

разные по величине и сильнее смещены друг от друга по температуре ( $\sim 6$  К). Такое поведение может быть связано с существованием нескольких фаз в этих кристаллах.

Немонотонное смещение  $T_c$  в системе  $\text{Li}_{2-x}\text{Na}_x(\text{Ge}_4\text{O}_9)$ , наблюдаемое при диэлектрических измерениях, может быть связано с процессами упорядочения ионов в  $\text{Li}-\text{Na}$ -подрешетке при введении  $\text{Na}$  вместо  $\text{Li}$  в  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ . Причем при  $0 < x < 0.2$  расплав представляет собой двухфазную систему и вырастить монокристаллическую булю не удастся. При дальнейшем увеличении концентрации  $\text{Na}$  можно вырастить монокристаллы с параметрами решетки, близкими к  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9$ , но резко отличающимися по диэлектрическим свойствам. Такое поведение, возможно, связано с тем, что германаты имеют тенденцию к образованию рыхлых каркасных структур, в которых место для катионов больше, чем это требуется в стехиометрических составах [4]. Поэтому в системе  $\text{Li}_2\text{Ge}_4\text{O}_9-\text{LiNaGe}_4\text{O}_9$  ионы  $\text{Na}$  могут занимать не позиции замещаемых ионов  $\text{Li}$ , а собственные новые положения.

#### Список литературы

- [1] Wada M., Shibata M., Sawada A., Ishibashi Y. // J. Phys. Soc. Japan. 1983. V. 52. N 9. P. 2981—2982.
- [2] Wittman A., Modern E. // Monatsh. Chem. 1965. V. 96. P. 581—582.
- [3] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1969. V. 100. P. 79—90.
- [4] Vollenkle H., Wittmann A., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1970. V. 101. P. 46—56.

Днепропетровский  
государственный университет

Поступило в Редакцию.  
18 июня 1991 г.

УДК 535.37

© Физика твердого тела, том 34, № 1, 1992.  
Solid State Physics, vol. 34, N 1, 1992.

## СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ТСЛ И ВЕТВЛЕНИЕ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$

*К. М. Исмаилов, В. В. Мюрк*

Кристаллы  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  (ИАГ) являются одними из представителей широкого класса кристаллов с большой элементарной ячейкой. Специфика электронных возбуждений в кристаллах этого класса наиболее подробно исследована в  $\text{SiO}_2$  [1] и в оксидах металлов третьей группы [2, 3]. В этих кристаллах обращает на себя внимание слабая структурированность (либо бесструктурность) экситонной части спектра поглощения, которая связывается с особенностями экситонных состояний кристаллов такого класса [3]. Экситонная область (ЭО) в спектре поглощения ИАГ [3, 4] выделяется как ступенька при энергиях 6.9—8 эВ (рис. 1). В ЭО наиболее эффективно возбуждается свечение 4.9 эВ безбарьерно автолокализующихся экситонов. В кристаллах оксидов металлов третьей группы (в том числе и в ИАГ) наблюдается ветвление релаксации электронных возбуждений по двум каналам — экситонному и рекомбинационному [3] — при возбуждении как в области интенсивных переходов зона—зона, так и в ЭО. Настоящее сообщение посвящено исследованию рекомбинационной ветви этого ветвления в ЭО на примере ИАГ. Выявленные особенности ветвления релаксации в ЭО ИАГ могут иметь определенное эвристическое значение и для других оксидных кристаллов с большой элементарной ячейкой

Исследовались спектры возбуждения (СВ) ТСЛ как субго рекомбинационного процесса, что позволяло избежать мешающего влияния интенсивных экситонных процессов в ЭО. Методически при этом было важно обеспечить линейный режим накопления светосуммы ТСЛ во всей спектральной области, чтобы избежать искажения СВ ТСЛ из-за неоднородного по СВ насыщения ловушек. Кристаллы ИАГ возбуждались излучением лампы ДДС-400 через вакуумный монохроматор ВМ-1, сигнал ТСЛ регистрировался как интегрально

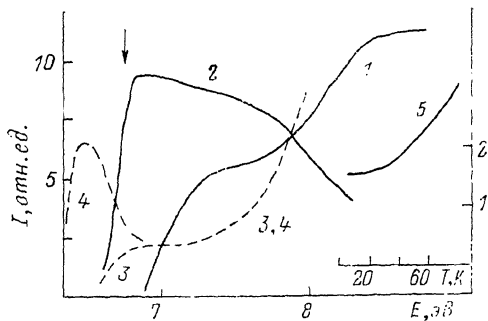
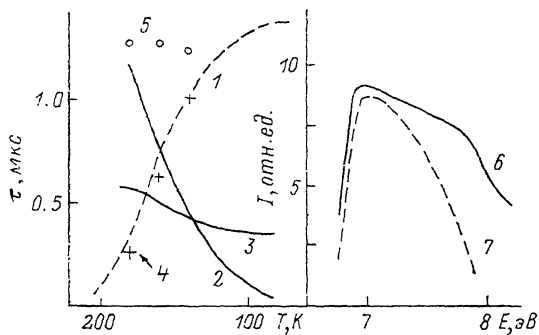


Рис. 1. Спектр поглощения [3] (1), спектры возбуждения люминесценции 4.9 эВ при 80 К (2), ТСЛ в полосе 4.2 эВ (3) и 3.2 эВ (4) для пика 80 К (возбуждение ТСЛ при 5 К; стрелкой обозначено спектральное положение  $\lambda=100 \text{ см}^{-1}$  для урбаховского края собственного поглощения при 5 К). Зависимость интенсивности ТСЛ в полосе 4.2 эВ для пика 120 К от температуры, при которой осуществляется возбуждение фотонами 7.05 эВ (5).

по спектру, так и с использованием монохроматора либо комбинации фильтров. Возбуждение кристаллов осуществлялось при температурах 5—175 К с последующим равномерным нагревом до 400 К.

ТСЛ кристаллов ИАГ и спектральный состав его пиков при рентгеновском возбуждении исследовались многими авторами [2, 5]. При этом наибольший интерес представляет наблюдающееся в спектральном составе низкотемпературных пиков ТСЛ свечение 4.2 эВ, возникающее при рекомбинации электронов

Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности люминесценции 4.9 эВ (1), эффективности запасаия ТСЛ в пике 220 К при возбуждении 7.05 (2) и 7.85 эВ (3). Кинетические характеристики люминесценции 4.9 эВ: время затухания  $\tau$  (4) и амплитуда импульса (5). Спектр возбуждения люминесценции 4.9 эВ при 80 К (6) и спектр отношения сигналов ТСЛ в пике 220 К, возбужденных при 150 и 80 К (7).



с локализованными дырками. Свечение 4.2 эВ отсутствует в спектральном составе ТСЛ дырочного пика 220 К и последующих. В рамках гипотезы о собственном характере свечения 4.2 эВ пик ТСЛ 220 К следовало бы связать с делокализацией автолокализованных дырок.

СВ низкотемпературных пиков ТСЛ 50, 80 и 120 К подобны, при этом ТСЛ в полосе 4.2 эВ не возбуждается вне области собственного поглощения кристалла ИАГ (в полном соответствии со СВ аналогичной фотолюминесценции [2, 3]), в то время как для более длинноволновых свечений явно несобственного характера в СВ ТСЛ наблюдаются селективные полосы в области прозрачности кристалла (рис. 1). Аналогичный характер СВ получен также в [6]. Исследование температурной зависимости СВ ТСЛ показало, что в ЭО процессы, приводящие к запасанию ТСЛ, не замораживаются вплоть до 5 К. Следовательно, несмотря на низкую эффективность возбуждения ТСЛ в ЭО, она не может быть приписана полностью процессам термической ионизации экситонов. В настоя-

щее время не ясно, является ли причиной появления разделенных зарядов при возбуждении в ЭО собственно автоионизация или ионизация в ходе релаксации, однако именно этот процесс является, по-видимому, источником специфического ветвления в ЭО при низких температурах, проявляющегося также в фотолюминесценции и в процессах переноса энергии на примеси [3, 7]. Существование экситонных и электронно-дырочных состояний в ЭО может быть одним из проявлений характера энергетической структуры оксидов подобного класса — формирования потолка валентной зоны из кислородных орбиталей несвязывающего типа [3].

Исследование зависимости СВ ТСЛ в пике 220 К от температуры, при которой происходит накопление дозы, показало, что в ЭО температурная зависимость эффективности накопления дозы количественно антибатна температурной зависимости интенсивности свечения АЛЭ 4.9 эВ (с энергией активации 70 мэВ). Спектр эффекта коррелирует со СВ полосы 4.9 эВ. Из данных по кинетике затухания люминесценции 4.9 эВ (температурное тушение интенсивности люминесценции связано лишь с уменьшением времени жизни АЛЭ) следует (рис. 2), что происходит ионизация релаксированного АЛЭ, а не изменение в промежуточном или исходном состоянии экситона. При создании электронных возбуждений с энергией, большей энергии ЭО, температурное перераспределение выражено слабее, поскольку эффект ионизации АЛЭ проявляется на фоне высокой эффективности создания электронно-дырочных пар в первичном акте возбуждения. Проявляющееся как в собственной, так и в примесной люминесценции при различных способах возбуждения температурное перераспределение энергии между двумя ветвями релаксации [3] связано, по нашему мнению, с термической ионизацией АЛЭ, ведущей к перекачке энергии из одной ветви релаксации в другую.

#### Список литературы

- [1] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Рига, 1985. 244 с.
- [2] Кузнецов А. И., Намозов Б. Р., Мюрк В. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3030—3037.
- [3] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Мюрк В. В., Намозов Б. Р. // Труды ИФ АН Эстонии. 1989. Т. 63. С. 19—42.
- [4] Tomiki T., Fukudome G., Kaminao M., Fujisawa M., Tanahara Y., Futemma T. // J. Luminescence. 1988. V. 40/41. P. 379—380.
- [5] Круминьш И. А., Гравер В. Е., Зирав В. Э. // Точечные дефекты и люминесценция в кристаллах оксидов. Рига, 1981. С. 99—113.
- [6] Пуятс А. В., Спрингис М. Е. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ.-техн. наук. 1987. № 3. С. 120—122.
- [7] Намозов Б. Р. // Автореф. канд. дис. Тарту, 1987.

Институт физики АН Эстонии  
Тарту

Поступило в Редакцию  
22 июля 1991 г.