

## ВОЗБУЖДЕНИЕ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ ШИРОКОЗОННЫХ КРИСТАЛЛОВ МОЩНЫМИ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПУЧКАМИ И ОПТИЧЕСКИМИ ВСПЫШКАМИ

*В.И.Барышников, Т.А.Колесникова, И.Квапил*

Электронное облучение ( $250 \text{ keV}$ ,  $0.05\text{--}2.0 \text{ kA/cm}^2$ ,  $2\text{--}25 \text{ ns}$ ,  $0.1\text{--}25 \text{ Hz}$ ) широкозонных кристаллов эффективно возбуждает примесные ионы металлов редкоземельной и переходной групп:  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:Cr}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{Nd}$ ,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{:Ti}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ ,  $\text{CaF}_2\text{:Ce}$  [1–3]. Данные активаторы являются рабочими центрами лазеров с оптической накачкой [4,5]. Этим определяется интерес к изучению возможности электронной накачки перечисленных кристаллов. Работа посвящена исследованию эффективных механизмов возбуждения примесных ионов в широкозонных кристаллах под действием наносекундных мощных электронных пучков.

В экспериментах использовались монокристаллы с различной концентрацией примесных ионов ( $10^{-1}\text{--}10^{-5}$  вес. %). Возбуждение катодолюминесценции (КЛ) и фотолюминесценции (ФЛ) осуществлялось с помощью миниатюрного ускорителя электронов и наносекундной импульсной лампы ( $120\text{--}1200 \text{ nm}$ ,  $1.0 \text{ J}$ ,  $15\text{--}400 \text{ ns}$ ,  $0.1\text{--}25 \text{ Hz}$ ) [6]. Ускоритель электронов и импульсная лампа жестко синхронизованы с точностью  $2 \text{ ns}$  в диапазоне регулируемой задержки  $5 \text{ ns}\text{--}10 \text{ s}$ .

Установлено [3], что относительный выход КЛ ионов активатора (измерено в процентах) в перечисленных кристаллах на два порядка превышает ожидаемый по их концентрации. Для количественной оценки выхода возбужденных центров проведены следующие эксперименты. Образцы, содержащие  $0.01$  вес. % указанных примесей, облучались пучком электронов ( $0.5 \text{ kA/cm}^2$ ) и через интервал времени  $5\text{--}10^5 \text{ ns}$  в зависимости от излучательного времени центров подавался оптический импульс в полосу поглощения активатора. Для  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:Ti}$  интенсивность ФЛ ионов  $\text{Ti}^{3+}$  ( $1.6 \text{ eV}$ ,  $3 \mu\text{s}$ ,  $300 \text{ K}$ ) при возбуждении до и спустя  $5 \mu\text{s}$  после электронного удара имеет одно и то же значение (рис. 1, кривая 2). Однако если воздействие световым импульсом произвести через  $5\text{--}100 \text{ ns}$ , то интенсивность ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$  оказывается на два порядка ниже, чем при задержке  $5 \mu\text{s}$  (рис. 1, кривые 2, 3). При этом наблюдается эффективное короткоживущее просветление полосы поглощения  $\text{Ti}^{3+}$  на  $2.53 \text{ eV}$ . Эти данные и результаты рис. 1 (кривые 1–3) однозначно свидетельствуют о том, что в ходе электронного облучения подавляющее число ( $95\text{--}99\%$ ) центров  $\text{Ti}^{3+}$  переходит в возбужденные и другие зарядовые состояния. Аналогичная картина выявлена и для кристаллов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3\text{:V}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{YAlO}_3\text{:Ce}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}\text{:Ce}$ ,  $\text{Pr}$ ,  $\text{BeAl}_2\text{O}_4\text{:Ti}$ ,  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4\text{:Cr}$ ,  $\text{YLiF}_4\text{:Ce}$ . Высокая эффективность взаимодействия предопределяет значительный выход ( $1\text{--}3\%$ ) КЛ примесных ионов. Вместе с тем во всех перечисленных образцах трехвалентные примесные ионы изоморфно встраиваются в катионные узлы и по отноше-

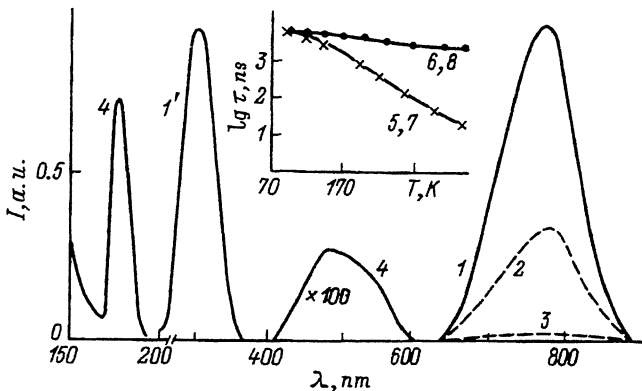


Рис. 1. Спектры КЛ, ФЛ кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Ti}$  и возбуждение ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$ : 1 — КЛ  $\text{Ti}^{3+}$ , 1' — КЛ  $\text{Ti}^{2+}$ , 2 — ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$  до и спустя  $5 \mu\text{s}$  после воздействия электронного пучка, 3 — ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$  спустя  $50 \text{ ns}$  после действия электронного пучка, 4 — спектр возбуждения ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$ . Температурная зависимость КЛ и ФЛ: 5 — КЛ  $\text{Ti}^{2+}$ , 6 — КЛ  $\text{Ti}^{3+}$ , 7 — ФЛ  $\text{Ti}^{2+}$ , 8 — ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$ .

нию к решетке электронейтральны. В соответствии с этим ожидаемый выход КЛ активатора должен быть на два порядка ниже полученного.

Для разрешения этой проблемы были проведены дополнительные исследования. ФЛ  $\text{Ti}^{3+}$  в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $1.6 \text{ eV}$ ,  $3.0 \mu\text{s}$ ,  $300 \text{ K}$ ) возбуждается в полосах  $2.53$ ,  $7.0 \text{ eV}$  и в области фундаментального поглощения  $>9.6 \text{ eV}$  (рис. 1, кривая 4), а ФЛ  $\text{Ti}^{2+}$  ( $3.95 \text{ eV}$ ,  $195 \pm 55 \text{ ns}$ ,  $300 \text{ K}$  [7]) — только под действием ВУФ импульсов  $>9.6 \text{ eV}$ . КЛ  $\text{Ti}^{3+}$  и КЛ  $\text{Ti}^{2+}$ , по данным прямых экспериментов (рис. 1, кривые 1, 1'), не отличаются по интенсивности и поэтому возбуждение их равновероятно. Получен-

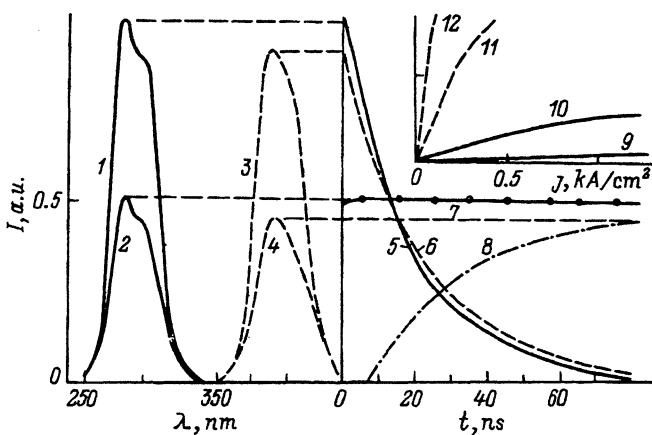


Рис. 2. Спектры КЛ (1, 3) и ФЛ (2, 4) кристаллов  $\text{LaF}_3:\text{Ce}$  (1, 2) и  $\text{YAlO}_3:\text{Ce}$  (3, 4). Кривые затухания КЛ  $\text{Ce}^{3+}$  в  $\text{LaF}_3$  ( $\tau = 20 \text{ ns}$ ) (5) и  $\text{YAlO}_3$  ( $\tau = 25 \text{ ns}$ ) (6). Зависимость интенсивности ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  от времени задержки импульса возбуждения  $\text{LaF}_3$  (7) и  $\text{YAlO}_3$  (8). Зависимость выхода ФЛ  $\text{Ce}^{3+}$  от концентрации для  $\text{LaF}_3$  (9, 10) и  $\text{YAlO}_3$  (11, 12): 9, 11 —  $0.01$ ; 10, 12 —  $0.1 \text{ вес.}\%$ .

ные результаты позволяют считать, что возбужденные центры  $Ti^{3+}$  и  $Ti^{2+}$  образуются рекомбинационным путем. В исследуемых кристаллах фронт нарастания КЛ активатора  $< 2$  ns, а интенсивности КЛ и ФЛ одинаково зависят от температуры (77–570 К, ФЛ  $Ti^{3+}$  возбуждалась внутрицентровым путем; рис. 1, кривые 5–8). Следовательно, при облучении данных образцов мощными электронными пучками возбуждение примесных ионов происходит главным образом за счет их рекомбинаций с горячими дырками и электронами, причем зонные дырки и электроны имеют значительно более высокую степень взаимодействия с примесями, чем с катионами основного вещества исследуемых монокристаллов.

Численный анализ показывает, что столь высокая вероятность взаимодействия дырок и электронов с активатором может быть достигнута только при наличии возмущений внутри кристаллических полей, действующих в пределах сферы, включающей в себя не менее 100 ионов катионной подрешетки с центром возмущения в узлах расположения активатора. Электронейтральность примесных ионов в изучаемых образцах обеспечивается их одинаковой валентностью с катионами основного вещества. Однако имеются существенные отличия в электронных системах (количество электронов в оболочках, число подоболочек). Так,  $Ti^{3+}$  ( $3d^1$ ) замещает  $Al^{3+}$  ( $2p^6$ ),  $Ce^{3+}$  ( $5p^6$ ) замещает  $Y^{3+}$  ( $4p^6$ ). Это может быть причиной эффективной рекомбинации горячих дырок и электронов с перечисленными активаторными ионами. Если это так, то в широкозонных кристаллах эффективность возбуждения примесных ионов редкоземельной и переходной групп будет более низкой при незначительном различии электронных структур активатора и собственных ионов катионной подсистемы. Таким кристаллом является  $LaF_3$  с примесью  $Ce$  ( $La^{3+} - 5p^6$ ,  $Ce^{3+} - 5p^6$ ). Действительно, выход КЛ  $Ce^{3+}$  ( $5D-4F$  переход: 285 nm, 20 ns, 300 К; рис. 2, кривая 1) соотносится с его концентрацией и на два порядка уступает эффективности КЛ вышеперечисленных образцов (рис. 2, кривые 9–12). Также наблюдается иное поведение населенности квантовой системы  $Ce^{3+}$  в  $LaF_3$ , измеренной по вышеуказанной методике (рис. 2).

Данные результаты подтверждают предложенное объяснение и свидетельствуют о том, что эффективность возбуждения КЛ примесных центров определяется параметрами электронных систем катионов собственного вещества и активатора.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код 93-02-15736).

### Список литературы

- [1] Барышников В.И., Колесникова Т.А., Мартынович Е.Ф. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 3. С. 844–846.
- [2] Барышников В.И., Колесникова Т.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 4. С. 1310–1312.
- [3] Барышников В.И., Колесникова Т.А. // Физика вакуумного ультрафиолетового излучения и его взаимодействие с веществом. Тез. докл. Томск, 1991. С. 49–50.
- [4] Moulton P.F. // J. Opt. Soc. Amer. B. 1986. V. 3. P. 125–133.

- [5] Алимпов А.И., Букин Г.В., Матросов В.Н., Пестряков Е.В. и др. // Квантовая электроника. 1986. № 16. С. 579.  
 [6] Барышников В.И., Дорохов С.В., Колесникова Т.А. // [3]. С. 220–221.  
 [7] Baryshnikov V.I., Sarukura N., Segawa Y. // Abstracts Radiation effects in insulators-7. Nagoya, Japan, 1993, PA-36.

Научно-исследовательский институт  
 прикладной физики при Иркутском  
 государственном университете  
 Иркутск

Поступило в Редакцию  
 18 ноября 1993 г.  
 В окончательной редакции  
 11 апреля 1994 г.

УДК 537.226

© Физика твердого тела, том 36, № 9, 1994  
 Solid State Physics, vol. 36, N 9, 1994

## ТЕРМОПОЛЯРИЗАЦИЯ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ ПРИ ПЕРЕХОДАХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ–ПЛАВЛЕНИЕ

*Н.Н.Матвеев, А.С.Сидоркин*

При изучении пироэлектрических свойств высокомолекулярного полидиметилсилоксана (ПДМС) [1] было показано, что эти свойства проявляются при кристаллизации и плавлении. Возникновение пироэлектрического тока здесь при фазовом переходе I рода связывалось нами с изменением поляризации в направлении вектора градиента температуры. Очевидно, что быстрая изменения поляризации  $\partial P/\partial t$  пропорциональна скорости кристаллизации, которая в свою очередь является функцией многих параметров, в частности молекулярной массы  $\bar{M}$ .

В настоящей работе изучались пироэлектрические свойства кремнийорганических полимеров — олигодиметилсилоксанов (ОДМС) — различной степени полимеризации  $p = 21, 42$  и  $74$ , что соответствует молекулярным массам  $1540, 3130$  и  $5560$  kg/kmol. Интерес к изучению зависимости пироэлектрических свойств ОДМС от их молекулярной массы обусловлен тем, что существуют экспериментальные данные [2] о зависимости скорости кристаллизации от степени их полимеризации. В этой работе представлены все параметры уравнения Авраами

$$\alpha = 1 - \exp(-k\tau^n),$$

где  $\alpha$  — степень кристалличности,  $k$  — константа скорости кристаллизации,  $n$  — показатель Авраами, а также время полупериода кристаллизации  $\tau$ , характеризующее скорость и особенности процесса кристаллизации. Эта информация дает возможность говорить о механизмах поляризации в исследуемых температурных интервалах. Кроме того, в работах В.Ю.Левина выявлена роль массы молекул в процессе кристаллизации ОДМС. В частности, в работе [3] показано, что при переходе от полимера с  $\bar{M} = 4 \cdot 10^5$  к полимеру с  $\bar{M} = 10^3$  скорость кристаллизации существенно уменьшается. В области молекулярных масс