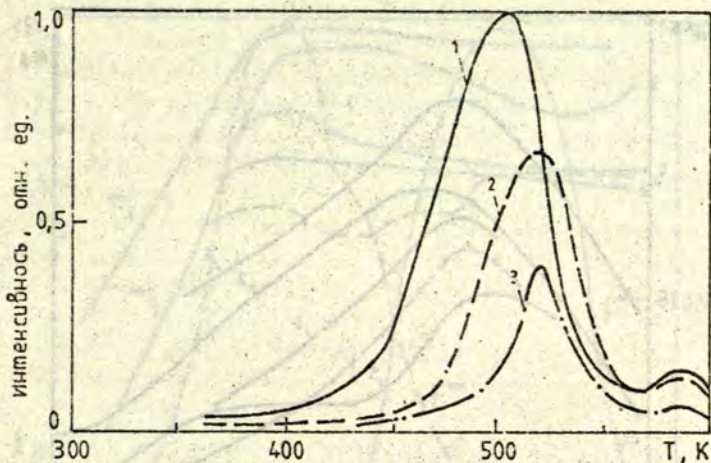
Как видно из рис.1, при подсветке в течение 10 минут низкотемпературная часть пика ТСЛ обесцвечивается. Оставшаяся часть пика обесцвечивается менее эффективно с увеличением дозы подсветки. Максимум пика при этом сдвигается в район более высоких температур.

Кривая ТСЛ образцов BeO с примесью бора, но без примеси лития (см.рис.2) представляет собой пик при 500 К, по фор-



Р и с. 1. ТСЛ рентгенизованных кристаллов $BeO-Li$.

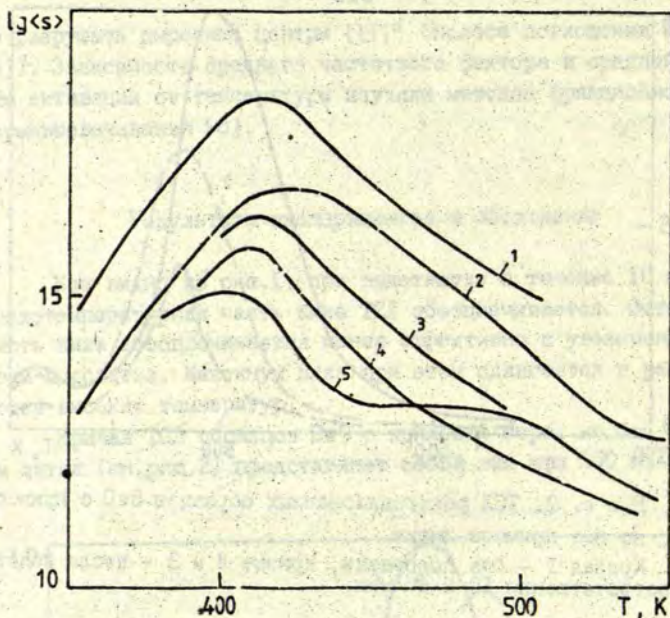
Кривая 1 - без подсветки, кривые 2,3 и 4 - после подсветки соответственно 10, 20 и 60 мин.



Р и с. 2. ТСЛ рентгенизованных образцов BeO с примесью бора, но без примеси лития.

Кривая 1 - без подсветки, кривые 2 и 3 - после подсветки соответственно 10 и 60 мин.

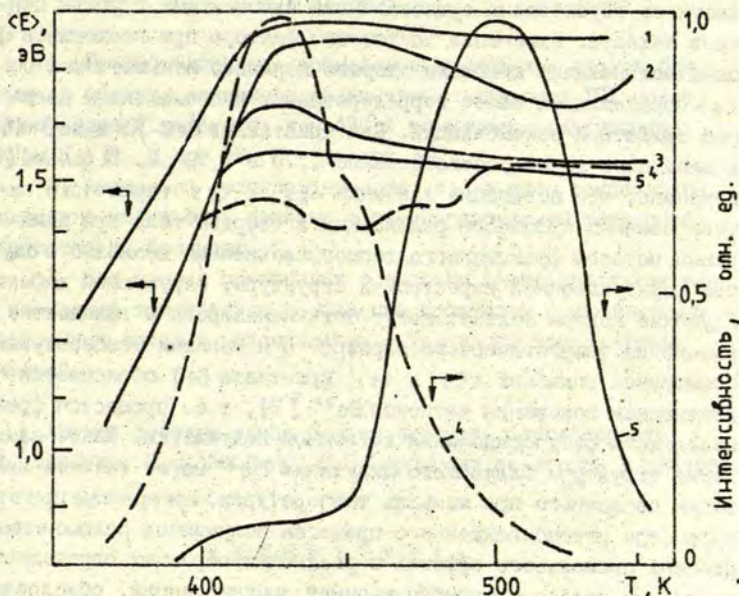
ме совпадающий с кривой 2 на рис.1. При подсветке он также медленно обесцвечивается со смещением максимума в район более высоких температур. Можно констатировать, что пик ТСЛ в области основного дозиметрического пика неэлементарный: низкотемпературная часть обусловлена разрушением дырочных центров $[\text{Li}]^0$, высокотемпературная - разрушением центров B^{2+} . Медленное оптическое обесцвечивание пика ТСЛ при 500 К обусловлено близостью полос поглощения центра B^{2+} ($\sim 3,8$ эВ [5]) и центра $[\text{Li}]^0$. Спад интенсивности ТСЛ образца BeO-Li в пике при 500 К обусловлен также рекомбинацией дырок на центрах B^{2+} , высвобожденных с центров $[\text{Li}]^0$ при оптической ионизации последних. Сдвиг максимума пика ТСЛ при увеличении длительности подсветки характеризует наличие кинетики второго порядка рекомбинационного процесса, т.е. наличие значительного повторного захвата носителей заряда.



Р и с. 3. Температурная зависимость среднего частотного фактора в области основного дозиметрического пика ТСЛ образцов BeO (кривая 1), $\text{BeO}-\text{Al}$ (кривая 2), $\text{BeO}-\text{Zn}$ (кривая 3), $\text{BeO}-\text{B}$ (кривая 4), $\text{BeO}-\text{Li}$ (кривая 5).

Наличие кинетики второго порядка рекомбинационного процесса подтверждается понижением значения среднего частотного фактора в пике ТСЛ с повышением температуры (см. рис. 3), т.е. уменьшением вероятности рекомбинации при тепловой ионизации B^{2+} -центров в результате повторного захвата носителей заряда.

На рис. 3 приведена температурная зависимость среднего частотного фактора $\langle s \rangle$ при 300–600 К; она для всех образцов одинакова по форме: при 420 К наблюдается anomalously высокое



Р и с. 4. Температурная зависимость средней энергии активации в области основного дозиметрического пика ТСЛ образцов BeO (кривая 1), BeO-Al (кривая 2), BeO-Zn (кривая 3), BeO-Li (кривая 4), BeO-B (кривая 5).

Кривые ТСЛ образцов BeO, BeO-Al и BeO-Zn на рис. не представлены. Максимумы пиков ТСЛ соответствующих образцов находятся при 450, 460 и 465 К.

значение $\langle s \rangle$. При сравнении данных рис.3 и табл. можно сделать вывод, что с ростом концентрации парамагнитных центров Me^{2+} уменьшается значение частотного фактора в этом районе температур.

При температуре около 500 К для образцов BeO-Li, BeO-B, BeO-Zn значение средней энергии активации $\langle E \rangle$ составляет 1,52 эВ (см.рис.4), но частотный фактор в пике ТСЛ меняется почти на три порядка. Неэлементарность процессов в этой об-

ласти не обусловлена существенными изменениями глубины центров захвата. Изменение частотного фактора при постоянной $\langle E \rangle$ означает наличие кинетики второго порядка. Меньшие значения $\langle s \rangle$ определяются менее коррелированным расположением центров захвата и рекомбинации. Для кристаллов BeO-Al и BeO $\langle E \rangle$ в этом пике равно соответственно 1,70 и 1,79 эВ. В работе [6] показано, что повышение значений $\langle E \rangle$ и $\langle s \rangle$ термически активированных процессов релаксации в твердом теле при изменении методом фракционного термовывесчивания возможно в случае флуктуационной перестройки структуры, окружающей дефект. Глубокие центры захвата могут быть ионизированы вследствие изменения энергетического барьера при меньших температурах. Повышенное значение $\langle E \rangle$ и $\langle s \rangle$ кристалла BeO объясняется изменением положения катионов Be^{2+} [7], т.е. процессом френкелевского разупорядочения катионной подрешетки. Такое изменение структуры ближайшего окружения Me^{3+} может вызвать ионизацию последнего при меньших температурах. Измеренные при этом параметры рекомбинационного процесса получаются завышенными. Степень аномального эффекта в различных образцах определяется разным вкладом рекомбинационной люминесценции, обусловленной флуктуационной перестройкой структуры, в общий рекомбинационный процесс. Аномальное значение $\langle s \rangle$ не наблюдается для образцов BeO-Li, для которых в данном температурном районе находится пик TSL, соответствующий термической ионизации центров $[\text{Li}]^0$ с $\langle E \rangle = 1,4$ эВ. Кроме того, в кристаллах, содержащих примесь лития, последние могут ассоциировать с противоположно заряженными дефектами, образуя более мелкие уровни захвата. В таких кристаллах существенная доля светосуммы высвечивается в виде TSL, либо туннельной люминесценции при температурах ниже комнатной.

В ы в о д ы

1. Рекомбинационные процессы в кристаллах оксида бериллия в области основного дозиметрического пика ТСЛ носят неэлементарный характер: при 430 К термически разрушаются центры $[Li]^0$, а при 500 К — центры B^{2+} .

2. Аномально высокие значения $\langle s \rangle$ в этом температурном районе могут быть связаны с разупорядочением катионной подрешетки по Френкелю.

3. Для поиска материалов с высоким светозапасанием выше комнатной температуры необходимы кристаллы с минимальным содержанием лития и максимальным содержанием трехвалентных примесей.

Авторы считают своим долгом выразить благодарность В.А. Маслову, И.Н. Анцыгину, С.Б. Горбунову за помощь в работе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Tochilin E., Goldstein N., Miller W.G. Beryllium Oxide as a Thermoluminescent Dosimeter. - Health Phys., 1969, vol.6, N 1, p.1-7.

2. Гиниятулин К.Н., Кружалов А.В., Огородников И.Н. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров и природа пиков ТСЛ в кристаллах оксида бериллия. - Тез. докладов V Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч.2. Рига-Саласпилс, 1983, с.357-358.

3. Огородников И.Н., Нагорный А.А., Баталов А.Ю., Кружалов А.В., Гиниятулин К.Н. Термса активационный анализ и релаксация парамагнитных центров в кристаллах BeO . - Тез. докладов VI Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч.2. Рига-Саласпилс, 1986, с.406-407.

4. Маслов В.А., Рылов Г.М., Мазуренко В.Г., Кружалов А.В., Шульгин Б.В. Условия выращивания, строение и спектрально-люминесцентные свойства кристаллов BeO . - Тез. докладов Международной конференции по росту кристаллов Т.3. М., 1980, с.268.

5. Андыгин И.Н., Гиниятулин К.Н., Горбунов С.В., Кружалов А.В. и др. Оптическое поглощение кристаллов BeO в диапазоне 1,2-9,5 эВ. - Тез. докладов VII Всесоюзной конференции по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. Рига, 1986, с.25.

6. Тале И.А. Термоактивационные процессы в конденсированном состоянии вещества, стимулированные перестройкой структуры. - В кн.: Вопросы физики стеклообразного состояния. Рига, 1985, с.101-124.

7. Мазуренко В.Г., Кружалов А.В., Шульгин В.В. Динамика решетки оксида бериллия. - В кн.: Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. Рига, 1981, с.47-56.

8. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, № 3, с.245-252.

Статья поступила 19 марта 1987 года.

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СИЛЬНО АКТИВИРОВАННЫХ
КРИСТАЛЛОВ KBr-Tl

И.А.Тале, В.Г.Тале

НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Исследованы спектры фракционного термовысвечивания активаторных центров захвата в кристаллах KBr-Tl с широким интервалом концентрации активатора. Анализируются причины неоднородного уширения спектров энергии активации путем сопоставления экспериментальных результатов с модельными расчетами. Показано, что неоднородное уширение спектров энергии активации обусловлено взаимодействием дефектов. При высоких концентрациях активатора этим взаимодействием вызвано появление прыжкового механизма миграции носителей заряда.

В в е д е н и е

Рассмотрение термостимулированных процессов, происходящих в кристаллических твердых телах, основывается на возможности деления их структуры на совершенную и на структуру с дефектами. К тому же часто предполагается, что дефекты не взаимодействуют между собой, а это означает, что концентрация дефектов достаточно мала. Исходя из этого, предсказывается, что, во-первых, в результате реакции диссоциации, кроме ионизированного дефекта (центра захвата), образовывается зонное электронное возбуждение, во-вторых, вследствие идентичности всех дефектов одинакового состава энергия активации реакции постоянна. Многочисленные исследования кристаллических твердых тел, проводимые методами термоактивационной спектроскопии, в частности количественным методом фракционного термовысвечивания [1-3], однако показывают, что во многих материалах энергия активации в ходе термостимулированного процесса меняется. Например, в порошкообразных люминофорах на основе соединений A_2B_6 [4,5], A_3B_5 [6], крис-

таллах рубина [3], оксидных [7,8] и халькогенидных стеклах [9] обнаружено квазинепрерывное распределение актов релаксации (или центров захвата) по энергиям активации.

Установлено [2], что при увеличении концентрации активатора в кристаллах KBr-Tl процесс термостимулированной ионизации активаторных Tl^0 -центров захвата становится моноэнергетичным. Высказано предположение, что одной из причин моноэнергетичности электронных термоактивационных процессов является взаимодействие дефектов.

В данной работе представлены результаты исследований термостимулированных релаксационных процессов в кристаллах KBr-Tl с широким интервалом концентрации активатора. Обсуждается характер дисперсии термостимулированного процесса по энергиям активации и природа соответствующего междефектного взаимодействия. Полученные экспериментальные данные подтверждают выдвинутую нами ранее гипотезу, что при достаточно высокой концентрации активатора в широкозонных твердых телах имеет место примесный прыжковый механизм миграции электронных возбуждений.

М е т о д и к а

Были исследованы монокристаллы KBr-Tl (концентрация активатора в расплаве от 0,05 до 10 мол.%), выращенные методом Стокбаргера из зыря марки ос.ч. Исследования методом фракционного термовысечения проводились в вакууме $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Интенсивность термостимулированной люминесценции (ТСЛ) измеряли фотоэлектронным умножителем с мультищелочным катодом и окном из синтетической слюды в режиме счета фотонов. Полосы люминесценции Tl^+ выделяли светофильтром УФС-2. Образцы толщиной $\sim 0,5$ мм при помощи силиконового контактола были прикреплены к медному держателю и помещены в малоинерционный азотный криостат. Образцы при 77 К возбуждались излучением от рентгеновской трубки ЕСВ2-W, работающей в режиме 45 кВ и 15 мА, время экспозиции ~ 100 с.

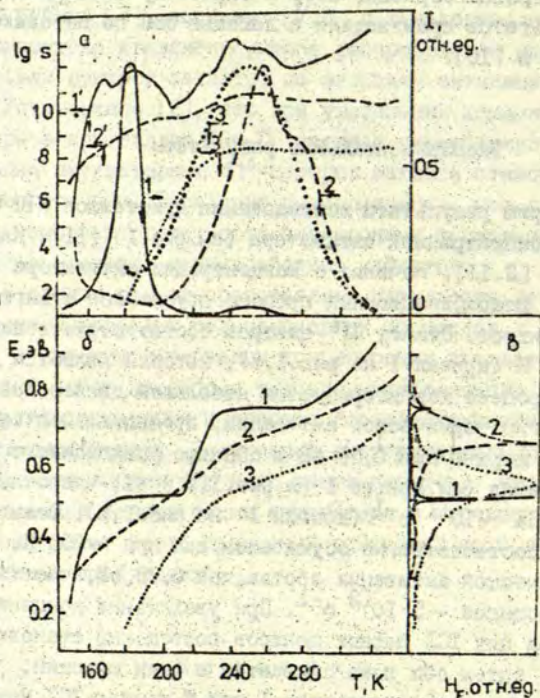
Управление нагревом образца, сбор и обработку экспериментальных результатов производили с помощью ЭВМ по методике, рассмотренной в [10].

Экспериментальные результаты

Рассмотрим результаты исследования кристаллов KBr-Tl с различной концентрацией активатора (см. рис. 1) [11]. Как было отмечено [2, 11], начиная с концентрации активатора $\sim 10^{-2}$ мол.%, рекомбинационный процесс обусловлен отжигом Tl^0 - и Tl_2^+ -центров. Отжигу Tl^0 -центров соответствует пик ТСЛ при ~ 180 К (кривая 1 на рис. 1, а), который является доминирующим. Процесс характеризуется небольшой дисперсией значений энергии термической активации, проявляющейся как пик некоторой ширины при 0,51 эВ в спектре фракционного термовысвечивания (см. кривые 1 на рис. 1, б и в); частотный фактор процесса $\sim 10^{11} \text{ с}^{-1}$ (кривая 1' на рис. 1, а). Отжигом Tl_2^+ -центров соответственно обусловлен пик при ~ 250 К, энергия термической активации составляет 0,75 эВ, частотный фактор процесса $\sim 5 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. При увеличении концентрации активатора пик ТСЛ парных центров постепенно становится доминирующим, затем оба пика сливаются в один широкий.

При концентрации активатора 1 мол.% кривая ТСЛ неэлементарна (кривая 2 на рис. 1, а), Tl^0 - и Tl_2^+ -центры как на кривой ТСЛ, так и в спектре энергии термической активации четко не проявляется (кривые 2 на рис. 1, б и в). Численные значения энергии термической активации квазинецельно распределены между энергиями термической активации Tl^0 - и Tl_2^+ -центров с максимумом в спектре фракционного термовысвечивания при 0,65 эВ (кривая 2 на рис. 1, а), частотный фактор процесса занижен примерно на порядок по сравнению с частотным фактором для образца с 0,1 мол.% таллия (кривая 2 на рис. 1, а).

При увеличении концентрации активатора до 3 мол.% пик в спектре фракционного термовысвечивания резко смещается к



Р и с. 1. ТСЛ (а, кривые 1-3) и средний частотный фактор (б, кривые 1'-3'), зависимость средней энергии активации от температуры (б) кристаллов КВг-Тл с концентрацией активатора 0,1 (кривые 1), 1,0 (кривые 2) и 3,0 мол. % (кривые 3) при исследовании методом фракционного термолюминесценции. в - спектр фракционного термолюминесценции.

низким средним энергиям активации (см. кривые 3 на рис. 1, б и в) и существенно уменьшаются значения частотного фактора процесса (кривая 3 на рис. 1, а). В районе пика значение частотного фактора составляет 10^8 с^{-1} , т.е. он становится почти

на 4 порядка меньше частотного фактора, если концентрация активатора мала. Кроме того, наблюдается сильная (от 10 до 10^8 с⁻¹) дисперсия значений частотного фактора.

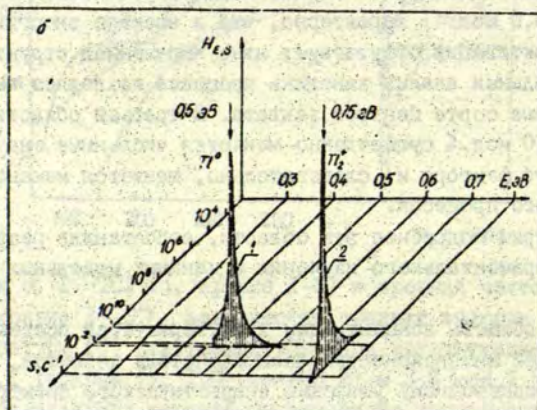
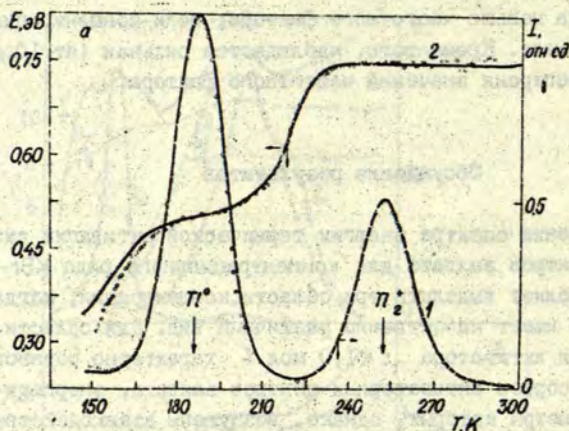
Обсуждение результатов

Поведение спектра энергии термической активации активаторных центров захвата для концентрационного ряда KBr-Tl

позволяет выделить три области концентрации, когда этот спектр имеет качественно различный вид. Для области концентрации активатора $c < 1,0$ мол.% характерно образование разных сортов активаторных центров захвата, энергетические параметры которых, однако, возмущены взаимодействием этих центров. Для другой области концентрации активатора ($c = 1,0-3,0$ мол.%) характерно, что в спектре энергии термической активации отсутствует явно выраженная структура и только детальный анализ кинетики процесса позволяет выявить отдельные сорта центров захвата. В третьей области, т.е. при $c > 3,0$ мол.% существенно меняются численные значения частотного фактора и, следовательно, меняется механизм релаксационного процесса.

Рассмотрим подробнее эти области, сопоставляя результаты их экспериментального изучения с данными модельных расчетов.

Первая область концентрации характеризуется постепенно возрастающей интенсивностью взаимодействия дефектов, что приводит к неоднородному уширению энергетического спектра. Качественно эффекты взаимодействия наглядно проявляются при концентрации активатора в образце $\sim 0,3$ мол.%. На рис.2 представлены результаты исследования методом фракционного термовысвечивания кристалла KBr-Tl (0,3 мол.%). При разрушении Tl^0 -центров средняя энергия термической активации возрастает с повышением температуры стимуляции, а в районе разрушения Tl_2^+ -центров она приблизительно постоянна (кривая 2 на рис.2,а). Непостоянство средней энергии термической акти-



Р и с. 2. Фракционное термолюминесценение кристалла $\text{KBr-Tl}(0,3 \text{ мол.}\%)$.

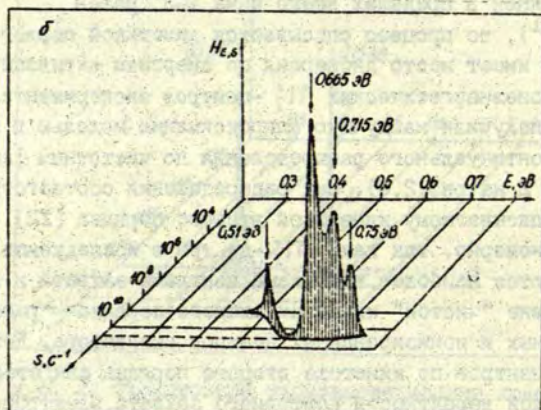
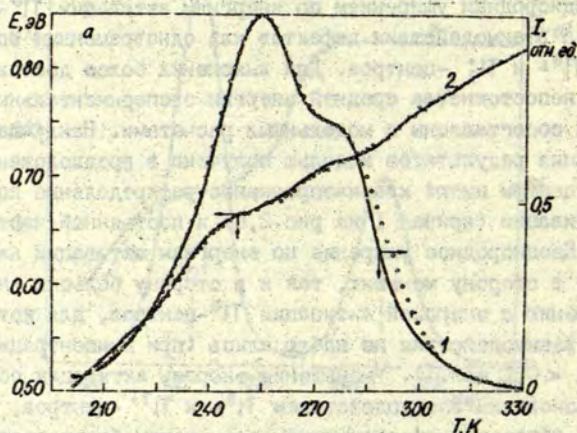
а - зависимость высвеченной парциальной светосуммы (кривая 1) и средней энергии термической активации (кривая 2) от температуры. Кружки - эксперимент, сплошная линия - аппроксимация моделью.

б - функция распределения плотности локальных состояний для T_1^* -центров (1) и T_2^* -центров (2).

вации в данном случае может быть обусловлено двумя причинами - неоднородным уширением по энергиям активации Tl^0 -центров из-за взаимодействия дефектов или одновременным опустошением Tl^0 - и Tl_2^+ -центров. Для выяснения более достоверной причины непостоянства средней энергии экспериментальные результаты сопоставлены с модельными расчетами. Наилучшая аппроксимация результатов моделью получена в предположении, что Tl^0 -центры имеют квазинепрерывное распределение по энергиям активации (кривая 1 на рис.2,б) и постоянный частотный фактор. Неоднородное уширение по энергиям активации наблюдалась как в сторону меньших, так и в сторону больших значений по сравнению с энергией активации Tl^0 -центров, для которых эффекты взаимодействия не наблюдались (при концентрации активатора < 0,1 мол.%). Уменьшение энергии активации объясняется кулоновским взаимодействием Tl^0 - и Tl^{2+} -центров, а увеличение - образованием химической связи между близкорасположенными Tl^0 - и Tl^+ -центрами. Так как частотный фактор процесса постоянен в пределах всего пика ТСЛ (равен $1,1 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$), то процесс описывается кинетикой первого порядка, хотя имеет место дисперсия по энергиям активации.

Для моноэнергетических Tl_2^+ -центров экспериментальные результаты получили наилучшую аппроксимацию моделью в предположении континуального распределения по частотным факторам (кривая 2 на рис.2,б). Вид распределения соответствует процессу, описываемому кинетикой второго порядка [12]. Это вполне закономерно, так как Tl_2^+ -центры в исследуемых образцах являются наиболее глубокими центрами захвата и выполняется условие "чистой" кинетики второго порядка - равенство заполненных и ионизированных центров активатора. Разрушение Tl_2^+ -центров по кинетике второго порядка свидетельствует о большой вероятности повторного захвата электронов (Tl_2^+ -центрами по сравнению с вероятностью рекомбинации на ионизированных Tl^{2+} -центрах).

При повышении концентрации активатора до 1,0 мол.% экспериментально наблюдается квазинепрерывный спектр энергии термической активации (кривая 2 на рис.3,а). Хотя кривая



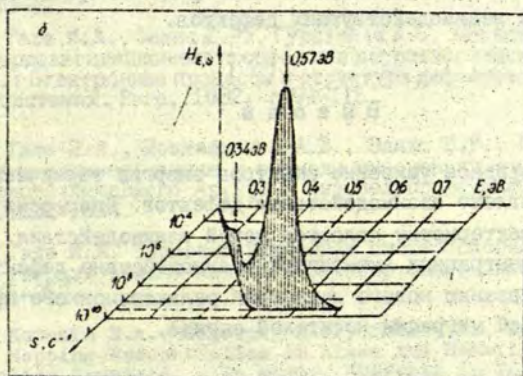
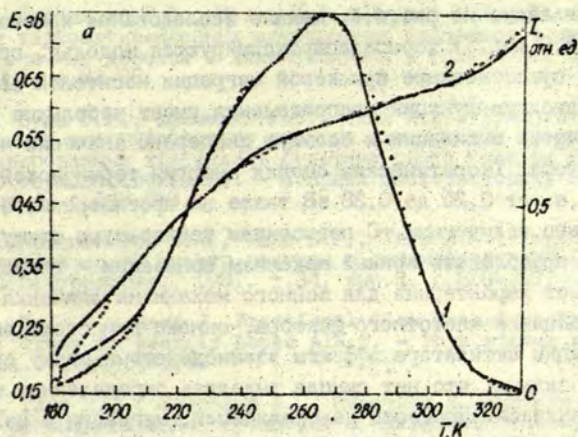
Р и с. 3. Фракционное термовысвечивание кристалла $KBr-Tl$ (1,0 мол. %).

а - зависимость высвеченной парциальной светосуммы (кривая 1) и средней энергии термической активации (кривая 2) от температуры. Кружки - эксперимент, сплошная линия - аппроксимация моделью.

б - функция распределения плотности локальных состояний.

ТСЛ представляет сильно перекрывающиеся пики (кривая I на рис.3,а), результаты моделирования однако дают четко выраженную структуру для функции распределения плотности локальных состояний (рис.3,б) по энергиям активации и частотным факторам. По сравнению с данными при концентрации активатора 0,3 мол.% модельные расчеты предсказывают два дополнительных максимума для функции распределения плотности локальных состояний, расположенных между максимумами энергии, соответствующими ионизации Tl^0 - и Tl_2^+ -центров. Как видно из рис.3, даже при столь высокой концентрации активатора, когда на кривой ТСЛ вовсе не выделяется максимум, соответствующий разрушению одиночных Tl^0 -центров, результаты аппроксимации указывают на наличие этих центров. Но при данной концентрации их относительно мало, и они имеют квазинепрерывное распределение не только по энергиям активации, но и по частотным факторам. Изменения частотного фактора незначительны (примерно 1,5 порядка) и, вероятно, связаны с увеличением отношения концентрации неионизированных активаторных центров к ионизированным, так как образцы возбуждались небольшими дозами излучения. Вышесказанное, видимо, относится и к разрушению более глубоких центров захвата: ведь, во всем интервале температур при повышенной концентрации активатора экспериментально наблюдается общее уменьшение значений частотного фактора. Для объяснения дополнительных максимумов функции плотности локальных состояний выдвинута гипотеза об образовании центров типа $Tl^0 +$ близкорасположенный ион Tl^+ , причем ион Tl^+ не должен находиться в первой координационной сфере, а в более отдаленных сферах, кроме того, в распределении как бы проявляется структура ближайшего окружения центра. Последними разрушаются Tl_2^+ -центры с характерной энергией активации 0,75 эВ и немного меньшими значениями частотного фактора ($4 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$). Хотя с повышением температуры значение частотного фактора уменьшается, "чистая" кинетика второго порядка не наблюдается даже на последней стадии релаксационного процесса. Это пока остается необъяснимым фактом.

В случае концентрации активатора 3,0 мол.% сопоставление результатов исследования спектров фракционного термовысвечивания и моделирования (рис. 4) дали качественно новые выводы. Функция распределения центров захвата по энергиям активации не имеет явно выраженной тонкой структуры. Наблюдается один широкий максимум с энергией 0,57 эВ и постоянным частотным фактором ($4 \cdot 10^8 \text{ с}^{-1}$). Кроме того, в распределении появляется небольшое "плечо", имеющее очень большую дисперсию значений частотного фактора ($10-10^8 \text{ с}^{-1}$). Последнее нехарактерно для зонных процессов и указывает на наличие прыжкового механизма миграции носителей заряда. В работе [II] впервые была высказана гипотеза о существовании миграции электронов по примесным локальным состояниям в сильно легированных щелочно-галогидных кристаллах. При исследовании релаксационных процессов методом фракционного термовысвечивания возникновение прыжковой миграции носителей заряда можно обнаружить, если выполняются два условия: а) процесс имеет другую энергию термической активации и б) прыжковый процесс опережает ионизационный. Из общих теоретических соображений следует, что присутствие прыжкового механизма миграции носителей заряда может проявиться, во-первых, в виде заниженных значений частотного фактора (по сравнению с присутствием ионизационного механизма). Это обусловлено малой прозрачностью барьера при туннелировании электрона на расстояния, много превышающих боровский радиус центра. Во-вторых, обнаруживается предельно широкая дисперсия значений частотного фактора. Это вызывается существованием дисперсии по междофектным расстояниям. В-третьих, понижаются значения энергии термической активации и, в-четвертых, появление прыжкового механизма миграции носителей заряда в зависимости от концентрации примеси имеет пороговый характер, так как прыжковая миграция носителей становится возможной при такой концентрации примесей, при которой значение частотного фактора становится достаточно большим - таким, чтобы прыжковый механизм мог опережать ионизационный.



Р и с. 4. Фракционное термовысвечивание кристалла $KBr-Tl$ (3,0 мол. %).

а - зависимость высвеченной парциальной светосуммы (кривая 1) и средней энергии термической активации (кривая 2). Кружки - эксперимент, сплошная линия - аппроксимация моделью.

б - функция распределения плотности локальных состояний.

Как видно из рис.4,б, данные исследования кристаллов KBr-Tl (3,0 мол.%) хорошо аппроксимируются моделью, предполагающей существование прыжковой миграции носителей заряда: первый максимум функции распределения имеет небольшие значения энергии активации и большую дисперсию значений частотного фактора. Теоретические оценки энергии термической активации, т.е. от 0,25 до 0,38 эВ также не противоречат экспериментально полученным. С повышением температуры стимуляции начинает преобладать зонный механизм ионизации - второй максимум имеет характерные для зонного механизма значения энергии активации и частотного фактора, однако при столь высокой концентрации активатора эффекты взаимодействия между дефектами так сильны, что нет смысла выделять определенные типы центров захвата. Процессы делокализации, миграции и излучательной рекомбинации электронных возбуждений происходят в единой сетке взаимодействующих дефектов.

В ы в о д ы

Неоднородное уширение спектров энергии термической активации обусловлено взаимодействием дефектов. Дисперсия энергетических характеристик является мерой взаимодействия. При больших концентрациях активатора взаимодействие дефектов приводит к проявлению нового механизма релаксационного процесса - прыжковой миграции носителей заряда.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - J.Phys.Chem.Solids, 1966, vol.27, p.508-522.

2. Тале И.А., Тале В.Г. Активаторные центры захвата в сильно легированных кристаллах KBr-Tl . - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1976, с.142-154.

3. Бессонова Т.С., Кулис П.А., Пуранс Ю.Я., Тале И.А. Механизм термоактивационных электронных процессов в рубине. - В кн.: Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах окислов. Рига, 1981, с.83-98.
4. Була В.Г., Ефименко А.В., Тале И.А., Туницкая В.Ф. Исследование энергетического спектра электронных ловушек в самоактивированных кристаллах сульфида цинка методом фракционного термовысвечивания. - Ж.прикл.спектроскопии, 1975, т.23, вып.4, с.648-653.
5. Красноперов В.А., Тале В.Г., Тале И.А., Таупканова Л.Б. Энергетический спектр ловушек в ламинаторах $ZnS-Cu$. - Ж.прикл.спектроскопии, 1981, т.34, вып.2, с.253-259.
6. Tale I., Rosa J. Fractional Glow Technique Spectroscopy of Traps in Heavily Doped $AlN:O$. - *Phys.status solidi*, a, 1984, vol.86, p.319-326.
7. Тале И.А., Мендзиня А.С. Кинетика и механизм электронных рекомбинационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1978, с.30-42.
8. Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурджиела А.С. Механизм электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах. Рига, 1982, с.94-115.
9. Тале И.А., Москальонов А.В., Закис Ю.Р., Гурджиелс П.Я. Рентгенолюминесценция и термолюминесценция стеклообразного и кристаллического As_2S_3 . - Физ.полупроводников, 1981, вып.9, с.1832-1834.
10. Тале И.А. Термоактивационная спектроскопия люминесцирующих твердых тел. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1981, т.45, № 2, с.245-252.
11. Kotomin E.A., Nagorniy A.A., Tale V.G., Tale I.A. Impurity Hopping Recombination in Mixed and Heavily Doped Alkali Halide Crystals. - In abstr. "Defects in Insulating Crystals", Riga, 1981, p.285-286.
12. Тале И.А., Тале В.Г., Закис Ю.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.

З а к л ю ч е н и е

Результаты исследований, содержащиеся в работах настоящего сборника, представляют интерес для разработчиков разнообразных твердотельных устройств как непосредственно предназначенных для работы в полях радиации, так и просто в плане радиационной стойкости "нерадиационных" устройств. Весьма актуальной задачей техники ядерно-физических измерений является создание сцинтилляторов, содержащих тяжелые элементы, поэтому результаты исследований радиационных процессов в галогенидах таллия представляют интерес для создания сцинтилляторов на основе этих материалов.

При исследовании радиационных повреждений в сегнетокерамике было выяснено, какие составы, какие режимы термохимической обработки необходимы для получения изделий, стойких к воздействию облучения электронами. Эти результаты будут использованы при усовершенствовании технологии получения прозрачной сегнетокерамики. В планируемых работах по созданию новых типов термолюминесцентных детекторов будут использованы результаты исследований процессов релаксации в облученных кристаллах галогенидов щелочных металлов.

С учетом возможностей получения эпитаксиальных слоев нитридов галлия и алюминия на подложках монокристаллов лейкосапфира особый интерес представляют исследования люминесцентных свойств этих слоев. Дальнейшие исследования здесь должны быть направлены на повышение эффективности люминесценции и воспроизводимости технологии получения слоев с требуемыми люминесцентными параметрами.

Кросслюминесценция, обусловленная электронными переходами между валентными зонами, по энергетической эффективности не может соперничать с традиционной люминесценцией, однако весьма малое время затухания кросслюминесценции позволяет создавать сверхбыстродействующие сцинтилляторы, необходимые в ряде применений. Результаты исследований, приведенных в настоящем сборнике, могут быть использованы для целенаправленного синтеза таких сцинтилляторов.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение.....	3
МИЛЛЕРС Д.К., ГРИГОРЬЕВА Л.Г., НОМОЕВ А.В., ВЕЛЕВИЧ И.В. Накопление и рекомбинация радиационных дефектов в галогенидах таллия.....	6
ТРУХИН А.Н., ГОДМАНИС И.Т. Радиационные процессы и лю- минесценция кристаллического кварца.....	20
ГРАВОВСКИС В.Я., ДЗЕНИС Я.Я., РОГУЛИС У.Т. Электронные возбуждения щелочных силикатов с разной степенью упо- рядоченности структуры.....	39
ДИМЗА В.И., СПРОГИС А.А., МИЛЛЕРС Д.К., БАУМАНИС Э.А. Исследование процессов эволюции радиационной дефектнос- ти в сегнетокерамике ЦТСЛ и монокристалле SrTiO_3 при импульсном облучении быстрыми электронами.....	52
ВАЛБИС Я.А., РАЧКО З.А., ЯНСОНС Я.Л., АНТОНЬЯК О.Т., ВОЛОШИНОВСКИЙ А.С. Кросслюминесценция кристаллов CaCaCl_2 и CaSrCl_2	72
БОЛЬШАКОВ Н.В., ЛАЦИС И.Э. Длинноволновая люминесцен- ция нитрида галлия.....	81
ПУНДУР П.А. Влияние кислорода на катодоллюминесценцию нитрида алюминия.....	91
ВАЛБИС Я.А., СПРИНГИС М.Е. Люминесценция центров окрас- ки в кристаллах лейкосапфира с магнием.....	99
ОГОРОДНИКОВ И.Н., НАГОРНЫЙ А.А., КРУЖАЛОВ А.В., ЗАВЬЯЛОВ П.В. Рекомбинационные процессы в оксиде берил- лия в области основного дозиметрического пика термостиму- лированной люминесценции.....	108
ТАЛЕ И.А., ТАЛЕ В.Г. Термостимулированная люминесценция сильно активированных кристаллов KBr-Tl	117
Заключение.....	130

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ШИРОКОШЕЛЬФОВЫХ МАТЕРИАЛАХ
Сборник научных трудов

Рецензенты: И.К.Плавинь, зав.лабораторией и-та физики АН
ЛатвССР, д-р физ.-мат.наук;
А.А.Патмалниекс, зав.лабораторией НИИ ФТГ ЛГУ им.
П.Стучки, канд. физ.-мат.наук;
А.А.Симановскис, зам.декана физико-математического
ф-та ЛГУ им П.Стучки, канд. физ.-
мат.наук.

Редакторы Я.Валбис, В.Полмане
Технический редактор М.Дреймане
Корректор Т.Фадеева

Подписано к печати 9.II.87. ЯГ 05403 Ф/6 60х84/16.
Бумага М1. 8,5 физ.печ.л. 6,6 усл.печ.л. 6,5 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак. № 1465 Цена 1 р.

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

80395

LU bibliotēka



958008542

oct.
(2)

1 p.