

УДК 538.95—405 : 539.12.04

## ТЕРМО- И ФОТОСТИМУЛИРОВАННАЯ ПЕРЕЗАРЯДКА ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ И СОБСТВЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В $YAlO_3$

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

Методом ЭПР и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) изучено термо- и фотостимулированное изменение валентного состояния примесных ионов железа, хрома и кислородных центров в монокристаллах  $YAlO_3$  (АИ). По восстановлению интенсивности ЭПР  $O_{II}^-$  после импульсного облучения установлено, что автолокализованные дырки (АЛД) подвижны выше 150 К с энергией активации 0.54 эВ. Предполагается, что в АИ распад автолокализованных экситонов (АЛЭ) обусловлен термической подвижностью дырочной компоненты АЛЭ. Обсуждается связь ТСЛ с данными ЭПР и результатами по высокотемпературному отжигу кристаллов в вакууме и на воздухе.

Кристаллы АИ являются перспективными лазерными матрицами [1]. Поэтому понимание процессов релаксации элементарных возбуждений в этих кристаллах имеет важное значение для улучшения энергетических характеристик твердотельных лазеров.

В [2-4] при исследовании люминесцентных свойств в вакуумной ультрафиолетовой области кристаллов оксидов  $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$  и двойных оксидов  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$  высказана гипотеза об автолокализации экситонов и дырок при низкой температуре. В этих кристаллах с большой шириной запрещенной зоны  $E_g$  (в АИ  $E_g = 7.5$  эВ [5]) существует возможность создания АЛД на ионах регулярной структуры при воздействии излучения с  $h\nu < E_g$  за счет изменения валентного состояния примесных ионов и собственных дефектов.

Основной целью настоящей работы является исследование взаимодействия АЛД с подсистемами примесных и собственных дефектов в АИ методами ЭПР и ТСЛ в области 77—400 К. При этом изучались спектры ЭПР основных примесных ионов  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ , радиационно-наведенных центров  $O_I^-$ ,  $O_{II}^-$ ,  $O_{III}^-$  и процессы их термо- и фотостимулированной перезарядки. По данным ЭПР, в исследованных кристаллах ионы  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  составляют  $\sim 10^{-4}$  вес.%, ионы  $Nd^{3+} \sim 10^{-2}$  вес.%

### 1. Спектральные зависимости изменения интенсивности ЭПР ионов $Cr^{3+}$ , $Fe^{3+}$

Параметры спинового гамильтониана (СГ) ионов  $Fe^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$  определены в [6] при 77 К, для  $Cr^{3+}$  в [7] оценены в интервале 100—450 К. При этом каждый тензор СГ был найден в своей системе главных осей. Однако контроль этих примесных ионов в АИ методом ЭПР проводят при 300 К при  $H \parallel [100]$ ,  $[010]$ ,  $[001]$ . В настоящей работе СГ ионов  $Cr^{3+}$ ,

Ион	G-тензор			$B_{LM}$		
				M	L = 2	L = 4
$\text{Cr}^{3+}$	1.9828	-0.0009 1.9829	-0.0002 0.0006 1.9825	0	-224.01	—
				1	83.32	—
				-1	97.88	—
				2	-176.71	—
				-2	34.05	—
$\text{Fe}^{3+}$	2.0036	-0.0004 2.0032	-0.0003 0.0006 2.0044	0	-588.92	40.32
				1	217.28	-24.15
				-1	155.40	4.99
				2	-459.26	-3.12
				-2	-416.23	-3.13
				3	—	-9.14
				-3	—	4.93
				4	—	-22.36
				-4	—	17.76

$$S_{4A} = 4743.01$$

$\text{Fe}^{3+}$  определен в системе кристаллографических осей  $Pbnm-D_{2h}^6$  (см. таблицу) в виде [8]

$$\mathcal{K} = \beta S g H + \sum_{L=2}^{2S} \sum_{M=-L}^L B_{LM} T_{LM}(S). \quad (4)$$

Для вычисления параметров (1) использована угловая зависимость спектров ЭПР, снятая в плоскостях (100), (010), (001) кристалла при 300 К. В соответствии с кратностью  $K_M = 4$  спектров ЭПР и структурой АИ [9] СГ (1) имеет симметрию  $C_4$ . СГ для ионов  $\text{Gd}^{3+}$  найден нами ранее [10].

Методом максимальной инвариантной компоненты [11] установлено, что кубическая компонента тензора  $\{B_{4M}\}$  СГ иона  $\text{Fe}^{3+}$  в АИ составляет 99.84 % и имеет главные оси, совпадающие в пределах  $\pm 1^\circ$  со связями  $\text{Al}-\text{O}$  октаэдра  $[\text{AlO}_6]$  структуры. Величина  $S_{4A} = B_{40}^2 + 2 \sum_{M=1}^4 (B_{4M}^2 + B_{4-M}^2)$  превосходит

все известные значения в других кристаллах. Эти результаты указывают на замещение  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$  без существенного искажения октаэдра и согласуются с [6], однако противоречат предположению [12] о предпочтительном вхождении  $\text{Fe}^{3+}$  в позиции  $\text{Y}^{3+}$ . Ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Gd}^{3+}$  замещают  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{Y}^{3+}$  соответственно.

Значительные изменения интенсивностей спектров ЭПР ионов  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  наблюдаются в кристаллах АИ при их облучении в области 200—800 нм. Облучение кристаллов проводилось в резонаторе спектрометра ЭПР через его боковое отверстие при помощи лампы ДКсЭЛ-1000, монохроматора МУМ или цветных оптических стекол.

Спектральные зависимости изменения интенсивности ЭПР (СЗИИ)  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  при 300 К были определены на стадиях, соответствующих 1) начальному этапу, 2) стационарному режиму релаксации в процессе облучения, 3) стадии релаксации после прекращения облучения.

В первом случае в качестве отклика использовалась скорость изменения амплитуды сигнала ЭПР в начальные моменты облучения. Перед каждым облучением на заданной длине волны кристалл предварительно облучался светом 550 и 610 нм соответственно при измерении СЗИИ  $\text{Fe}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$  (рис. 1, 1, 2).

Во втором случае СЗИИ строился по стационарной интенсивности ЭПР, достигаемой при облучении на заданной  $\lambda$  (рис. 2).

В третьем случае СЗИИ строился по амплитуде медленной компоненты релаксации (рис. 1, 3; вставка). В каждой точке СЗИИ кристалл предварительно облучался полным излучением лампы.

Экспериментально изученные СЗИИ (рис. 1, 2) можно приписать полосам оптического поглощения  $Fe^{4+}$ ,  $Cr^{4+}$  в октаэдре. Асимметричные полосы, подобные кривой 1 на рис. 1, ранее наблюдались для  $Fe^{4+}$  в кристаллах  $SrTiO_3$ ,  $CaTiO_3$  [13, 14] и обсуждались в [15]. В отличие от  $SrTiO_3$  в АИ для  $Fe^{4+}$  удается наблюдать благодаря большой ширине запрещенной зоны две асимметричные разрешенные полосы с максимумами 610 и 350 нм, видимо, соответствующие предсказанным в [15] переходам  $t_{1u} \downarrow (t_{2u} \downarrow) \rightarrow 1t_{2g}$  и  $t_{1u} \uparrow (t_{2u} \uparrow) \rightarrow 1e_g$ . Влияние ширины запрещенной зоны [13] про-

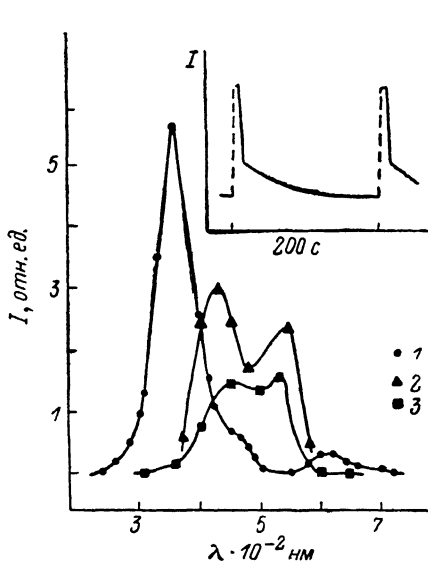


Рис. 1. СЗИИ спектров ЭПР примесных ионов в АИ при облучении:  $Fe^{3+}$  (1) и  $Cr^{3+}$  (2) по начальной скорости изменения спектров,  $Cr^{3+}$  (3) по амплитуде медленной компоненты рекомбинации.

На вставке сплошной линией показана быстрая и медленная компоненты рекомбинации  $Cr^{4+}$  после прекращения облучения через оптические стекла, штриховой — нарастание сигнала в ходе облучения.

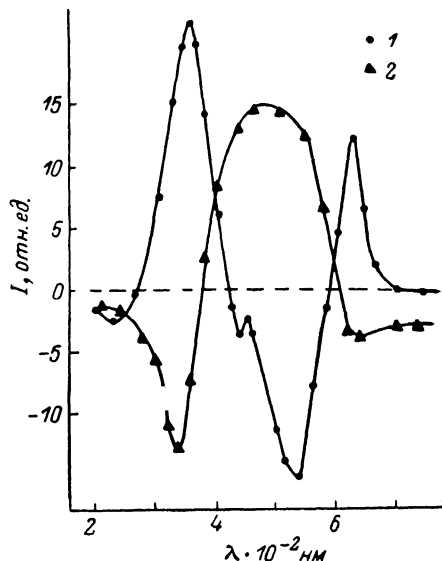


Рис. 2. СЗИИ по стационарной интенсивности спектров ЭПР  $Fe^{3+}$  (1) и  $Cr^{3+}$  (2) в АИ при облучении после предварительного отжига в каждой точке спектра полным излучением лампы.

является в том, что при увеличении  $E_g$  от 3.2 эВ ( $SrTiO_3$ ) до 7.5 эВ (АИ) происходит сдвиг максимума полосы поглощения  $Fe^{4+}$  от 425 [12] к 350 нм соответственно.

Широкая полоса оптического поглощения, подобная кривой 2 на рис. 2, наблюдалась для  $Cr^{4+}$  в  $SrTiO_3$  [13]. В вариантах наблюдения СЗИИ, соответствующих рис. 1, эта полоса в АИ имеет два максимума.

Установлено, что при измерении СЗИИ без предварительного светового отжига оказывается существенным направление сканирования спектра. При прохождении спектра со стороны коротких длин волн максимум 610 нм для  $Fe^{3+}$  не наблюдается.

При измерении СЗИИ по стационарной интенсивности ЭПР наблюдается антибатное изменение СЗИИ  $Fe^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  (рис. 2), что указывает на процесс перераспределения зарядов между этими ионами. В процессе перераспределения заряда участвуют (рис. 1) и другие системы дефектов. Установлено, что интенсивность ЭПР  $Gd^{3+}$  не зависит от облучения.

## 2. Исследование фото-

и термостимулированной генерации и рекомбинации парамагнитных центров

Облучение кристаллов АИ светом с  $\lambda < 578$  нм наряду с изменением интенсивностей ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$  вызывает образование дырочных центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$ , изученных методом ЭПР в [9]. Стационарная интенсивность  $I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}$  спектра ЭПР  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  с ростом интенсивности света  $I_{\lambda}$  возрастает при  $T > T_{\text{кр}}$  ( $T_{\text{кр}} \sim 220$  К) и уменьшается при  $T < T_{\text{кр}}$ . С ростом  $I_{\lambda}$  значение  $T_{\text{кр}}$  увеличивается, изменяясь в пределах  $\pm 10$  К при  $\lambda = 365$  нм.

Ниже 220 К центры  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  термически стабильны. В этой области температур красный свет вызывает разрушение  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  и симбатное уменьшение интенсивности ЭПР  $\text{Cr}^{3+}$ . При этом на начальном этапе фотостимулированного разрушения  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  также наблюдается и уменьшение интенсивности ЭПР  $\text{Fe}^{3+}$ . Одновременное уменьшение интенсивностей ЭПР  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , по-видимому, связано с образованием АЛД, захватываемых ионами  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ .

Выше 220 К центры  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  термически нестабильны. Процесс их разрушения во времени можно аппроксимировать суммой двух экспонент. Зависимость  $\ln(\tau_i)$  от  $(kT)^{-1}$  представляется ломаной с двумя отрезками, наклоны которых определяются эффективной энергией разрушения  $E_{11} = 0.4$  и  $E_{12} = -0.8$  эВ для  $\tau_1$  и  $E_{21} = 0.46$  и  $E_{22} = 1.0$  эВ для  $\tau_2$ . Разрушение центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  сопровождается процессами рекомбинации  $\text{Cr}^{3+} + e^+ \rightarrow \text{Cr}^{4+}$  и  $\text{Fe}^{3+} + e^+ \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ , аппроксимирующимися также суммой двух экспонент.

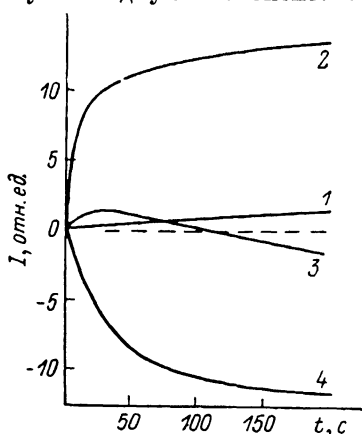


Рис. 3. Изменение интенсивности спектра ЭПР  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$  во времени в кристаллах АИ после прекращения УФ облучения при  $T = 150$  К (1), 180 К (2), 220 К (3) и 250 К (4).

Отметим двуэтапность (рис. 1, вставка) рекомбинации ионов  $\text{Cr}^{3+}$ : первый этап соответствует изменению валентного состояния центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-} - \text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$ , второй этап наблюдается выше 280 К и определяется распадом центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot}$ .

В узком интервале 220—230 К после прекращения облучения 578 нм происходит вначале возрастание  $I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}$ , а затем последующее ее уменьшение во времени (рис. 3, 3). В области 140—220 К после прекращения облучения наблюдается только возрастание  $I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}$  (рис. 3, 2). Наблюдаемое возрастание интенсивности ЭПР дырочных центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  после прекращения облучения можно объяснить только движением АЛД выше 140 К и стабилизацией их на ионах кислорода в области структурного дефекта. Кинетика возрастания интенсивности  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  центров удовлетворительно описывается функцией

$$\Delta I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}(t) = \Delta I_{\infty} (2x\sqrt{t} + yt) / (1 + 2x\sqrt{t} + yt), \quad (2)$$

являющейся решением уравнения диффузии и захвата носителей заряда [16]. Исследование температурной зависимости параметров  $x$ ,  $y$ ,  $I_{\infty}$  показало, что параметр  $y$  при уменьшении  $T$  убывает и при  $T < 200$  К становится пренебрежимо малым ( $\sim 0.01$ ). Зависимость  $x(T)$ ,  $\Delta I(T)$ ,  $x(T)/\Delta I_{\infty}(T)$  имеет колоколообразную форму. Из низкотемпературной ветви кривой  $x(T)/\Delta I_{\infty}(T)$  по соотношению  $x/\Delta I_{\infty} \sim \sqrt{D} \sim \exp(-E/2kT) = \exp(-E_{\text{ак}}/kT)$  оценена  $E_{\text{ак}} = 0.27$  эВ.

Центр  $O_{\bar{I}}$  термически стабилен ниже 323 К. Облучение АИ при 77 К рентгеновским излучением или светом вызывает образование только центров  $O_{\bar{I}}$ . При последующем нагреве до 140 К появляются центры  $O_{\bar{II}}$ . При этом уменьшается интенсивность ЭПР  $O_{\bar{I}}$ , однако ее изменение существенно меньше интенсивности ЭПР  $O_{\bar{II}}$ . Если кристалл, прогретый до 140 К, повторно охладить до 77 К и облучить красным светом, то центры  $O_{\bar{II}}$  исчезают, а концентрация  $O_{\bar{I}}$  возрастает. В этом цикле теряется до 30%  $I_{O_{\bar{I}}}$ , возможно, из-за захвата части АЛД ионами  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  и другими ионами в процессе термической и фотостимулированной диффузии АЛД.

Рост числа  $O_{\bar{II}}$  после прекращения облучения при  $220 \text{ К} > T > 140 \text{ К}$  и разрушение  $O_{\bar{II}}$  при  $T > 220 \text{ К}$  сопровождаются уменьшением интенсивности  $I_{O_{\bar{I}}}(t)$ . Поскольку, как показывают наши эксперименты, выше

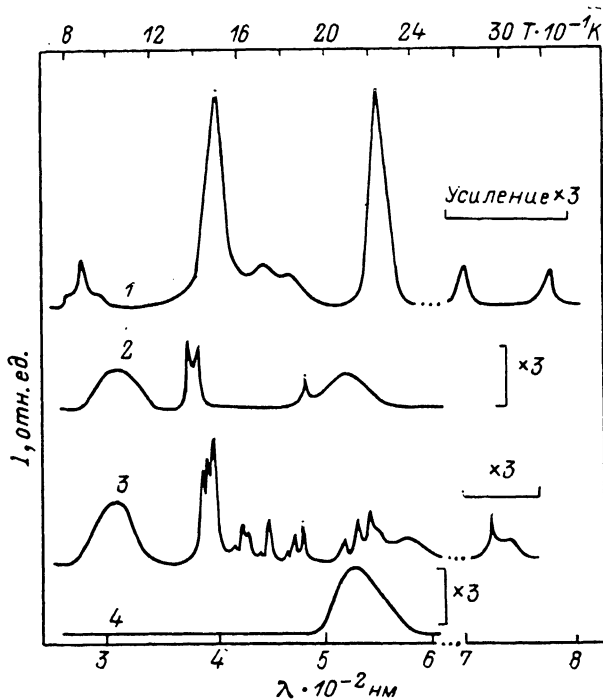


Рис. 4. ТЭСЛ кристалла АИ, облученного рентгеновским излучением при 77 К.

140 К становятся подвижными АЛД, то это явление можно объяснить «столкновениями» подвижных АЛД с центрами  $O_{\bar{I}}$  и образованием новой АЛД из области возбужденного дефекта  $O_{\bar{I}}$ .

Было установлено, что в интервале 77—420 К после облучения полным излучением лампы кристалл приобретает при 300 К розоватую окраску. Однако после охлаждения до  $T < 260 \text{ К}$  и повторного облучения УФ частью спектра излучения лампы кристалл становится бесцветным. При последующем нагреве выше 268 К кристалл АИ снова принимает розоватую окраску. Отжиг на воздухе при  $T \sim 670 \div 720 \text{ К}$  обесцвечивает кристалл, а при 1370 К кристалл снова приобретает розовый оттенок. Облучение кристалла, прошедшего отжиг при 1370 К, светом с  $\lambda < 600 \text{ нм}$  при  $T \sim 260 \text{ К}$  обесцвечивает кристалл. Последующий нагрев этого кристалла выше 268 К снова восстанавливает розовую окраску, сохраняющуюся, однако, и после отжига на воздухе при  $T \sim 670 \div 720 \text{ К}$ . Кристалл, отожженный на воздухе при 1370 К, становится более фоточувствительным, т. е. процесс образования центров  $O_{\bar{I}}$ ,  $O_{\bar{II}}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$  под действием света происходит более эффективно. В таком кристалле концентрация  $Cr^{3+}$  в 1.8 раза меньше, а  $Fe^{3+}$  существенно не меняется по сравнению с отожженным в вакууме при 1370 К кристалле.

### 3. Термостимулированная люминесценция АИ

В кристаллах АИ, предварительно облученных при 77 К рентгеновскими лучами, наблюдаются максимумы ТСЛ при 88, 95, 149, 173, 184, 225, 283, 323 К (рис. 4, кривая 1). Спектр ТСЛ 88, 95 К (рис. 4, кривая 2) представлен широкими полосами 306, 523 нм и узкими линиями 375, 382, 482 нм. Сопоставление с СЗИИ (рис. 1, 2) позволяет полосе 523 нм приписать переносу заряда  $\text{Cr}^{3+} + e^+ \rightarrow \text{Cr}^{4+}$ .

Спектры ТСЛ 149, 173, 184, 225 К (рис. 4, кривая 3) дополнительно содержат узкие линии в области 380—550 нм, которые соответствуют люминесценции с уровня  ${}^2F_{5/2}$  ионов неодама. Линия 725 нм и полоса 742 нм соответствуют  $R$ -излучению  $\text{Cr}^{3+}$  [17]. Широкая полоса 574 нм соответствует согласно СЗИИ, переносу заряда  $\text{Fe}^{3+} + e^+ \rightarrow \text{Fe}^{4+}$ . Спектр ТСЛ 283, 323 К (рис. 4, кривая 4) представлен уже отмеченной полосой 523 нм.

ТСЛ 149, 173, 184 К вызвана возникновением термической подвижности АЛД, образованных рентгеновским облучением при 77 К. Однако объяснение трехэтапности этой ТСЛ в АИ по аналогии с [18] только ветвлением цепей диффузии АЛД является неполным. Если облучить АИ не рентгеновским излучением, а светом в области 266 нм, то ТСЛ 173 К не наблюдается.

ТСЛ 225, 283, 323 К вызваны АЛД, образуемыми при термическом преобразовании парамагнитных центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_{\text{III}}^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  в диамагнитные центры соответственно.

### 4. Обсуждение результатов

Обсуждение природы дырочных центров  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$ ,  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  в АИ проводилось в [9], где допускалась возможность их представления в виде неподвижных АЛД. АЛД представляет собой [19, 20] вакансию электрона, образованную в регулярной части кристалла. Из наших экспериментов следует, что центр  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  является ионом  $\text{O}^-$  в области вакансии иона  $\text{Y}^{3+}$ , а центр  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  есть  $\text{O}^-$  в области вакансии смежных ионов  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$ . Центры  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  и  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  имеют магнитную кратность 2 и 4 соответственно симметрии дефектов  $C_2$  и  $C_1$ . Наблюдается третий дырочный центр  $\text{O}_{\text{III}}^{\cdot-}$  с  $g_{[001]} = 2.0450$ , ЭПР которого, как и центров  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  и  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$ , представлен мультиплетной структурой за счет взаимодействия с ядерными спинами  ${}^{27}\text{Al}$ . Наличие подвижных АЛД в АИ проявляется на ходе возрастания  $I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}(t)$  после прекращения облучения и в одновременном небольшом уменьшении  $I_{\text{Fe}^{3+}}(t)$  и  $I_{\text{Cr}^{3+}}(t)$  в диапазоне 140—220 К.

Энергия активации  $E_{\text{ак}} = 0.27$  эВ и область  $T > 140$  К термической подвижности АЛД, установленные по ЭПР  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$ , совпадают с энергией активации и областью температурного тушения экситонной люминесценции [5] и указывают, что распад АЛЭ, изученный в [5], обусловлен подвижностью дырочной компоненты АЛЭ. Этот вывод согласуется с гипотезой о неподвижности АЛЭ [4] ниже характерной температуры. В АИ с появлением подвижности у АЛД происходит термическая диссоциация АЛЭ.

Уменьшение числа центров  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  в интервале их термической стабильности в момент образования  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  при 140 К в процессе нагрева облученного при 77 К кристалла и при возрастании  $I_{\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}}(t)$  после прекращения облучения в области 140—220 К, а также при исчезновении центров  $\text{O}_{\text{II}}^{\cdot-}$  выше 220 К [9] указывает на взаимодействие центров  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  с подвижными АЛД. В моменты пересечения поляронной сферы случайно блуждающей АЛД с областью дефекта  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  облегчается перенос электрона на  $\text{O}_{\text{I}}^{\cdot-}$  с возбужденных ионов  $\text{O}^{2-}$ . Мгновенно вблизи дефектов оказывается пара АЛД.

Невыясненным остается механизм переноса заряда, ответственный за ТСЛ 88, 95 К и природа центров люминесценции 306 нм. Однако можно сделать следующие предположения. Поскольку излучение  $\text{Cr}^{4+}$  присутствует во всех областях ТСЛ и ниже 140 К АЛД неподвижны, то для ТСЛ 88, 95 К допустим локальный дырочный перенос  $\text{Cr}^{3+} + \text{O}^- \rightarrow \text{Cr}^{4+} +$

$+O^{2-}$  в комплексе  $[CrO_6]^{8-}$ , образованном из  $[CrO_6]^{9-}$  при облучении рентгеновским излучением. ТСЛ 88, 95 К состоит из трех наложенных полос, соответствующих трем ионам кислорода, неэквивалентным относительно позиции  $Cr^{3+}$ .

Происхождение полосы люминесценции 306 нм в АИ обсуждалось в [3, 5]. В них установлено, что полоса 306 нм возбуждается при облучении с  $h\nu \geq E_g$ . Наличие этой полосы в спектрах ТСЛ (рис. 4) не является надежным аргументом в пользу ее несобственной природы. Наши результаты показывают, что центры  $O_I$ ,  $O_{II}$ ,  $O_{III}$  не ответственны за это излучение. Согласовать эти результаты можно в предположении об освобождении электронов из ловушек в зону проводимости за счет ТСЛ примесных ионов. Рекомбинация АЛД с этими электронами сопровождается излучением 306 нм.

В кристаллах АИ, отожженных на воздухе при 130 К,  $I_{O_I}$  уменьшается, а  $I_{O_{II}}$  увеличивается. После отжига более 4 ч в вакууме при 1500 К ЭПР  $O_I$  и  $O_{II}$  не наблюдается после соответствующего облучения. После повторного отжига на воздухе возникает при облучении только ЭПР  $O_I$ .

Согласно работам [21, 22], мы допускаем наличие в кристаллах избытка ионов кислорода, прореагировавшего в межзерновых областях с ионами иттрия. Образовавшийся дефицит ионов иттрия приводит к возникновению его вакансий  $V_{Y^{3+}}$  в структуре кристалла. В процессе высокотемпературного вакуумного отжига избыток кислорода удаляется, а ионы иттрия, диффундируя в структуру, залечивают  $V_{Y^{3+}}$ . Последующий отжиг на воздухе восстанавливает избыток кислорода в кристалле, который вступает в реакцию с ионами  $Y^{3+}$  межзерновой области. Возникший градиент концентраций ионов  $Y^{3+}$  вызывает их диффузионный поток из объема в межзерновые области. Образовавшиеся  $Y^{3+}$  ответственны за появление центров  $O_{II}$ . С избытком кислорода несомненно связано и образование состояний  $Me^{4+}$  хрома, железа в позициях трехвалентного алюминия. В результате реакции соединения ионов избыточного кислорода с ионами  $O^{2-}$  межзерновой поверхности генерируются дырки, преобразующиеся в АЛД в процессе проникновения их в структуру кристалла.

Примесные ионы, собственные точечные дефекты в кристаллах АИ являются областями генерации и захвата АЛД в процессе фототермопереноса электрона из валентной зоны на уровни этих дефектов. Высокотемпературный отжиг на воздухе и в вакууме изменяет концентрацию  $V_{Y^{3+}}$  и валентность примесных ионов.

#### Список литературы

- [1] Каминский А. А. Лазерные кристаллы. М.: Наука, 1975. 256 с.
- [2] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Роозе Н. С., Савихина Т. Н. // Письма в ЖЭТФ. 1978. Т. 28. № 10. С. 652—655.
- [3] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030—3037.
- [4] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // Изв. АН ЭССР, сер. физ.-мат. 1987. Т. 36. № 2. С. 193—196.
- [5] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Намозов Б. Р., Уйбо Т. В. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. № 83. С. 83—95.
- [6] White R. L., Heggman G. R., Carson J., Mandel M. // Phys. Rev. 1964. V. A136. N 1. P. 231—239.
- [7] Pinto A., Sherman N. Z., Weber M. J. // J. Magn. Res. 1972. V. 6. N 3. P. 422—425.
- [8] Низамутдинов Н. М., Хасанова Н. М., Булка Г. Р., Винокуров В. М., Рез И. С., Гармаш В. М., Павлова Н. И. // Кристаллография. 1987. Т. 32. № 3. С. 695—700.
- [9] Schirmer O. F., Blazey K. W., Berlinger W., Diehl R. // Phys. Rev. 1975. V. B11. N 11. P. 4201—4211.
- [10] Хасанова Н. М., Низамутдинов Н. М., Булка Г. Р., Винокуров В. М., Аккерман В. А., Ермаков Г. А., Маркелов А. А. // Физика минералов и их синтетических аналогов. Казань: Изд-во КГУ, 1988. С. 73—87.
- [11] Хасанова Н. М., Низамутдинов Н. М., Булка Г. Р., Винокуров В. М. // Кристаллография. 1988. Т. 33. № 4. С. 891—900.

- [12] Kvapil J., Kvapil J., Kubelka J., Aufrata R. // *Cristal Res. & Technol.* 1983. V. 18. N 1. P. 127—131.
- [13] Faughnan B. W. // *Phys. Rev.* 1971. V. B4. N 10. P. 3623—3636.
- [14] Blazey K. W., Schirmer O. F., Berlinger W., Muller K. A. // *Sol. St. Comm.* 1975. V. 16. N 5. P. 589—592.
- [15] Michel-Calendini F. M., Muller K. A. // *Sol. St. Comm.* 1981. V. 40. N 3. P. 255—260.
- [16] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
- [17] Zeil J. P., Uitert L. G. // *Phys. Rev. Lett.* 1968. V. 21. N 18. P. 1334—1336.
- [18] Pilloud J. J., Jaccard C. // *Phys. St. Sol. (b)*. 1979. V. 92. N 1. P. 233—239.
- [19] Пекар С. И. Исследования по электронной теории кристаллов. М., 1951. 256 с.
- [20] Сб. «Полярны» / Под ред. Ю. А. Фирсова. М.: Наука, 1975.
- [21] Er-Rakho L., Michel C., Provost J., Raveau B. // *J. Sol. St. Chem.* 1981. V. 37. N 1. P. 151—156.
- [22] Meyer H. M., Wagener T. J., Weaver J. H., Capone D. W. // *Phys. Rev.* 1988. V. 37. N 1. P. 511—514.

Казанский государственный  
университет им. В. И. Ульянова-Ленина  
Казань

Поступило в Редакцию  
10 октября 1988 г.  
В окончательной редакции  
24 мая 1989 г.