

- [5] Леонтьева А. В., Маринин Г. А., Анисимова Т. Н. Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, № 6, с. 255—257.
- [6] Крупский И. Н., Леонтьева А. В., Строилов Ю. С. ЖЭТФ, 1973, т. 65, № 5 (11), с. 1917—1922.
- [7] Романуша В. А., Леонтьева А. В., Прохоров А. Ю. ФНТ, 1986, т. 12, № 5, с. 545—548.
- [8] Леонтьева А. В., Романуша В. А., Степанчук Л. В., Анисимова Т. Н. УФЖ, 1985, т. 30, № 2, с. 286—291.
- [9] Прохвятилов А. И., Исакина А. Д. ФНТ, 1979, т. 5, № 12, с. 1428—1432.
- [10] Heberlein D. C., Adams E. D. J. *Lav Temp. Phys.*, 1970, vol. 3, N 2, p. 115—121.
- [11] Александровский А. Н., Кокшенев В. Б., Манжелей В. Г., Толкачев А. М. ФНТ, 1978, т. 4, № 7, с. 915—930.
- [12] Yamamoto J., Kataoka Y. *Progr. Theor. Phys.*, 1970, vol. 46, p. 383—387.
- [13] Wilson E. B. *Chem. Phys.*, 1935, vol. 3, p. 286.

Донецкий физико-технический
институт АН УССР
Донецк

Поступило в Редакцию
18 ноября 1987 г.

УДК 535.376

Физика твердого тела, том 30, в. 5, 1988
Solid State Physics, vol. 30, № 5, 1988

ВУФ КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

В. И. Барышников, Е. Ф. Мартынович, Т. А. Колесникова, Л. И. Щепина

Мощные наносекундные электронные пучки эффективно возбуждают в монокристаллах лейкосапфира ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) УФ люминесценцию F^+ -центров (3.8 эВ) [1] и ВУФ свечение автолокализованных экситонов (7.5 эВ) [2]. Данная работа посвящена изучению природы и механизмов возбуждения центров, ответственных за ВУФ люминесценцию с максимумом 7.0 эВ при облучении кристаллов $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ электронами (0.3 МэВ, 0.5 кА/см²—0.2 Гц; 0.05 кА/см²—7 Гц; 2 нс).

Исследуемое свечение со спектральным максимумом 7.0 эВ в кристаллах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, подвергнутых термоудару, возбуждалось при 78 К пучком с энергией электронов — единицы кэВ [3]. Используя в экспериментах ускоритель, превосходящий по энергии электронов эту величину на два порядка, мы обнаружили при 78 К люминесценцию с этим же спектральным максимумом в образцах $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, с различной предысторией — это исходные, термообработанные (в том числе и в режиме термоудара), термохимически окрашенные, окрашенные нейтронами, а также с варьируемым примесным составом: Cr, V, Ti, Mg, Mn, Ni.

Выход катодолюминесценции (КЛ) с максимумом полосы 7.0 эВ ($\tau = 450 \pm 20$ нс при 78 К) не зависит от концентрации примесных центров в образцах и возрастает с флюенсом нейтронного облучения до 10^{16} н/см². Напротив, выход КЛ и фотолюминесценции примесных центров в этих же кристаллах на порядок снижается. Эти эксперименты указывают на собственный характер КЛ в полосе с максимумом 7.0 эВ.

Поскольку в исследованиях используются мощные электронные пучки, необходимо выяснить не обусловлено ли наблюдаемое свечение поверхностными явлениями (электрический разряд, свечение дефектов поверхности и т. д.). Для этого была приготовлена стопка из двух полированных пластинок $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ толщиной по 125 мкм. Стопку толщиной 250 мкм электронный пучок проходит, минуя четыре поверхности. В другом случае, когда используется пластинка толщиной 300 мкм, работает только одна поверхность вследствие полного торможения электронов. Интенсивность КЛ в полосе с максимумом 7.0 эВ для стопки оказалась ниже на 10 %, чем

у пластинок (объем пластинок отличается от стопки не более чем на 12 %). Следовательно, мы имеем дело с объемным распределением центров свечения, поскольку в противном интенсивность КЛ стопки в указанной полосе должна быть в 3—4 раза выше, чем пластинок.

Как видно из рис. 1 и 2, спектральный максимум исследуемой КЛ совпадает с максимумом полосы поглощения 7.0 эВ. При высокой плотности электронного возбуждения существует вероятность излучательной релаксации электронов на синглет-синглетных переходах, ответственных за поглощение 7.0 эВ. Однако отсутствие прямого соответствия между выходом КЛ (7.0 эВ) и величиной оптического поглощения в этой полосе для образцов 1—4 α -Al₂O₃ отвергает эту возможность.

Во всех исследованных кристаллах наблюдалась КЛ F⁺-центров с максимумом полосы 3.8 эВ (рис. 2, кривые 1, 3). Механизм возбуждения КЛ

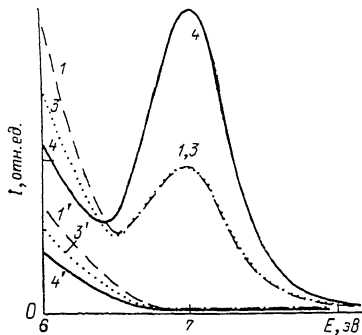


Рис. 1. Спектры ВУФ КЛ образцов α -Al₂O₃, измеренные при 78 (1, 3, 4) и 300 К (1', 3', 4').

Нумерация кривых соответствует порядковому номеру исследуемого образца.

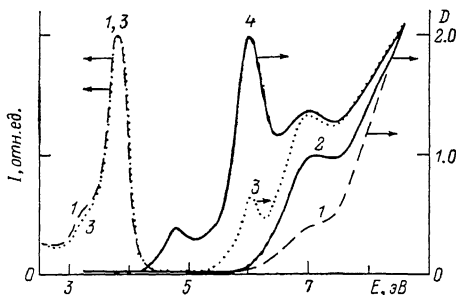
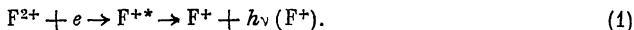


Рис. 2. Спектры поглощения и КЛ F⁺-центров кристаллов α -Al₂O₃ (300 К): исходных (1, 2), окрашенных термохимически (3), нейтронами с флюенсом $2 \cdot 10^{15}$ н/см² (4).

F⁺-центров заключается в рекомбинации электронов с кислородными вакансиями (F²⁺)



Поскольку от образца к образцу соотношение интенсивностей КЛ в полосе 7.0 и 3.8 эВ (F⁺) сохраняется, можно предположить, что КЛ с максимумом 7.0 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией экситона на кислородной вакансии — α -люминесценция. В таком случае, увеличивая концентрацию исходных F²⁺-центров, мы должны регистрировать повышение интенсивности КЛ в полосах 7.0 и 3.8 эВ. Путем селективной оптической ионизации F⁺-центров (облучение образца 4 излучением 4-й гармоники ИАГ: Nd³⁺-лазера) были наведены свободные кислородные вакансии (F⁺ $\xrightarrow{h\nu}$ F²⁺ + e). При этом интенсивность КЛ F⁺-центров возросла в соответствии с реакцией (1), однако выход КЛ с максимумом в полосе 7.0 эВ остался прежний. Следовательно, КЛ в области 7.0 эВ не связана с α -центрами.

Мощная КЛ F⁺-центров в исходных неокрашенных образцах α -Al₂O₃; наличие аналогичного свечения с параметрами, близкими к соответствующим параметрам исследуемой ВУФ КЛ при 78 К лейкосапфира, в исходных неокрашенных монокристаллах оксидной группы: MgO (6.9 эВ, 300 нс), BeO (6.8 эВ, 220 нс), содержащих кислород в основе решетки; отсутствие ФЛ F⁺-центров в образцах, прошедших измерение КЛ, свидетельствующее о восстановлении регулярных узлов решетки — эти экспериментальные результаты позволяют предположить существование близких, короткоживущих F⁺O⁻-пар. Учитывая, что энергия электронов в пучке на 30 % ниже порога образования стабильных F²⁺, O²⁻-центров, создаваемых по ударному механизму [4], можно утверждать, что существует критическая степень ударного смещения иона O²⁻ из узла решетки (R), без преодоления которой образуется лишь связанная короткоживущая F²⁺O²⁻-пара. Созданная в комплексе с O²⁻ положительно заряженная кислородная вакан-

сия (F^{2+}), захватывая электрон, образует возбужденный F^+ -центр: $R \rightarrow F^{+*}O^{2-} \rightarrow F^+O^{2-} + h\nu(F^+)$, о чем свидетельствует мощная КЛ F^+ -центров в исходных неокрашенных образцах (рис. 2, кривая 1). В результате F^+O^{2-} -пара, имея отрицательный заряд, локализует дырку на кислородном ионе O^{2-} : $F^+O^{2-} + h \rightarrow F^+O^-$. Вероятно, дальнейшая релаксация F^+O^- -пары с восстановлением регулярного узла решетки сопровождается излучательной рекомбинацией электрона, находящегося в поле кислородной вакансии с дыркой, локализованной на ионе O^{2-} . Таким образом, это один из возможных механизмов возбуждаемой электронами ВУФ люминесценции $\alpha-Al_2O_3$ с максимумом 7.0 эВ.

Л и т е р а т у р а

- [1] Барышников В. И., Мартынович Е. Ф. В кн.: 30 Соповещание по люминесценции (неорганические кристаллы) Тез. докл., Ровно, 1984. 128 с.
 [2] Мюрк В. В. Труды ИФ АН ЭССР, Тарту, 1982, т. 53, с. 122—145.
 [3] Кузнецов А. И., Куусманн И. А. и др. Письма в ЖТФ, 1977, т. 3, № 2, с. 60—64.
 [4] Pels G. P., Stathopoulos A. Y. Radiation Effects, 1983, vol. 74, N 4, p. 181—191.

Иркутский государственный
 университет им. А. А. Жданова
 НИИ прикладной физики
 Иркутск

Поступило в Редакцию
 22 июня 1987 г.
 окончательной редакции
 19 ноября 1987 г.

ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА ВАКАНСИОННОГО ТИПА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. В. Гектин, Н. В. Ширан

В [1] обнаружено, что деформирование щелочно-галоидных кристаллов приводит к появлению характерных высокотемпературных пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Позднее в [2] установлено, что указанный эффект связан не с появлением дислокационных ловушек, а с образованием вакансионных кластеров, представляющих собой скопления дивакансий в регулярной решетке. Настоящая работа посвящена поиску других путей создания вакансионных кластеров, обуславливающих появление высокотемпературных пиков ТСЛ. В качестве объектов исследования выбраны номинально чистые щелочно-галоидные кристаллы с решеткой типа NaCl. Кривые ТСЛ γ -облученных кристаллов (^{60}Co , 0,2 Мрад/ч, 20 °С) измерялись при нагреве со скоростью 0.28 град/с. Состав центров окраски контролировался спектрофотометрически.

Типичные кривые ТСЛ облученных кристаллов KCl показаны на рис. 1 (кривые а, б). Пик в области 200 °С характерен для случая облучения малой дозой радиации и соответствует $(F-V_2)$ -рекомбинации [3]. По мере увеличения дозы облучения в образцах (без предварительной дорадиационной обработки) возникает высокотемпературный пик ТСЛ (кривая б). При этом дозная зависимость появления такого пика коррелирует с началом образования сложных электронных (F_2 , F_3 , X) и дырочных (V_3) центров. Сравнение кривых на рис. 1 позволяет предположить, что природа центров захвата при радиационном и деформационном воздействиях на кристаллы идентична, и в γ -облученных кристаллах также образуются вакансионные кластеры. На это указывают и другие эксперименты, из которых следует, что, во-первых, ловушка, обуславливающая пик в области 260 °С, сохраняется и после обесцвечивания кристалла. Многократное измерение ТСЛ