

УДК 535.37

## АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫЕ ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СТАБИЛИЗИРОВАННОЙ ДВУОКСИ ЦИРКОНИЯ

*С. Х. Батыгов, В. И. Ващенко, С. В. Кудрявцев,  
 И. М. Климович, Е. Е. Ломонова*

Исследованы спектры люминесценции кристаллов  $ZrO_2-Y_2O_3$  при температурах 85—300 К. Обнаружена широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 2.57 эВ, которая возбуждается только в области собственного поглощения. Проведены исследования спектров поглощения, отражения, возбуждения собственной и примесной ( $Nd^{3+}$ ) люминесценции в диапазоне 4—6.5 эВ. Изучена температурная зависимость (от 85 до 300 К) собственной и примесной люминесценции при возбуждении в области собственного поглощения. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о возможности образования в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3$  автолокализованных экситонов.

К настоящему времени установлено, что явление автолокализации электронных возбуждений характерно для большого числа оксидов:  $Y_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Sc_2O_3$ ,  $Ga_2O_3$  [1],  $SiO_2$  [2].

Кристаллы  $ZrO_2-Y_2O_3$  (фианиты) известны в связи с важностью этих диэлектриков для современной техники [3]. Оптические и люминесцентные свойства  $ZrO_2-Y_2O_3$ , связанные с возбуждением собственного свечения, изучены еще очень мало. Цель данной работы заключалась в изучении возможного проявления автолокализации элементарных возбуждений в кристаллах.

Характерная особенность кубических монокристаллов  $ZrO_2$  состоит в том, что они могут быть получены только при стабилизации некоторыми окислами (например,  $Y_2O_3$ ), вводимыми в больших количествах (от 10 до 50 мол. %). Трехзарядные катионы стабилизатора замещают четырехзарядные катионы циркония, при этом на каждые два иона  $Y^{3+}$  образуется одна кислородная вакансия.

В работе были использованы кристаллы  $ZrO_2-Y_2O_3$  (10÷30 мол. %),  $0.9ZrO_2-0.1Y_2O_3-Nd_2O_3$  (0.3 вес. %), а также чистый нестабилизированный  $ZrO_2$ , выращенные по методу [3].

Для возбуждения люминесценции использовались лампа ДДС-30 и монохроматор спектрофотометра СФ-26. Нормировка на одинаковое число падающих фотонов проводилась с применением салицилата натрия. Для регистрации спектра люминесценции применялся монохроматор МДР-3. Спектры пропускания и отражения (угол падения излучения на образец  $10^\circ$ ) в области собственного поглощения (250—190 нм) измерялись на СФ-39.

Из рис. 1, а видно, что в кристаллах  $ZrO_2$  вне зависимости от содержания  $Y_2O_3$  возбуждается широкая бесструктурная полоса люминесценции с максимумом около 2.57 эВ. Введение стабилизирующей примеси  $Y_2O_3$  приводит к падению ее интенсивности и увеличению полуширины: 0.62, 0.7, 0.76 эВ соответственно для  $ZrO_2$ ,  $0.9ZrO_2-0.1Y_2O_3$ ,  $0.7ZrO_2-0.3Y_2O_3$ . Полоса имеет форму, близкую к гауссовой. Это позволяет считать ее элементарной. На рис. 1, б представлены спектральные зависимости коэф-

коэффициента поглощения  $\alpha$ , отражения  $R$  и возбуждения  $I_{\nu}$  широкой полосы люминесценции для кристалла  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ . Кристаллы с большим содержанием  $\text{Y}_2\text{O}_3$  имеют сходные спектральные характеристики. Температурная зависимость края собственного поглощения подчиняется правилу Урбаха. Определенная из нее (по методу [4]) константа электрон-фононного взаимодействия  $g$  1.12. Это согласуется с результатами, полученными в [4]. При понижении температуры спектр возбуждения смещается совместно с краем собственного поглощения в коротковолновую область.

Для чистого  $\text{ZrO}_2$  измерить спектр собственного поглощения и сопоставить с ним спектр возбуждения не удалось. Нестабилизированный  $\text{ZrO}_2$  в процессе выращивания претерпевает несколько полиморфных превращений и при комнатной температуре характеризуется моноклинной кристаллической решеткой. При этом образуется большое количество микропре-

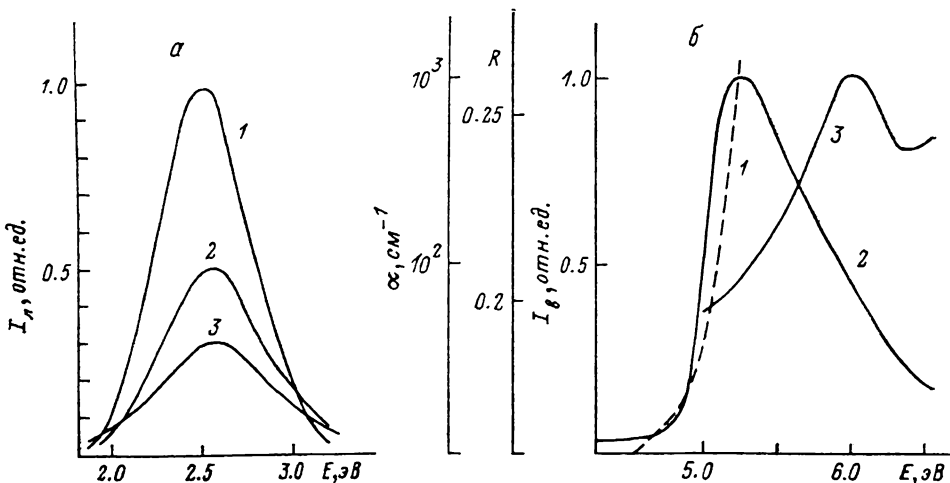


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (а) в кристаллах:  $\text{ZrO}_2$  (1),  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$  (2),  $0.7\text{ZrO}_2-0.3\text{Y}_2\text{O}_3$  (3) при 290 К; б — спектры краевого поглощения  $\alpha$  (1), возбуждения  $I_{\nu}$  широкой полосы люминесценции (2) при 80 К и спектры отражения  $R$  при 290 К (3) в кристаллах  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ .

пин, являющихся центрами рассеяния света. В результате даже при толщине 0.1 мм образцы оставались полностью непрозрачными. Разная кристаллическая структура  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , видимо, обуславливает некоторые отличия в процессах возбуждения люминесценции. Так, например, при 300 К максимумы спектров возбуждения и люминесценции в  $\text{ZrO}_2$  составляют 4.5 и 2.51 эВ, а в  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$  соответственно 5 и 2.57 эВ. Как видно из рис. 1, б, в кристалле  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$  люминесценция возбуждается только в области собственного поглощения.

Излучение широкой полосы люминесценции наблюдается как в чистой  $\text{ZrO}_2$ , так и в кристаллах  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , и поэтому не связано непосредственно с присутствием  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . Такие свойства, как большая полуширина полосы люминесценции, которая возбуждается только в области собственного поглощения, и большой стоксов сдвиг, характерны для процессов высвечивания автолокализованных экситонов (АЛЭ). Основанием для выдвижения этого предположения является также наличие сильного электрон-фононного взаимодействия ( $g > 1$ ). Кроме того, некоторая разупорядоченность кристаллической решетки, присущая твердым растворам  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , также может способствовать автолокализации элементарных возбуждений [5].

Предположение об автолокализации элементарных возбуждений требует дополнительного подтверждения. Для этого можно использовать характерную для АЛЭ термоактивационную зависимость коэффициента диффузии

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (1)$$

где  $D_0$  — константа,  $E_m$  — энергия активации миграции АЛЭ. Это проявляется в увеличении свечения примесей при температуре выше температуры делокализации АЛЭ. Для обнаружения характерных для АЛЭ процессов миграции в данной работе использовались кристаллы  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3$ , легированные ионами  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 2). При выборе активатора учитывалось, что  $\text{Nd}^{3+}$  в области излучения АЛЭ (2—3 эВ) обладает развитой структурой спектра поглощения, а значит, существует возможность для передачи энергии возбуждения от АЛЭ к примеси  $\text{Nd}^{3+}$ .

Из рис. 2, а видно, что  $\text{Nd}^{3+}$  характеризуется широкой полосой возбуждения в области 4.9 эВ. Аналогичные широкие полосы возбуждения были обнаружены в кристаллах  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$ , содержащих различные редкоземельные элементы (РЗЭ):  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ . При этом положе-

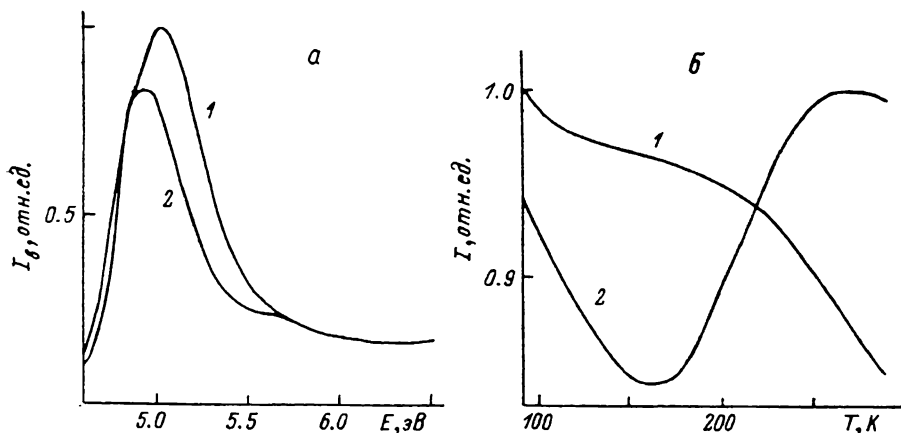


Рис. 2. Спектры возбуждения (а) ИК люминесценции  $\text{Nd}^{3+}$  в кристалле  $0.9\text{ZrO}_2-0.1\text{Y}_2\text{O}_3-0.3$  вес. %  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ;  $T$ , К: 1 — 85, 2 — 290. б — температурная зависимость свечения  $\text{Nd}^{3+}$  при внутрицентровом возбуждении ( $E=4.9$  эВ) (1) и возбуждении в области собственного поглощения ( $E=5.9$  эВ) (2).

ние их максимума и интенсивность сильно зависели от вида РЗЭ и концентрации. Поэтому полосы 4.9 эВ на рис. 2, а можно связать с внутрицентровым возбуждением  $\text{Nd}^{3+}$  ( $f-d$ -переходы).

При внутрицентровом возбуждении (рис. 2, б; кривая 1) нагревание кристалла сопровождается непрерывным тушением. При возбуждении в области полосы собственного поглощения (6 эВ) на температурной зависимости свечения  $\text{Nd}^{3+}$  (рис. 2, б, кривая 2) можно выделить два участка. Тушение при  $T < 180$  К, по-видимому, связано в основном с внутрицентровыми процессами в  $\text{Nd}^{3+}$ . При  $T > 190$  К наблюдается увеличение выхода свечения активатора. Это свидетельствует об усилении миграции АЛЭ с ростом температуры. Однако следует отметить малый прирост (около 19 % в диапазоне 190—280 К) свечения активатора. Обычно он составляет сотни процентов [6]. Вообще говоря, этот результат не является неожиданным. Высокая концентрация собственных дефектов (например, вакансий кислорода) должна способствовать быстрому захвату электронных возбуждений с последующей безызлучательной релаксацией. В результате лишь небольшая часть АЛЭ может достичь люминесцирующей примеси. Этот вывод согласуется с результатами работы [7], в которой низкий выход рентгенолюминесценции примесей РЗЭ в  $\text{ZrO}_2-\text{Y}_2\text{O}_3$  объяснялся влиянием собственных дефектов (кислородных вакансий), препятствующих эффективной миграции элементарных возбуждений.

По-видимому, рассматриваемые процессы могут проявиться в температурной зависимости собственного свечения. Обратимся к рис. 3.

Если имеет место только внутрицентровое тушение, то интенсивность люминесценции  $I(T)$  описывается формулой Мотта

$$I(T) = I_0 [1 + C \exp(-E_a/kT)]^{-1}, \quad (2)$$

где  $C$ ,  $I_0$  — константы;  $E_a$  — энергия активации температурного тушения. При этом зависимость  $I(T)$  в координатах  $\ln(I_0/I - 1) \div 1/T$  представляет собой прямую линию. Из рис. 3, б видно, что при  $T < 200$  К тушение хорошо описывается формулой (2). При  $T > 200$  К происходит значительное усиление тушения, так что уже при  $T \approx 280$  К  $I(T)$  в 3 раза ниже чем следует из закона внутрицентрового тушения (рис. 3, кривые 1 и 2). Учитывая, что в условиях фианита увеличение подвижности АЛЭ способствует их захвату и дополнительному тушению на дефектах, используя (1) можно записать

$$I(T) \sim [B \exp(-E_r/kT)]^{-1}, \quad (3)$$

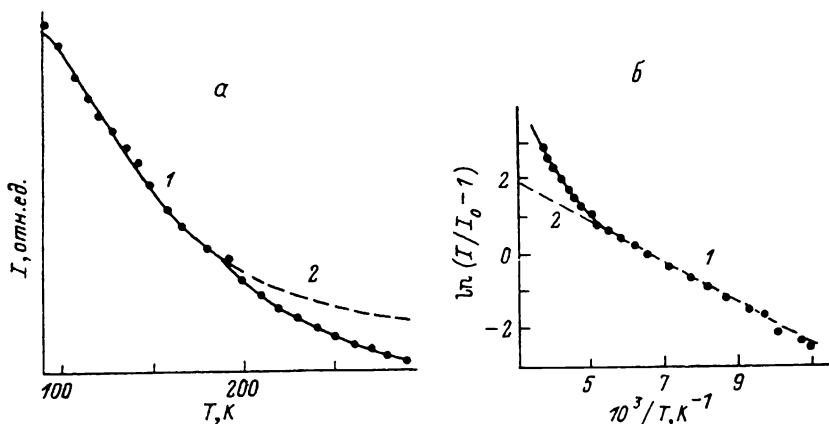


Рис. 3. Температурная зависимость  $I(T)$  собственной люминесценции в  $0.9\text{ZrO}_2 - 0.1\text{Y}_2\text{O}_3$  при возбуждении излучением  $E=6$  эВ. Экспериментальные результаты обозначены точками. 1 и 2 получены по формулам (4) и (2).

где  $B$  — константа,  $E_r$  — энергия активации тушения, связанная с миграцией. Принимая во внимание совместное действие механизмов, описываемых (2) и (3), можно предложить следующее выражение для температурного тушения АЛЭ в  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

$$I \sim I_0 [1 + C \exp(-E_a/kT) + B \exp(-E_r/kT)]^{-1}. \quad (4)$$

При низких температурах ( $T \leq 200$  К), член  $B \exp(-E_r/kT) \ll \ll C \exp(-E_a/kT)$ , если ( $E_a < E_r$ ). В первом приближении константы  $C$  и  $E_a$  находились из наклона прямой при  $T < 200$  К (рис. 3, б). В дальнейшем путем вариации параметров, входящих в (4), при условии наилучшего соответствия экспериментальной зависимости  $I(T)$  были найдены:  $E_a = 0.055$  эВ,  $E_r = 0.24$  эВ. Величина  $E_r$ , по-видимому, может соответствовать энергии активации миграции АЛЭ в кристаллах  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ .

Монокристаллы  $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$  подвергались при  $T = 85$  К длительному облучению (1—2 часа) в области собственного поглощения ( $E = 5 \div 6.2$  эВ). Спектральная ширина щели потока УФ излучения составляла 2.5—6 нм. При последующем нагреве термостимулированной люминесценции не наблюдалось. Отсутствие запасаения светосуммы позволяет предположить, что поглощение в области 5—6.2 эВ (рис. 1, б) связано с образованием экситонов. Однако это предположение требует дальнейших экспериментальных подтверждений, в частности, измерений фотопроводимости и других экспериментов с более мощными источниками УФ излучения.

Таким образом, результаты данной работы свидетельствуют в пользу того, что в кристаллах  $ZrO_2-Y_2O_3$  образуются автолокализованные электронные возбуждения (экситоны). Сложность электронной структуры флианита (вследствие большой концентрации стабилизирующей примеси) требует проведения всесторонних исследований возможных проявлений автолокализации электронных возбуждений.

#### Л и т е р а т у р а

- [1] Кузнецов А. И., Куусманн И. Л. Изв. АН СССР, сер. Физическая, 1985, т. 49, № 10, с. 2026—2031.
- [2] Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразом  $SiO_2$ . Рига: Знание, 1985. 244 с.
- [3] Александров В. И., Осико В. В., Прохоров А. М., Татаринцев В. М. Изв. АН СССР «Успехи химии», 1978, т. 47, № 3, с. 385—427.
- [4] Вайданч В. И., Довга Н. Д., Мороз Е. Г. УФЖ, 1981, т. 26, № 7, с. 1197—1199.
- [5] Кусмарцев Ф. В. ФТТ, 1986, т. 28, № 3, с. 892—894.
- [6] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Знание, 1979. 252 с.
- [7] Батыгов С. Х., Денкер Б. И., Осико В. В. Изв. АН СССР, «Неорганические материалы», 1976, т. 12, № 5, с. 702—709.

Черновицкий  
государственный университет  
Черновцы

Поступило в Редакцию  
3 июля 1987 г.