

УДК 538.95 — 405 : 539.12.04

© 1992

## ФОТО- И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В $Y_3Al_5O_{12}$

В. А. Аккерман, Г. Р. Булка, Д. И. Вайнштейн, В. М. Винокуров,  
А. А. Галеев, Г. А. Ермаков, В. М. Любченко,  
А. А. Маркелов, Н. М. Низамутдинов, Н. М. Хасанова

Методом ЭПР в кристаллах  $Y_3Al_5O_{12}$  при 300 К установлено фотостимулированное перераспределение заряда между системами примесных ионов Fe и Cr в области 450—320 нм по схеме  $Fe^{2+} \Rightarrow Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+} \Rightarrow Cr^{2+}$ . В области 150 К термо- и фотостимулированное изменение валентного состояния хрома, железа, собственных дефектов и рекомбинационные процессы определяются электронными ловушками с энергией активации  $\sim 0.14$  эВ. За исключением начального этапа, рекомбинация заряда удовлетворительно описывается законом Фёрстера. По изменению интенсивности ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe_a^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $F^+$  и  $O^-$  центров от температуры изохронного отжига в восстановительной и окислительной средах в области 670—770 К допускается термически равновесное перераспределение заряда между тетраэдрическими и октаэдрическими системами ионов Fe. Спектры спектральной зависимости интенсивности ЭПР сопоставлены со спектрами термостимулированной люминесценции кристалла.

Кристаллы  $Y_3Al_5O_{12}$  (ИАГ) интенсивно изучаются [1–3] в настоящее время с целью улучшения энергетических характеристик твердотельных лазеров. В кристаллах с большой запрещенной зоной  $E_g$  (6.5 эВ для ИАГ [4]) облучение фотонами с  $h\nu < E_g$  индуцирует подвижные носители заряда за счет распада электронных возбуждений примесных ионов и собственных дефектов, вызывая изменение их валентных состояний. Изменение и стабилизация валентных состояний достигаются также термохимической обработкой кристаллов в соответствующих средах. В настоящей работе методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), фотоиндуцированного изменения интенсивности ЭПР, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и термохимических обработок исследуется явление и кинетика перезарядки примесных ионов хрома, железа и собственных дефектов в номинально чистых монокристаллах ИАГ. Концентрация  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Nd^{3+}$ , оцененная по интенсивности ЭПР, в исследованных кристаллах составляет  $\approx 10^{-3}$  вес. %.

### 1. ЭПР и спектральные зависимости изменения интенсивности ЭПР ионов $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$ и $F^+$ -центров

В соответствии с пространственной группой  $O_h^0 - Ia3d$  структуры и позицией типа (a) симметрии  $C_{3v}$  ЭПР  $Cr^{3+}$  в ИАГ описывается спиновым гамильтонианом (СГ)

$$H = H_z + H_2, \quad H_z = \beta \left[ g_{||} H_z S_z + g_{\perp} (H_x S_x + H_y S_y) \right], \quad H_2 = B_{20} T_{20} \quad (1)$$

с  $g_{||} = 1.9793$ ,  $g_{\perp} = 1.9779$ ,  $B_{20} = 0.2074$  см<sup>-1</sup> при 300 К, близкими к найденным в [5]. Ионы  $Cr^{3+}$  замещают  $Al^{3+}$  в октаэдрических позициях.

СГ  $Fe_3^{3+}$  в тетраэдрических позициях (*d*) имеет симметрию  $C_{4h}$  и в системе осей  $Ia3d$  принимает вид

$$H = H_z + H_2 + B_{40}T_{40} + (B_{44} + iB_{4-4})T_{44} + (B_{44} - iB_{4-4})T_{4-4} \quad (2)$$

с параметрами  $g_{||} = 2.0061$ ,  $g_{\perp} = 2.0063$  и в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ :  $B_{20} = -808.895$ ,  $B_{40} = 4.534$ ,  $B_{44} = 2.18$ ,  $B_{4-4} = -4.975$  при 300 К, согласующимися с [6]. Инвариантная сумма [7]  $S_{4A} = B_{40}^2 + 2(B_{44}^2 + B_{4-4}^2) = 79.56 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$  характерна для тетраэдров  $[FeO_4]$ . В  $S_{4A}$  кубическая компонента тензора  $\{B_{4M}\}$  СГ (2) имеет величину

$$S_4(O_h) = (7/12) \left[ |B_{40}| + 2\sqrt{(B_{44}^2 + B_{4-4}^2) \cdot 5/14} \right]^2 = 70.918 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}.$$

Угол  $16.58^\circ = (1/4) \arctg(B_{4-4}/B_{44})$  отклонения оси четвертого порядка кубической компоненты тензора  $\{B_{4M}\}$  от  $[100]$  кристалла близок углу  $16.43^\circ$  поворота структурного  $[AlO_4]$  тетраэдра относительно  $[001]$ .

СГ ионов  $Fe_2^{3+}$  в октаэдрических позициях (*a*) в соответствии с группой позиции  $C_{3i}$  имеет вид

$$H = H_z + H_2 + B_{40}T_{40} + (B_{43} + iB_{4-3})T_{43} + (B_{43} - iB_{4-3})T_{4-3} \quad (3)$$

с параметрами  $g_{||} = 2.0023$ ,  $g_{\perp} = 2.0024$  и в  $10^{-4} \text{ см}^{-1}$ :  $B_{20} = -875.05$ ,  $B_{40} = -16.173$ ,  $B_{43} = \pm 22.159$ ,  $B_{4-3} = 3.314$  в системе координат  $X \parallel [1\bar{1}0]$ ,  $Z \parallel [111]$ ,  $Y \perp X, Z$  и при 77 К. Инвариантная сумма  $S_4(O_h) = (12/7) [7|B_{40}|/18 +$

$\sqrt{70(B_{43}^2 + B_{4-3}^2)/81}]^2 = 1260.67 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$  кубической компоненты тензора  $\{B_{4M}\}$  СГ (3) мало отличается от  $S_{4A} = B_{40}^2 + 2(B_{43}^2 + B_{4-3}^2) = 1265.57 \cdot 10^{-8} \text{ см}^{-2}$ . Система главных осей кубической компоненты  $\{B_{4M}\}$  преобразуется в систему кристаллографических осей вращением на угол  $27.17^\circ$  относительно  $[111]$ . Этот угол близок углу  $25.91^\circ$  связи  $Al-O$  октаэдра  $[AlO_6]$  с осью  $[100]$  кристалла.

Анализ тензора  $\{B_{4M}\}$  показывает отсутствие вакансий или других ионов в области замещения  $Al^{3+}$  на  $Fe^{3+}$ .

Матричные элементы спиновых операторов  $T_{LM}$  СГ (1, 2, 3) определены в [7]. Параметры СГ (1, 2, 3) вычислялись по угловой зависимости спектров ЭПР на  $\nu = 37 \text{ ГГц}$ . Исследование спектральной зависимости интенсивности (СЗИ) ЭПР проводилось на  $\nu = 9.3 \text{ ГГц}$ , и соответствующий спектр для идентификации вычислялся по параметрам СГ (1, 2, 3).

СЗИ ЭПР  $Fe_2^{3+}$ ,  $Fe_3^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $F^+$ -центров от длины волны  $\lambda$  оптического облучения исследовалась при 300 К (рис. 1) в интервале 200—800 нм. Кристалл облучался в резонаторе спектрометра через его боковое отверстие излучением лампы ДКЭСЛ-1000 через монохроматор МУМ и при предварительном изучении через оптические цветные стекла. На фиксированной  $\lambda$  кристалл облучался до установления стационарной интенсивности спектра ЭПР ( $\approx 30$  мин). Основные черты СЗИ

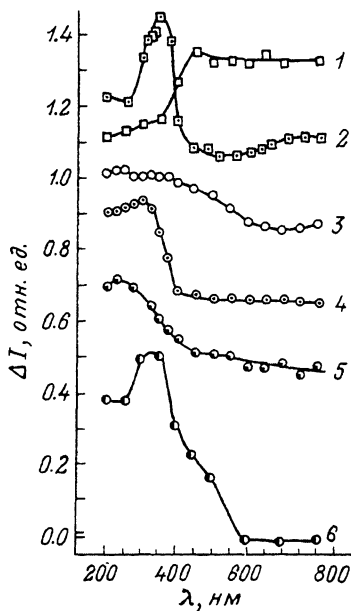


Рис. 1. Спектральная зависимость интенсивности спектров ЭПР ИАГ для температуры 300 К (1, 2) и 133 К (3—6) при изохронном облучении от 800 к 200 нм.

1, 3 — ионы  $Cr^{3+}$ ; 2, 4 — ионы  $Fe_2^{3+}$ ; 5 — ионы  $Fe_3^{3+}$ ; 6 —  $F^+$ -центры.

сохраняются при замене сканирования  $\lambda$  от 800 нм до 200 нм на обратное. В интервале 250—450 нм интенсивность ЭПР  $I(\text{Fe}_d^{3+})$  имеет максимум в области 320—340 нм, соответствующий поглощению ионов  $\text{Fe}^{2+}$  [8] в полосе  $32000 \text{ см}^{-1}$ . В области 250 нм наблюдается слабый минимум СЗИ, отвечающий поглощению  $\text{Fe}_d^{3+}$  с переносом заряда. В области 450—320 нм при 300 К происходит уменьшение  $I(\text{Cr}^{3+})$ . Отмечается перераспределение заряда между системами ионов хрома и железа  $\text{Fe}_d^{2+} \rightarrow \text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$ . При  $\lambda < 320$  нм уменьшение  $I(\text{Fe}_d^{3+})$  не сопровождается возрастанием  $I(\text{Cr}^{3+})$ . Этот факт указывает на участие других центров в перезарядке.

В интервале облучения 800—200 нм  $I(\text{Fe}_a^{3+})$  заметно не изменяется, а также не фиксируется ЭПР электронно-дырочных центров, хотя антибатное изменение  $I(\text{Fe}_a^{3+})$  и  $I(\text{Fe}_d^{3+})$  можно наблюдать в области 300—400 нм в кристаллах, предварительно отожженных в воздухе при  $T > 800$  К.

Изучалась СЗИ также при 133 К и изохронном облучении ( $t \approx 20$  мин) (рис. 1). Для уверенной съемки СЗИ кристалл предварительно отжигался в атмосфере  $\text{H}_2$  при 1300 К. В кристалле облучение  $\lambda < 600$  нм вызывает ЭПР  $F^+$ -центров с  $g = 1.995$  и полушириной  $\approx 30$  мТ [9]. С уменьшением  $\lambda$  наблюдается тенденция роста интенсивности ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Fe}_a^{3+}$ ,  $F^+$ -центров. Освобожденные электроны локализируются в системе мелких ловушек. Ионы  $\text{Cr}^{2+}$  поглощают в широкой области  $\lambda < 600$  нм, соответствующей [10] переходам с основного уровня на незаселенные термы. Интенсивность ЭПР  $F^+$ -центров значительно увеличивается при  $\lambda < 600$  нм. В [8] полоса 833 нм приписана  $F^+$ -центрам, полосы 353 и 495 нм — другим электронным центрам. В [11] поглощение 375 нм и люминесценция 400 нм приписаны  $F^+$ -центрам. Согласно нашим исследованиям СЗИ  $F^+$ -центров, поглощение 353, 495 нм должно быть приписано другим центрам, например  $F$ -центрам, как ранее было принято в [12]. При последующем сканировании  $\lambda$  облучающего света из УФ области в ИК область интенсивность ЭПР этих парамагнитных центров существенно не изменяется.

Установлено, что облучение ИАГ дейтериевой лампой ДДС-30 при 300 К уменьшает интенсивность ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Fe}_a^{3+}$  во времени до нуля и одновременно вызывает анизотропный спектр ЭПР ионов  $\text{O}^-$  с мультиплетной структурой, интенсивность которого растет от времени облучения  $t$  по закону  $(1 - e^{-at})$  и через  $\approx 90$  мин принимает стационарное значение. Эти процессы переноса, а также отсутствие ЭПР  $\text{O}^-$  в кристаллах, предварительно отожженных в парах  $\text{Al}$ , показывают, что электроны, освобождаемые с кислородных ионов вблизи катионных вакансий, захватываются ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Fe}_a^{3+}$ .

## 2. Восстановление и окисление примесных и собственных ионов

Восстановление ионов в ИАГ проводилось в потоке  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}$  при атмосферном давлении. Газообразный  $\text{H}_2$  получался с помощью системы газоснабжения СГС-2, а газ  $\text{CO}$  — разложением  $\text{HCOOH}$  при взаимодействии с концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Кристаллы отжигались в кварцевой трубке по 30 мин при заданной температуре  $T$ . Изменение интенсивности  $\text{Fe}_d^{3+}$  и  $\text{Fe}_a^{3+}$  (рис. 2) в  $\text{H}_2$  совпадает по основным особенностям с изменением при отжиге в  $\text{CO}$ , изученным в [1]. В интервале 300—1450 К  $I(\text{Cr}^{3+})$  заметно не изменяется.

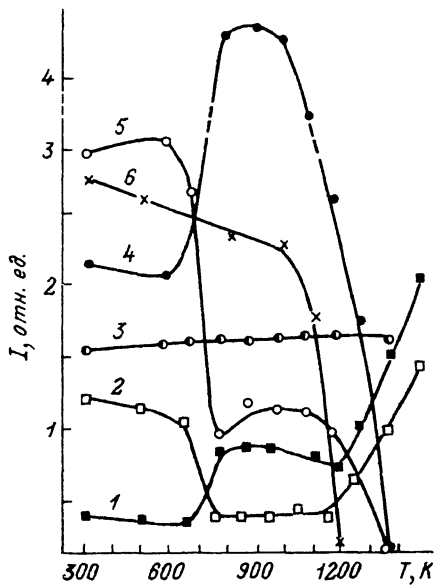


Рис. 2. Изменение интенсивности спектров ЭПР ИАГ от температуры отжига на воздухе (1, 2) и в водороде (3—5).

1, 4 — ионы  $Fe_a^{3+}$ ; 2, 5 — ионы  $Fe_d^{3+}$ . Для ионов  $Cr^{3+}$  (3) и  $F^+$ -центров (6) влияние среды отжига на интенсивности не установлено.

Изохронный отжиг (30 мин) кристаллов на воздухе проводился в кварцевой трубке при атмосферном давлении (рис. 2).

Независимо от среды отжига в области 670—770 К  $I(Fe_d^{3+})$  уменьшается, а  $I(Fe_a^{3+})$  возрастает. В [1] предполагаются локальные прыжки ионов  $Fe^{3+}$  из тетрадра в октаэдр. С целью выяснения механизма изменения интенсивностей ЭПР кристаллы, отожженные при 800 К, подвергались нами облучению 350 нм при 300 К. При этом наблюдается восстановление интенсивностей ЭПР  $Fe_d^{3+}$  и  $Fe_a^{3+}$  до первоначального

уровня. Учитывая, что стационарные значения интенсивности, достигаемые при  $\approx 800$  К, не определяются истощением системы  $Fe_2^{2+}$  за счет перехода  $Fe_2^{2+} \rightarrow Fe_3^{3+}$ , можно допустить термически равновесное перераспределение заряда между тетраэдрическими и октаэдрическими системами ионов железа в процессе освобождения и захвата электронов.

Термохимическая обработка кристаллов ИАГ проводилась также в парах Al при 1300 К. В таких кристаллах наблюдается только ЭПР  $F^+$ -центров. Отсутствие ЭПР  $Fe_a^{3+}$ ,  $Fe_d^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  свидетельствует о переходе этих ионов в двухвалентное состояние. Центр  $F^+$  можно отождествить с ионом  $Y^{2+}$  в области вакансии  $O^{2-}$  на основании изотропного  $g < 2.0023$  и отсутствия разрешенной СТС. В процессе термообработки в парах Al в межблочной области кристалла генерируются вакансии анионов, которые диффундируют в структуру, и образуются  $F^-$  и  $F^+$ -центры за счет захвата электронов, освобожденных в межблочной области при такой термообработке.

Зависимости интенсивности ЭПР  $F^+$ -центров в кристалле, обработанном в парах Al, от температуры изохронного отжига в  $H_2$  и воздухе совпадают: до 1000 К ЭПР не изменяется, а выше 1000 К быстро убывает по интенсивности. Исчезновение  $F^+$ -центров выше 1000 К объясняется подвижностью анионных вакансий, залечиваемых в межблочной области.

Кривые изохронного отжига (рис. 3) кристаллов, предварительно облученных ДДС-30 не до полного исчезновения ЭПР  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  (позиция В), значительно отличаются от кривых исходных кристаллов. В интервале 330—420 К интенсивность ЭПР  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  соответственно уменьшается и возрастает. Электроны, освобожденные с ионов  $Cr^{2+}$ , захватываются ионами  $Fe_a^{3+}$  и  $Fe_d^{3+}$ . Термическое освобождение электронов с  $Cr^{2+}$  объясняет стабильность интенсивности ЭПР  $Cr^{3+}$  в исходных кристаллах от температуры отжига. В интервале 550—650 К наблюдается одновременное возрастание интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$  обоих типов позиций, сопровождающееся уменьшением  $I(O^-)$ . Происходит рекомбинация носителей заряда, локализованных на ионах  $Fe^{2+}$ , с дырками, освобожденными из катионных вакансий, представленных центрами  $O^-$ . В интервале 670—770 К отмечается изменение, характерное и для исходных кристаллов.

Рис. 3. Зависимость интенсивности  $I$  спектров ЭПР ИАГ, облученного дейтериевой лампой при 300 К, от температуры  $T$  последующего изохронного отжига на воздухе.

Ординаты  $A$  — интенсивности спектров ЭПР ИАГ после отжига на воздухе при 800 К до облучения. 1 —  $\text{Fe}_d^{3+}$ , 2 —  $\text{O}^-$ , 3 —  $\text{Cr}^{3+}$ , 4 —  $\text{Fe}_a^{3+}$ .

### 3. Кинетика рекомбинации

Область 150 К. Для надежности исследование рекомбинационных процессов в этой области температуры выполнено в кристалле, предварительно отожженном в парах Al. Облучение 350 нм (фильтр УФС-5) вызывает ЭПР  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Fe}_a^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и возрастание интенсивности  $\text{F}^+$ -центров. После прекращения облучения интенсивность ЭПР этих ионов и  $\text{F}^+$ -центров уменьшается во времени  $t$ , удовлетворительно следуя закону Ферстера [13]

$$I(t) = I_0 \exp(-\sqrt{t/\tau}).$$

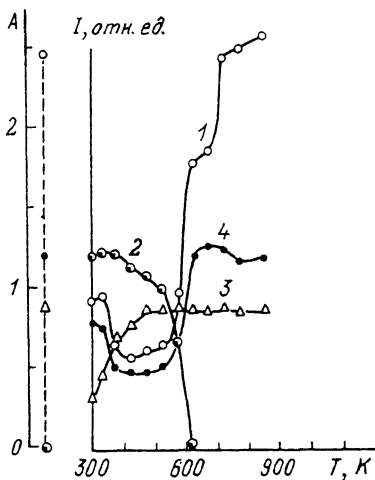
В интервале 123—163 К зависимость  $\tau$  от  $T$  имеет вид

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT).$$

Параметры  $\tau_0$  и  $E$  имеют оценки соответственно 0.16 с и 0.14 эВ для  $\text{F}^+$ -центра, 0.14 с и 0.16 эВ для  $\text{Fe}_d^{3+}$ , 0.27 с и 0.13 эВ для  $\text{Cr}^{3+}$ . Совпадающие в пределах точности оценки  $E$  для  $\text{F}^+$ ,  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  характеризуют энергию активации электронных ловушек. В процессе рекомбинации ионы  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\text{Fe}_a^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{F}^+$ -центры выступают акцепторами электронов. Этот вывод относительно  $\text{F}^+$ -центра находится в противоречии с допущением [8] о термическом освобождении электронов из анионных вакансий в ИАГ, а также с предположением [14] о возможности рекомбинации  $\text{F}^+$ -центров с дырками.

Область 360 К. Исследовался кристалл, отожженный в  $\text{H}_2$  при 1370 К. Облучение 350 нм вызывает ЭПР  $\text{Fe}_d^{3+}$ , сопоставимый по интенсивности с ЭПР исходного кристалла, и оптическое поглощение 255 нм [8]. При этом ЭПР  $\text{Fe}_a^{3+}$  на порядок меньше по интенсивности, чем в исходном кристалле. После прекращения облучения при  $T > 330$  К интенсивность ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$  обоих типов позиций уменьшается, ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  возрастает. Рекомбинация (рис. 4) ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}_d^{3+}$ , исключая начальный этап, описывается законом Ферстера. Зависимость  $\tau$  от  $T$  удовлетворяется соотношением Аррениуса с  $\tau_0 = 5.7 \cdot 10^{-8}$  мин и  $E = 0.59$  эВ для  $\text{Fe}_d^{3+}$ ,  $\tau_0 = 1.1 \cdot 10^{-8}$  мин и  $E = 0.64$  эВ для  $\text{Cr}^{3+}$ . Параметры рекомбинации подтверждают перераспределение заряда между системами хрома и железа. Значение  $E$  близко оценке 0.8 эВ глубины ловушек, определенной методом начального разгорания термолюминесценции [15]. По значению  $E$  можно допустить, что основной энергетический уровень иона  $\text{Cr}^{2+}$  в ИАГ на  $\approx 0.6$  эВ ниже дна зоны проводимости.

Область 600 К. С целью создания центров  $\text{O}^-$  кристалл предварительно облучался ДДС-30. Через определенные интервалы времени отжига интенсивность ЭПР измерялась при 300 К. Кривые рекомбинации  $\text{Fe}_d^{3+}$  и  $\text{Fe}_a^{3+}$  совпадают и



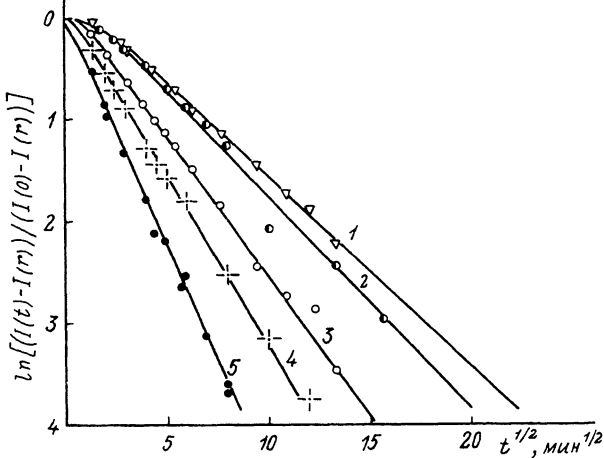


Рис. 4. Рекомбинация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  ИАГ в области 360 К после светового воздействия.

$T$ , К: 1 — 343, 2 — 348, 3 — 353, 4 — 363, 5 — 373.  $I(0)$  и  $I_r$  — начальная ( $t=0$ ) и остаточная ( $t \rightarrow \infty$ ) интенсивности спектров ЭПР облученного образца ИАГ.

описываются экспоненциальной зависимостью от  $t$ . Зависимость времени рекомбинации  $\tau$  от  $T$  в интервале 583—623 К имеет вид  $\tau = \tau_0 \exp(E/kT)$  при  $\tau_0 = 2.25 \cdot 10^{-8}$  мин,  $E = 1.85$  эВ. Рекомбинация центров  $\text{O}^-$  также удовлетворительно описывается экспоненциальной зависимостью от  $t$ , и соотношение Аррениуса для  $\tau$  имеет параметры  $\tau_0 = 4.5 \cdot 10^{-13}$  мин,  $E = 1.68$  эВ. Близкие оценки энергии активации для  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  подтверждают, что рекомбинационный процесс стимулирован освобождением дырок от центров  $\text{O}^-$ . Полученные оценки энергии активации близки к значению 1.5 эВ, установленному в [16].

Область 700 К. Кристалл предварительно облучался лампой ДКЭСЛ-1000 через УФС-5. Через определенные интервалы времени отжига при заданной температуре интенсивность ЭПР измерялась при 300 К. Кривые рекомбинации ионов  $\text{Fe}_a^{3+}$  и  $\text{Fe}_d^{3+}$  совпадают и описываются экспонентой. По зависимости времени  $\tau$  от  $T$  оценены константы соотношения Аррениуса:  $\tau_0 = 1.2 \cdot 10^{-20}$  мин,  $E = 3.1$  эВ.

Область 1000 К. Установлено, что возрастание и убывание интенсивности ЭПР  $\text{Fe}_a^{3+}$ ,  $\text{Fe}_d^{3+}$  соответственно при отжиге в воздухе и  $\text{H}_2$  происходит линейно относительно  $t^{1/2}$ . Этот результат подтверждает вывод [1] о диффузионном процессе окисления, полученный по изменению интенсивности оптического поглощения 255 нм. Уменьшение интенсивности ЭПР  $F^+$ -центров определяется также диффузионным процессом.

#### 4. Термостимулированная люминесценция ИАГ

В кристаллах ИАГ, облученных при 77 К рентгеновскими лучами, в области 77—400 К наблюдаются максимумы ТСЛ при 115, 150, 190, 210, 360 К. Положение максимумов не зависит от вида примеси Nd, Ce, Tb, Mn, Mg. Этот результат согласуется с [17]. Изменение заключается в перераспределении интенсивностей отдельных максимумов.

Отжиг в CO при 1300 К увеличивает интенсивность ТСЛ. Аналогичное возрастание установлено в кристаллах ИАГ:  $\text{Nd}^{3+}$  при увеличении концентрации железа. В обоих случаях электроны аккумулируются в кристалле в результате перехода  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ . Рентгеновское излучение при 77 К стимулирует перенос электронов из системы  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{2+}$  в систему ловушек.

Спектр ТСЛ ИАГ в области  $T < 115$  К содержит широкую полосу 370 нм. В интервале  $115 \text{ К} < T < 150 \text{ К}$  наблюдаются аналогично [17] две полосы 340 и 400 нм, при  $T > 170 \text{ К}$  остается максимум 400 нм. Свечение 400 нм не связано с изменением валентного состояния ионов хрома, железа,  $F^+$ - и  $O^-$ -центров. Оно возникает и при облучении ДДС-30 при 300 К и визуально наблюдается в процессе охлаждения кристалла до 150 К. Фосфоресценция максимума 400 нм (точнее, 395 нм при 300 К) при 370 К исчезает через несколько минут.

Согласно СЗИ ЭПР, полосу 340 нм ТСЛ можно приписать ионам  $Fe^{2+}$ ,  $Cr^{2+}$ ,  $F^+$ -центрам.

Спектральные исследования показали, что ТСЛ сопровождается люминесценцией  $Cr^{3+}$ . Свечение 595 нм в области 500—510 К [17], согласно температурной области исчезновения ЭПР  $O^-$ , определяется процессом  $O^- \rightarrow e^+ \rightarrow O^{2-}$ .

## 5. Обсуждение результатов

В отличие от  $YAlO_3$  [18] в кристаллах ИАГ распад термо- и фотостимулированных электронных возбуждений вызывает заселенность зоны проводимости. Исследование СЗИ показывает, что облучение, включая 255 нм (в полосе переноса заряда ионов  $Fe^{3+}$  [8]), не индуцирует существенного образования автолокализованных дырок (АЛД). Возникновение  $O^-$  при облучении ДДС-30 вызвано возбуждениями ионов  $O^{2-}$  в окружении катионных вакансий в зону проводимости.

Исследование кристаллов ИАГ, облученных рентгеновскими лучами или ДДС-30, показывает стабильность интенсивности ЭПР  $O^-$  в процессе рекомбинации ионов хрома, железа в интервале 120—400 К. Вероятность захвата электронов из зоны проводимости  $O^-$ -центрами, локализованными вблизи катионных вакансий, мала. Однако рекомбинацию центров  $O^-$  удается наблюдать при  $\approx 200 \text{ К}$  в кристаллах, отожженных в парах Al, после облучения ДДС-30 при 77 К, т. е. в случае отсутствия других акцепторов электронов.

Кинетика термостимулированной рекомбинации центров по закону Фёрстера, аналогичная наблюдаемой для  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $F^+$ -центров в ИАГ, ранее в литературе не обсуждалась. Однако известно, что диэлектрическая релаксация [19] полимеров, электронная спин-решеточная релаксация системы водорода в стеклообразных матрицах [20], релаксация ядер F в  $CaF_2 : EuF_3$  [21] подчиняются этому закону. В безызлучательной релаксации энергии возбуждений фёрстеровская «корневая» кинетика определяется диполь-дипольным взаимодействием доноров и акцепторов энергии [13, 22, 23]. Результаты настоящей работы позволяют допустить, что взаимодействие доноров и акцепторов заряда активно влияет на кинетику рекомбинационных процессов. Однако остаются невыясненными зависимость скорости рекомбинации от концентрации доноров и акцепторов заряда и влияние «антиузельных дефектов» [24] на распределение энергетических уровней электронных ловушек.

Сопоставление энергии активации рекомбинации  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $F^+$ -центра с энергией 0.05 эВ [25] термической делокализации экситонов ИАГ показывает, что низкие энергии делокализации могут иметь не только электрически нейтральные образования. Уровни, характерные для  $n$ -типов полупроводников, могут быть образованы примесными ионами группы железа [26]. Однако в ИАГ уровни ниже зоны проводимости на  $\approx 0.1$  эВ не связаны с ионами переходных элементов. Более вероятно допустить наличие «антиузельных» дефектов [24] в структуре.

Кажущееся противоречие уменьшения интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  и ее возрастание для  $O^-$  при облучении ДДС-30 с фактом [27] одновременного возрастания интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$  и  $O^-$  в процессе  $\gamma$ -облучения можно объяснить тем, что в зависимости от энергии фотонов облучения в перераспределении заряда участвуют различные системы примесных ионов и дефектов. Возрастание интенсивности ЭПР  $Fe^{3+}$  и  $O^-$ , наблюдающееся нами в ИАГ и при

облучении рентгеновскими лучами в воздухе, в данном случае не свидетельствует о наличии  $\text{Fe}^{4+}$  в структуре, как это допускалось в [27].

Термо- и фотостимулированное изменение валентных состояний примесных ионов и собственных дефектов соответствует переносу заряда дырками в каркасной структуре  $\text{YAlO}_3$  [18], а в ортоалюминате  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  — по зоне проводимости. В ИАГ только при  $T > 550$  К можно ожидать образования тяжелых [4] подвижных дырок, генерируемых в результате захвата электронов из валентной зоны центрами  $\text{O}^-$  в области катионных вакансий.

#### Список литературы

- [1] Chen C. Y., Pogatshnic G. J., Chen Y., Kokta M. R. // Phys. Rev. B. 1988. V. 38. N 13. P. 8555—8561.
- [2] Коржик М. В., Лившиц М. Г., Зотов Н. И., Мейльман М. Л. // ЖПС. 1988. Т. 48, № 6. С. 972—975.
- [3] Гармаш В. М., Ермаков Г. А., Константинов Ю. П., Любченко В. М., Громов В. В., Константинов Н. Ю., Карасева Л. Г. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 2. С. 564—567.
- [4] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030—3037.
- [5] Schewe L. J., Cunningham J. R. // J. Appl. Phys. 1966. V. 37. N 1. P. 449.
- [6] Rimai L., Kushida T. // Phys. Rev. 1966. V. 143. N 1. P. 160—164.
- [7] Хасанова Н. М., Низамутдинов Н. М., Винокуров В. М., Булка Г. Р. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 4. С. 891—900.
- [8] Mori K. // Phys. Stat. Sol. (a). 1977. V. 42. N 2. P. 375—384.
- [9] Карасева Л. Г., Саунин Е. И., Громов В. В., Спицын В. И. // ДАН СССР. 1975. Т. 225. № 2. С. 353—356.
- [10] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ю. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., 1976. С. 265.
- [11] Гравер В. Е., Круминьш И. Я. Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983. С. 145—155.
- [12] Kvapil J., Kvapil J., Manek B., Perner V., Sevastynov V. K., Orekhova V. P. // Crystal Res. Technol. 1982. V. 17. N 2. P. 225—229.
- [13] Бурштейн А. И. // УФН. 1984. Т. 143. № 4. С. 553—600.
- [14] Hayes W., Yamaga M., Robbins D. J., Cockayne B. // Solid St. Phys. C. 1980. V. 13. P. 1085—1089.
- [15] Багдасаров Х. С., Пастернак Л. Б., Севастьянов Б. К. // Квант. электр. 1977. Т. 4. № 8. С. 1702—1707.
- [16] Карасева Л. Г., Саунин Е. И., Громов В. В., Анисимов М. А. // Химия высоких энергий. 1975. Т. 9, № 1. С. 51—54.
- [17] Bernhardt H. // Phys. Stat. Sol. (a). 1980. V. 61. N 2. P. 357—364.
- [18] Аккерман А. А., Булка Г. Р., Вайнштейн Д. И., Винокуров В. М., Галеев А. А., Гармаш В. М., Ермаков Г. А., Маркелов А. А., Низамутдинов Н. М., Хасанова Н. М. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 10. С. 214—221.
- [19] Williams G., Watts D. C. // Trans. Faraday Soc. 1970. V. 66. P. 80—85.
- [20] Милов А. Д., Салихов К. М., Цветков Ю. Д. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 8. С. 2259—2264.
- [21] Tse D., Hartmann S. R. // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. N 8. P. 511—514.
- [22] Blumen A., Manz J. // J. Chem. Phys. 1979. V. 71. N 11. P. 4894—4702.
- [23] Воронько Ю. К., Мамедов Т. Г., Осико В. В., Прохоров А. М., Сакун В. П., Шербаков И. А. // ЖЭТФ. 1975. Т. 71. № 2(8). С. 478—496.
- [24] Пуятс А. В., Спрингис М. Е. // Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. 1987. Т. 3. С. 120—122.
- [25] Горбань И. С., Гуменюк А. Ф., Дегода В. Я., Сизонтова Е. И. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 3. С. 596—601.
- [26] Muller K. A., Aguilar M., Berlinger W., Blazey K. W. // J. Phys. Condens. Matter. 1990. V. 2. P. 2735—2745.
- [27] Минков Б. И., Николаева Э. П., Тиман Б. Л., Гегузина С. Я., Корниенко В. А. // ЖПС. 1984. Т. 46. № 6. С. 1041—1044.