

АКАДЕМИЯ НАУК ЛАТВИЙСКОЙ ССР

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

ТРИНКЛЕР ЛАЙМА ЭРНЕСТОВНА

УДК 535.33:539.2

АКТИВАТОРНЫЕ И ОКОЛОАКТИВАТОРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ  
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ, АКТИВИРОВАННЫХ  
ДУХЗАРЯДНЫМИ РТУТЕПОДОБНЫМИ  
ИОНАМИ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

3470-2



*Л.Тринклер*

Научный руководитель -  
старший научный сотрудник,  
доктор физико-математических  
наук

Плявина И.К.

Саласпилс - 1989



## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	5
1. ВВЕДЕНИЕ .....	6
2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦТК, АКТИВИРОВАННЫХ РТУТЕ- ПОДОБНЫМИ ПРИМЕСЯМИ (Обзор литературы)	16
2.1. Характеристика свободных ртутеподобных ионов...	16
2.2. Спектры поглощения .....	17
2.2.1. А , В , С -полосы поглощения.....	18
2.2.2. D -полосы поглощения .....	19
2.3. Люминесценция ртутеподобных центров .....	24
2.3.1. Люминесценция однозарядных РЦ в ЦТК.....	27
2.3.2. Модель нижнего возбужденного состояния РЦ .....	29
2.3.3. Люминесценция двухзарядных РЦ в ЦТК.....	35
3. РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЕ В ЦТК (Обзор литературы) .....	39
3.1. Дефектообразование в неактивированных ЦТК .....	39
3.2. Дефектообразование в активированных ЦТК.....	42
3.3. Рекомбинационная люминесценция ЦТК .....	49
4. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ .....	55
4.1. Объекты исследования .....	55
4.2. Криостат и измерение температуры .....	55
4.3. Методика измерения спектров поглощения.....	56
4.4. Методика измерения спектров излучения и воз- буждения .....	57
4.5. Методика поляризационных измерений .....	58
4.6. Методика измерения фотостимулированной люми- несценции .....	59

4.7. Методика измерения поляризационных свойств ФСЛ .....	61
4.8. Методика измерения ТСЛ .....	63
5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ $M^{2+}\sigma_c^-$ -ЦЕНТРОВ В ЦГК ПРИ АКТИВАТОРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ .....	64
5.1. Оптические свойства $M^{2+}\sigma_c^- [110]$ центров ....	65
5.1.1. $Pb^{2+}\sigma_c^- [110]$ центры в кристаллах $KCl-Pb$ и $KBr-Pb$ .....	65
5.1.2. $Sn^{2+}\sigma_c^- [110]$ центры в кристаллах $KCl, KBr, KJ$ .....	76
5.2. Оптические свойства $M^{2+}\sigma_c^- [001]$ центров .....	93
5.3. Общие черты активаторной люминесценции в ЦГК, активированных двухзарядными примесями.....	98
5.4. Выводы .....	103
6. ОКОЛОАКТИВАТОРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ .....	104
6.1. Структура $\mathcal{D}$ -области кристалла $KJ-Sn$ .....	104
6.2. Процессы преобразования энергии при возбуж- дении кристалла $KJ-Sn$ в $\mathcal{D}$ -области поглощения .....	109
6.3. Интерпретация $\mathcal{D}$ -полос поглощения .....	113
6.4. Выводы .....	118
7. ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОКОЛОАКТИВАТОРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ	119
7.1. Дефектообразование при околоактиваторном возбуждении в кристалле $KJ-Te$ .....	119
7.1.1. Фотостимулированная люминесценция кристалла $KJ-Te$ .....	119
7.1.2. Низкотемпературный механизм запасания светосуммы в $\mathcal{D}_2$ полосе поглощения кристалла $KJ-Te$ и ее высвечивания.....	125

7.2.1. Фотостимулированная люминесценция кристалла <i>KY-Sn</i> .....	130
7.2.2. Термостимулированная люминесценция в кристалле <i>KY-Sn</i> .....	136
7.2.3. Механизм создания при облучении в <i>D<sub>5</sub></i> полосе поглощения и высвечива- ния активаторной светосумы в крис- талле <i>KY-Sn</i> .....	140
7.3. Обсуждение предложенной модели запасаения светосумы при <i>D</i> облучении при низких температурах .....	148
7.4. Выводы .....	157
8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	153
ЛИТЕРАТУРА .....	156



## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БК	-	быстрый компонент фотосцинтилляции
ИК	-	инфракрасный свет
МАЛЭ	-	молекулярный автолокализованный экситон
МК	-	медленный компонент фотосцинтилляции
ПВ	-	поляризационный выброс
РД	-	радиационный дефект
РЦ	-	ртутеподобный центр
СО	-	спин-орбитальное взаимодействие
ТЖА	-	температура жидкого азота
ТЖГ	-	температура жидкого гелия
ТСЛ	-	термостимулированная люминесценция
УФ	-	ультрафиолетовый свет
ФСЛ	-	фотостимулированная люминесценция
ЭПАП	-	энергетическая поверхность адиабатического потенциала
ЭЯТ	-	эффект Яна-Теллера

## I. ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Изучение процессов активаторного и околоактиваторного возбуждения активированных ртутеподобными примесями ШГК представляет интерес как в научном, так и в практическом плане. Активаторное возбуждение вызывает активаторную люминесценцию, а околоактиваторное возбуждение помимо активаторной люминесценции приводит к образованию дефектов вблизи активатора. Оба аспекта взаимодействия излучения с ШГК имеют значение для развития в физике ШГК представлений относительно энергетической структуры активаторного центра и процесса дефектообразования в присутствии активатора. Благодаря особенности строения ШГК, они являются удобными модельными объектами для изучения основных закономерностей как внутрицентральной люминесценции, так и дефектообразования в широком классе диэлектрических материалов, активированных  $S^2$  ионами.

ШГК представляют собой дешевые, легко синтезируемые вещества с варьируемыми свойствами, которые нашли применение в качестве радиационно-чувствительных материалов для создания детекторов ионизирующих излучений, оптических запоминающих устройств, активных сред в перестраиваемых лазерах. Исследование дефектообразования при околоактиваторном возбуждении является актуальным как для создания материалов с радиационно-заданными свойствами, так и для оптической записи и считывания информации.

Состояние вопроса и задачи работы. Огромное количество работ посвящено изучению свойств внутрицентральной люминесценции ртутеподобных центров (РЦ) в ШГК. Экспериментальные результаты по изучению спектральных, кинетических, поляризационных свойств, эксперименты по ЭПР позволили проследить зако-

номерности внутрицентральной люминесценции РЦ в разных ЦГК. Необходимо отметить большой вклад в эти исследования Луцка, Луцки, Зазубович и их сотрудников, Плявинь с сотрудниками, Фукуды, Эдкертсона, Ле Си Данга, Тсубоя и многих других / 1-3, 4 - 27 / . Теоретическое осмысление экспериментальных данных в работах Берсукера, Хижнякова, Ранфаньи и др. / 28-32 / привело к пониманию важной роли эффекта Яна-Теллера, обусловленного взаимодействием оптических электронов с неполносимметричными колебаниями решетки, для оптических свойств РЦ в ЦГК. В результате действия ЭИТ на энергетической поверхности адиабатического потенциала (ЭПАП) возбужденного состояния РЦ одновременно возникают минимумы тетрагональной и тригональной симметрии. Было известно, что излучение из минимумов разного типа возбужденного состояния изотропного РЦ представлено  $A_T$  и  $A_X$  полосами, обладающими при низких температурах поляризацией соответственно тетрагонального и тригонального характера. Что касается двухзарядных РЦ, обозначенных  $M^{2+}$ , большая часть которых ассоциирована с катионной вакансией  $V_C^-$ , образуя  $M^{2+}V_C^-$  диполь, то их излучение тоже было достаточно хорошо известно, и не возникало сомнений, что и анизотропные РЦ испытывают действие ЭИТ. Однако в спектре люминесценции двухзарядных РЦ была известна только  $A_T$  полоса излучения тетрагонального типа, расщепленная на две подполосы из-за возмущающего действия катионной вакансии. Относительно тригонального  $A_X$  излучения данных к началу наших исследований не было. Поэтому важно было выяснить, является ли излучение с тетрагональных и тригональных минимумов ЭПАП возбужденного состояния общим свойством всех типов РЦ, или проявляется только в изотропных РЦ. Не решенным до конца оставался также вопрос о положении катионной вакансии относительно

иона двухзарядной примеси, определяющем структуру и оказывающем влияние на оптические свойства  $M^{2+}L_c^-$  центра.

Активаторное излучение возбуждается не только в активаторных полосах поглощения  $A$ ,  $B$ ,  $C$ , но и в  $D$ -полосах, обусловленных поглощением в околоактиваторной области. Относительно природы околоактиваторного поглощения пока еще нет единого мнения. Структура  $D$  поглощения сложная, особенно в ШГК, активированными двухзарядными ртутеподобными примесями, и не может считаться до конца выясненной. Изучение структуры  $D$ -области поглощения и интерпретация ее природы представляют интерес с точки зрения создания единого представления о внутрицентровом возбуждении активаторного излучения.

В  $D$ -области не только возбуждается активаторная люминесценция, но и происходит запасание активаторной светосумы, обусловленной созданием дефектов вблизи активатора. Об этом свидетельствует совпадение полос в спектре создания активаторных светосумм и в спектре поглощения. Процессы образования дефектов в неактивированных ШГК изучены достаточно хорошо; известно, что основной причиной появления радиационных дефектов (РД) в ШГК является распад молекулярного автолокализованного экситона (МАЛЭ). Изучался также процесс распада МАЛЭ на РД в ШГК, активированных ртутеподобными примесями. Было выяснено, что наличие РЦ влияет на разные аспекты дефектообразования: на количество МАЛЭ, образующихся при облучении кристалла, на место их распада, на создание вторичных радиационных дефектов. Эти исследования не объясняют, однако, механизма низкотемпературного процесса дефектообразования при околоактиваторном возбуждении. Представлялось интересным исследование природы дефектообразования при низких температурах в условиях околоактиваторного возбуждения и

выяснения роли активатора.

В связи с вышеизложенным в работе ставились следующие задачи:

1. Провести поиск и исследование  $A_x$  полос люминесценции с тригональной поляризацией, относящихся к излучению нижнего возбужденного состояния двухзарядных ртутеподобных центров в ШК.

2. На основе спектральных и поляризационных исследований люминесценции активированных ШК определить положение катионной вакансии относительно двухзарядного активаторного иона.

3. Провести поиск коротковолновых полос в  $D$ -области поглощения кристаллов  $KY$ , активированных ртутеподобными ионами.

4. Определить число полос в  $D$ -области поглощения кристалла  $KY-Sn$  и исследовать их свойства с целью уточнения их интерпретации.

5. Провести исследование процесса запасания и высвечивания активаторной люминесценции при  $D$ -облучении в кристалле  $KY-Sn$  в районе низких температур.

6. Связать процесс запасания и высвечивания активаторной светосуммы с адекватным механизмом дефектообразования, происходящего при околоактиваторном возбуждении при низких температурах.

Наиболее подходящим объектом для исследования структуры  $D$ -области поглощения и процессов, происходящих при ее возбуждении, нам представлялся кристалл  $KY-Sn$ . В спектре поглощения  $KY$  экситонная полоса на краю фундаментального поглощения, а следовательно, и примыкающая к ней  $D$ -область, расположены в удобном для наблюдения районе, а из двух дос-

тупных ртутеподобных активаторов  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , только  $\text{Sn}^{2+}$  обладает хорошо выраженной активаторной люминесценцией (излучение  $\text{Pb}^{2+}$  в КУ сильно потушено).

Из использованных методик следует отметить поляризационные измерения, применение которых определяется поставленными задачами. Данные поляризационных измерений являются решающими при определении симметрии возбужденного состояния излучающего центра, его взаимодействия с окружающей решеткой и для интерпретации механизма запасаения энергии при околоактиваторном возбуждении.

В соответствии с поставленными задачами, нами было проведено исследование оптических свойств ШК, активированных двухзарядными ртутеподобными ионами  $M^{2+}$ , которое включало в себя: изучение внутрицентральной люминесценции примесных ионов, изучение структуры  $D$ -области поглощения, изучение процесса запасаения активаторной светосуммы при облучении в  $D$ -области при низких температурах. Надо отметить, что все эти темы взаимосвязаны: исследование числа и поляризации полос излучения при  $A$ -возбуждении дало возможность уточнить структуру излучающих центров и интерпретацию полос излучения, это позволило определить число и положение полос поглощения РЦ, в том числе и в  $D$ -области, а также сделать выводы относительно их природы, что, в свою очередь, способствовало интерпретации механизма дефектообразования при околоактиваторном возбуждении.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

I. Впервые обнаружена поляризация тригонального характера в излучении двухзарядных ртутеподобных ионов в кристаллах  $\text{KCl-Pb}$ ,  $\text{KBr-Pb}$ ,  $\text{KCl-Sn}$ ,  $\text{KBr-Sn}$  и  $\text{KI-Sn}$ .



2. Обнаружены ранее неизвестные полосы в излучении кристаллов:  $KCl-Sn$  - 800 нм тетрагонального типа,  $KBr-Sn$  - 800 нм тетрагонального и 750 нм тригонального типа,  $KI-Sn$  - 780 нм тетрагонального и 480 и 710 нм тригонального типа.

3. Уточнена структура активаторных диполей  $M^{2+}V_C^-$  в кристаллах  $KCl-Pb$ ,  $KBr-Pb$ ,  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$  и  $KI-Sn$ .

4. В длинноволновой области экситонного пика поглощения активированных иодидов обнаружены полосы, обусловленные околоактиваторным возбуждением.

5. Предложена интерпретация структуры  $D$ -области кристалла  $KI-Sn$ , согласно которой 6  $D$ -полос обусловлены возбуждением ионов иода из первой координационной сферы, окружающей ион  $Sn^{2+}$ , входящий в состав диполя  $Sn^{2+}V_C^- [110]$ , в разной степени возмущенными влиянием катионной вакансии, в зависимости от положения иона иода, а также расщеплением возбужденного иона иода.

6. Выяснен сложный состав спектров стимуляции активаторной вспышки, возникающей при  $D$ -облучении в кристаллах  $KCl-Tl$  и  $KI-Sn$ .

7. Обнаружено наличие поляризационных свойств стимулированной люминесценции в кристаллах  $KCl-Tl$  и  $KI-Sn$ .

8. Измерена термостимулированная люминесценция кристалла  $KI-Sn$ , предварительно облученного в  $D$ -области поглощения, и выяснено, что она содержит четыре термопика:  $T_1 = 113$ ;  $T_2 = 135$ ,  $T_3 = 175$  и  $T_4 = 20$  К. Изучены свойства термостимулированной люминесценции, а также фотостимулированной люминесценции, а также фотостимулированной люминесценции, соответствующих каждому термопику.

9. Обнаружен сложный состав затухания активаторной вспышки, запасенной облучением в  $D$ -области кристалла  $KI-Sn$ .

и изучены свойства его трех компонентов, каждый из которых связан с определенным термопиком.

10. Предложен низкотемпературный механизм запасаения при  $D$ -облучении и высвечивания активаторной светосуммы в кристаллах  $KY-Tl$  и  $KY-Sn$ . Запасание светосуммы связано с возбуждением околоактиваторного иона иода и его последующей релаксации, сопровождаемой переходом электрона на ближайшие катионы калия и активатора, выполняющие роль ловушек. Фото- и термостимуляция способствуют обратному переходу электронов с ловушек на атом иода, релаксация возбуждения которого завершается передачей энергии активатору и его свечением.

#### Защищаемые положения

1. На энергетической поверхности адиабатического потенциала нижнего возбужденного состояния двухзарядных рутепоподобных центров в ШГК в результате эффекта Яна-Теллера наряду с минимумами тетрагональной симметрии возникают минимумы тригональной симметрии.

2. Большая часть двухзарядных примесных ионов  $Sr^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в закаленных кристаллах  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KY$  образует ассоциаты с катионной вакансией, расположенной в первой катионной сфере в направлении оси  $C_2$  ( $M^{2+}_{\frac{1}{2}c}[110]$  типа), их  $A$ -излучение представлено двумя тетрагональными и двумя тригональными полосами. В закаленных  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KY$  кристаллах, активированных оловом, небольшая часть примесных ионов образует ассоциаты с катионной вакансией, расположенной во второй катионной сфере в направлении оси  $C_4$  ( $M^{2+}_{\frac{1}{2}c}[001]$  типа), для которых характерно наличие двух тетрагональных полос излучения.

3.  $D$ -область поглощения кристалла  $KY-Sn$  в основном



обусловлена возбуждением ионов иода в первой анионной сфере, окружающей ион олова и имеет сложную структуру (состоит из шести полос:  $D_1 = 267$ ,  $D_2 = 255$ ,  $D_3 = 240$ ,  $D_4 = 227$ ,  $D_5 = 221$  и  $D_6 = 216$  нм), которая объясняется различным возмущающим влиянием катионной вакансии, а также расщеплением возбужденного состояния иона иода.

4. Предлагается низкотемпературный механизм запасаения при  $D$  облучении и высвечивания активаторной светосуммы в кристаллах  $KY-Tl$  и  $KY-Sn$ . Запасание светосуммы связано с возбуждением околоактиваторного иона иода и его последующей релаксацией, сопровождаемой переходом электрона на ближайшие катионы калия или активатора, выполняющие роль ловушек. Фото- и термостимуляция способствуют обратному переходу электронов с ловушек на атом иода, релаксация которого завершается передачей энергии активатору и его свечением.

Практическая значимость. Полученные в работе результаты имеют значение для физики ШГК, а также могут быть использованы при разработке материалов с заданными свойствами, проектировании оптических запоминающих устройств. Исследовалась возможность использования кристалла  $KY-Sn$  для оптической записи информации при низкой температуре. Спектральный состав стимулирующего излучения позволяет в принципе для высвечивания использовать полупроводниковый ИК лазер ИЛПН-2-3 К. Был рассчитан квантовый выход активаторного свечения при  $D$  облучении и ИК-высвечивании и сделан вывод о возможности использования  $KY-Sn$  кристалла в качестве запоминающей среды, а лазера ИЛПН-2-3 К в качестве источника стимулирующего света, при условии увеличения концентрации активатора до  $10^{-2}$  моль %.

Дубликации и вклад автора. Основные результаты и выводы опубликованы в печатных работах. Работы выполнены в соавторстве с Тринклер М.Ф., Плявинь И.К. и Калынышем А.Э. Автором проведена экспериментальная работа, а интерпретация проведена при совместном обсуждении с Тринклер М.Ф. и Плявинь И.К.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на XXV Собрании по люминесценции (Львов, 1978 г.), VI Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Рига, 1986 г.), Всесоюзном собрании "Люминесценция молекул и кристаллов" (Таллин, 1987 г.), Прибалтийском семинаре по физике ионных кристаллов (Лиепуре, 1984 г.).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения; содержит 181 страницу, в том числе 113 страниц основного текста, 36 рисунков, 1 таблицу и список литературы, насчитывающий 224 наименования.

Глава 2 представляет собой обзор литературы по спектральным свойствам РЦ в ШГК, включая рассмотрение спектров поглощения, спектров люминесценции однозарядных и двухзарядных РЦ, а также их теоретическое обобщение.

Глава 3 представляет собой обзор литературы по вопросам дефектообразования в неактивированных и активированных ШГК.

Глава 4 посвящена описанию методики экспериментов по исследованию спектральных, поляризационных, кинетических свойств люминесценции, а также по исследованию спектральных, поляризационных, временных и температурных характеристик процесса запасаания и высвечивания активаторной светосуммы.

В главе 5 приведены экспериментальные результаты по изучению внутрицентральной  $A$  -люминесценции ШК, активированных  $Pb^{2+}$  и  $Su^{2+}$  ионами. Делаются выводы относительно проявления ЭИТ в двухзарядных РЦ и структуры активаторных центров.

В главе 6 приведены данные относительно коротковолнового  $D$  -поглощения в кристаллах  $KY$ , активированных ртутеподобными примесями; исследуется структура  $D$  -области кристалла  $KY-Su$ , предлагается интерпретация природы  $D$  -полос в  $KY-Su$ .

Глава 7 посвящена исследованию процесса дефектообразования в кристаллах  $KY-Tl$  и  $KY-Su$ . Приведены данные, характеризующие этот процесс: спектральные, поляризационные, временные, температурные свойства оптической вспышки. На основе анализа экспериментальных данных выдвигается низкотемпературный механизм дефектообразования при  $D$  -облучении.

В заключении приведены основные результаты и выводы и предложены направления дальнейших исследований по обсуждавшимся вопросам.

## 2. СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ЦТК, АКТИВИРОВАННЫХ РТУТЕПОДОБНЫМИ ПРИМЕСЯМИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

### 2.1. Характеристика свободных ртутеподобных ионов

Объектами исследования в данной работе являются галогениды калия, активированные некоторыми ртутеподобными ионами ( $In$ ,  $Tl$ ,  $Sn$ ,  $Pb$ ). Основное вещество имеет простую решетку грани-центрированной кубической структуры, активаторы встраиваются в решетку, занимая катионные узлы. Ртутеподобные активаторы-ионы или атомы металлов, в основном состоянии имеющие электронную конфигурацию  $s^2$ , а в возбужденном -  $sp$ , и получившие свое название из-за сходства электронной конфигурации валентных электронов с атомом ртути.

Квантовый закон векторного сложения моментов двух валентных электронов определяет набор энергетических уровней возбужденного состояния свободного ртутеподобного иона. У легких ионов осуществляется связь Рассел-Саундерса, когда орбитальные моменты валентных электронов складываются в полный орбитальный момент иона  $\vec{L}$ , спиновые - в полный спиновый момент иона  $\vec{S}$ , а затем  $\vec{L}$  и  $\vec{S}$  складываются в полный спиновой момент иона  $\vec{J}$ . Энергетические состояния характеризуются квантовыми числами  $L$ ,  $S$ ,  $J$ , а соответствующие термы обозначаются как  $^{2S+1}L_J$ . Свободные ртутеподобные ионы характеризуются основным состоянием  $^1S_0$  и нижними возбужденными состояниями  $^3P_0$ ,  $^3P_1$ ,  $^3P_2$ ,  $^1P_1$ . У более тяжелых ионов наблюдается усиление спин-орбитального взаимодействия, что проявляется в увеличении размера триплетного расщепления, однако и в этом случае еще можно использовать

прежние обозначения. Вероятность оптических переходов между указанными уровнями определяют спектры поглощения и люминесценции свободных ртутеподобных ионов. Наиболее вероятным является переход  $^1S_0 \rightleftharpoons ^1P_1$ . Спин-орбитальное взаимодействие частично снимает запрет правила отбора  $\Delta S = 0$ , поэтому происходят переходы  $^1S_0 \rightleftharpoons ^3P_1$ . Строгое правило отбора для  $J$  ( $\Delta J = 0, \pm 1$ , кроме  $J_1 = 0, J_2 = 0$ ) запрещает переходы  $^1S_0 \rightleftharpoons ^3P_2$  и  $^1S_0 \rightleftharpoons ^3P_0$  /33/.

Однозарядные ртутеподобные центры (РЦ) находятся в ближайшем окружении решетки кубической симметрии, в то время как многозарядные, как правило, находятся в близком соседстве с компенсирующей избыточный заряд катионной вакансией  $V_C^-$ , что понижает симметрию окружения. Анизотропия РЦ обуславливает характерные особенности оптических свойств многозарядных активаторов.

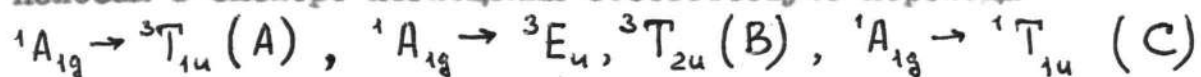
Оптические свойства РЦ в ШГК интенсивно изучались на протяжении десятилетий, предложены многочисленные теоретические модели, объясняющие экспериментальные данные. Приведем наиболее характерные черты РЦ и их теоретическое объяснение.

## 2.2. Спектры поглощения

Спектры поглощения ШГК, активированных ртутеподобными ионами, обладают характерными полосами, расположенными в области прозрачности чистых неактивированных ШГК. Эти полосы были обозначены в порядке возрастания энергии А, В, С, D - полосами.

## 2.2.1. A, B, C полосы поглощения

Относительно A, B, C - полос в 1938 г. Зейтц высказал предположение об их происхождении в результате переходов в ионе активатора, возмущенного кристаллическим окружением /34/. Схема уровней свободного иона остается неизменной, лишь  ${}^3P_2$  уровень испытывает небольшое расщепление. В слабом кристаллическом поле кубической симметрии уровни  ${}^4P_1$ ,  ${}^3P_2$ ,  ${}^3P_1$ ,  ${}^3P_0$ ,  ${}^1S_0$  переходят соответственно в уровни  ${}^3T_{1u}$ ,  ${}^3T_{2u} + {}^3E_u$ ,  ${}^3T_{1u}$ ,  ${}^3A_{1u}$  и  ${}^1A_{1g}$ . Наблюдаемым полосам в спектре поглощения соответствуют переходы



Дальнейшие исследования показали, что модель Зейтца (которая является моделью в приближении слабого кристаллического поля) можно использовать для описания спектров поглощения как первое приближение. Было обнаружено, что электрон-фононное взаимодействие оказывает существенное влияние на форму спектров поглощения РЦ, обуславливая сложную структуру полос, температурную зависимость их положения, интенсивности и полуширины. Так, C полоса поглощения состоит из трех компонентов, как обнаружено в /35/ для КУ-Тл; A -полоса - из двух, что хорошо проявляется для кристаллов, активированных оловом /4/, а B -полоса может иметь до 5 компонентов (у оловянных центров /24,36/. Эти особенности поглощения можно объяснить только при учете динамического взаимодействия активатора с кристаллической решеткой. Отдельные свойства поглощения были удовлетворительно объяснены, принимая во внимание взаимодействие с неполносимметричными относительно иона активатора колебаниями решетки /37-39/. Однако такие эффекты, как расщепление полос поглощения, нельзя интерпретировать без



учета взаимодействия  $S^2$ -иона с неполносимметричными колебаниями решетки, которое проявляется в т.н. эффекте Яна-Теллера (ЭЯТ) /40/.

Ртутеподобный центр из-за сильного взаимодействия с окружающими ионами ведет себя как нелинейная квазимолекула, состоящая из примесного иона и шести анионов-лигандов. Из набора нормальных колебаний квазимолекулы только два типа имеют значение для расщепления орбитально-вырожденного уровня:  $E_g$  и

$E_g$ . Физическая сущность ЭЯТ состоит в том, что если нелинейная система находится в вырожденном состоянии, то минимум энергии соответствует не исходной, а более низкой симметрии конфигурации системы. После акта возбуждения из-за взаимодействия электрона с решеткой происходит несимметричный сдвиг равновесных положений ионов, результатом является расщепление вырожденных состояний, которое приводит к появлению структуры полос поглощения. Целый ряд работ /5,16,17,41-43/ посвящен описанию динамического ЭЯТ, обуславливающего особенности спектра поглощения РЦ в ШК, в частности, для случая интересующего нас активатора  $Sn^{2+}$  /44-47/.

### 2.2.2. $\mathcal{D}$ - полосы поглощения

Введение ртутеподобных активаторов в ШК вызывает в спектре поглощения (кроме вышеописанных  $A$ ,  $B$ ,  $C$  - полос) появление т.н.  $\mathcal{D}$  -полосы, которая расположена в спектральной области, прилегающей с длинноволновой стороны, а в некоторых системах перекрывающейся, с экситонной полосой поглощения. Впервые  $\mathcal{D}$  -полоса наблюдалась в кристалле  $K_2Te$  /1/, причем на очень близком расстоянии от первого экситонного пика.

Дальнейшие исследования показали, что в области между экситонной и  $C$ -полосой поглощения может находиться несколько полос. Так, в работе /48/ было обнаружено, что в кристаллах, активированных  $Pb^{2+}$  ионами, проявляется отдельная полоса, обозначенная  $D'$  на расстоянии около 1,3 эВ от первого экситонного пика.  $D$  и  $D'$  полосы исследованы в поглощении кристаллов  $KJ$ ,  $RbJ$ ,  $KBr$ ,  $RbBr$ , активированных свинцом в работах / 25, 49 /. По две  $D$  полосы были обнаружены в кристаллах  $KJ-Tl$ ,  $KJ-In$ ,  $KJ-Ga$ ,  $KCl-Tl$ ,  $KCl-In$  и по 3  $D$ -полосы в кристаллах  $KJ-Sn$  и  $KCl-Sn$  / 50-51 /. Затем три  $D$  полосы были обнаружены также в  $KJ-Pb$  / 52 /; в этих работах введено обозначение полос  $D_1$ ,  $D_2$  и  $D_3$  в порядке возрастания энергии. Спектр поглощения наиболее интересующего нас кристалла  $KJ-Sn$ , из работы / 50 /, приведен на рис. 2.1., на спектре хорошо видны  $A$ ,  $B$ ,  $C$  и 3  $D$  полосы.

Происхождение  $D$ -полосы поглощения несомненно связано с присутствием ионов активатора в решетке, однако ее характеристики отличаются от свойств активаторных полос поглощения  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Так, приведенное в работе / 3 / исследование гомологических рядов активированных ШК показало, что положение  $D$ -полосы поглощения определяется анионом основания и слабо зависит от активатора (в отличие от активаторных полос поглощения), что позволило подтвердить предположение, сделанное в более ранних работах Луцкого с сотр. / 1, 2, 53 /, о связи обсуждаемой полосы с возбуждением решетки основного вещества в непосредственной близости от активаторного иона.

Относительно модели околоактиваторного возбуждения до настоящего момента нет единого мнения. Еще в 1959 г. Нокс / 54 / предложил 3 возможных варианта состояний, ответствен-



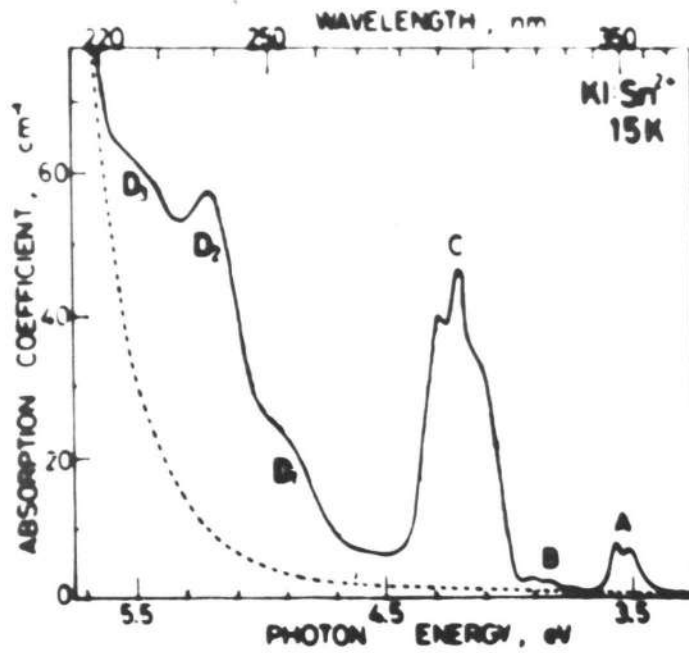


Рис.2.1. Спектр поглощения кристалла  $KY-Sn$  (концентрация  $Sn^{2+}$   $5 \cdot 10^{-3}$  моль%) при 15 К. Пунктирной линией отмечено поглощение неактивированного кристалла  $KY$ . Из работы /50/.

ных за D-полосы: 1) более высокие возбужденные состояния, активаторных ионов, 2) перенос электрона от иона галоида на ион щелочного металла, 3) перенос электрона от иона галоида на ион ртутеподобной примеси. Первое предположение было тут же отвергнуто из-за того, что возбужденные конфигурации активаторного иона, отличные от  $sp$ , настолько высокоэнергетичны, что не наблюдаются в области прозрачности кристалла. В работе Луцка / 3 / кроме вышеупомянутых, было высказано предположение о возможном происхождении D-полосы в результате возбуждения иона галоида вблизи активатора. В дальнейшем, однако, эта работа не получила широкого признания. При обсуждении природы D-полосы в более поздних работах конкурировали в основном модели, основанные на 2) и 3) предположениях Нокса, получившие название соответственно "модели активаторного экситона" / 1, 4, 8 / и "модели зарядового переноса" / 18, 50 /.

Появление D-полосы в рамках модели околоактиваторного экситона объясняли в работах / 35, 48, 55, 56 /, основываясь на близком расположении D и экситонного пика поглощения. Обнаружение D' полосы, отстоящей на большом расстоянии от экситонного пика, объяснялось уже как проявление переноса заряда с иона галоида на активатор / 48 /.

С позиций модели зарядового переноса рассматривают все наблюдаемые D-полосы авторы работ работ / 25, 35, 49-51, 57 /. В качестве аргумента в пользу модели переноса заряда Тсубой / 23 / приводит факт, что две D-полосы проявляются в поглощении  $MX_6$  комплексов не только в ЦК, но и в безводных растворах, тонких пленках, так что соответствующие переходы не могут быть связаны непосредственно с переходом электрона на

ион щелочного металла. Теоретический расчет был проделан Тсу-бой и Сакода в /51/. Авторы рассчитали методом молекулярных орбиталей энергетические уровни квазимолекулы  $(TeCl_6)^{5-}$  в кристалле  $KCl-Te$  (основываясь на переходе  $(e_g)^4 \rightarrow (e_g)^3(t_{1u})$  от иона  $Cl^-$  на центральный ион активатора  $Te^{4+}$  - типа "переноса заряда") и получили теоретическое значение для трех  $D$ -полос поглощения, два из которых совпадают с наблюдаемыми в эксперименте значениями, а третья полоса, по их мнению, не наблюдается из-за перекрытия с экситонным пиком. Результаты расчета переносятся на другие кристаллы ( $KCl-In$ ,  $KCl-Sn$ ,  $KJ-Sn$ ,  $KJ-Sn$ ) и делается вывод об общем характере тройной структуры  $D$ -полосы, несмотря на то, что у однозарядных активаторов экспериментально обнаружены лишь два компонента  $D$ -полосы.

Известно, что при облучении в  $D$ -области поглощения кристаллов  $KJ$  (особенно интересующих нас), активированных РЦ, происходит возбуждение активаторного излучения и создание светосуммы. Спектры возбуждения активаторного свечения и создания светосуммы содержат характерные полосы, расположенные на длинноволновом спаде экситонной полосы, как показано в работах / 58 - 60 /. Положение таких полос зависит от активатора. У  $KJ-Te$  такая полоса имеет максимум 218 нм (при ТЖА), в  $KJ$ , активированном другими активаторами, несколько отличается. Трудность интерпретации состояла в том, что в спектре поглощения не было известно полосы с соответствующим максимумом. В ряде работ обсуждаемые полосы сопоставлялись с экситонной полосой в чистом кристалле  $KJ$ , а возбуждение активатора объяснялось передачей энергии от чистого экситона к активатору /58-59/, в то время как несовпадение

спектров активаторного возбуждения и поглощения объяснялось потерями в приповерхностном слое. В работе / 61 / в поглощении тонкого кристалла была обнаружена полоса, совпадающая с полосами в спектрах возбуждения активаторного излучения и спектров создания активаторной светосуммы, и отсутствующая в неактивированном КУ. Авторами работы был сделан вывод, о том, что эта полоса связана с возбуждением околоактиваторных анионов  $Y^-$ , возможно, во второй координационной сфере, и была названа  $\rho_2$  полосой поглощения. Такого же мнения придерживается Вале / 60 /, считая, что природа обсуждаемых полос обусловлена возбуждением околоактиваторного экситона на дискретном расстоянии от активатора - чем дальше от активатора расположен возбужденный ион иода, тем ближе положение полосы поглощения к экситонной полосе.

В заключение раздела 2.1. посвященного описанию поглощения РЦ в ШГК, приводится таблица, в которой указано положение полос поглощения кристаллов, использованных в нашей работе.

### 2.3.1. Люминесценция ртутеподобных центров

Люминесценция РЦ - более сложное явление, чем поглощение и не может быть объяснена, исходя из простого соответствия электронных уровней РЦ в ШГК и в свободном <sup>подобном ионе</sup> ртутейодном поле. Люминесценция РЦ изучается с 30-х годов, огромное количество экспериментальных и теоретических работ посвящено различным аспектам этого явления; их обобщение представлено в ряде обзоров /5,16,18,28,48,63-68/.

Активаторная люминесценция возникает при возбуждении в А, В, С, D полосах поглощения, причем в каждой

Таблица

Положение полос поглощения некоторых активированных ШГК, использованных в работе

Кристалл	Положение полос в эВ (в нм)										по данным	
	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	B	C <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>			
K <sub>2</sub> Te	4,38 (283)		5,06 (245)		5,30 (234)			5,53 (224)	5,60 (221)		5,60 (221)	/35,50/
K <sub>2</sub> -Sn	3,52 (352)	3,57 (347)	3,85 (322)	4,14 (300)	4,21 (295)	4,28 (290)	4,92 (252)	5,21 (238)	5,51 (225)		5,51 (225)	/36,50/
KCl-Sn	4,29 (289)	4,42 (281)	4,94 (251)	5,20 (238)	5,35 (232)	5,51 (225)	6,77 (183)	7,13 (174)	7,42 (167)		7,42 (167)	/48,50/
KBr-Sn	3,97 (312)	4,08 (304)	4,49 (276)	4,75 (261)	4,86 (255)	5,00 (248)	6,15 (202)	6,5 (190)				/48/
KCl-Pb	4,86 (255)		5,86 (212)	6,14 (202)	6,23 (199)	6,33 (196)	6,53 (190)		7,4 (168)		7,4 (168)	/48/
KBr-Pb	4,16 (298)		5,23 (237)		5,54 (224)		6,20 (200)	6,46 (192)			6,46 (192)	/48,50/

из них может возбуждаться несколько полос люминесценции, расположенных в близкой ультрафиолетовой области и видимой части спектра. При рассмотрении свойств люминесценции ограничимся  $A$ -излучением, т.е. излучением, возбуждаемым в  $A$ -полосе поглощения, т.к. оно является наиболее изученным, его интерпретация дает ключ к пониманию других полос излучения, а также наиболее тесно связано с темой данной работы.

Характеристики люминесценции РЦ различаются в зависимости от иона активатора и соли основания и не укладывается в общую схему. По поведению  $A$ -излучения активированные ШГК, согласно / 18 /, подразделяются на четыре класса.

У типичного представителя I класса  $KY-Tl$  возбуждение в  $A$ -полосе поглощения приводит к появлению двух полос излучения:  $A_T$  (330 нм) и  $A_X$  (430 нм). При температуре ниже 30 К  $A_X$  полоса возбуждается с хорошей эффективностью в основном в  $D$ -полосе поглощения, а эффективность возбуждения  $A_T$  полосы в любой полосе поглощения падает с повышением температуры, так что при достижении ТЖА наблюдается только полоса  $A_X$ .

Тот факт, что длинноволновая  $A$ -полоса излучения при ТЖ с большей эффективностью возбуждается в  $D$ , чем в  $A$ -полосе поглощения, привел некоторых авторов /55, 69, 70 / к мысли, что происхождение полосы связано с излучением около-активаторного экситона, однако исследование поляризации люминесценции и ЭПР однозначно связали эту полосу с излучением с нижнего возбужденного состояния РЦ / 71-73 /. В некоторых работах / 13, 72-74 / приводятся сведения о неэлементарности коротковолновой полосы излучения галлиевых центров.

У кристаллов II класса ( $KBr-I_n$ ) две  $A$ -полосы лю-

минесценции наблюдаются при любой температуре, тогда как у представителей III класса ( $KCl-I_n$ ,  $NaCl-I_n$ ) - всегда только одна полоса.

К IV классу относятся ШГК, активированные двухвалентными РЦ ( $KJ-Sn$ ,  $KBr-Pb$ ), т.к. катионная вакансия, компенсирующая избыточный катионный заряд активатора, оказывает влияние на особенности люминесценции.

### 2.3.1. Люминесценция однозарядных РЦ в ШГК

Рассмотрим сначала свойства однозарядных РЦ; такие центры являются изотропными, что облегчает интерпретацию их свойств. Для объяснения природы возбужденного состояния РЦ важными являются кинетические и поляризационные свойства люминесценции.

В кинетических исследованиях затухания  $A_T$  и  $A_X$  люминесценции при импульсном возбуждении в работах Тринклер, Айлингворса, Тоуры и др. /65, 66, 76-80 / было показано, что фотосцинтилляции имеют сложную форму - состоят из быстрого и медленного компонентов (БК и МК), которые характеризуют равновесное и неравновесное испускание в РЦ. При понижении температуры для БК в импульсе люминесценции возрастает, а длительность компонентов характеризуется величинами:

$$\tau_{МК} \approx 10^{-7} + 10^{-3}, \quad \tau_{БК} \approx 10^{-8}$$

. При достаточно высоких температурах ( $\sim 200$  К и выше) фотосцинтилляции состоят только из МК, что свидетельствует об установлении термического равновесия между возбужденными электронными состояниями центра. Особенности кинетики свидетельствуют о том, что нижнее возбужденное состояние РЦ, соответствующее возбуждению в А-полосе поглощения, имеет сложную структуру, включающую



метастабильный уровень, лежащий под излучательными уровнями. Возбуждение в  $A$  -полосе поглощения приводит к непосредственному заселению излучательного состояния, затем происходит установление термического равновесия в распределении населенности между излучательными и метастабильным состояниями. БК обусловлен излучением до установления термического равновесия, а МК - термически равновесным распределением.

Люминесценция РЦ при условии возбуждения поляризованным светом является поляризованной при достаточно низких температурах. Поляризационные исследования позволяют судить о симметрии излучающих РЦ, об их взаимодействии с окружающей решеткой. Методика определения поляризации люминесценции анизотропных центров в кубических кристаллах была предложена Теофиловым в 1953 г. / 81 /, согласно которой ориентация излучателей определяется исходя из азимутальных зависимостей степени поляризации.

Первые работы Тарасовой, Теофилова / 82 / и Клика, Комптона / 83 / по исследованию поляризации излучения РЦ в ЦК появились в 1958 г. Сначала была обнаружена поляризация  $A_T$  полосы излучения в талиевых центрах в кристаллах  $KCl$  / 83 /,  $KJ$  / 20 /,  $KBr$  / 18 / и в индиевых и галиевых центрах в разных основаниях в работах Зазубович, Луцик, Луцик / 4-6, 9, 63, 84, 85 /. Обобщая приведенные в этих работах данные, поляризационные свойства однозарядных РЦ коротко можно охарактеризовать следующими положениями:

1. Люминесценция является поляризованной только при температуре ниже  $T_{3A}$ .
2. В пределах элементарной полосы поглощения степень поляризации возрастает в длинноволновом краю.



3. В пределах элементарной полосы излучения при фиксированном возбуждении степень поляризации  $P$  не меняется.

4. Азимутальные зависимости степени поляризации  $A$  полос излучения свидетельствуют об ориентации соответствующих осцилляторов вдоль осей симметрии  $C_4$ , отвечающих излучению с минимумов адиабатической поверхности тетрагональной симметрии. Такого поляризации, а также соответствующие полосы излучения, будем называть тетрагональными.

5. Азимутальные зависимости степени поляризации полос излучения указывает на ориентацию соответствующих осцилляторов вдоль оси симметрии  $C_3$ , что соответствует излучению с минимумов адиабатической поверхности тригональной симметрии. Такого поляризации, а также соответствующие полосы излучения будем называть тригональными.

Результаты поляризационных измерений свидетельствуют о том, что  $A_T$  и  $A_X$  полосы излучения РЦ обусловлены излучением из минимумов адиабатического потенциала нижнего возбужденного состояния соответственно тетрагональной и тригональной симметрии. Это положение подтвердилось также благодаря последованиям ЭИР /21,23,26,27,89/

### 2.3.2. Модель нижнего возбужденного состояния РЦ

Для объяснения свойств  $A$ -люминесценции в ШГК - числа полос, поляризации, кинетики - необходимо использовать модель нижнего возбужденного состояния, учитывающую эффект Яна-Теллера (ЭЯТ).

Нижнее возбужденное состояние РЦ - T - является триплетным, т.е. трижды орбитально вырожденным. Взаимодействие такого состояния с неполносимметричными колебаниями решетки при-

водит к ЗЯТ, в результате которого симметрия анионного окружения понижается таким образом, что в новой равновесной конфигурации происходит расщепление вырожденного электронного состояния. Энергия нижнего компонента расщепленного состояния меньше исходной на ян-теллеровскую энергию стабилизации  $E_{ЯТ}$ . Равновесным ян-теллеровским искажениям окружения одного типа, направленным вдоль эквивалентных осей симметрии кристалла соответствуют равнозначные минимумы энергии на энергетической поверхности адиабатического потенциала, разделенные потенциальными барьерами.

Под статическим ЗЯТ понимают возникновение стабильных конфигураций системы более низкой симметрии. При высоких температурах система непрерывно переходит из одного минимума в другой, сохраняя в среднем кубическую симметрию, но при низких температурах возможно проявление отдельных минимумов, как в случае поляризованной люминесценции.

Теоретические расчеты Берсукера / 90 / показывают, что актуальными для определения формы энергетической поверхности адиабатического потенциала (ЭПАП)  $T$ -состояния являются взаимодействия оптических электронов с двумя видами неполносимметричных колебаний: продольными двукратно вырожденными  $\epsilon_g$  колебаниями и поперечными трехкратно вырожденными  $\tau_{2g}$  колебаниями. Тетрагональные искажения центра выражаются через координаты  $\epsilon_g$  колебаний, а тригональные - через координаты  $\tau_{2g}$  колебаний.

Рассмотрение ЗЯТ в линейном приближении Эпиком и Прайсом / 91 / привело к выводу, что на ЭПАП  $T$ -состояния могут существовать либо тетрагональные, либо тригональные минимумы в зависимости от соотношения параметров  $\epsilon_g$  и  $\tau_{2g}$  колеба-

ний. Однако появление экспериментов по изучению поляризации

A-излучения и ЭПР привели к необходимости пересмотреть это положение. Тогда в работах Берсукера, Полингера, Ранфани, Баччи и др. /26,30,92/ был проделан расчет ЭИГ с учетом квадратичных членов, который показал, что при определенных соотношениях параметров РЦ на ЭПАП T-состояния может сосуществовать 3 типа стабильных минимумов: 3 минимума тетрагональной симметрии, 4 - тригональный и 6 - орторомбической. На рис. 2.2. приведено изображение равновесной конфигурации окружающих анионов, соответствующих упомянутым минимумам / 68 /.

В работах / 30-31 / подчеркивается, что для построения модели излучающего центра с учетом ЭИГ существенно сравнить величины ян-теллеровской энергии  $E_{ЯТ}$  и энергии спин-орбитального взаимодействия (COB)  $E_{COB}$ . В случае, если  $E_{ЯТ} > E_{COB}$ , то основным для построения модели является взаимодействие оптических электронов с неполносимметричными колебаниями, а COB рассматривается как возмущение. Если же  $E_{COB} > E_{ЯТ}$ , то за основу модели берется соответствие с уровнями свободного иона, т.е. используется приближение слабого кристаллического поля (модель Зейтца). Оценка величины  $E_{ЯТ}$  в разных работах несколько различается: в работах / 27-29 / приводятся оценки величины  $E_{ЯТ}$  от  $10^{-2}$  до 1 эВ. Величина  $E_{COB}$  зависит от атомного номера примеси и меняется от  $3 \cdot 10^{-4}$  эВ для  $Ca^{+}$  / 93 / до  $7 \cdot 10^{-2}$  эВ для  $Tl^{+}$  и  $Pb^{2+}$  / 94-96/. В процессе поглощения, однако, энергия взаимодействия электрона с актуальными колебаниями всегда меньше энергии спин-орбитального взаимодействия, поэтому сохраняется корреляция со структурой уровней свободных  $S^2$  ионов, и в основе моделей центра поглощения лежит теория слабого кри-

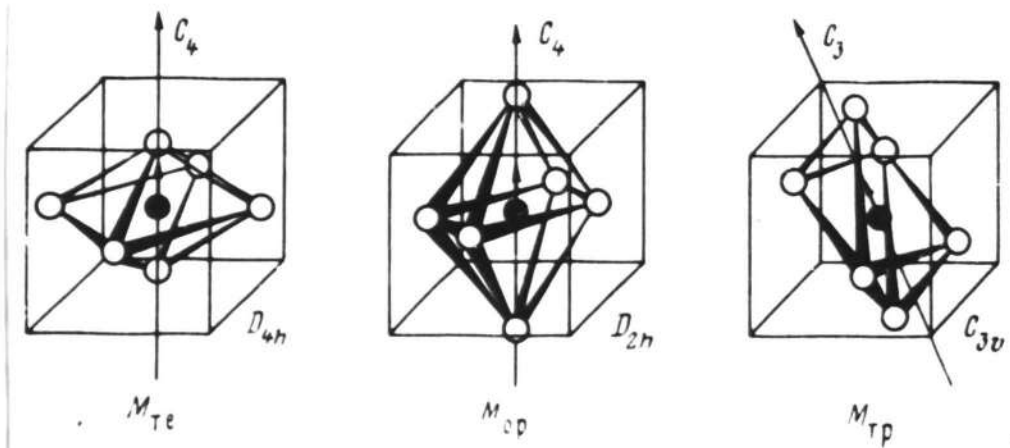


Рис.2.2. Равновесные ян-теллеровские искажения октаэдрического окружения для  ${}^3T_{1g}$  -состояния у рутеллоподобных центров, соответствующие тетрагональной, орторомбической и тригональной симметрии. Стрелками указана ориентация излучающих осцилляторов.

таллического поля. В процессе колебательной релаксации возбужденных состояний, предшествующем люминесценции, для легких примесных ионов ( $Ga^+$ ,  $In^+$ ,  $Tl^+$ ) выполняется условие  $E_{яТ} > E_{сов}$ . В таких системах ЗЯТ подавляет орбитальное движение и магнитный момент оптического электрона определяется спином ( $S = 1$  для  $^3T$  состояния). Соответствие с уровнями свободного РЦ не сохраняется, такую ситуацию рассматривает теория Хижнякава /30/.

В основе теории Хижнякава лежит ян-теллеровское взаимодействие, а в качестве возмущения выступают СОВ и сверхтонкое взаимодействие. ЗЯТ обуславливает наличие одновременно  $T$  и  $X$  минимумов на ЭПАП  $T$ -состояния каждому минимуму соответствует искажение центра вдоль определенной оси третьего или четвертого порядка.

Рассмотрим более подробно  $A$ -состояние. Оно является трижды вырожденным по спину. СОВ частично снимает вырождение триплетных минимумов, каждый из которых расщепляется на излучательный дублет и метастабильный синглет той же симметрии, что и исходный минимум (тетрагональной или тригональной). Спин направлен перпендикулярно оси орбитального искажения в излучающих минимумах и перпендикулярно в метастабильных минимумах. Излучательные переходы в основное состояние возможны и из метастабильных минимумов, но с гораздо меньшей вероятностью, чем из излучательных. Излучательные переходы направлены перпендикулярно как оси искажения, так и спину.

Между излучательными и лежащими под ними метастабильными минимумами происходят безызлучательные переходы с переориентацией спина. Между разными излучательными минимумами возможны переходы (туннельные или термические через барьер), в ре-

результате которых происходит изменение заселенности уровней, сказывающееся на поляризационных свойствах, относительной интенсивности и кинетике излучения.

Относительно тяжелых ионов существует две точки зрения.

Хижняков считает / 30 /, что излучение в этих системах можно описать с точки зрения предложенной им теории, а авторы работ / 94-96 / полагают, что для тяжелых ионов сохраняется корреляция с уровнями свободного иона. Они рассуждают следующим образом. В тяжелых РЦ ( $Te^+$ ,  $Pb^{2+}$ )  $E_{сов}$  сравнима по величине с (или превышает),  $E_{ЯТ}$ . В таких системах орбитальное движение не подавляется ЭЯТ, и энергия электронных уровней определяется проекцией орбитального момента на полный момент, которому соответствует квантовое число  $J = L + S$ .

В таком случае в процессе релаксации возбужденного состояния сохраняется корреляция со структурой энергетических уровней свободных ионов. Нижнему возбужденному состоянию соответствует  ${}^3T_{1u}$  состояние и лежащее под ним  ${}^3A_{1u}$  состояние ( ${}^3P_1$  и  ${}^3P_0$  в свободном ионе). Действие ЭЯТ проявляется как наличие двух (или трех) типов минимумов на  ${}^3T_{1u}$  поверхности. На ЭПАП метастабильного  ${}^3A_{1u}$  состояния также могут быть минимумы разной симметрии, однако в отличие от модели Хижнякова возможен сдвиг равновесного положения относительно минимумов излучательного состояния / 97 /. На такой основе построены модели, предложенные Фукудой / 16-19, 98 /, Ранфани / 26-28, 92 / и другими авторами / 71, 76, 79, 97, 99 /.

### 2.3.3. Люминесценция двухвалентных РЦ

Рядом с двухвалентным ртутеподобным центром  $M^{2+}$  обычно в непосредственной близости расположена катионная вакансия  $v_c^-$ , компенсирующая избыточный положительный заряд. В литературе упоминается два варианта расположения  $v_c^-$  относительно иона  $M^{2+}$ : 1) в первой катионной сфере, по направлению кристаллографической оси  $C_2$  (nearest neighbour - nn), образуя ассоциат  $M^{2+}v_c^- [110]$ ; 2) во второй катионной сфере, по оси  $C_4$  (next nearest neighbour - nnn), образуя ассоциат  $M^{2+}v_c^- [001]$ . Были проделаны многочисленные попытки определить однозначно взаимное положение вакансии и иона примеси, для этого использовались методы поляризованной люминесценции, оптического дихроизма, эффекта Мессбауэра / / . Исследования показали, что в ШГК, активированных двухзарядными РЦ, возможны ассоциаты обоих типов, однако точное соотношение их количества в конкретной системе установить не представляется возможным, тем более, что термостимулированное движение (перескок)  $v_c^-$  приводит к преобразованию центров из одного типа в другой /101,103/. Теоретический расчет показывает, что энергия связи  $M^{2+} - v_c^-$  примерно одинакова для обоих случаев /106/. В специально созданных условиях возможно создание  $M^{2+}$  центров кубической симметрии без ассоциированной вакансии /107-109/. Оптические свойства кубических центров  $M^{2+}$  принципиально не отличаются от свойств однозарядных РЦ.

Что касается  $M^{2+}v_c^-$  центров, то они отличаются по свойствам от однозарядных РЦ, что ярко проявляется в спектрах люминесценции и поляризационных свойствах.

Остановимся более подробно на описании свойств люмине-



сценции кристаллов, активированных  $Pb^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  ионами, которые послужили объектами исследования данной работы. К моменту начала исследования были известны следующие данные, относящиеся к А-люминесценции указанных кристаллов.

$Pb^{2+} Sr^{2-}$  - центры в кристаллах KCl и KBr. Были изучены спектральные /7,110-112,94/, кинетические / 111-113 / и поляризационные /94,111-115/ свойства люминесценции KCl-Pb, возбуждаемой в А-полосе поглощения в температурном районе 80-300 К, которые показали, что:

1) А-люминесценция состоит из двух полос: интенсивной ультрафиолетовой полосы 340 нм, имеющей сложную структуру и слабой полосы 430 нм, наблюдаемой в температурном районе 80 К;

2) азимутальная зависимость степени поляризации полосы 340 нм свидетельствует о тетрагональном характере излучения, обе подполосы поляризованы вплоть до комнатной температуры. Зависимость степени поляризации  $P$  от длины волны возбуждающего света  $\lambda_{воб}$  имеет знакопеременный ход: меняется от отрицательного значения в коротковолновом краю А-полосы поглощения до положительного значения в длинноволновом краю. Поляризация полосы 430 нм не изучалась;

3) фотосцинтилляция полосы 340 нм имеет два компонента БК и МК, фотосцинтилляции полосы 430 нм содержит один компонент, совпадающий по длительности и температурной зависимости с МК коротковолновой полосы (в районе 50-80 К).

Интерпретировалась неэлементарная коротковолновая полоса 340 нм как излучение с нижнего возбужденного состояния  $Pb^{2+} Sr^{2-}$  ассоциата, расщепленного из-за присутствия катионной вакансии. Относительно природы длинноволновой полосы 430 нм были разногласия. В работе /116/ ее связывали с излучением кислород-



содержащих примесей, другие авторы хоть и приписывали ее излучению  $Pb^{2+}v_c^-$ -центров, но считали, что она связана с излучением с  $^1T_1$  состоянием, заселяющегося резонансным путем от соседнего  $Pb^{2+}$  иона, находящегося в  $^3T_{1u}$  состоянии /115, 117 /, или с излучением с метастабильного состояния /111, 113 /.

A-излучение кристалла  $KBr-Pb$ , изучавшееся в работах /8, 106, 110, 115-118 /, по свойствам очень похоже на вышеописанный кристалл  $KCl-Pb$ , состоит из коротковолновой полосы 360 нм и слабой длинноволновой 480 нм. Было выяснено, что полоса 360 нм имеет тетрагональную поляризацию, относительно элементарности данных не было.

$Sn^{2+}v_c^-$  центры в  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ . Заслуга в изучении этих центров принадлежит в основном Зазубович с сотрудниками /4, 6, 63, 111, 119/. Обобщив данные по исследованию A-излучения в кристаллах  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$ ,  $KJ-Sn$ , можно прийти к выводу, что оно обладает рядом черт, аналогичных A-излучению  $Pb^{2+}v_c^-$  центров. Излучение, возбуждаемое в A-полосе поглощения, представлено неэлементарной полосой: 476, 500 нм в  $KCl-Sn$ ; 480, 506 в  $KBr-Sn$ ; 520, 560 нм в  $KJ-Sn$ , /16, 19, 110/. Обнаружена поляризация /4, 6, 10, 16, 22, 111, 119/ обеих подполос излучения, причем только тетрагонального типа, т.е. излучающие осцилляторы направлены вдоль оси  $C_4$ . Люминесценция остается поляризованной вплоть до комнатной температуры. Зависимость  $P$  от  $\lambda_{вс}$  характеризуется отрицательными значениями в коротковолновом краю A-полосы поглощения и положительными значениями в длинноволновом краю.

Кроме интенсивного A-излучения в кристаллах  $KBr-Sn$  и  $KCl-Sn$ , наблюдается еще слабая полоса излучения 520 нм

в обоих кристаллах / 107, 109 /.

Ее спектр возбуждения очень напоминает обычную структуру спектра возбуждения РЦ, содержащую А, В, С -полосы, только сдвинут в длинноволновую сторону относительно спектра возбуждения  $\text{Sn}^{2+} \nu_c^-$  центра. Эти полосы приписывались излучению А - полосы кубических  $\text{Sn}^{2+}$  центров.

В кристалле  $\text{KJ-Sn}$  также была обнаружена слабая длинноволновая полоса (обозначенная R -красная) с максимумом 650 нм. / 120-122 /. Однако не было обнаружено возбуждения R -полосы в области энергии ниже А -полосы поглощения основных центров. Авторы приписали излучение этой полосы бимерам, состоящим из активаторных ионов.

В работах Фукуды / 16-18 / и Зазубович с сотрудниками / 107, 119 / на основе анализа экспериментальных данных был сделан вывод о том, что двухзарядные РЦ независимо от структуры испытывают такое же действие ЭПТ, как и однозарядные РЦ. Наличие и положение дефекта  $\nu_c^-$  мало влияет на общую структуру ЭПАП возбужденного состояния  $M^{2+}$  центров и адекватно описывается теорией Хижнякова. Возмущающее действие катионной вакансии заключается в расщеплении энергетически равноценных минимумов в случае изотропных центров на две группы. Наличие дефекта обуславливает своеобразие люминесценции двухзарядных РЦ: расщепление  $A_T$  полосы излучения, температурную зависимость поляризации, характер поляризационной зависимости от длины волны возбуждения.

### 3. РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ЦГК

Невозможно рассмотреть огромное количество работ, посвященных вопросам дефектообразования в ЦГК, поэтому в главе 3 коротко рассмотрим те аспекты этой проблемы, которые связаны с темой нашей работы.

#### 3.1. Дефектообразование в неактивированных ЦГК

Создание дефектов в твердом теле при облучении высокоэнергетическими частицами и квантами происходит по двум каналам: в результате действия 1) универсального механизма упругого смещения атомов из узлов решетки в междоузлия, характеризующегося пороговой энергией смещения  $10^2$  кэВ, 2) механизма распада электронных возбуждений на простейшие дефекты, для которого требуется энергия 10 эВ. В интересующих нас ЦГК дефектообразование происходит по 2) механизму, в результате образуются т.н. френкелевские пары дефектов: смещенные из узлов в междоузлиях ионы и вакансии на месте регулярных узлов. В ряде работ /123-125/ показано, что в ЦГК дефекты возникают в процессе безызлучательного распада экситона и рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Коротко остановимся на рассмотрении распада экситона на радиационные дефекты (РД), т.к. этот вопрос связан с темой нашей работы, а также на описании некоторых РД.

$F$  - центр - один из наиболее простых РД. Шесть катионов, окружающих анионную вакансию  $V_a^+$ , создают в центре положительный заряд, что способствует захвату электрона. Энергетические уровни  $F$  -центра в первом приближении описываются системой уровней водородоподобных уровней /126/. Переход

электрона на нижнее возбужденное состояние обуславливает  $F$ -полосу поглощения, на более высокие уровни -  $K$ ,  $L$ -полосы поглощения.  $F$ -центр - основа для образования целого набора центров окраски. Известны  $F^-$ -центр - анионная вакансия, захватившая два электрона,  $F^+$ -центр - анионная вакансия  $\sigma_a^+$ , а также агрегатные центры:  $F_2(M)$ ,  $F_3(R)$ ,  $F_4(N)$ , содержащие соответственно по 2, 3 и 4  $F$ -центра.

$X_2^-$ -центр представляет собой молекулярный ион  $X_2^-$ , расположенный в одном анионном узле. Слабое взаимодействие электрона с двумя ионами галоида, расположенными в соседних с  $X_2^-$  узлах, приводит к образованию комплекса из четырех анионов, занимающих три узла вдоль оси  $[110]$ , и имеющего дырочный характер / 127-129/.

$I$ -центр - междоузельный ион галоида, наиболее стабильное положение которого соответствует центру объема куба, образованного четырьмя катионами и четырьмя анионами /130-131/.  $H_A$ -центр -  $H$  вблизи иона  $Na^+$ , присутствующего в ЦТК.

$\alpha$ -центр - анионная вакансия  $\sigma_a^+$ . Поглощение ионов галогена около  $\sigma_a^+$  обуславливает т.н.  $\alpha$ -полосу поглощения /132-133/.

$V$ -центры - образованы несколькими  $H$ -центрами, взаимодействующими между собой благодаря сильной анизотропии нарушения решетки / 134, 135/.  $V_2$  - нейтральный относительно решетки линейный молекулярный ион  $X_3^-$ , занимающий два анионных и один катионный узел,  $V_4^-$  - ассоциат  $V_2$  с междоузельными ионами галоида и щелочного металла,  $V_F$  - молекулярный ион  $X_2^-$ , занимающий два анионных узла и ассоциированный с катионной вакансией.

$V_K$  - центр - автолокализованная дырка, представляет собой молекулярный ион  $X_2^-$ , занимающий два анионных узла,

расположенных по оси  $[110]$ . Методами ЭПР и ДЭПР было установлено строение  $V_K$ -центров / 135-137 /.

Основной причиной появления френкелевских РД в ЦГК является распад экситонов. Впервые экситонный механизм дефектообразования в ЦГК был предложен Витолом / 138 /, Хершем / 139, 140 / и Пули / 141 /. Не вызывает сомнений / 142-147 /, что в результате распада экситона образуется пара нейтральных дефектов  $F-H$ , меньше сведений об образовании заряженных дефектов  $\alpha-I$  / 144-147 /. Важным вопросом является выяснение, на каком этапе релаксации экситона возможен его распад с образованием дефектов / 145 /. В настоящее время считается доказанным / 148-151 /, что для дефектообразования наиболее существенным является безызлучательный распад молекулярного автолокализованного экситона (МАЛЭ) в низшем триплетном состоянии. Предложено много механизмов образования пар РД при распаде МАЛЭ, их обобщение дано в обзорных статьях / 145, 148-153 /. Интересной представляется классификация механизмов на основе разделения способов передачи энергии от электронной подсистемы к атомной, названных моделями 1) локального нагрева, 2) локального возбуждения / 149 /. Обе модели рассматривают электрон-решеточное взаимодействие и отличаются особенностями перевода дырочного компонента экситона в междоузельное положение с образованием центра. Предполагается, что оба типа механизмов сосуществуют, даже в пределах одного кристалла.

Безызлучательный переход МАЛЭ в основное состояние осуществляется через конфигурацию, представляющую собой  $F-H$  пару на минимальном расстоянии. Для дефектообразования кроме процесса распада МАЛЭ на пару РД важным является также аспект выживания в случае разделения компонентов на достаточное расстояние. Показано / 145 /, что решающим фактором для образо-

вания стабильных пар РД является наличие локальных колебаний. В кристаллах, обладающих локальными колебаниями, стабильные F-H пары образуются при низких температурах (KCl, KBr, CsBr) и наоборот, отсутствие локальных колебаний (KJ, RbJ, NaCl, NaBr) приводит к возможности образования стабильных РД только при температурах, обеспечивающих возможность термического движения H-центра от F-центра (150 + 200 К).

Наша работа связана с дефектообразованием в активированном кристалле KJ, поэтому процесс накопления дефектов в этом кристалле представляет особый интерес. Как уже упоминалось KJ принадлежит к тем кристаллам, в которых при ТМ дефектообразование имеет низкую эффективность /133-154. /

Оптически созданные экситоны распадаются с образованием F, H-центров и небольшого количества  $\alpha, I$ -центров. На рис. 3.1 виден спектр поглощения KJ, подвергнутого длительному рентгеновскому облучению при ТМ, в котором проявляются F-полосы,  $\alpha, \beta$ -полосы, обусловленные поглощением ионов галоида около  $\alpha$  и F-центров, дублет H-центра и широкая полоса, обусловленная V-центром. При ТМА эффективность образования F, H пар резко увеличивается. Интересно, что введение примеси, например,  $Na^+$ , подавляет образование F, H пар, что объясняется захватом примесью экситонов, и последующей релаксации возбуждения в виде примесного излучения.

### 3.2. Дефектообразование в активированных ШК

Наличие примесного дефекта может существенно повлиять на процесс распада на РД. Показано, что такое влияние оказывает

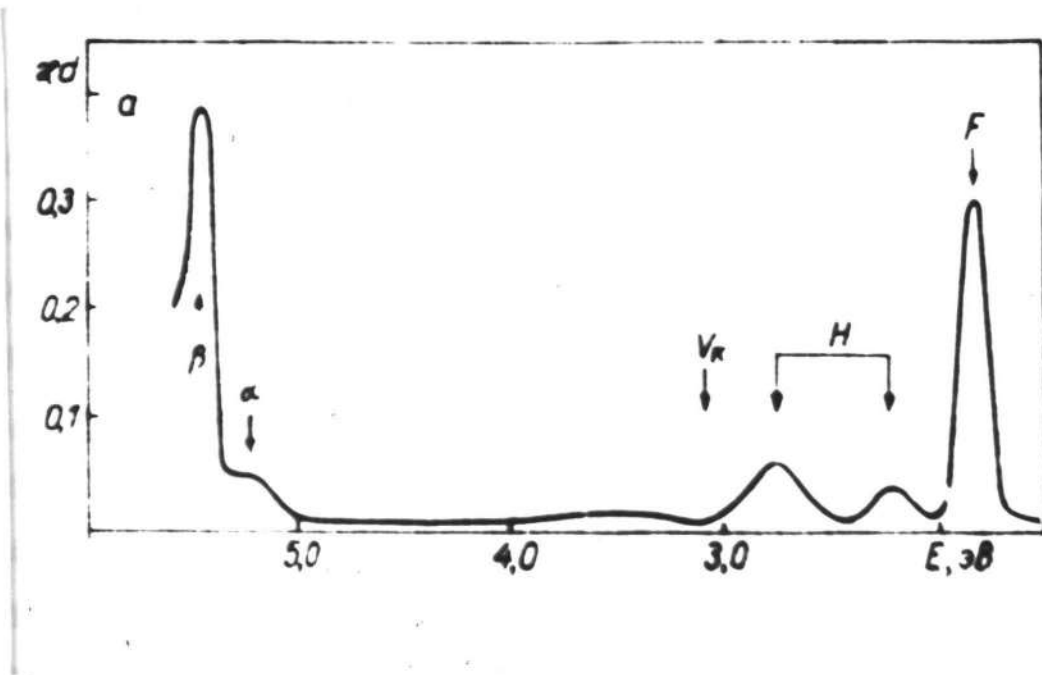


Рис.3.1. Спектр поглощения кристалла  $K_7$ , подвергнутого рентгеновскому облучению при 4.2 К в течение 29 часов. Из работы /133/.



как анионные /155, 156/, так и катионные гомологические примеси /157, 158 / в ШК. Для нас наибольший интерес представляют ртутеподобные примеси. Ртутеподобные примеси  $A^+$  служат эффективными ловушками для электронов и дырок, образуя активаторные центры электронного  $A^0$  и дырочного  $A^{++}$  характера /126, 159-162/. Ионы и атомы примеси взаимодействуют с собственными радиационными дефектами, образуя многообразные сложные ассоциаты.

Наличие ртутеподобных примесей влияет на разные аспекты дефектообразования. Захват электронов и дырок на ртутеподобные центры (РЦ) понижает эффективность создания МАЛЭ. Так, в работе /163/ было обнаружено уменьшение эффективности накопления  $F$ -центров в кристалле  $KCl$ , активированного  $Pb^{2+}$ ,  $Cu^+$ ,  $Ag^+$ , пропорциональное концентрации активатора; когда все активаторные ионы насыщаются электронами и дырками, МАЛЭ образуется более эффективно и число  $F$ -центров растет быстрее.

Наличие РЦ влияет на место, в котором происходит распад МАЛЭ. В работах Плявинь с сотрудниками /164-168/ показано, что с большой эффективностью распад МАЛЭ на пару  $F-H$  происходит около  $A^{++}$  центров. Специальное увеличение числа  $A^{++}$  центров в процессе т.н.  $C$ -сенсibilизации резко увеличивает эффективность образования РД при распаде МАЛЭ. Согласно этим работам, процесс дефектообразования завершается созданием близких  $F-A^{++}$  пар, обуславливающих рекомбинационную люминесценцию, в то время как  $H$ -центр отходит от РЦ.

В работах /169-172/ аналогичные процессы рассматриваются иначе. Предполагается, что распад экситона происходит около  $A^+$  центра,  $F$ -центр остается на месте, а  $H$ -центр

диффундирует по решетке, пока не встретит другой  $A^+$  центр и ионизирует его, превратив в  $A^{2+}$  центр, и в этом случае образуются  $F-A^{2+}$  пары, но не близкие, а разделенные на большие расстояния.

Эффект преимущественной локализации электронных возбуждений и распада МАЛЭ возле активаторного центра подтверждают работы Нагли с сотр. /173-177/, в которых показано, что в  $KCl$ , активированном  $Tl^+$  и  $Pb^{2+}$  ионами, кроме  $F-A^{2+}$  пар дефектов, образуются также генетически связанные  $F-A^+$  пары.

Но этими аспектами влияние активатора на процесс дефектообразования в ЦГК не ограничивается, наличие активатора может принципиально изменить этот процесс. Особый интерес в связи с материалом диссертации представляют процессы дефектообразования и запасаения светосуммы под влиянием светового облучения из спектральной области менее энергетической, чем полоса анионного экситона. В этих процессах свет поглощается в области ближайшего окружения активатора. Релаксация возбужденного околоактиваторного участка может закончиться свечением активатора, околоактиваторного экситона или образованием стабильных при достаточно низких температурах дефектов решетки вблизи активатора. Возможности и факты подобного низкоэнергетического образования собственных дефектов решетки под влиянием примесей в настоящий момент мало исследованы как в теоретическом, так и в экспериментальном плане. Рассмотрим известные литературные данные по этому вопросу.

Особый интерес представляют работы /145,146/, в которых проведено комплексное исследование низкотемпературных процессов дефектообразования и создания стимулированной люминесценции в кристалле  $KCl-Tl$  при возбуждении в районе  $S$ -полос поглощения. При 4.2 К были измерены спектры создания

и стимуляции активаторной стимулированной люминесценции, а также исследованы процессы термовысвечивания и отжига дефектов и установлено, что оптически стимулированная люминесценция наиболее эффективно запасается в высокоэнергетической подполосе  $\mathcal{D}$ -поглощения, а спектр стимуляции состоит из ряда полос, которые были сопоставлены с полосами поглощения  $F$  и  $Te^{\circ}$  центров. О процессах дефектообразования сделаны следующие выводы: околоактиваторное возбуждение может привести либо 1) к созданию пар  $Te^{\circ}$ ,  $Te^{2+}$  в результате распада возбуждения на электрон и дырку, либо 2) к распаду околоактиваторного молекулярного возбуждения на пары дефектов  $F$ ,  $H$  или  $\alpha$ ,  $I$ . В данной диссертации проведены исследования кристаллов  $K\ddot{I}-Te$  и  $K\ddot{I}-Sn$ , экспериментально и идейно близкие к рассмотренным работам /145, 146/. Однако, как будет показано ниже, на основе исследований указанных кристаллов был сделан вывод о другом механизме низкотемпературного дефектообразования, ответственного за запасаение и высвечивание светосуммы при низких температурах в этих кристаллах.

Рассмотрение вопросов о свойствах и последствиях околоактиваторного возбуждения следует самым тесным образом связывать с индуцированным изменением энергетических состояний околопримесных ионов.

Физической основой низкоэнергетических радиационных процессов является возникновение локальных (лежащих в запрещенной зоне) и квазилокальных (лежащих в зоне проводимости или валентной зоне) уровней основного электронного состояния у катионов или анионов ближайшего окружения источника возмущения.

Первой теоретической работой, посвященной расчетам таких уровней, является работа Кристофеля для кристалла  $KCl-Te$  /148/. В работе установлено, что околоактиваторные анионы благодаря особенностям внутренней электронной структуры иона  $Te^+$  могут иметь как локальные уровни, лежащие над валентной зоной, так и квазилокальные, расположенные внутри этой зоны.

Более сильное влияние на окружение оказывают заряженные относительно решетки дефекты — двухзарядные примеси и вакансии. Расчеты для системы  $KCl-Eu^{2+}$ , где активатор располагается в паре с катионной вакансией вдоль кристаллической оси второго порядка, проделаны в /179/ методом МО ЛКАО в двухзонном приближении с учетом взаимодействия ион решетки — активаторный диполь и искажения решетки. Одно из проявлений взаимодействия — появление локальных уровней в запрещенной зоне. Установлено также, что на дырочный локальный уровень оказывают влияние интегралы перекрытия волновых функций примеси и соседних ионов. Основные уровни примеси расположены под валентной зоной, существование же локальных уровней под зоной проводимости зависит от того, насколько близко к валентной зоне расположена система одноэлектронных состояний примеси.

Для активаторных центров  $O^-$  и  $O^-v_a^+$ , в  $KCl$  и  $LiF$ , которые в электростатическом смысле можно считать обратными диполям  $Eu^{2+} - v_c^-$ , получены теоретические расчеты энергетических состояний окружения самосогласованным методом Хартри-Фока-Рутана с использованием модели кластера /180/. Подобные расчеты сделаны также для кристаллов с примесью марганца /181/. Общие черты расчетов для указанных систем — наличие квазилокальных уровней в валентной зоне и зоне проводимости, причем примесные уровни расположены в запрещенной зоне. Возмущение имеет значительную величину в двух ближайших координ-

национальных сферах.

В ряде работ получены экспериментальные подтверждения существования локальных и квазилокальных уровней у ионов, окружающих активатор. Особый интерес представляют работы, в которых обнаружено образование  $V_K$ -центров при оптическом низкоэнергетическом возбуждении кристаллов, содержащих двухзарядные активаторные ионы. Подобное образование  $V_K$ -центров наблюдалось в присутствии двухзарядных ртутеподобных активаторных центров ( $Tl^{2+}$ ,  $In^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ) /182-184/. В работах /185, 186/ методом ЭПР при оптическом облучении некоторых ЦТК, активированных  $Ag^+$ , также были обнаружены  $V_K$ -центры наряду с  $Ag^0$ .

Объяснение делокализации дырки с двухзарядных ионов дано в работе /184/, где приводятся результаты расчета основных состояний ионов хлора - при положении в первой анионной координационной сфере им соответствует локальные уровни под валентной зоной, во второй сфере - квазилокальные уровни, лежащие в зоне. Переход электрона с квазилокальных уровней на незанятый основной уровень  $Tl^{2+}$  приводит к разрушению этого центра и автоионизации дырки с иона хлора и последующему образованию  $V_K$ -центра, расположенного вблизи активатора. Обнаружить возмущающее влияние активатора на  $V_K$ , свидетельствующее об их близком расположении, можно из анализа излучения, сопровождающего стимуляцию в  $F$ -полосе поглощения, и представляющее собой свечение околоактиваторного экситона.

В рассмотренных работах образование  $V_K$ -центров вблизи активатора связывается с существованием квазилокальных состояний в валентной зоне. Однако очень мало работ посвящено вопросу о низкоэнергетическом оптическом создании дефектов в системах, где существуют локальные уровни в запрещенной зоне, относящиеся к ионам, окружающим активатор. В этом аспекте



необходимо отметить работу /187 / по изучению  $KCl-Eu^{2+}$  методом термостимуляции, где высказывается мысль о бестсковом запасании светосуммы при низких температурах на локальных уровнях.

### 3.3. Рекомбинационная люминесценция ШГК

В предыдущих разделах 3 главы было показано, что распад МАЛЭ приводит к образованию дефектов в ШГК. Рентгено-, термо-, фото- стимуляция способствует рекомбинации имеющихся дефектов с электронами и дырками, сопровождающейся люминесценцией, происходит т.н. рекомбинационная люминесценция. В зависимости от типа носителей заряда, освобождающихся в результате стимуляции, различают электронную и дырочную рекомбинационные люминесценции. Рекомбинационная люминесценция интересует нас, потому что ее анализ помогает делать выводы относительно характера и взаимного расположения дефектов, обусловивших ее появление.

В неактивированных ШГК после воздействия облучения, вызвавшего появление РД, наблюдается рекомбинационная люминесценция как дырочного, так и электронного характера.

К электронному типу рекомбинационной люминесценции относится т.н. собственная люминесценция, наблюдается при низких температурах. Она обусловлена рекомбинацией электронов проводимости с автолокализованными дырками  $V_K$  в регулярных узлах / 127, 128, 129 /, в интересующем нас кристалле  $KJ$  такая люминесценция обуславливает появление полос излучения 300 и 375 нм с  $\sigma$  и  $\pi$  поляризацией / 154, 188, 189 /. Электронный характер имеет люминесценция, возникающая при разрушении  $I$  -центров и рекомбинации освобожденного электрона

с  $V_F$  -центрами / 190 /, а также рекомбинация электронов с  $H$  -центрами / 191 /.

Дырочная рекомбинационная люминесценция возникает при рекомбинации дырок, создаваемых зонным возбуждением, с  $F$  -центрами / 192, 193 /, а также при термическом разрушении дырочных центров:  $H$ ,  $H_A$ ,  $V_K$ ,  $V_F$ ,  $V_{KA}$ . Спектральный состав излучения соответствует  $\alpha$  -излучению / 194, 196 /.

Термостимулированная рекомбинационная люминесценция кристалла  $K_2$  известна в основном для случая предварительного рентгеновского и  $\gamma$  облучения / 133, 196, 197 /. При более низких температурах рекомбинационная люминесценция имеет электронный характер, при более высоких - дырочный. Термопики 98 и 115 К обусловлены освобождением электронов с ловушек, связанных с  $OH^-$  и  $Na^+$  центрами, и их рекомбинацией с  $V_K$  и  $V_{KA}$ . Термопик 154 К связан с разрушением  $F'$  -центра и рекомбинацией электрона с  $V_{KA}$  -центром. В пике 190 К разрушаются  $V_1$  - центры, обуславливающие дырочную рекомбинацию с  $F$  -центрами. Более высокотемпературные пики связаны с разрушением различных  $V$  -центров, обусловленных междоузельными галогидными ионами и их рекомбинацией с  $F$  -центрами.

В активированном ШГК, помимо рекомбинации собственных дефектов, возможна рекомбинация с участием примесных дефектов. Такая рекомбинационная люминесценция также может иметь как дырочный, так и электронный характер.

К дырочному типу относится рекомбинационная люминесценция в парах  $A^0 - V_K$ , в работах / 198, 199 / подчеркивается ее туннельный характер. В работах / 200, 201 / показано, что спектральный состав люминесценции зависит от степени релаксации дырки в кристалле  $KCl-Sn$ .



Хорошо известна электронная рекомбинационная люминесценция, обусловленная рекомбинацией электронов с активаторными дырочными центрами, происходящая, например, в  $F-A^+$ ,  $F-A^{++}$  парах при фотостимуляции в  $F$ -полосе поглощения. Фотостимулированная рекомбинационная люминесценция (ФРЛ) исследуется как при импульсном возбуждении в  $F$ -полосе поглощения - ответный сигнал активаторной люминесценции является сцинтилляцией, так и при стационарном - ответный сигнал - фотовспышка.

Анализ фотовспышки дает возможность судить о распределении по объему кристалла дефектов - партнеров ФРЛ. В качестве примера такого исследования ФРЛ можно привести работы / 164 - 168, 202, 203, 204 /, в которых на основе анализа  $F$ -вспышки делается вывод о парном, т.е. близком, распределении центров после распада МАЛЭ.

Что касается  $F-A^+$  пар, то в работах / 173 - 177 / показано на основе анализа ФРЛ в стационарном и импульсном режиме, что их составные дефекты образуются на разных расстояниях друг от друга. Близкие пары появляются в коротком компоненте при импульсном возбуждении, а некоррелированные дефекты - при стационарном.

Электронная и дырочная рекомбинационная люминесценция активированных ШГК наблюдается при термической стимуляции (ТСЛ). В литературе неданных, касающихся ТСЛ интересующего нас кристалла  $Ky-Sn$ , поэтому остановимся на рассмотрении  $Ky$ , активированного другими примесями, а также на рассмотрении кристалла  $KCl$ , активированного  $Sh^{2+}$  ионами.

В ТСЛ  $Ky-Te$ , рентгенизированного при 90 К / 205, 206 / помимо пиков, обусловленных собственными дефектами и загрязнениями (98 К -  $O^-$ , 110 К -  $V_K$ , 115 К -  $Na^+$ ), 154 К -  $F'$ ),

содержатся пики 175 и 240 К, обусловленные разрушением  $Tl^0$  и активаторных центров, ответственные за электронную рекомбинационную люминесценцию. Термопик 310 К связывается с термическим разрушением  $Tl^{2+}$ -центра и туннельной рекомбинацией освободившейся дырки с  $F$ -центром. Самый высокотемпературный пик 360 К обусловлен разрушением  $V_2$  центра и рекомбинацией дырки с  $F$ -центром.

ТСЛ кристалла  $KCl-Sn$ , рентгенизированного при ТЖА, описана в ряде работ / 200,201,207/. Спектр ТСЛ содержит целый ряд пиков, замечено, что при температурах разрушения дырочных пиков доминирует излучение в красной области спектра, а на электронной стадии - активаторное излучение, возникающее при рекомбинации  $Sn^{3+}v_c^-$  центров с освобождающимися электронами.

Таким образом, из анализа литературных данных видно, что к началу нашей работы в области исследования внутрицентральной люминесценции картина была неполной: относительно однозарядных РЦ было известно спектральное проявление ЭИТ в виде появления полос  $A_T$  и  $A_X$  излучения, обладающих соответственно тетрагональной и тригональной поляризацией, в то время как у двухзарядных РЦ ( $Pb^{2+}$ ,  $Sn^{2+}$ ) было известно только  $A_T$ -излучение тетрагонального характера, расщепленное на две подполосы из-за возмущающего влияния катионной вакансии. Не решенным до конца оставался также вопрос о положении катионной вакансии относительно двухзарядного активаторного иона в разных кристаллах. Для того, чтобы выяснить, имеет ли излучение  $A_T$  и  $A_X$  полос универсальный характер, и каково положение  $v_c^-$ , нами были поставлены следующие задачи:

I. Провести поиск и исследование  $A_X$  полос с тригональной поляризацией, относящихся к излучению нижнего возбужден-

ного состояния двухзарядных РЦ.

2. На основе спектральных и поляризационных исследований люминесценции активированных ШГК, определить положение катионной вакансии относительно двухзарядного активаторного иона.

Анализируя данные по поглощению РЦ в ШГК, можно заметить, что наибольший интерес представляет  $\sigma$ -область. Для двухзарядных РЦ число  $\sigma$ -полос достигло трех. В то же время их интерпретация до последнего времени не является единодушной. Так как процессы, возбуждаемые в  $\sigma$ -области, самым тесным образом связаны с преобразованием энергии в непосредственной близости от активаторного иона и в некоторых случаях завершается активаторным свечением, то структура  $\sigma$ -области и ее интерпретация представляют интерес с точки зрения создания общего представления о внутрицентровом и околоцентровом возбуждении излучения двухзарядных активаторных центров. В связи с этим нами были поставлены задачи:

3. Провести поиск коротковолновых полос в  $\sigma$ -области поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2$ , активированных ртутеподобными ионами.

4. Определить число полос в  $\sigma$ -области кристалла  $\text{CaF}_2$  и исследовать их свойства с целью уточнения интерпретации.

Процессу дефектообразования в неактивированных и активированных ШГК посвящено очень большое количество работ. Однако можно заметить, что в большинстве работ рассматриваются кристаллы, подвергнутые жесткому облучению, приводящему к созданию большого количества как собственных, так и примесных дефектов. Однако механизм дефектообразования при  $\gamma$ -облучении в районе низких температур, оставался неясным. Поэтому были поставлены задачи:

5. Провести исследование процесса запасаания и высвечивания активаторной люминесценции при  $\gamma$ -облучении в кристалле  $\text{CaF}_2$ .

Ky-Sn при низких температурах.

6. Связать процесс запасания и высвечивания активаторной светосуммы с адекватными механизмом дефектообразования, происходящим при околоактиваторном возбуждении при низких температурах.

## 4. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### 4.1. Объекты исследования

Для исследования использовались активированные ШГК, выращенные методом Стокбаргера:  $KCl-Pb$  (концентрация активатора  $3 \cdot 10^{-3}$  мол %),  $KBr-Pb$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  мол %),  $KCl-Sn$  ( $10^{-3}$  мол %),  $KBr-Sn$  ( $2 \cdot 10^{-3}$  мол %),  $KJ-Sn$  ( $1,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $3 \cdot 10^{-4}$  мол %), а также  $KJ-Tl$  ( $5 \cdot 10^{-3}$  мол %),  $KJ-In$  ( $10^{-3}$  мол %). Концентрация активатора определялась из спектров поглощения, измеренных на спектрофотометре "Specord UV VIS".

Кристаллы выкаливались параллельно граням (100) в виде пластинок толщиной  $1,0 + 1,5$  мм для люминесцентных измерений, и толщиной  $0,15 + 0,30$  мм для измерения поглощения. Перед проведением экспериментов кристаллы закаливались путем выдерживания при температуре  $600$  С в течение  $30$  мин. и последующего быстрого охлаждения до комнатной температуры.

### 4.2. Криостат и измерение температуры

Исследуемый кристалл помещался в криостат Глуховского производства, позволяющий поддерживать температуру  $10$  К при заливке жидкого гелия (ТЖ) или  $80$  К при заливке жидкого азота (ТЖА). Криостат снабжен тремя кварцевыми окнами, позволяющими проводить оптические измерения в ультрафиолетовой области до  $200$  нм. Размеры и форма криостата таковы, что его можно помещать в спектрофотометр "Specord UV VIS".

При исследовании термостимулированной люминесценции в криостат вставлялся электрический нагреватель, (спираль

в кварцевой трубке), позволяющий повышать температуру в линейном режиме от 10 до 350 К.

Температура кристалла измерялась при помощи угольного сопротивления, вмонтированный в кристаллодержатель в непосредственной близости от кристалла или при помощи термопары медь-константан, один из спаев которой касался поверхности кристалла.

#### 4.3. Методика измерения спектров поглощения

Спектры поглощения активированных ЦК измерялись на спектрофотометре "Specord UV VIS". В случае необходимости измерений при низких температурах в спектрофотометр помещался криостат с установленным в нем кристаллом, позволяющим поддерживать стабильную температуру ТЖА или ТЖГ в течение измерения.

Измерения спектров поглощения проводились в обычном режиме, не требующем специального описания. Однако измерение спектров поглощения в районе экситонного пика кристаллов КУ, активированных примесями (213 нм при ТЖА, 211 нм при ТЖГ) с целью поиска полос, связанных с присутствием активатора, потребовало использования необычного режима работы прибора.

Своеобразие метода заключается в использовании сильно отличающихся по размеру диафрагм, установленных в основном и опорном лучах прибора: диаметр отверстия диафрагмы в основном луче 4 мм, а в опорном — 0,4 мм. Измеренные в таком режиме спектры поглощения сильно искажены, однако дают возможность выявить наличие и спектральное положение искомым полос. Оптическая плотность отображается нелинейно и неравномерно по спектру. Коэффициент поглощения в более коротковолновой об-

ласти отображается более заниженным по сравнению с длинноволновым районом. Это обстоятельство улучшает возможность одновременного наблюдения максимумов экситонной полосы и полос, обусловленных активатором, невозможное в нормальном режиме из-за большой разницы в величине оптической плотности этих полос.

#### 4.4. Методика измерения спектров излучения и возбуждения

Кристалл в криостате располагался сколотой гранью перпендикулярно направлению возбуждающего света, причем одна из кристаллографических осей  $C_4$  этого кристалла ориентирована вертикально.

При измерении спектров люминесценции и возбуждения в стационарном режиме в качестве источника возбуждающего света использовалась ксеноновая лампа ДК<sub>с</sub> III -200 или дейтериевая лампа ДД-400. Возбуждающий свет проходил через монохроматор МДР-2 и систему фокусирующих линз, а затем попадал на кристалл, помещенный в криостат. Люминесценция активированного кристалла регистрировалась под прямым углом к возбуждающему свету. Для анализа спектрального состава люминесценции использовался монохроматор *SPM-2* (производства "Carl Zeiss"), а для выделения определенного спектрального района - набор стеклянных оптических или интерференционных фильтров. Регистрировалась люминесценция при помощи фотоэлектронных умножителей ФЭУ-39, ФЭУ-100 и охлаждаемого ФЭУ-83, перекрывающих спектральный район 300 + 1000 нм. Сигнал с ФЭУ поступал на компенсационный самописец К 201 ("Carl Zeiss"), имеющий устройство для сопряжения мотора с монохроматором *SPM-2*.

При исследовании спектров люминесценции и возбуждения



в импульсном режиме в качестве источника использовалась импульсная ксеноновая лампа ИСШ-500, а регистрация проводилась при помощи ФЭУ-39, сигнал с которого поступал на запоминающий осциллограф.

Спектры люминесценции регистрировались как изменение интенсивности сигнала при изменении длины волны люминесценции при фиксированной длине волны возбуждающего света, а спектры возбуждения — как изменение интенсивности сигнала при вариации длины волны возбуждающего света при фиксированном районе излучения.

#### 4.5. Методика поляризационных измерений

Для изучения поляризационных свойств используется установка, аналогичная установке для измерения спектральных свойств, только дополненная поляризаторами. Для получения поляризованного возбуждающего света на пути луча устанавливался поляризатор-призма Глана или стопа кварцевых пластин. Для анализа поляризации люминесцентного луча использовался поляризатор на основе поляризационной пленки. При проведении поляризационных измерений геометрия установки изменялась: люминесценция регистрировалась "напросвет" для того, чтобы можно было варьировать значение азимутального угла  $\alpha$ . Азимутальный угол  $\alpha$  — угол между направлением электрического вектора линейно поляризованного возбуждающего света и кристаллографическим направлением  $[001]$ . При изучении поляризационных свойств при значении азимутального угла  $\alpha = 0^\circ$  можно проводить регистрацию люминесценции под прямым углом к направлению возбуждающего света.

Поляризация тетрагональных и тригональных полос излучения отличается характером азимутальной зависимости  $P$  от угла  $\alpha$ .

Излучению из тетрагонального минимума соответствует ориентация излучающего осциллятора вдоль оси  $C_4$ , поэтому степень поляризации  $P$  максимальна при  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 90^\circ$  и равна 0 при  $\alpha = 45^\circ$ . Излучению тригональной полосы, с ориентацией излучающего осциллятора вдоль оси  $C_3$ , отвечает такой ход азимутальной зависимости, когда  $P$  максимальна при  $\alpha = 45^\circ$  и  $P = 0$  при  $\alpha = 0^\circ, 90^\circ$ . Если в излучении подполосы разного типа перекрываются, то азимутальная зависимость имеет более сложный вид.

Поляризационные спектры, т.е. зависимости степени поляризации излучения  $P$  от длины волны возбуждающего или излучающего света определялись путем сравнения интенсивности двух световых потоков излучения, поляризованных во взаимно перпендикулярных направлениях. Степень поляризации определялась по формуле:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},$$

где  $I_{\parallel}$  и  $I_{\perp}$  - интенсивность излучения, поляризованного параллельно и перпендикулярно направлению электрического вектора линейно поляризованного возбуждающего света.

#### 4.6. Методика измерения фотостимулированной люминесценции

При измерении характеристик фотостимулированной люминесценции ФСЛ запасание дефектов производилось облучением кристалла в области поглощения околоактиваторного экситона при помощи лампы ЛДД-400, нужный район облучения выбирался при помощи монохроматора МДР-2. Стимуляция свечения осуществля-

лась лампой накаливания, а нужный район ИК свечения выделялся при помощи набора оптических фильтров или монохроматора *SPM-2*. Между кристаллом и источником стимулирующего света помещался фотозатвор, дающий возможность быстро перекрывать поток ИК света. При измерениях зависимости характеристик ФСЛ от интенсивности стимулирующего света использовался набор сеток с калиброванным пропусканием.

Облучение УФ светом и высвечивание ИК светом осуществлялось по одной оптической оси навстречу друг другу.

Эксперименты по исследованию ФСЛ проводились следующим образом. В течение некоторого времени (порядка десятка секунд) кристалл облучался УФ светом из спектрального района поглощения околоактиваторного экситона. При этом в кристалле создавались дефекты — происходило запасание светосуммы. Затем кристалл подвергался облучению стимулирующим светом — происходила рекомбинация запасенных центров, сопровождающееся излучением кристалла. При стационарном режиме стимуляции ФСЛ регистрируется в виде затухающей во времени кривой (регистрируемой на самописце), и называется вспышкой. Запасание и высвечивание вспышки проводилось при неизменной температуре.

ФСЛ характеризуется спектрами создания, стимуляции и люминесценции. Каждая точка этих спектров получена в результате проведения одного акта запасания — высвечивания светосуммы при регистрации начальной амплитуды вспышки. Следующий акт запасания—высвечивания светосуммы проводился только после окончательного высвечивания предыдущей вспышки. Для получения спектров создания, стимуляции, стимулированной люминесценции варьировали один из параметров:  $\lambda_{\text{возб.}}$ ,  $\lambda_{\text{стим.}}$  и  $\lambda_{\text{л.}}$  соответственно, при неизменных прочих параметрах и условиях эксперимента. В спектры, характеризующие ФСЛ, внесены поправки

на спектральный состав УФ и ИК источников света, дисперсию монохроматора, чувствительность ФЭУ.

#### 4.7. Методика измерения поляризационных свойств ФСЛ

На рис. 4.1. изображена схема для поляризационных исследований ФСЛ. Ранее описанная установка дополнялась тремя поляризаторами: на пути возбуждающего света -  $\Pi_1$  (стопа кварцевых пластин), на пути стимулирующего света -  $\Pi_2$  (призма Арренса) и перед регистрирующим ФЭУ -  $\Pi_3$  (поляризационная пленка). Углы между вертикалью и направлением электрического вектора поляризованного света в каналах возбуждения, стимуляции и регистрации обозначены  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , соответственно.

При исследовании поляризационных свойств ФСЛ нами обнаружено явление, названное поляризационным выбросом - ПВ. ПВ возникает в виде выброса на затухающей кривой вспышки, если после высвечивания в течение некоторого времени (порядка 10-20 сек) при определенном фиксированном положении поляризаторов поляризатор  $\Pi_2$  на короткое время (порядка 1-3 сек) повернуть на  $90^\circ$ . Исследование зависимости ПВ от взаимных положений трех поляризаторов позволяет судить о поляризационных свойствах центров, обуславливающих процесс ФСЛ. Схематическое изображение ПВ. приведено на вставке рис. 7.4.

Для того, чтобы исследовать поляризацию ФСЛ для азимутальных углов, отличных от  $0^\circ$  (или  $90^\circ$ ), необходимо было регистрировать излучение "напросвет", для этого в канал возбуждения после окончания облучения кристалла УФ светом помещалось металлическое зеркало, направляющее поток излучения кристалла на ФЭУ, который в таком случае находился в положении II. Во всех остальных случаях использовалось положение

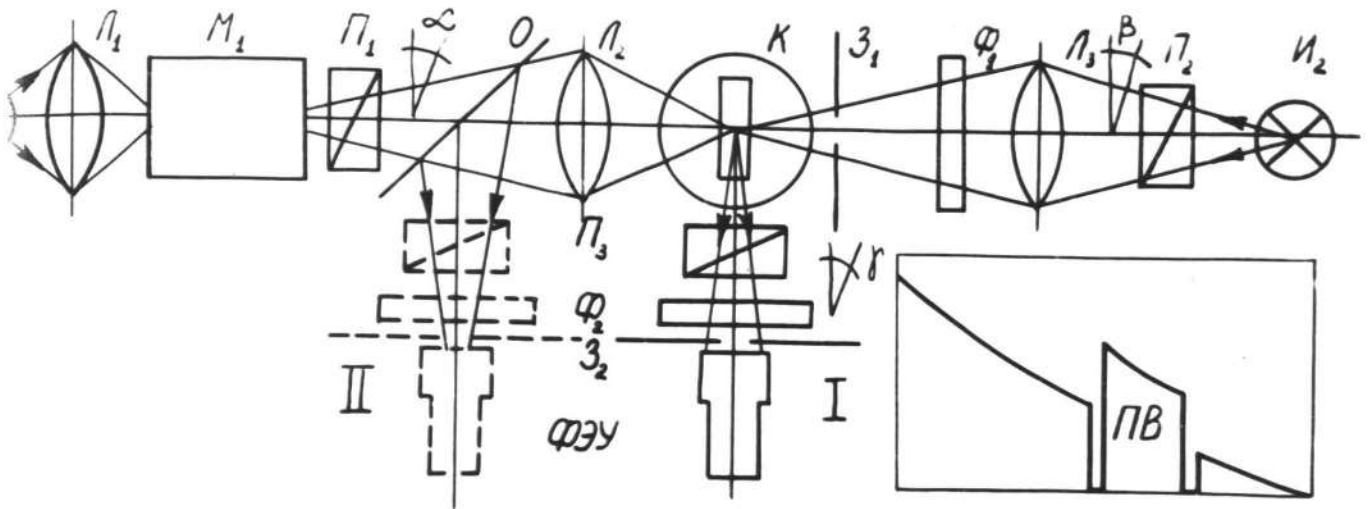


Рис.4.1. Схема экспериментальной установки для исследования спектров стимуляции, спектров стимулированной люминесценции и поляризационных свойств стимулированной люминесценции.

$I_1$  — источник УФ излучения — лампа ДД(Д) — 400;  $I_2$  — источник стимулирующего света — лампа накаливания,  $L$  — линзы;  $Z$  — затворы;  $\Phi$  — фильтры;  $O$  — зеркало;  $\Pi$  — поляризаторы;  $M$  — монохроматор МДР-2;  $K$  — кристалл в криостате.  $I$  — регистрация люминесценции под углом  $90^\circ$  к стимулирующему свету,  $II$  — регистрация "напросвет". На вставке схематически изображен поляризационный анализатор, регистрируемый самописцем.

ФЭУ I.

#### 4.8. Методика измерения термостимулированной люминесценции

Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) исследовалась при постоянной скорости нагрева 8 град/мин в температурной области от 10 до 350 К. Для каждого термопики измерялись спектральный состав и спектр создания, а также параметры соответствующей термопику фотостимулированной люминесценции: спектры создания и стимуляции, спектральный состав оптической вспышки, время затухания  $\tau$  и зависимость  $\tau$  от интенсивности стимулирующего света, а также поляризационные свойства фотовспышки. Для того, чтобы исследовать свойства люминесценции каждого термопики, проводилась следующая операция: предварительно облученный при 80 К кристалл нагревался до температуры, при которой разрушались все термопики кроме самого высокотемпературного, затем охлаждался до 80 К и подвергался исследованию. Наблюдаемые при этом свойства приписывались самому высокотемпературному пику. Затем повторялось облучение кристалла при 80 К и проводилось его нагревание до такой температуры, при которой сохранялся более низкотемпературный пик; следовало охлаждение до 80 К и исследование свойств стимулированного свечения. Наблюдаемые свойства обуславливались уже двумя высокотемпературными пиками; но зная из предыдущего опыта свойства самого высокотемпературного пика, можно было судить о свойствах другого пика. Подобные процедуры повторялись до тех пор, пока не были исчерпаны все термопики.

Исследование свойств ФСЛ, соответствующей каждому термопику, проводилось в соответствии с вышеописанной методикой проведения исследования ФСЛ в разделах 4.6 и 4.7.

## 5. ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗЛУЧЕНИЯ $M^{2+}V_c^-$ -ЦЕНТРОВ В ЩГК ПРИ АКТИВАТОРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Как уже упоминалось в гл. 2, двухзарядный активатор  $M^{2+}$  в ЩГК без специальной дополнительной обработки ассоциирован с катионной вакансией  $V_c^-$  - компенсирующей избыточный положительный заряд. Однозначно определить положение  $V_c^-$  - относительно  $M^{2+}$  не представлялось возможным, оптические свойства, проявление необлученными ЩГК с двухзарядными активаторами, приписывались  $M^{2+}V_c^-$  - центрам без уточнения структуры. Такой же подход лежал в основе наших ранних работ /208-212/, в которых основные интенсивные полосы в спектрах излучения и возбуждения сопоставлялись с  $M^{2+}V_c^-$  - центрами (из поляризационных данных, однако, следовало, что более вероятно расположение  $V_c^-$  вдоль оси  $C_2$ ), а отдельные более слабые полосы объяснялись присутствием  $M^{2+}$  центров без вакансии. В более поздних работах /213-215/ внимание было обращено на длинноволновую часть спектров излучения кристаллов, активированных оловом. Свойства обнаруженных в этой области полос излучения в сочетании с ранее известными данными позволили разделить ассоциаты  $M^{2+}V_c^-$  двух типов по оптическим проявлениям. Для каждого типа характерны свои полосы возбуждения и излучения. Более интенсивные и более высокоэнергетические принадлежат  $M^{2+}V_c^- [110]$  центрам, в которых  $V_c^-$  расположена в первой катионной сфере по оси  $C_2$ , а более слабые и низкоэнергетические  $M^{2+}V_c^- [001]$  центрам, в которых  $V_c^-$  находится во второй катионной сфере по оси  $C_4$ . Остановимся подробнее на рассмотрении оптических свойств двух типов ассоциатов в исследованных нами ЩГК.



## 5.1. Оптические свойства $M^{2+}V_c [110]$ центров

### 5.1.1. $Pb^{2+}V_c [110]$ центры в кристаллах $KCl-Pb$ и $KBr-Pb$

С целью уточнения структуры внутрицентрового излучения и выяснения его природы проводилось исследование спектров излучения и возбуждения, поляризационных и кинетических свойств кристаллов  $KCl-Pb$  [208,209] и  $KBr-Pb$  [210,211] при низких температурах.

На рис. 5.1. приведен спектр излучения кристалла  $KCl-Pb$ , возбуждаемый в  $A$ -полосе поглощения при температуре 80 и 8 К, представленный двумя полосами: коротковолновой полосой 340 нм и длинноволновой - 420 нм. (Кроме того, есть еще полоса 405 нм, природа которой не обсуждается). Зависимость положения максимума полосы 340 нм от длины волны возбуждения свидетельствует об ее неэлементарности. Интенсивность длинноволновой полосы излучения 420 нм больше при 80 К, чем при 8 К, положение ее максимума постоянно при возбуждении в любом месте в пределах  $A$ -полосы поглощения, что говорит в пользу ее элементарности.

Спектры возбуждения  $A$ -люминесценции при выделении разных спектральных районов даны на рис. 5.2, из которых видно, что возбуждение обеих полос лежит в пределах  $A$ -полосы поглощения. Приподнятые склоны полосы возбуждения полосы 420 нм обусловлены влиянием полосы 405 нм. Спектры возбуждения не совпадают для разных спектральных районов УФ-полосы люминесценции: длинноволновой области полосы соответствует более длинноволновое возбуждение. Обращает на себя внимание провал в районе 270 нм во всех спектрах возбуждения - он обусловлен несложной структурой полосы, а тем обстоятельством, что при наблюдении люминесценции под углом  $90^\circ$  к направлению возбуждающего света

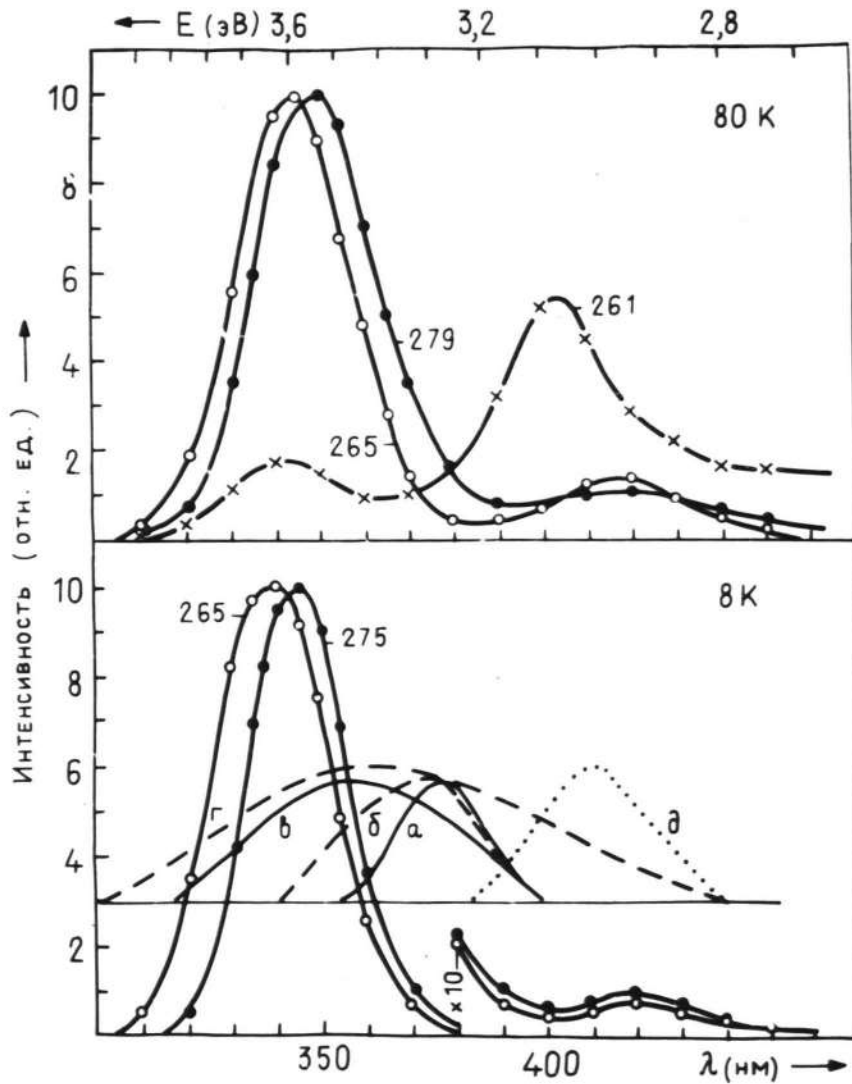


Рис.5.1. Спектры люминесценции *KCl-Pb* при 80 и 8 К при различных длинах волн (в нм) возбуждения в пределах *A*-полосы поглощения. Внизу приведена форма полос пропускания фильтров, использованных при измерении поляризационных спектров люминесценции: а - УФС-3+ФС-3, б - УФС-4+ФС-7, в - УФС-2+ФС-6, г - ФС-7, д - ФС-7+ФС-4.

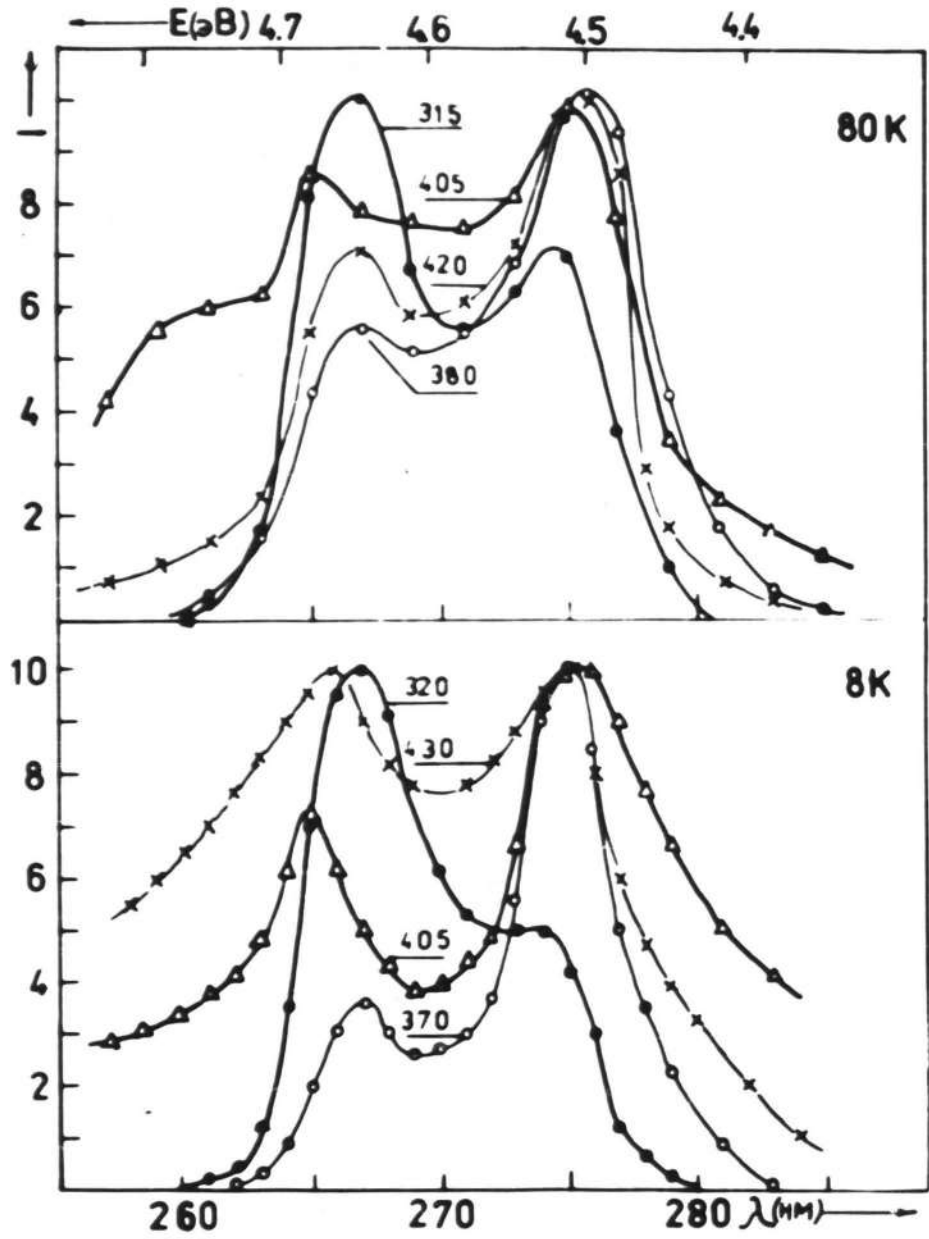


Рис. 5.2. Спектры возбуждения разных спектральных районов в (нм) А -полосы излучения  $KCl-Pb$  при 80 и 8 К.

из-за рассеяния не регистрируется люминесценция, излучаемая в приповерхностном слое кристалла. В результате вместо полосы возбуждения с плоской вершиной (полное поглощение) регистрируется полоса с выемкой, положение которой соответствует максимуму полосы поглощения.

Поляризационные измерения проводились для азимутальных углов  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$ . На рис. 5.3. показана зависимость степени поляризации  $P$  от длины волны возбуждающего света при выделении разных районов излучения. Из поляризационных спектров следует, что:

1. у полосы излучения 340 нм есть поляризация при  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$ ;

2. вид поляризационных спектров зависит от выделяемого района  $U\Phi$  полосы излучения 340 нм;

3. максимальная положительная степень поляризации наблюдается в длинноволновой области спектра возбуждения полосы 340 нм;

4. полоса испускания 420 нм поляризована только при  $\alpha = 45^\circ$  при возбуждении на протяжении всей  $A$  - полосы поглощения.

При исследовании кинетических свойств полосы излучения 420 нм при температуре ниже 50 К была обнаружена сложная форма сцинтилляции, состоящая из быстрого БК и медленного МК компонентов [209]. При дальнейшем понижении температуры для БК увеличивается и при 8 К фотосцинтилляция состоит уже только из БК. Длительность МК и ее зависимость от температуры совпадает для излучения 340 и 420 нм.

На основании анализа данных поляризационных исследований можно убедиться, что структура полосы 340 нм более сложная,

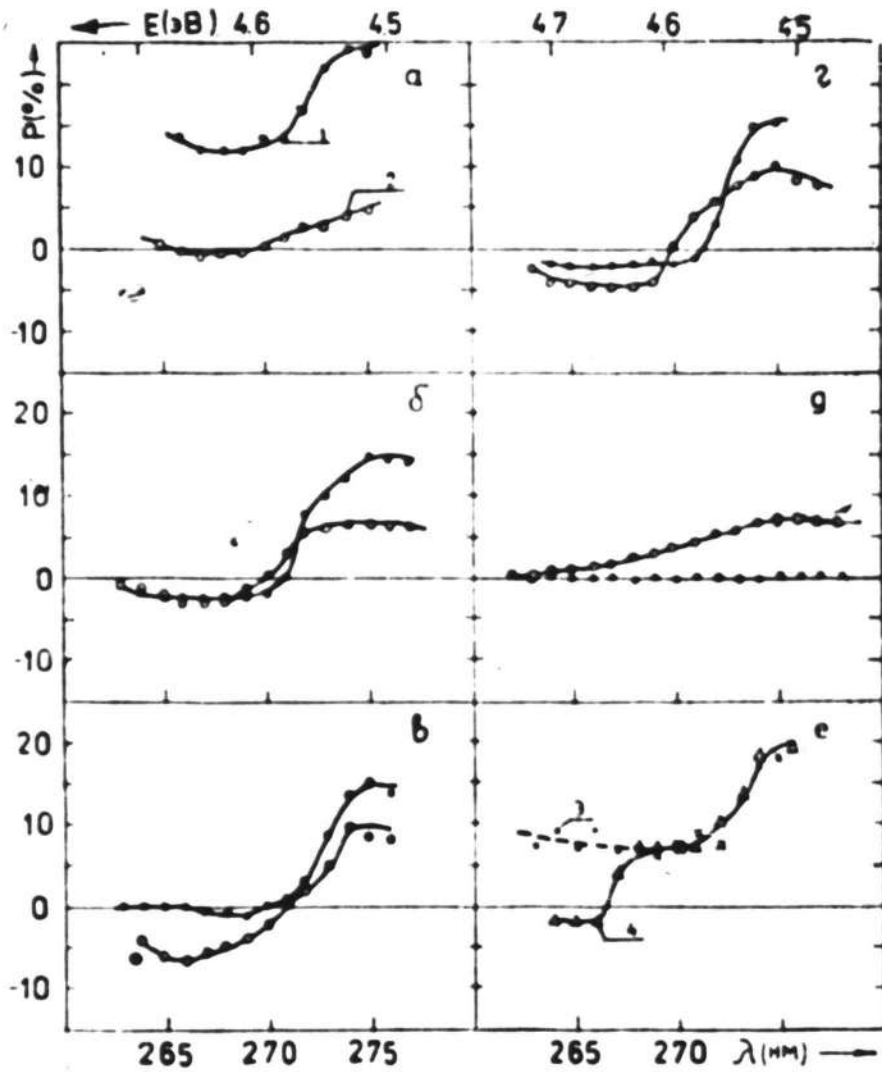


Рис.5.3. Зависимость степени поляризации для разных спектральных районов  $A$  -люминесценции  $KCl-Pb$ , выделяемых фильтрами, указанными на рис.5.1.а-д, и монохроматором  $SPM-2$  (е,3 -360 нм, е,4 -320 нм) при  $\theta$  к.1,3,4 - азимутальный угол  $\alpha = 0^\circ$  или  $90^\circ$ , 2 -  $\alpha = 45^\circ$ .

чем предполагалось до сих пор, а именно: содержит подполосу, обладающую поляризацией вдоль оси третьего порядка (тригонального характера,  $P \neq 0$  при  $\alpha = 45^\circ$ ) и двумя подполосами, поляризованными вдоль оси четвертого порядка (тетрагонального характера,  $P \neq 0$  при  $\alpha = 0^\circ$ ). Точно определить положение максимума каждой подполосы не представляется возможным, можно лишь предположить, что тригональная подполоса является самой коротковолновой, центральное положение занимает подполоса с тетрагональной поляризацией, у которой степень поляризации меняет знак при увеличении длины волны возбуждения  $\lambda_{\text{возб.}}$ , а самой длинноволновой является тетрагональная подполоса, у которой степень поляризации положительна на всем протяжении полосы возбуждения. Длинноволновая полоса излучения 420 нм элементарна и поляризована вдоль оси третьего порядка  $C_3$ .

Аналогичные исследования были проведены с кристаллом  $KBr-PB$ , они описаны в работе [210]. На рис. 5.4. приведены спектры излучения кристалла при 80 и 6 К, из которого видно, что возбуждение в  $A$  полосе поглощения приводит к появлению двух полос излучения: неэлементарной коротковолновой полосы 360 нм и элементарной длинноволновой полосы 480 нм (при 80 К ее интенсивность больше, чем при 10 К). Спектры возбуждения на рис. 5.5 также свидетельствуют о сложной структуре полосы излучения 360 нм. Была сделана попытка разделить полосу излучения 360 нм на три подполосы, как это видно на рис. 5.6. На этом же рисунке приведены данные по поляризационным измерениям. Полоса 360 нм обладает поляризацией как тетрагонального, так и тригонального характера, причем степень поляризации для обоих значений азимутального угла не является постоянной по полосе излучения при фиксированном значении  $\lambda_{\text{возб.}}$ . Для  $\alpha = 0^\circ$  степень поляризации возрастает на краях  $U\bar{2}$  полосы, а для  $\alpha =$

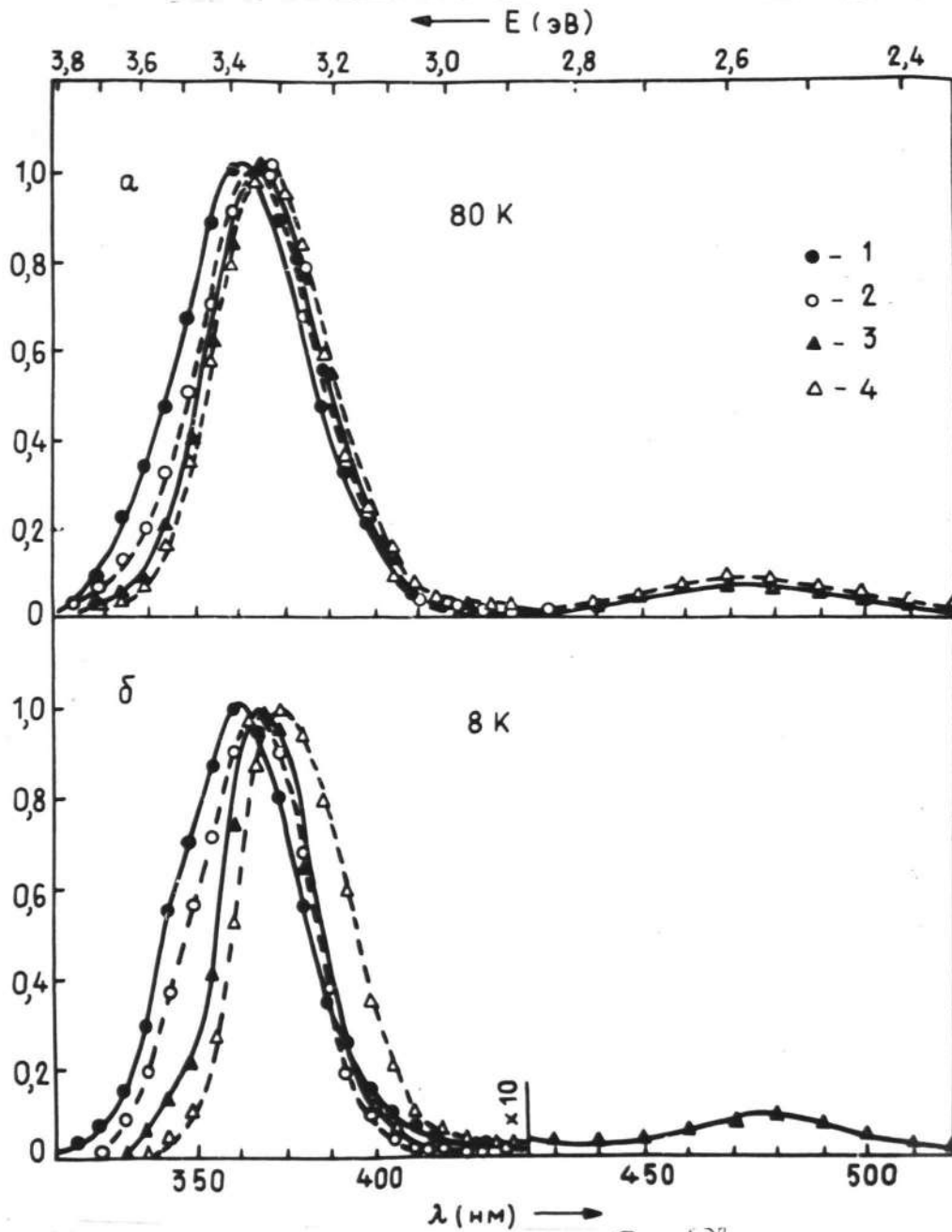


Рис.5.4. Спектры люминесценции  $KV_2-PV$  при разных длинах волн возбуждения из области  $A$  -полосы поглощения при 80 и 8 К, приведенные к одному значению максимальной интенсивности.



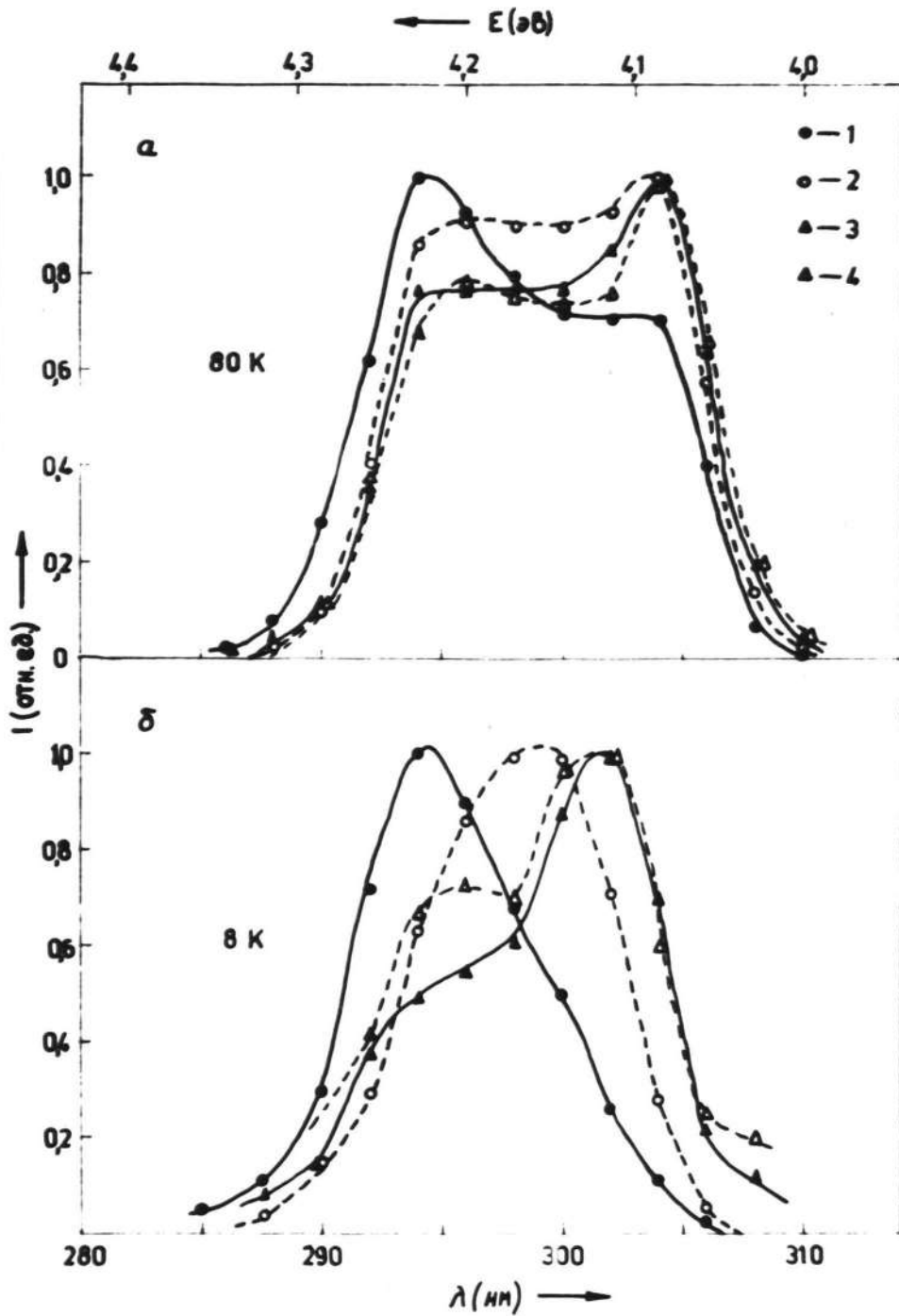


Рис.5.5. Спектры возбуждения  $KBr-Pb$  для разных спектральных районов  $A$  — люминесценции при 80 и 8 К, приведенные к одному значению максимальной интенсивности.

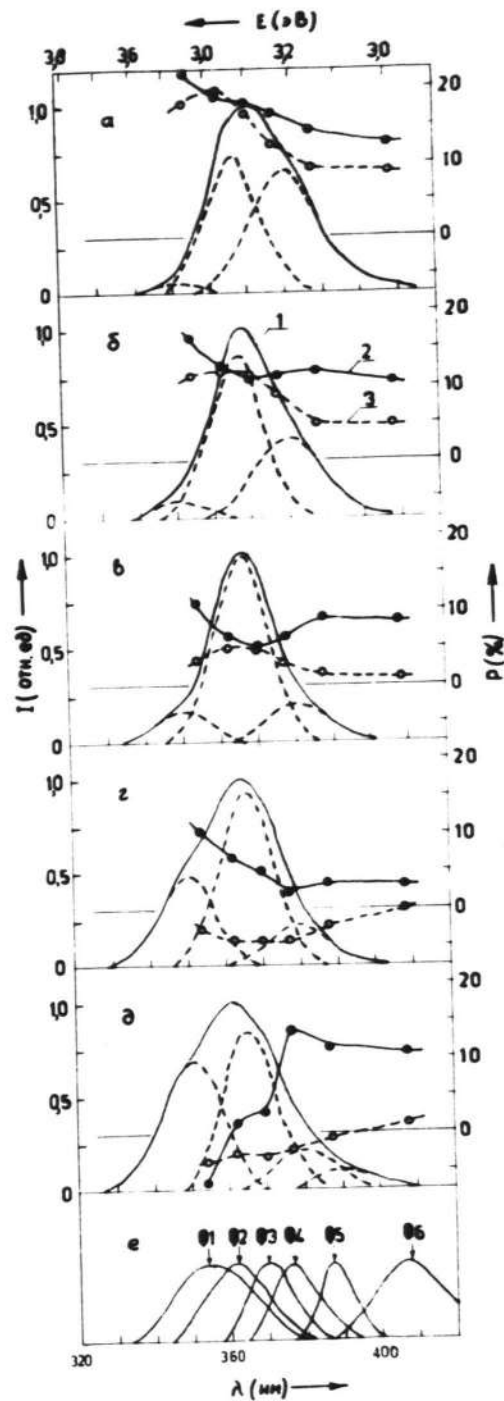


Рис. 5.6. Спектры люминесценции (I)  $KBr-Pb$  при 8 К для разных длин волн возбуждения ( $a=304$ ,  $b=302$ ,  $v=300$ ,  $r=296$ ,  $d=290$  нм), разложенные на составляющие подполосы. Зависимость степени поляризации  $P$  при 8 К для азимутальных углов  $\alpha = 0^\circ$  (2) и  $\alpha = 45^\circ$  (3) от  $\lambda$  макс спектров пропускания использованных фильтров.

$\Phi_1$  -  $УС333+СС-14$ ,  $\Phi_2$  -  $УС-2+БС-7$ ,  $\Phi_3$  -  $УС-2+БС-8$ ,  
 $\Phi_4$  -  $УС-2+БС-10$ ,  $\Phi_5$  -  $УС-5+БС-10$ ,  $\Phi_6$  -  $БС-13+$   
 $+БС-10+БС-4$ , e - форма спектров пропускания фильтров  
 $\Phi_1 - \Phi_6$

$= 45^\circ$ , наоборот, убывает. Такое изменение степени поляризации подтверждает тройную структуру этой полосы и приводит к выводу, что каждая подполоса связана с определенной ориентацией электрического вектора излучения относительно кристаллографических осей кристалла.

Наиболее удовлетворительно можно объяснить эти экспериментальные данные, если предположить, что крайние подполосы имеют тетрагональный характер, а средняя - тригональный.

Обращают на себя внимание сложные по виду поляризационные спектры (зависимость  $P$  от  $\lambda_{\text{возб.}}$ ), полученные для ряда фильтров, пропускающие разные спектральные районы  $A$  -излучения на рис. 5.7. Тригональная поляризация для всех фильтров и обоих значений температур зависит от  $\lambda_{\text{возб.}}$  однотипно: с увеличением  $\lambda_{\text{возб.}}$   $P_{\alpha=45}$  возрастает, меняя знак с минуса на плюс. Для группы фильтров  $\varphi_1 - \varphi_3$ , выделяющих в основном коротковолновую подполосу, зависимость  $P_{\alpha=0}$  от  $\lambda_{\text{возб.}}$  имеет знакопеременный характер, а для длинноволновой тетрагональной подполосы, выделяемой фильтрами  $\varphi_4 - \varphi_6$ ,  $P_{\alpha=0}$  положительна при всех значениях  $\lambda_{\text{возб.}}$ .

Длинноволновая полоса излучения 480 нм поляризована только для  $\alpha = 45^\circ$  при всех длинах волн возбуждения, т.е. целиком соответствует тригональному типу поляризации.

Анализ экспериментальных данных указывает на сходство свойств  $A$  - люминесценции кристаллов  $KCl-Pb$  и  $KBr-Pb$ :

1. в  $A$  -полосе поглощения возбуждается сильная коротковолновая и слабая длинноволновая полосы излучения;
2. коротковолновые полосы излучения состоят из трех подполос;
3. подполосы коротковолновой полосы излучения имеют раз-

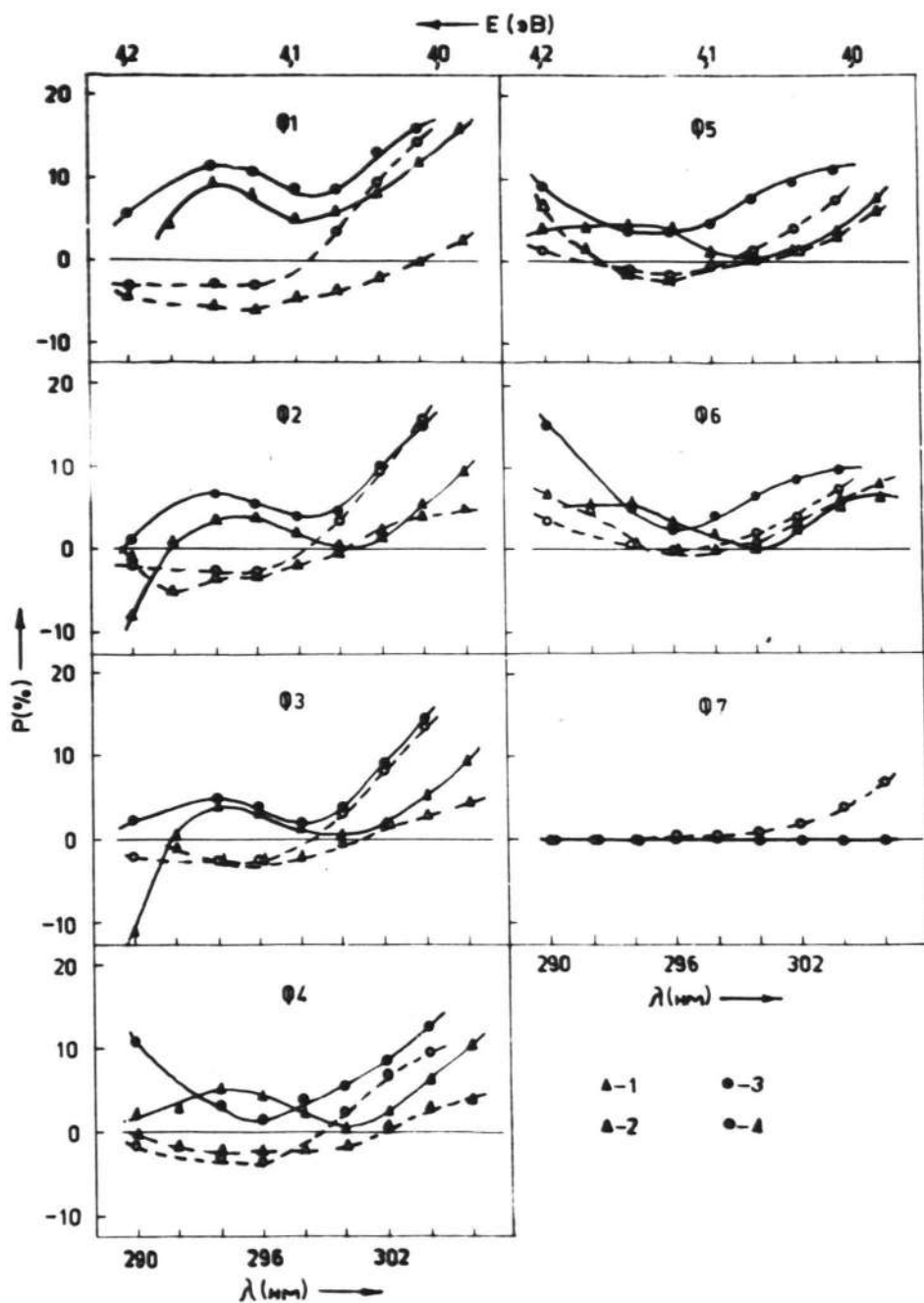


Рис.5.7. Поляризационные спектры  $\text{KBr-A6}$  при 80 К (1,2) и 8 К (3,4) для азимутальных углов  $\alpha = 0^\circ$  (1,3),  $\alpha = 45^\circ$  (2,4) при выделении разных районов люминесценции фильтрами  $\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_7$  ( $\mathcal{P}_7 - \text{СЗС9+ЗС-8}$ ).

личные поляризационные свойства: две подполосы имеют тетрагональную поляризацию, одна - тригональную;

4. слабые длинноволновые полосы элементарны, имеют только тригональную поляризацию, их интенсивность больше при 80 К, чем при 10 К.

Перечисленные особенности  $A$  -люминесценции указывает на то, что излучение центра  $Pb^{2+}V_c^-$ , возбуждаемое в  $A$  -полосе поглощения, состоит из четырех полос. Совокупность экспериментальных данных дает возможность предложить интерпретацию полос излучения  $Pb^{2+}V_c^-$  - центров, подобную излучению однозарядных РЦ в ШГК. Нижнее возбужденное состояние  $Pb^{2+}V_c^-$  центров имеет два типа минимумов - тетрагональной и тригональной симметрии, но каждый из них под влиянием близлежащей катионной вакансии энергетически расщепляется на две группы, в результате чего излучаются две  $A$  полосы с тетрагональной поляризацией и две - с тригональной. Так как наблюдается расщепление полос обоих типов симметрии, то следует признать, что  $V_c^-$  - расположена по оси  $C_2$  относительно активатора, т.е. активаторный центр  $Pb^{2+}V_c^-$  имеет симметрию  $[110]$ . (такого типа центр будем обозначать  $Pb^{2+}V_c^- [110]$ ). На общую природу полос указывают кинетические исследования, согласно которым излучение всех полос содержит БК и МК.

Вывод о расположении  $V_c^-$  по оси  $C_2$  относительно  $Sh^{2+}$  иона подтвердился позднее данными ЭПР по исследованию структуры радиационных дефектов в  $KCl$  [222].

### 5.1.2. $Sh^{2+}V_c^- [110]$ центры в кристаллах $KCl, KBr, KY$

После того, как было обнаружено экспериментальное доказательство существования не только тетрагональных, но и триго-

нальных минимумов на ЭПАП нижнего возбужденного состояния  $Pb^{2+}V_6^-$  центров в кристаллах  $KCl$  и  $KBr$ , были предприняты аналогичные исследования оловянных центров, с тем чтобы выяснить, имеет ли строение ЭПАП общий характер для двухвалентных  $Pu$ .

Исследование свойств  $A$ -излучения кристалла  $KCl-Sn$  описано в работах [212]. Спектры возбуждения и излучения  $A$ -полосы внутрицентральной люминесценции были получены при температурах 80 и 15 К. Характер спектров в данном температурном районе не меняется, за исключением сужения спектральных полос с понижением температуры. На рис. 5.8 приводятся спектры только при 15 К.

Спектр возбуждения представляет собой две группы полос, расположенных в областях  $270 + 310$  нм и  $330 + 360$  нм. Остановимся пока на свойствах излучения, возбуждаемого в группе интенсивных полос, лежащих в пределах  $A$ -полосы поглощения кристалла. (Дальнейшие исследования показали, что они связаны с ассоциатами  $Sn^{2+}V_6^- [110]$ ). Зависимость формы спектров возбуждения от выделенного участка люминесценции свидетельствует о неэлементарности возбуждаемой полосы.

Излучение при возбуждении в коротковолновой группе полос лежит в области 400–600 нм, его максимум в зависимости от  $\lambda_{exc}$  перемещается от 470 до 600 нм, что также свидетельствует о сложной структуре как полосы возбуждения, так и излучения. Возбуждение в области 330–360 нм сопровождается излучением с максимумом 520 нм, оно будет обсуждаться позднее.

Поляризационные характеристики были получены при температуре 15, 80 и 300 К. Измерялась степень поляризации для двух значений азимутального угла:  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$ . На рис. 5.9.

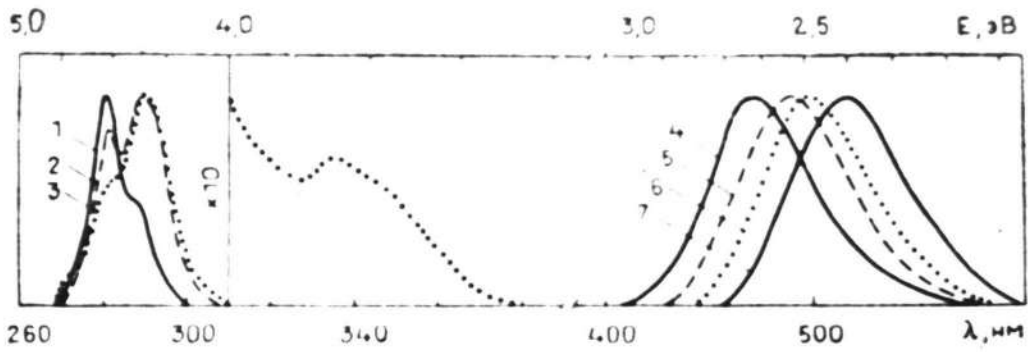


Рис.5.8. Спектры возбуждения для разных районов излучения (1-450, 2-500, 3-550 нм) и излучение при разных длинах волн возбуждения (4-274, 5-290, 6-302, 7-340 нм). *KCl-Sr.*



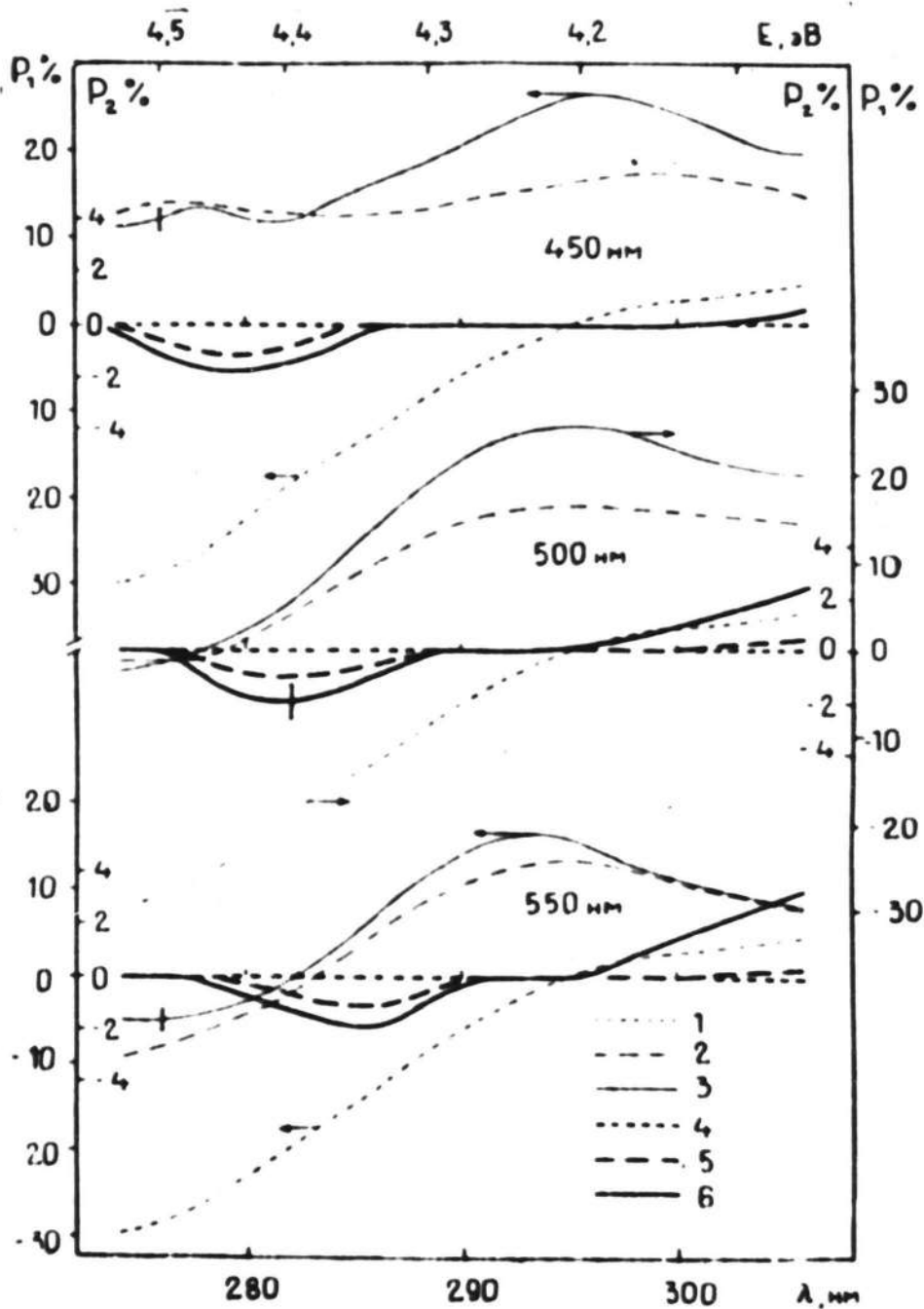


Рис.5.9. Зависимость степени поляризации от длины волны возбуждения для разных спектральных районов излучения для азимутальных углов  $\alpha = 0^\circ$  (1-3) и  $\alpha = 45^\circ$  (4-6) при 300 К (1,4), 80 К (2,5) и 15 К (3,6). Шкала  $P_1$  относится к случаю  $\alpha = 0^\circ$ ,  $P_2 - \alpha = 45^\circ$ . Спектральные районы излучения выделялись с помощью интерференционных фильтров 450, 500 и 550 нм.

приведены зависимости  $P$  от  $\lambda_{\text{возд.}}$  для разных спектральных районов излучения  $\lambda_{\text{л.}}$ , выделяемых интерференционными фильтрами. На рис. 5.10. представлены значения степени поляризации люминесценции при фиксированной длине волны возбуждения в зависимости от положения выделенного спектрального участка  $A$  - люминесценции при 15 К.

В отличие от предыдущих работ по исследованию поляризационных свойств  $KCl-Sn$ , наши поляризационные исследования обнаружили существование поляризации не только при  $\alpha = 0^\circ$ , но и при  $\alpha = 45^\circ$ , хотя для последнего случая степень поляризации незначительна ( $|P_{\alpha=45}| < 3\%$ ). Анализ поляризационных характеристик помогает судить о структуре полосы излучения. Характер изменения степени поляризации при изменении длины волны возбуждающего и излучающего света в большой степени зависит от температуры.

При комнатной температуре наблюдается поляризация только для  $\alpha = 0^\circ$ . Степень поляризации при выделении любого участка  $A$  -излучения одинаковым образом зависит от  $\lambda_{\text{возд.}}$ : с увеличением  $\lambda_{\text{возд.}}$   $P_{\alpha=0}$  плавно меняет значения от  $-30$  до  $+4\%$ . Независимость  $P$  от  $\lambda_{\text{л.}}$  свидетельствует о том, что возбуждение в  $A$  - полосе поглощения при 300 К приводит к излучению только одной элементарной полосы.

При 80 К появляются признаки поляризации для  $\alpha = 45^\circ$  в области коротковолнового возбуждения, но, т.к. степень поляризации мала ( $P_{\alpha=45} \approx 1\%$ ), трудно судить о местоположении тригональной подполосы. В длинноволновом районе возбуждения  $P_{\alpha=45}$  пропадает.

Характер тетрагональной поляризации более сложный.  $P_{\alpha=0}$  зависит как от  $\lambda_{\text{возд.}}$ , так и от  $\lambda_{\text{л.}}$ . При коротковолновом

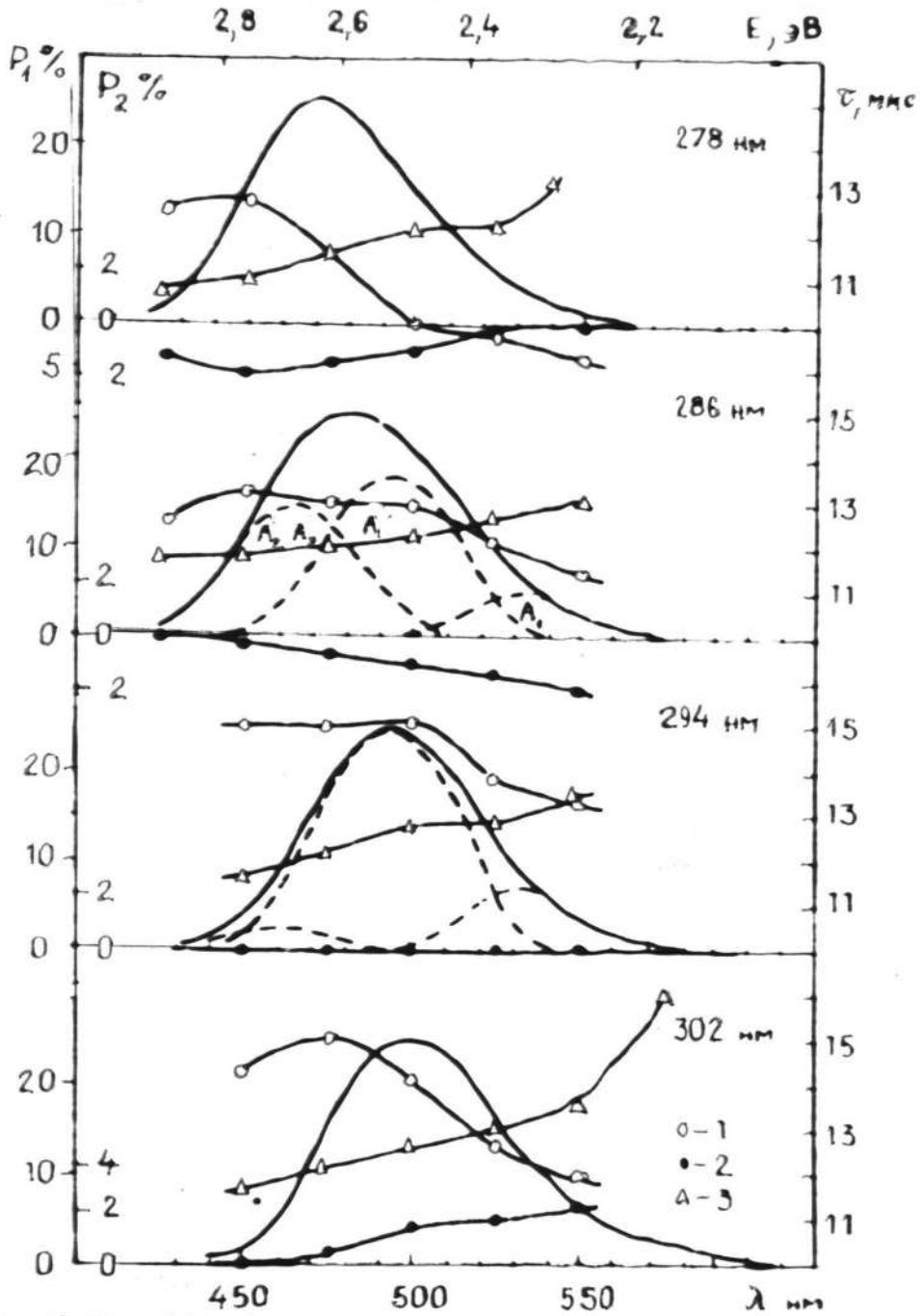


Рис.5.10. Изменение степени поляризации  $P_1$  для  $\alpha = 0^\circ$  (1) и  $P_2$  для  $\alpha = 45^\circ$  (2), а также времени затухания  $\tau$  (3) по спектру  $A$  -излучения  $KCl-Sn$  при фиксированных длинах волн излучения и  $T=15$  К. Прерывистая линия соответствует приближенному разложению  $A$  -люминесценции на подполосы.

возбуждении (274 нм) степень поляризации меняется от 13 % в коротковолновом краю полосы излучения до - 10 % в длинноволновом, т.е. степень поляризации меняет знак по спектру излучения. Это свидетельствует о том, что полоса излучения содержит две подполосы тетрагонального характера. С увеличением  $\lambda_{\text{возб.}}$  величина  $P$  меньше зависит от выделяемого участка излучения и при длинноволновом возбуждении (302 нм) становится постоянной во всех районах излучения  $A$  - полосы.

Еще более сложный вид у поляризационных кривых наблюдается при температуре 15 К. Тригональная поляризация наблюдается как при коротковолновом возбуждении по всему спектру  $A$  - излучения (отрицательные значения  $P$ ), так и при длинноволновом длинноволновой области излучения (положительные значения  $P$ ). Сложный ход поляризационных кривых на фоне как спектров возбуждения, так и спектров излучения, можно объяснить, если предположить, что существуют две подполосы с тригональной поляризацией, расположенные в коротковолновом и длинноволновом краях  $A$  - полосы излучения. Так, из рис. 5.10 видно, что при возбуждении 278 нм проявляется поляризация коротковолновой подполосы, а при  $\lambda_{\text{возб.}} = 302$  нм - длинноволновой подполосы тригонального типа.

Тетрагональная поляризация меняется при 15 К в принципе так же, как и при 80 К, но при длинноволновом возбуждении длинноволновой край зависимости  $P = f(\lambda_{\text{из.}})$  более резко опускается вниз, что свидетельствует о существовании и влиянии длинноволновой тригональной подполосы в этой области.

Совокупность вышеупомянутых поляризационных зависимостей дает основание считать, что в состав  $A$  - излучения  $Sr^{2+}Cl_2^-$  - центров при 15 К входит четыре полосы: две тетрагональные и

две тригональные. Точно форму и положение этих полос определить трудно из-за очень близкого их расположения, примерное разделение  $A$  -полосы излучения на четыре подполосы показано на рис. 5.10. В таком варианте в коротковолновом краю полосы излучения находится одна тетрагональная и одна тригональная подполосы, в центре полосы - вторая тетрагональная, и в длинноволновом краю - вторая тригональная подполоса. Соотношение интенсивности подполос зависит от  $\lambda_{6030}$  и от температуры. (При комнатной температуре - всего одна тетрагональная подполоса входит в состав  $A$  -излучения).

Наличие двух тетрагональных и двух тригональных полос в  $A$  -излучении говорит в пользу нахождения вакансии по оси  $C_2$ , т.е. излучающие активаторные центры, обуславливающие группу интенсивных полос в спектре возбуждения и излучение в районе 500 нм, имеют структуру  $Sn^{2+}V_C^- [110]$  центров.

Экспериментальное подтверждение существования  $Sn^{2+}V_C^- [110]$  центров в кристалле  $KBr-Sn$  приводится в нашей работе [213]. В этом кристалле, также, как и в  $KCl-Sn$ , в оптических спектрах проявляется существование двух типов активаторных центров, каждый из которых обладает характерными спектральными полосами. Перекрывание спектров разной природы затрудняет их интерпретацию. На рис. 5.11. и 5.12. спектральные полосы, обусловленные излучением ассоциатов  $Sn^{2+}V_C^- [110]$ , обозначены одним штрихом (в отличие от полос с двумя штрихами, принадлежащих активаторным центрам другого типа, речь о которых пойдет ниже).

О наличии двух тетрагональных подполос в  $A$  -излучении  $Sn^{2+}V_C^-$  - в районе 500 нм было известно еще до начала наших работ (см. главу 2). О сложной структуре  $A$  - полосы свидетель-

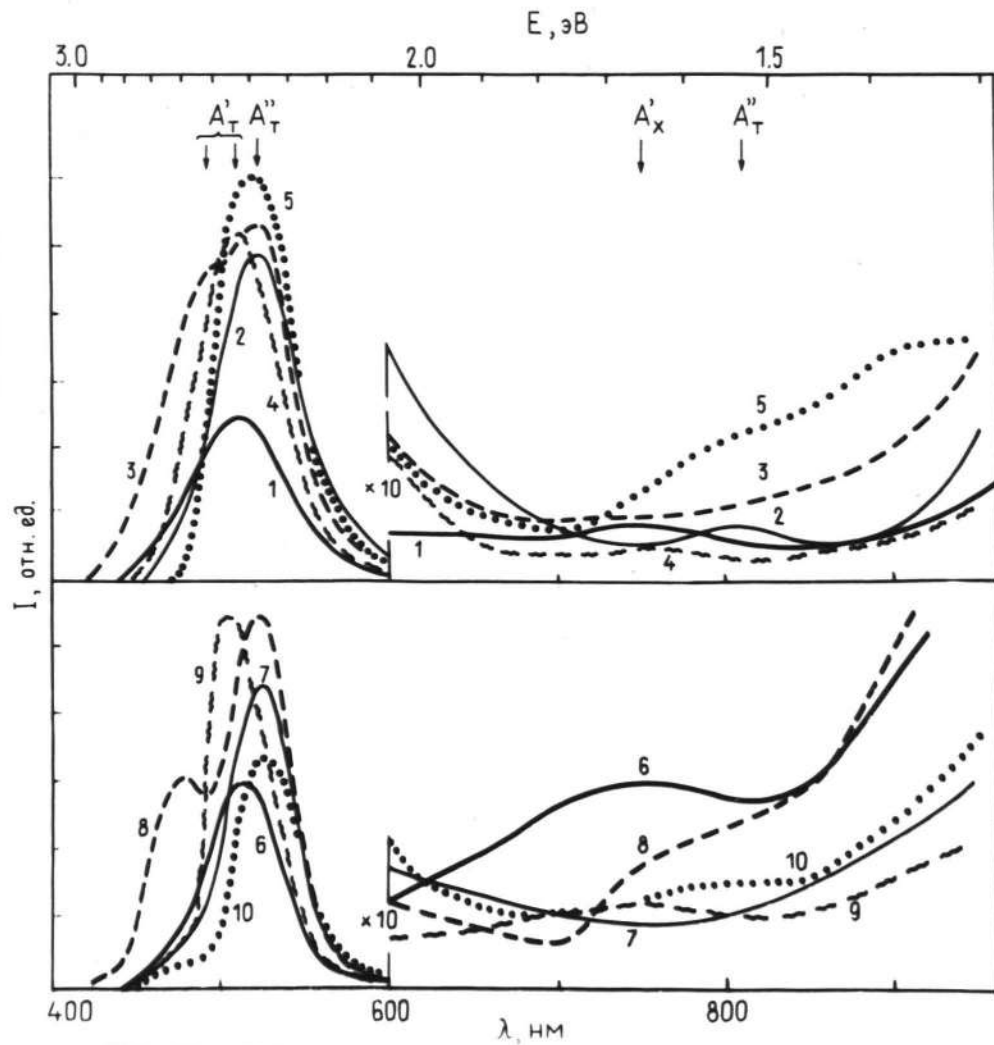


Рис. 5.11. Спектры излучения кристалла  $KBr-Sn$  при 80 К при длине волны возбуждения света (1) - 212, (2) - 231, (3) - 302, (4) - 324, (5) - 357 нм и при 10 К при длине волны возбуждающего света (6) - 209, (7) - 231, (8) - 302, (9) - 321, (10) - 360 нм.

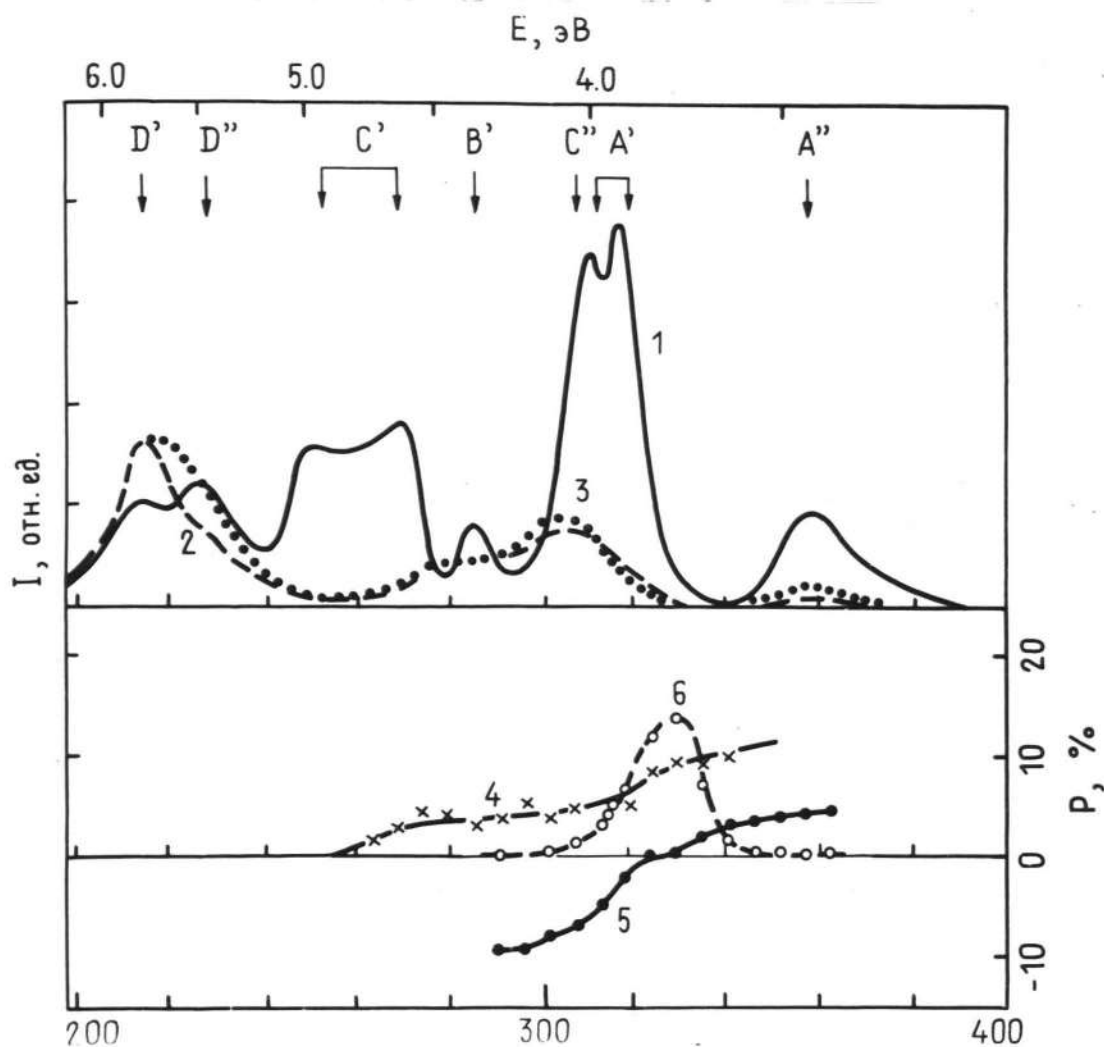


Рис.5.12. Спектры возбуждения кристалла  $KBr-Sn$  при 80 К при выделении излучения с длиной волны (1) - 520, (2) - 800, (3) - 1000 нм и зависимость степени поляризации от длины волны возбуждающего света для  $\alpha = 0^\circ$  (5) и  $\alpha = 45^\circ$  (4,6) при выделении излучения в районе 480-520 нм - (4) и 700-1000 нм - (5,6).



стствует также спектр излучения на рис. 5.11, из которого видно, что положение максимума зависит от длины волны возбуждения.

Поляризационные исследования этой полосы показали, что кроме излучения с тетрагональной поляризацией, в этом районе также находится подполоса с тригональной поляризацией, степень поляризации которой достигает 10 % при 80 К. Точное положение тригональной подполосы в пределах  $A$  - полосы излучения на основании поляризационных измерений указать не представляется возможным, однако факт ее существования не вызывает сомнений.

Еще одна слабая полоса (750 нм), относящаяся к  $A$  -излучению тех же центров, была обнаружена в ИК области, наряду с двумя другими слабыми полосами. Интерпретация слабых полос в ИК области представляет трудность из-за того, что они перекрываются между собой и возбуждаются в перекрывающихся спектрах. Полосу 750 нм приписали излучению центров  $Sn^{2+}V_C^- [110]$  типа, благодаря тому факту, что она в чистом виде возбуждается в полосе  $D'$ . Поляризационные измерения проводились при выделении всей длинноволновой области из-за невозможности выделения полос по отдельности ввиду их малой интенсивности и взаимного перекрывания. На рис. 5.12. отражены поляризационные спектры для  $\alpha = 0^\circ$  и  $\alpha = 45^\circ$  при выделении ИК области излучения.. Поляризация для  $\alpha = 45^\circ$  наиболее выразительно проявляется в области возбуждения  $300 + 340$  нм ( $A'$ -полоса), где одновременно со сложной  $A$  - полосой 500 нм возбуждается и полоса 750 нм, которой, таким образом, можно приписать тригональный характер.

Итак, в кристалле  $KBr-Sn$  обнаружено  $A$  -излучение

$\text{Sn}^{2+} \sigma_c^-$  [110] центров, состоящее из двух тетрагональных и одной тригональной подполос в пределах известной полосы 500 нм и одной тригональной полосы 750 нм.

Кристалл  $\text{K}_2\text{F-Sn}$  имеет характерный спектр поглощения, обусловленный диполями  $\text{Sn}^{2+} \sigma_c^-$ , содержащий хорошо выраженные  $A$ ,  $B$ ,  $C$  -полосы и несколько  $D$  -полос. В этих полосах поглощения возбуждается ряд полос излучения, наиболее интенсивными из которых являются компоненты  $A_T$  излучения 520 нм и 560 нм, соответствующие переходам с тетрагональных минимумов нижнего возбужденного состояния  $\text{Sn}^{2+}$  иона. Причина расщепления  $A_T$  излучения - близко расположенная вакансия  $\sigma_c^-$ .

Проведенное в наших работах /214,215/ исследование, активаторного спектра излучения при низких температурах обнаружило ряд ранее неизвестных слабых полос. В данном разделе остановимся на рассмотрении некоторых обнаруженных полос.

Интерес представляют полоса излучения с максимумом 480 нм, расположенная на коротковолновом спаде  $A_T$ -излучения и одна из ИК полос с максимумом 710 нм, которые видны на спектрах излучения при 10 и 80 К на рис. 5.13 и 5.14. Оказалось, что спектры возбуждения этих полос излучения имеют совпадающие максимумы и лежат в пределах полос возбуждения центров, обуславливающих  $A_T$ -излучение (см. рис. 5.15 - 1,2 и 5.16 - 1,2). Возбуждение  $A_T$ -полос для сравнения представлено на рис. 5.15 - 3,4, на рис. 5.16 - 4.

Результаты поляризационных измерений отображены на фоне спектров возбуждения на рис. 5.15. при 10 и рис. 5.16. при 80 К. Следует отметить сложный вид спектров поляризации, вызванный как переменным ходом зависимости в пределах полосы возбуждения, так и перекрытием полос разной природы, обладаю-

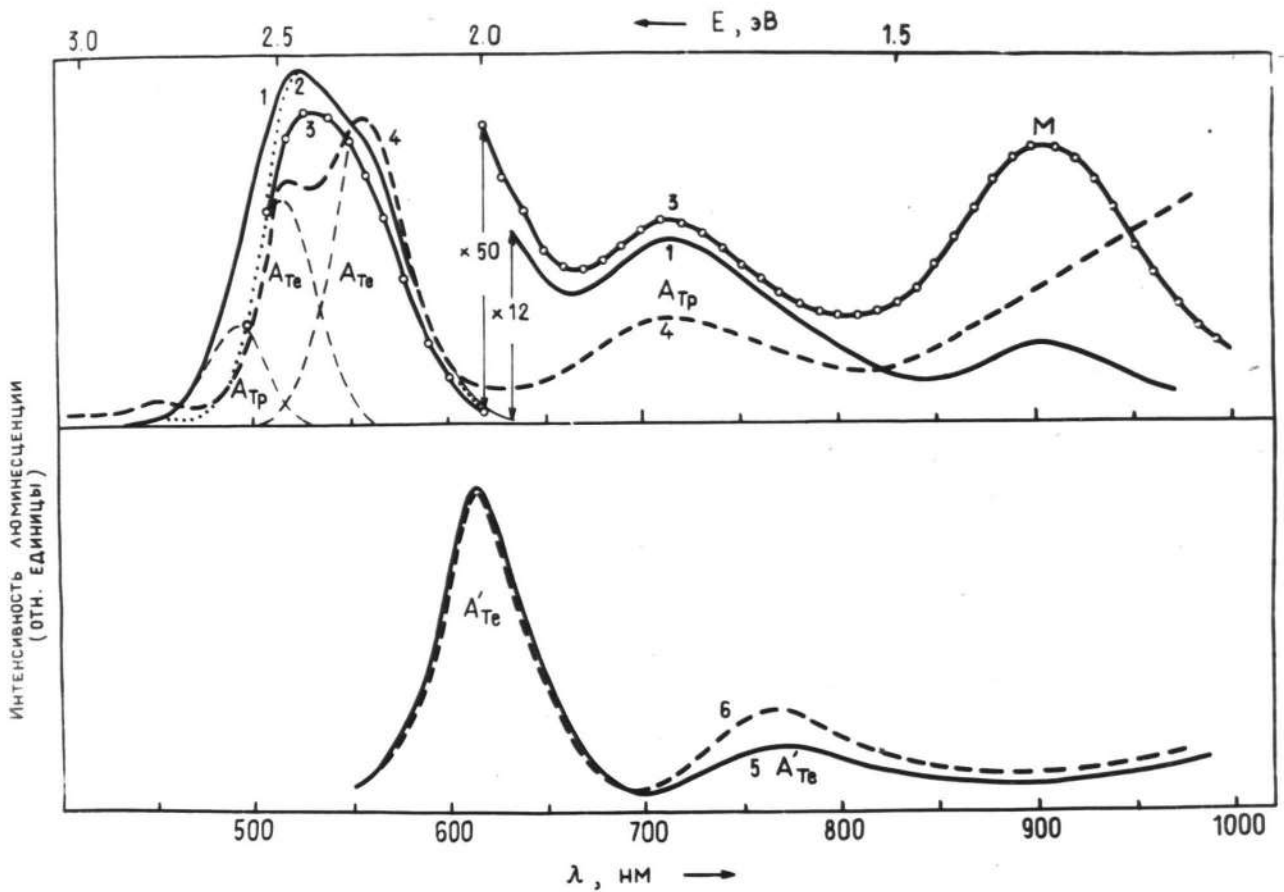


Рис.5.13. Излучение  $K_2Sn$  при 10 К при разных длинах волн возбуждения (1)-302, (2)-297, (3)-352, (4)-258, (5)-335, (6)-390 нм.

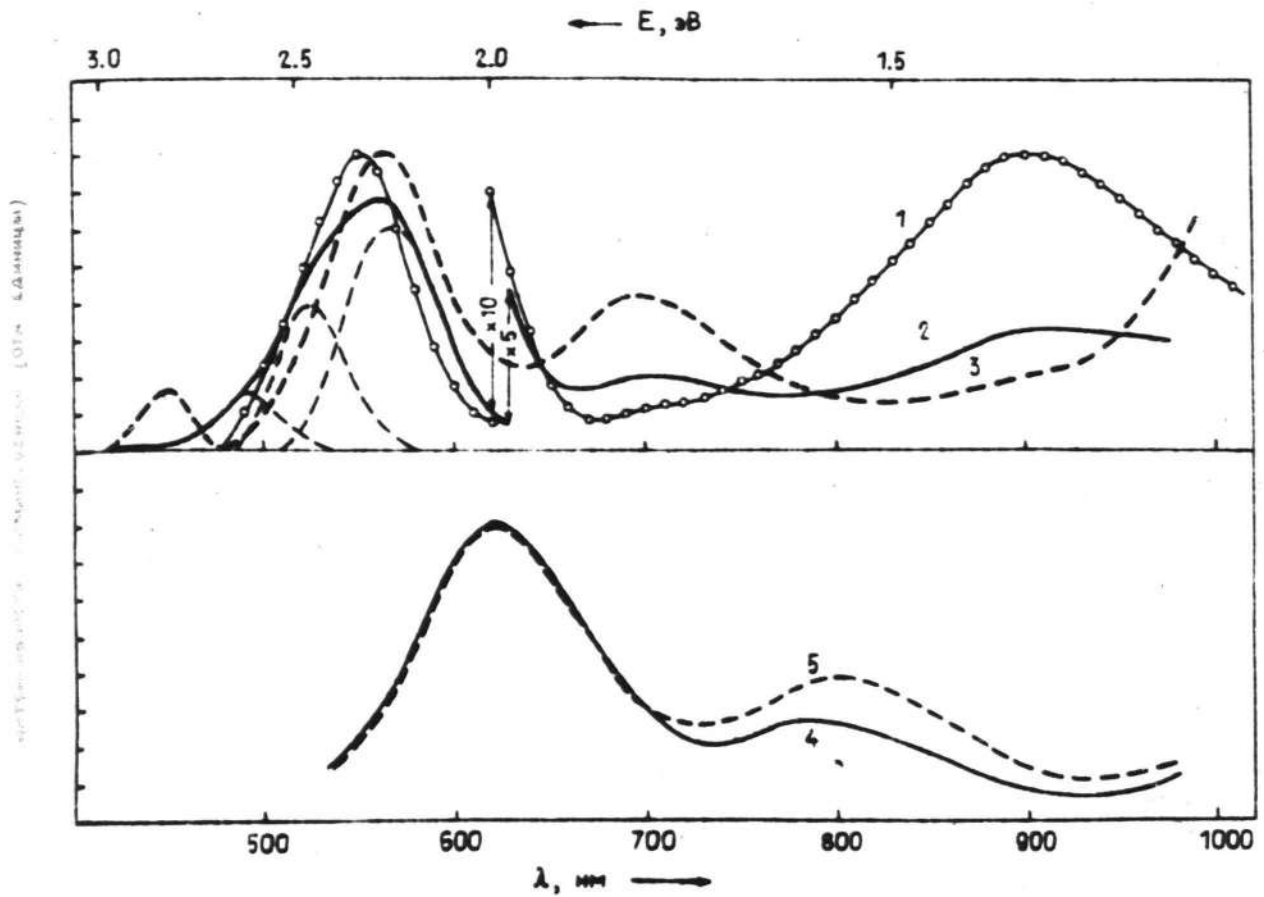


Рис. 5.14. Излучение  $K_2Sn$  при 80 К при разных длинах волн возбуждения (1)–352, (2)–302, (3)–258, (4)–335, (6)–390 нм.

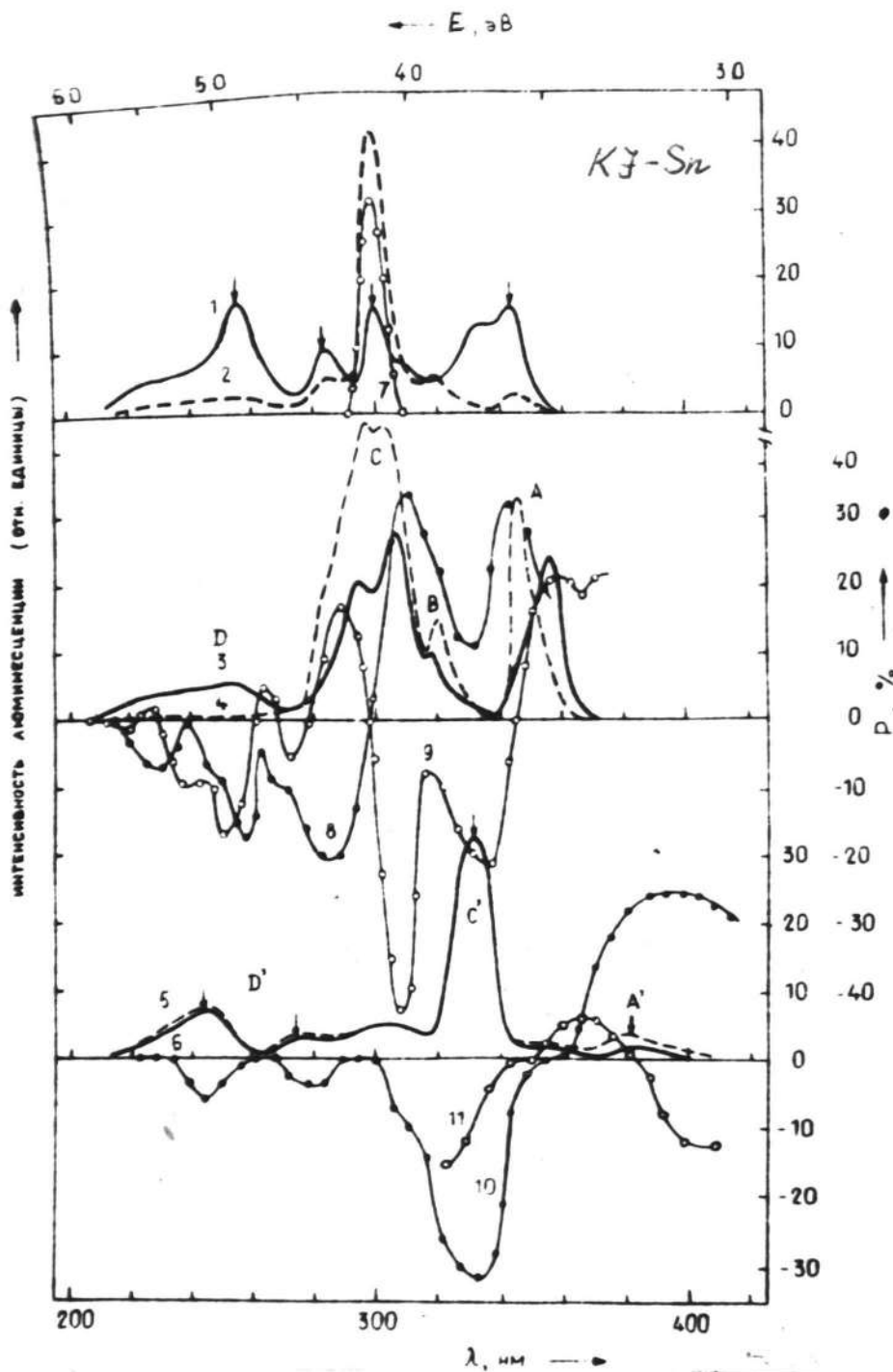


Рис.5.15. Спектры возбуждения при 10 К для разных районов излучения: (1)–700, (2)–470, (3)–570, (4)–520, (5)–300, (6)–620 нм и зависимость степени поляризации от длины волны возбуждения для разных спектральных районов излучения: (7)–480, (8)–525, (9)–575, (10)–655, (11)–300 нм для азимутальных углов (7)–  $\alpha = 45^\circ$ , (8–11)–  $\alpha = 0^\circ$ .

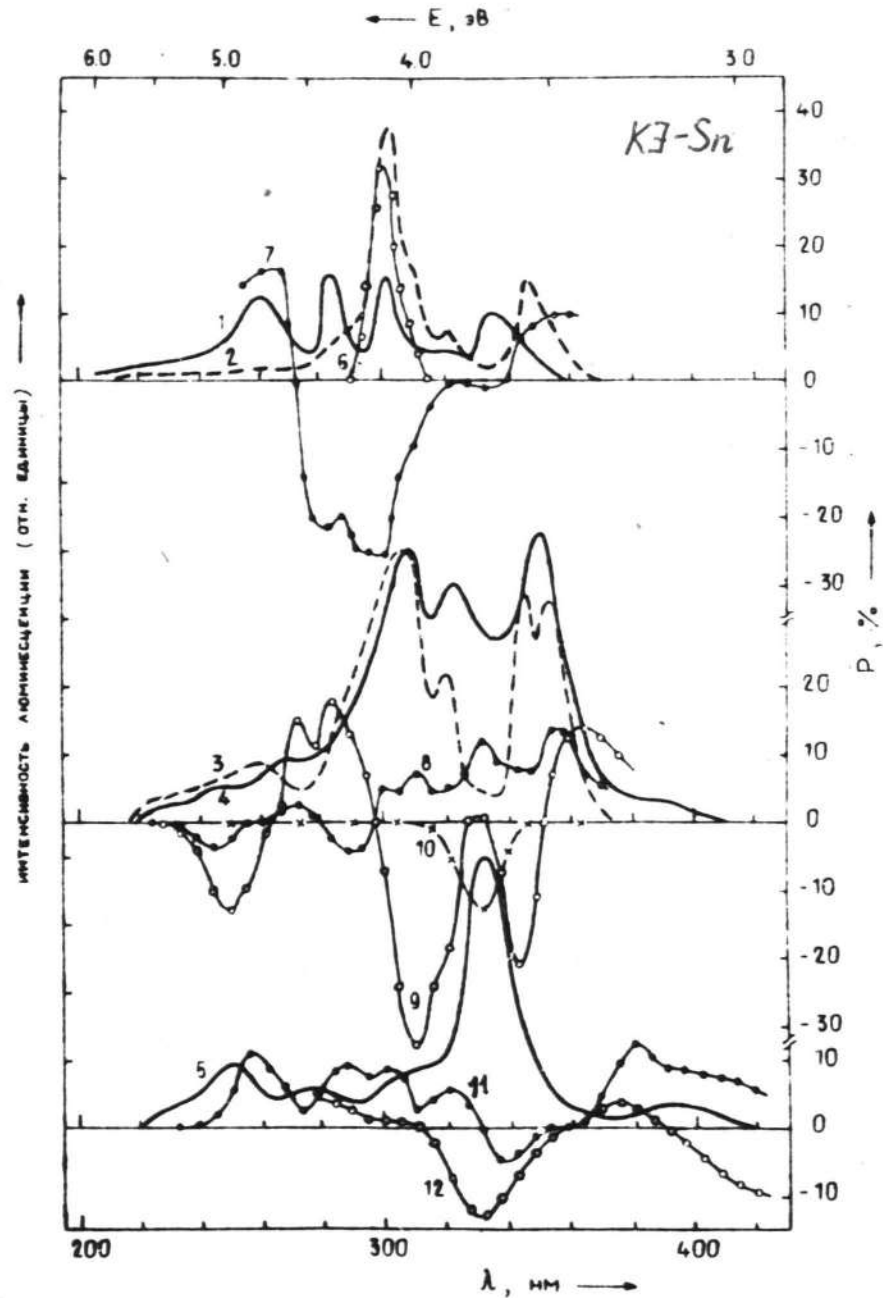


Рис.5.16. Спектры возбуждения при 80 К для разных районов излучения: (1)–700, (2)–480, (3)–560, (4)–850, (5)–640 нм и зависимость степени поляризации от длины волны возбуждения для разных спектральных районов излучения: (6)–480, (7)–700, (8)–510, (9)–575, (10)–850, (11)–660, (12)–800 нм для азимутальных углов (6,7)–  $\alpha = 45^\circ$  и (8–12)–  $\alpha = 0^\circ$ .

щих разными поляризационными характеристиками.

Обе полосы  $A_T$  - излучения (520 и 560 нм) поляризованы вдоль оси  $C_4$  - т.е. обладают поляризацией тетрагонального типа. Ход поляризационных зависимостей для коротковолновой и длинноволновой полос различаются на протяжении всего спектра возбуждения. На рис. 5.15. и 5.16. даны поляризационные спектры для таких длин волн  $A_T$  - люминесценции, при которых взаимное гашение минимально.

Наиболее интересный результат получен при исследовании поляризационных характеристик полос излучения 480 и 710 нм. Для них обнаружена поляризация тригонального типа. Для коротковолновой полосы зависимость  $P_{\alpha=45} = f(\lambda_{\text{возб.}})$  имеет вид узкого пика, примерно повторяющего полосу возбуждения этой полосы;  $P$  достигает значения 42 % при 10 К (37 % при 80 К). Поляризацию полосы 710 нм удалось измерить только при 80 К, когда она достаточно интенсивна. (При 10 К интенсивность полосы 710 нм слишком мала для поляризационных измерений). Зависимость имеет знакопеременный ход, положительна в пределах  $A$  и  $D$  полос поглощения, отрицательна при возбуждении в  $C$  и  $B$  полосах поглощения; абсолютная величина степени поляризации достигает значения 26 %.

Полосы 480 и 710 нм логично сопоставить с расщепленной на два компонента  $A_x$  тригональной полосой тех же центров, которые обусловили появление расщепленного  $A_T$  -излучения (520, 560 нм). Происхождение  $A_x$  и  $A_T$  излучения от одних центров следует из принципиального совпадения спектров возбуждения. В свою очередь, наличие двух тетрагональных и двух тригональных полос излучения в активаторных центрах свидетельствует о расположении  $V_C^-$  по оси второго порядка, расщепляющей



как  $A_T$ , так и  $A_X$  - излучение. Таким образом, описанные выше полосы излучения принадлежат  $Sn^{2+}V_c^-$  - ассоциатам.

В исследованных кристаллах  $KCl$ ,  $KBr$  и  $KJ$ , активированных оловом, основные, наиболее интенсивные полосы в спектрах излучения (а также некоторые слабые полосы, имеющие совпадающий с вышеупомянутыми спектр возбуждения), обусловлены излучением  $Sn^{2+}V_c^- [110]$  центров, характеризующихся наличием двух полос с тетрагональной и двух полос с тригональной поляризацией в спектре излучения. Если в случае кристалла  $KCl-Sn$  приписывание тригонального характера подполосам  $A$  - излучения выглядело, возможно, не убедительно из-за малой степени поляризации ( $\sim 3\%$ ), то достаточно большое значение степени тригональной поляризации в кристаллах  $KBr-Sn$  ( $\sim 10\%$ ) и  $KJ-Sn$  ( $\sim 30\%$ ) убеждает в том, что оловянные центры, также, как и свинцовые, образуют в основном центры типа  $M^{2+}V_c^- [110]$ .

## 5.2. Оптические свойства $M^{2+}V_c^- [001]$ центров

Кроме полос, обусловленных  $Sn^{2+}V_c^- [110]$  центрами, в  $KCl$ ,  $KBr$  и  $KJ$  кристаллах, активированных оловом, наблюдаются более слабые полосы, принадлежащие другим активаторным центрам.

В кристалле  $KJ-Sn$  в спектре активаторной люминесценции с длинноволнового края от расщепленной  $A_T$  люминесценции (520, 560 нм) была обнаружена более слабая полоса 620 нм, описанная в нашей работе [216]. Были проведены исследования спектров внутрицентральной люминесценции при двух значениях температур: 80 и 10 К; т.к. характер спектров с температурой меняется незначительно, то приводим данные только для случая

10 К на рис. 5.17. Из рис. 5.17. видно, что спектр возбуждения полосы 620 нм содержит несколько полос, не совпадающих с полосами возбуждения  $\text{Sn}^{2+}\text{Vc}[\text{110}]$  центров, но их взаимное расположение и форма характерны для РЦ. Спектр возбуждения полосы 620 нм (полосы возбуждения отмечены звездочками) очень напоминает спектр возбуждения  $A_T$ -полос, сдвинутый в длинноволновую сторону. Полосу 380 нм можно сопоставить с  $A^*$ -полосой возбуждения, полосу 335 нм - с  $C^*$ -полосой. ( $B^*$  - полоса, вероятно, не возбуждается из-за слабой интенсивности). Более коротковолновое возбуждение относится к  $D$ -полосам. Если принять во внимание, что полосы возбуждения 275 и 310 нм перекрываются сильной  $C$ -полосой возбуждения  $\text{Sn}^{2+}\text{Vc}^-[\text{110}]$  центров, что приводит к искажению формы слабых полос, то можно прийти к выводу, что появление этих двух полос возможно в результате искажения одной  $D^*$ -полосы возбуждения, расположенной в области 275-315 нм. Самую коротковолновую из полос в спектре возбуждения с максимумом 245 нм можно сопоставить с  $D_2^*$ -полосой. Таким образом, в спектре возбуждения полосы излучения 620 нм наблюдаются  $A^*$ ,  $C^*$  и две  $D^*$  полосы, каждая из которых сдвинута в сторону низких энергий по сравнению с соответствующими полосами возбуждения  $\text{Sn}^{2+}\text{Vc}^-[\text{110}]$  центров.

В работе /216/ было высказано предположение, что полоса 620 нм обусловлена излучением активаторных центров  $\text{Sn}^{2+}$  без расположенной поблизости  $\text{Vc}^-$ . Однако, дальнейшие исследования активаторной люминесценции кристалла  $\text{K}_2\text{Y-Sn}$ , проведенные нами в работе /215/ - , обеспечили новые данные, которые заставляют по-другому интерпретировать это излучение.

В разделе 5.1.2. уже упоминалось, что исследование длин-

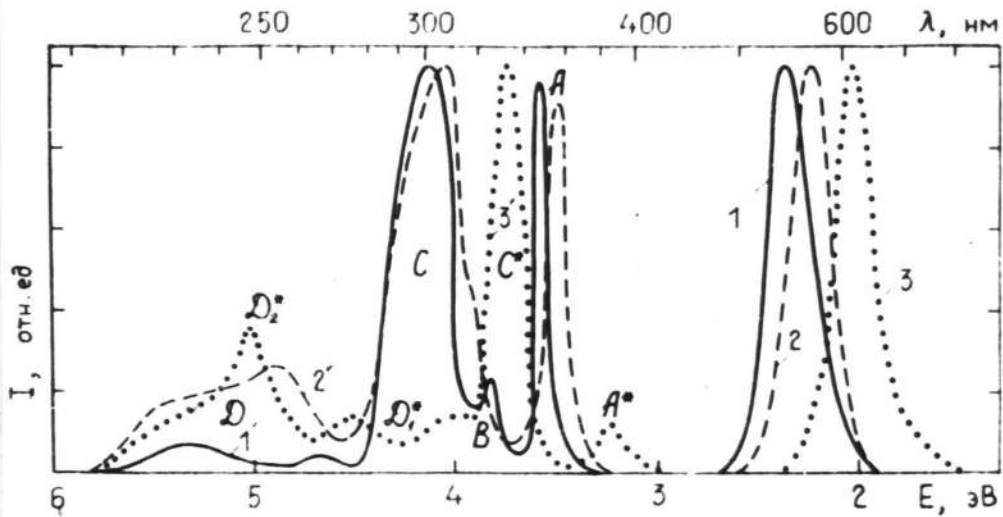


Рис.5.17. Спектры излучения (1-3) и возбуждения (I'-3')  
 при температуре 10 К. (1,2) - A излучение  
 $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^- [110]$  центров при возбуждении 346 и 358 нм,  
 соответственно, (3)-излучение  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^- [001]$  -цент-  
 ров при возбуждении 332 нм, (I',2')-возбуждение  
 $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^- [110]$  -центров ( $\lambda_{\text{люм}}$  -500 и 570 нм),  
 (3')-возбуждение  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^- [001]$  -центров ( $\lambda_{\text{люм}}$  -650 нм).

новолнового района излучения кристалла  $KY-Sn$  привело к обнаружению ряда слабых полос излучения (напомним, что одна из них, с максимумом 710 нм – компонент расщепленного  $A_T$  – излучения  $Sn^{2+}V_C^- [110]$  центров). Остановимся подробнее на рассмотрении другой ИК полосы с максимумом 780 нм (см. рис. 5.13 – 5,6, 5.14 – 4,5). Как видно из рис. 5.15, спектр возбуждения полосы излучения 780 нм (кривая 5) точно совпадает со спектром возбуждения полосы 620 нм (кривая 6), выписывая  $A$ ,  $C$ , две  $D$  полосы (обозначенные штрихом). Не вызывает сомнения происхождение полос 620 и 820 нм в результате излучения одного центра, содержащего активатор.

Поляризационные измерения этих полос, отраженные на рис. 5.15. и 5.16. свидетельствуют о поляризации только тетрагонального типа. Поляризация знакопеременного характера прослеживается на протяжении всего спектра возбуждения (для 780 нм – кривые 11 на рис. 5.15 и 12 на рис. 5.16, для 620 нм – кривые 10 на рис. 5.15. и 11 на рис. 5.16).

Наличие тетрагональной поляризации наряду с совпадением спектров возбуждения позволяет интерпретировать полосы излучения 620 и 780 нм как расщепление  $A_T$  излучения оловяно-содержащего центра. Значительное расщепление  $A_T$  излучения и знакопеременный ход поляризационной зависимости характерны для примесных центров, возмущенных близко расположенной вакансией, поэтому прежняя интерпретация полосы излучения 620 нм как  $A_T$  излучения  $Sn^{2+}$  центров кажется сомнительной. Более вероятным излучателем полос 620, 780 нм является оловянный центр, в котором вакансия расположена по оси  $C_4$  относительно активатора. Такой центр обладает, вероятно, и  $A_x$  излучением (не расщепленным), пока не обнаруженным, возможно из-за его малой интенсивности и спектрального расположения

вне пределов чувствительности измерительных приборов.

В кристаллах  $KCl-Sn$  и  $KBr-Sn$ , как уже упоминалось, слабая полоса в районе 520 нм на длинноволновом краю  $A_T$  излучения  $Sn^{2+}V_c[110]$  центров, а также ее  $A$  и  $C$  полосы возбуждения были известны уже из работ Зазубович (см. гл. 2.), и интерпретировались, как  $A_T$  излучение "кубических"  $Sn^{2+}$  центров. Наши исследования длинноволнового края активаторного излучения этих кристаллов, аналогичные описанным для  $KY-Sn$ , как и в предыдущем случае, привели к новой интерпретации.

В кристалле  $KBr-Sn$  из числа слабых ИК полос излучения в данном случае представляет интерес полоса 800 нм (см. рис. 5.11). На рис. 5.12. ее возбуждение (кривая 2) показано наряду с возбуждением полосы излучения 520 нм (кривая 1). Надо отметить, что в спектре возбуждения полосы 520 нм проявились как ее собственные полосы, отмеченные двумя штрихами, так и полосы возбуждения интенсивного  $A_T$  излучения  $Sn^{2+}V_c[110]$  центра, отмеченные одним штрихом, из-за взаимного перекрытия полос излучения разной природы. В некоторых участках спектра возбуждаются только полосы излучения 520 и 800 нм (в  $A''$  - и  $D''$  - полосах), что позволяет их объединить в излучение одного происхождения. Как уже упоминалось, поляризационные измерения проводились при выделении всей ИК области. Соотнести поляризационные характеристики с определенными полосами помогает анализ хода зависимости степени поляризации от длины волны возбуждающего света. В области  $A''$  -полосы - 340 + 360 нм наблюдается поляризация только для  $\alpha = 0^\circ$ , следовательно, возбуждаемая в этом районе (наряду с полосой 520 нм) полоса излучения 800 нм имеет тетрагональный характер. Отрицательные значения степени поляризации для  $\alpha = 0^\circ$  соответствуют, вероятно, возбуждению тетрагональной полосы 800 нм в

$C''$ -полосе.

В кристалле  $KCl-Sn$  была обнаружена аналогичная длинноволновая слабая полоса 780 нм, как показано на рис. 5.18. С известной полосой тетрагонального типа 520 нм (приписываемой ранее  $Sn^{2+}$  центрам), ее роднит возбуждение в  $A''$  полосе (330 + 360 нм) и общее сходство спектров возбуждения. На рис. 5.19. кривая 1 описывает возбуждение полосы 520 нм, кривая 2 - полосы 780 нм. Поляризационные измерения в ИК области проводились так же, как в вышеописанном кристалле  $KBr-Sn$ . В пределах  $A''$ -полосы возбуждения была обнаружена тетрагональная поляризация знакопеременного характера. Таким образом, и для кристалла  $KCl-Sn$  было обнаружено наличие двух полос излучения тетрагонального типа, возбуждающихся одновременно в характерных полосах, которые можно интерпретировать как расщепление  $A_x$  излучения  $Sn^{2+}V_c^- [001]$  центра.

### 5.3. Общие черты активаторной люминесценции в ШГК, активированных двухзарядными примесями

В разделах 5.1. и 5.2. представлены экспериментальные данные относительно активаторной люминесценции ШГК с двухвалентными примесями при низких температурах. Обобщая результаты спектральных и поляризационных исследований  $A$ -излучения, отметим, что во всех исследованных кристаллах ( $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ ), активированных  $Pb^{2+}$  и  $Sn^{2+}$  ионами, были обнаружены наряду с ранее известными тетрагональными полосами полосы тригонального характера. На наш взгляд, это важный результат, который позволяет распространить представление об ЭВГ, вызывающего появление минимумов тетрагональной и тригональной симметрии на ЭПД нижнего возбужденного состояния на исследо-

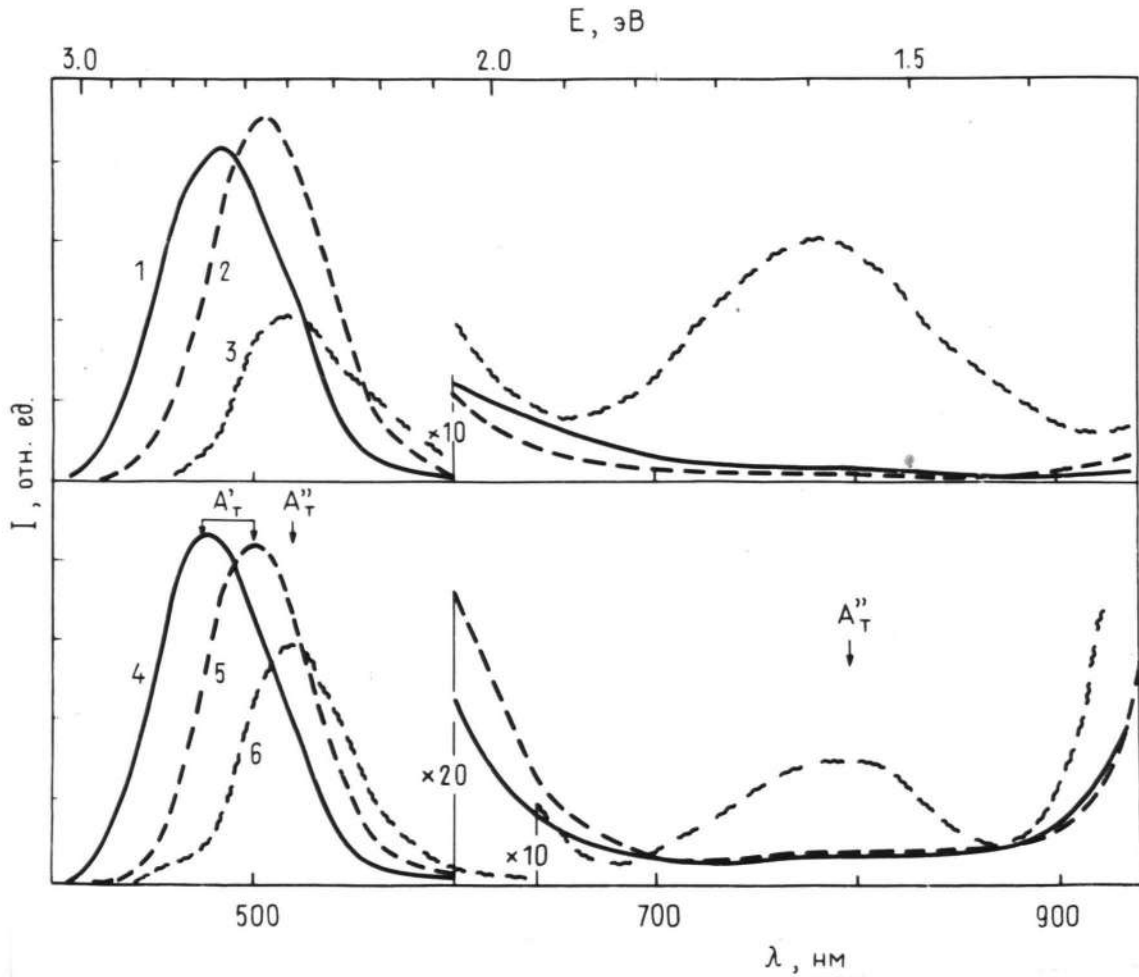


Рис.5.18. Спектры излучения кристалла  $KCl-Sn$  при 80 К при длине волны возбуждающего света (1)–286, (2)–302, (3)–344 нм, при 10 К при длине волны возбуждающего света (4)–286, (5)–302, (6)–344 нм.



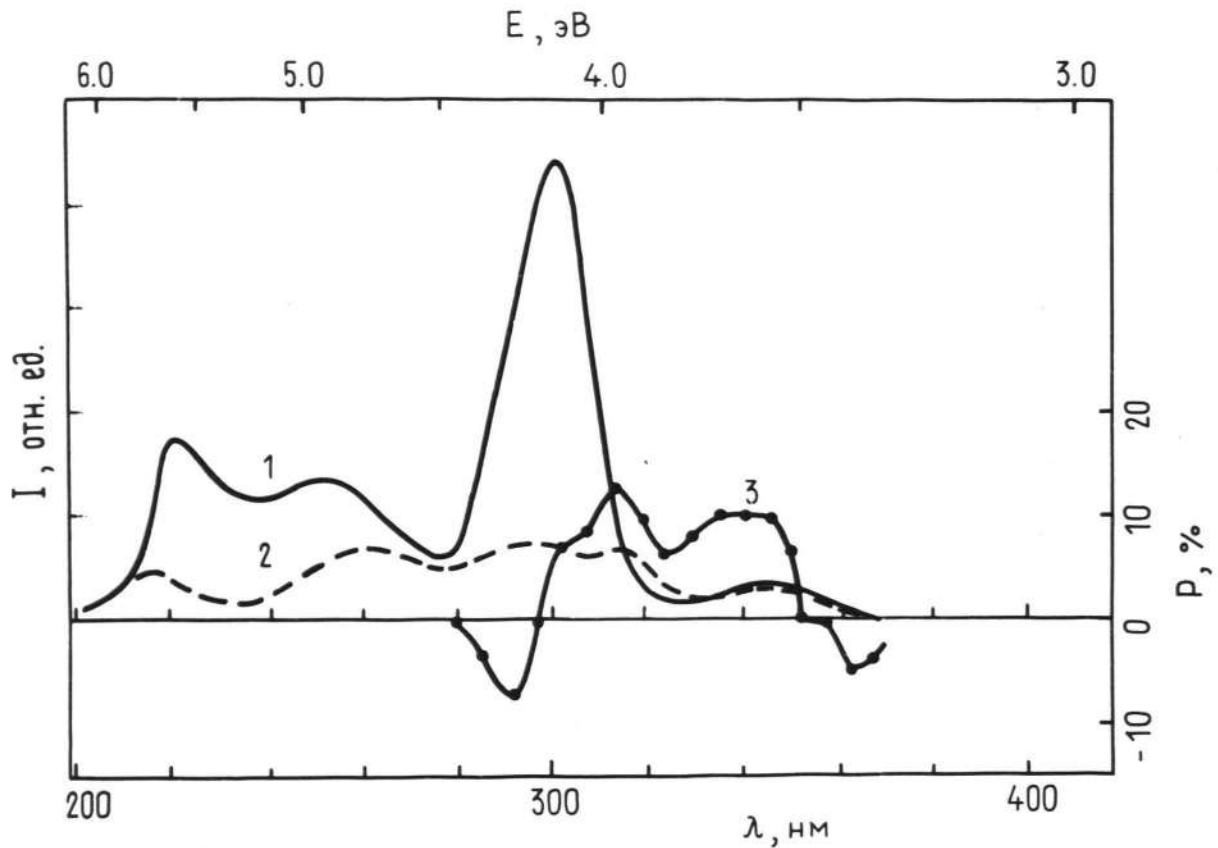


Рис.5.19. Спектры возбуждения кристалла  $KCl-Sr$  при 80 К при выделении излучения с длиной волны: (1)–540, (2)–800 нм; (3)–зависимость степени поляризации для  $\alpha = 0^\circ$  от длины волны возбуждающего света для излучения в районе 700–1000 нм.

ванные двухзарядные РЦ.

Общая картина активаторного излучения в закаленных кристаллах с примесью  $M^{2+}$  нам представляется такой. Наиболее вероятным образом  $M^{2+}$  встраивается в решетку в виде диполя в паре с близко расположенной катионной вакансией  $V_c^-$ . Расположение  $V_c^-$  относительно  $M^{2+}$  может быть двойким: ближайшее вдоль оси  $C_2$  в диполях  $M^{2+}V_c^- [110]$  или во второй катионной сфере вдоль оси  $C_4$  в диполях  $M^{2+}V_c^- [001]$ .

Большинство примесных ионов образует ассоциаты  $M^{2+}V_c^- [110]$ . Нижнее возбужденное состояние  $M^{2+}$  содержит минимумы тетрагональной и тригональной симметрии, обуславливающие соответственно  $A_T$  и  $A_x$  излучение. Расположение  $V_c^-$  по оси  $C_2$  относительно  $M^{2+}$  приводит к расщеплению обоих типов излучения, что проявляется в излучении двух тетрагональных и двух тригональных полос. Такое "четыреполосное" излучение было обнаружено в кристаллах  $KCl-Pb$ ,  $KBr-Pb$ ,  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$ ,  $KI-Sn$ .

Небольшая часть  $M^{2+}$  ионов образует ассоциаты  $M^{2+}V_c^- [001]$ . Наличие вакансии  $V_c^-$  вдоль оси  $C_4$  относительно примесного иона расщепляет  $A_T$  излучение, оставляя нерасщепленным  $A_y$  излучение. Такое расщепление  $A_T$  излучения в виде двух тетрагональных полос было обнаружено в кристаллах  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$ ,  $KI-Sn$ .  $A_x$ -излучение таких центров должно быть представлено одной полосой с тригональной поляризацией. Экспериментально оно не было пока найдено.

На рис. 4.20. схематически изображены полосы излучения активаторных центров двух типов, изучавшихся в работе.

Что касается центров кубической симметрии  $M^{2+}$ , то, видимо, в закаленных кристаллах, специально не подвергнутых

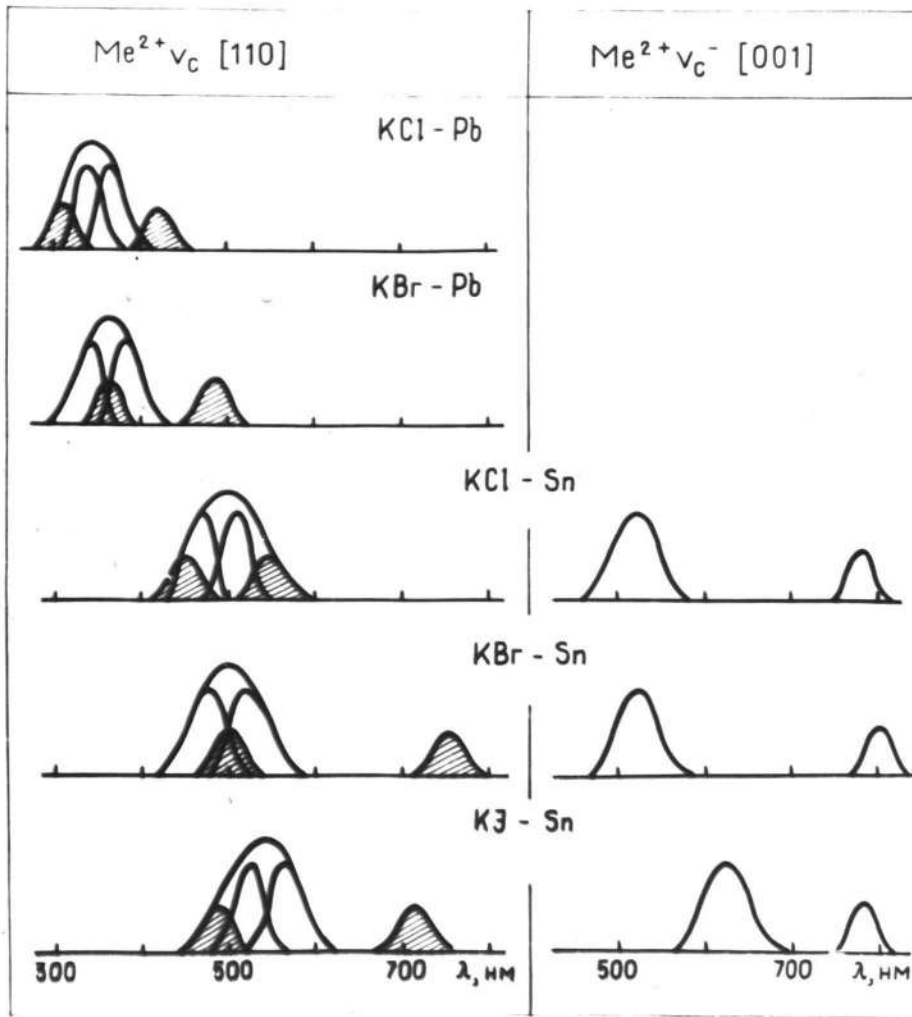


Рис. 5.20. Схематическое изображение спектров  $A$ -излучения ассоциатов  $M^{2+}v_c^- [110]$  и  $M^{2+}v_c^- [001]$  в исследованных кристаллах. Затрихованные полосы обладают тригональной поляризацией, незатрихованные — тетрагональной.

жесткому облучению, их количество слишком мало, чтобы обеспечить излучение, регистрируемое применяемой нами аппаратурой.

#### 5.4. Выводы

1. На энергетической поверхности адиабатического потенциала двухзарядного РЦ в ЦГК (так же, как однозарядного РЦ) в результате ЗЯГ образуются минимумы как тетрагональной, так и тригональной симметрии, что проявляется как  $A_T$  и  $A_X$  излучение, поляризованное вдоль кристаллографических осей четвертого и третьего порядка, соответственно.

2. Большая часть двухзарядных примесных ионов образует ассоциаты с вакансией типа  $M^{2+}V_c^- [110]$ , их  $A$ -излучение представлено двумя тетрагональными и двумя тригональными полосами. Такого типа излучение обнаружено в кристаллах  $KCl-Pb$ ,  $KBr-Pb$ ,  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$ ,  $KI-Sn$ .

3. В кристаллах  $KCl-Sn$ ,  $KBr-Sn$ ,  $KI-Sn$  обнаружены ассоциаты  $Sn^{2+}V_c^- [001]$ , для которых характерно наличие двух тетрагональных полос излучения.

## 6. ОКОЛОАКТИВАТОРНЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ

Процессы, связанные с активаторной люминесценцией, происходят при возбуждении не только в активаторных полосах поглощения  $A$ ,  $B$ ,  $C$ . Непосредственное возбуждение активаторной люминесценции и создание активаторной светосуммы происходит также в  $D$ -области, т.е. в спектральной области между  $C$  и экситонной полосами поглощения. Наша работа связана в основном с изучением структуры и свойств  $D$ -области кристалла  $KY-Sn$ , однако некоторые исследования были проведены и с кристаллами  $KY$ , активированными другими РЦ.

### 6.1. Структура $D$ -области кристалла $KY-Sn$

Как уже упоминалось в главе 2, в  $D$ -области кристаллов, активированных двухзарядными ртутеподобными ионами, наблюдается несколько (по крайней мере 3) полос поглощения. Относительно кристалла  $KY-Sn$  в работе /44/ приводятся данные о трех  $D$ -полосах, максимумы которых расположены при 270, 255, 240 нм. В работе /50/ также сообщается о наличии трех полос в  $D$ -области, две из которых совпадают с вышеупомянутыми, а третья расположена в области 224 нм (о полосе 270 нм не сообщается). Эти данные отражены на рис. 6.1 - 1,2. В то же время в спектрах возбуждения и спектрах создания активаторной светосуммы наблюдаются полосы, которые лежат в еще более коротковолновой области, чем указанные полосы поглощения. Такие же полосы, лежащие на длинноволновом склоне экситонной полосы, наблюдаются и в кристаллах, активированных другими ртутеподобными ионами. Только для случая кристалла  $KY-Tl$  в работе /62/ была обнаружена полоса поглощения, совпадающая

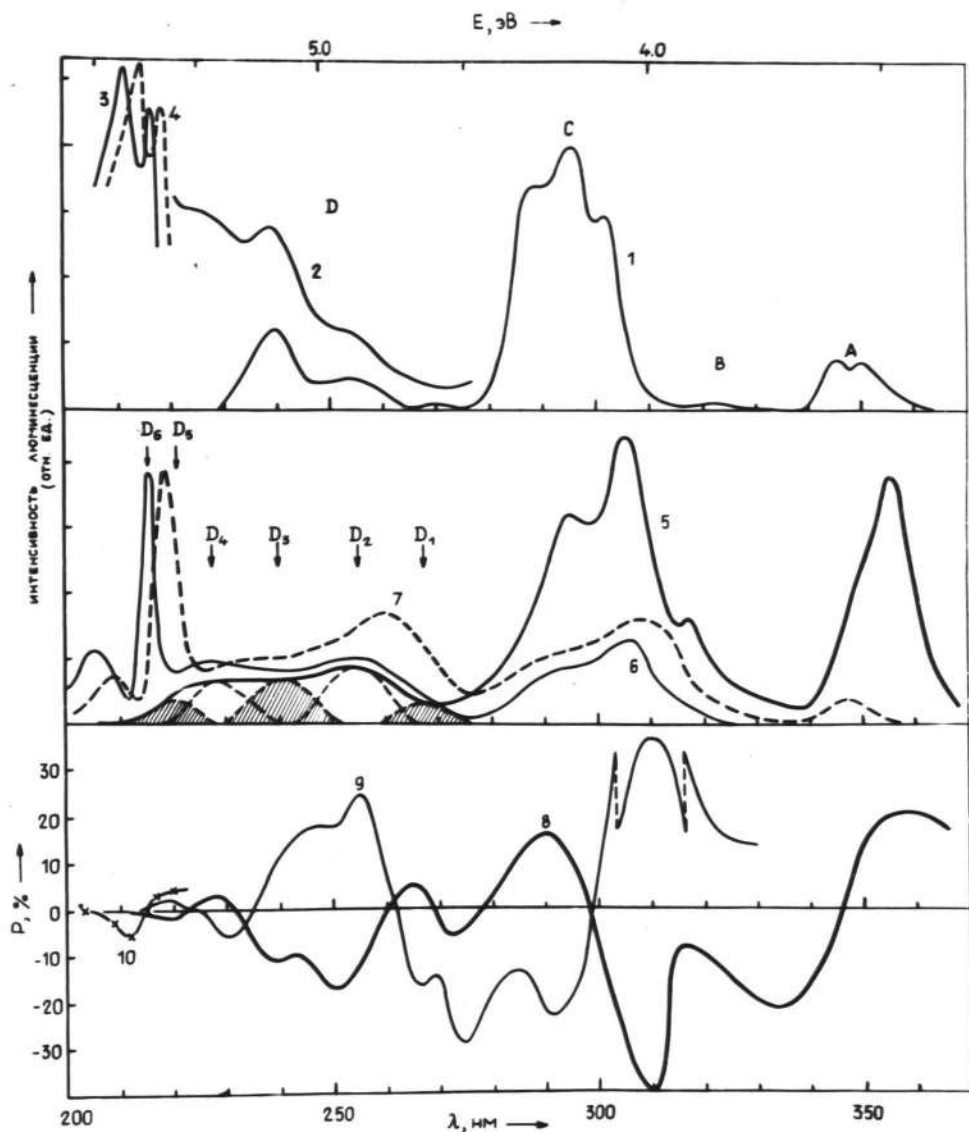


Рис.6.1. Спектр поглощения  $Ky-Sn$  по данным работ / 50 / -  
 -1, / 44 / - 2, свои измерения - 3,4;  
 спектры возбуждения для излучения  $Ky-Sn$  575nm(5)  
 и 450(6,7); поляризационные спектры для излучения  
 $Ky-Sn$  575nm (8), 450nm (9), 425nm (10) для ази-  
 мутального угла  $\alpha = 0^\circ$ . Сплошные кривые соответ-  
 ствуют 10 К, пунктирные - 80 К. В спектре (5) D-об-  
 ласть примерно разделена на отдельные полосы. От-  
 мечены максимумы отдельных D -полос поглощения  
 при 10 К ( $D_1 - D_6$ ).

с коротковолновыми полосами в спектрах возбуждения и создания. Для других кристаллов, в том числе для  $KY-Sn$ , осталась неизвестной природа этих коротковолновых полос.

Нами была проделана работа /218/ с целью поиска в спектре поглощения самых коротковолновых полос, связанных с присутствием активатора, проявляющихся в активаторных спектрах возбуждения и создания. Сложность состоит в том, что искомая полоса поглощения лежит на склоне сильной экситонной полосы, оптическое поглощение в которой можно измерить на спектрофотометре только для тонких слоев ( $\sim 100 \text{ \AA}$ ), у кристалла такой толщины поглощение в искомой области будет ничтожно мало и его измерение не будет возможным. Разрешить эту трудность удалось с помощью метода использования спектрофотометра "Specord UV VIS", описанного в главе 4. Результаты измерения поглощения в области экситонной полосы при 10 и 80 К кристаллов  $KY-Pb$ ,  $KY-Sn$ ,  $KY-In$  и  $KY-Tl$  приведены на рис. 6.2, из которого видно, что во всех исследованных кристаллах вблизи экситонного максимума имеются полосы, связанные с  $D$ -состояниями в активированных кристаллах. В неактивированном кристалле таких полос нет. Отметим, что положение обнаруженной полосы поглощения в кристалле  $KY-Tl$  (218 нм при 80 и 215 нм при 10 К) совпадает с данными работы /62/. Особый интерес для нас представляют данные относительно кристалла  $KY-Sn$ , согласно которым самая коротковолновая  $D$ -полоса поглощения имеет максимум 216 нм при 10 К и 218 нм при 80 К. Эти результаты, отложенные на рис. 6.1, дополняют данные относительно структуры  $D$ -области поглощения кристалла  $KY-Sn$ . Из сводного рис. 6.1 видно, что в  $D$ -области расположено по крайней мере 5 полос поглощения.



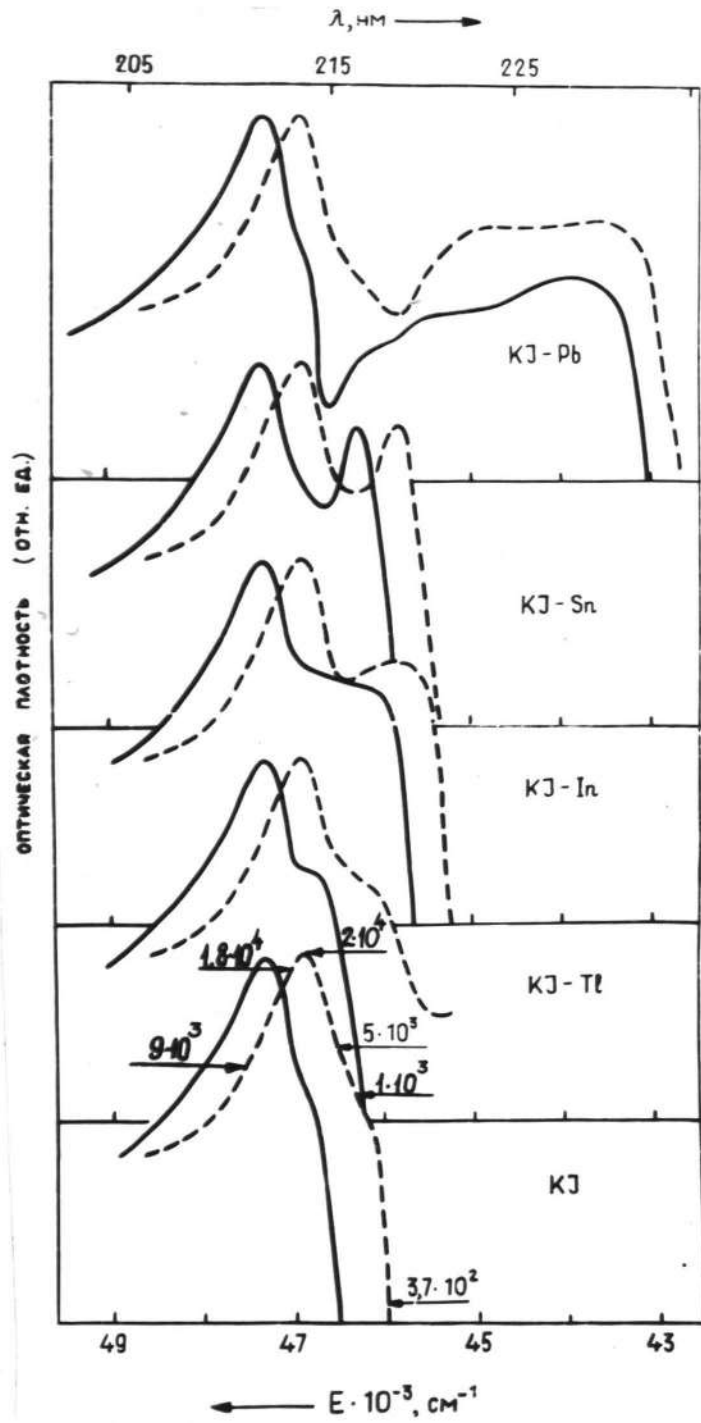


Рис.6.2. Оптическая плотность KJ с разными активаторами, измеренная на спектрофотометре "Specord UV VIS" в специальном режиме. Для чистого KJ указаны значения оптической плотности при 80 К. Сплошная линия - 10 К, штриховая - 80 К.

Факт существования в  $D$ -области большого числа полос поглощения не вызывает удивления, если придерживаться позиции возбуждения околоактиваторного аниона, т.к. у двухзарядных центров возможно большое разнообразие околоактиваторных возбуждений даже в первой координационной сфере. Это разнообразие обусловлено как несколькими возможными токами активаторных центров, так и целым набором взаимных расположений возбужденных околоактиваторных ионов иода и катионной вакансии у каждого из центров.

Указанное многообразие в то же время создает определенные трудности для объяснения конкретной природы и свойств отдельных  $D$ -полос у кристаллов, активированных двухзарядными ионами. Эти трудности были бы почти не преодолены, если бы в главе 5 не было установлено, что у закаленного кристалла  $KY-Sr$  при низких температурах преобладают центры  $Sr^{2+}V_c^- [110]$ , которые в основном и обуславливают форму спектра поглощения (в том числе и в  $D$ -области) и, следовательно, задача интерпретации отдельных полос в  $D$ -области может быть сведена к обоснованному сопоставлению их с возбуждением ионов иода вблизи основных центров  $Sr^{2+}V_c^- [110]$ . В  $D$ -области поглощения кроме полос, связанных с диполями  $Sr^{2+}V_c^- [110]$ , находятся также  $D$ -полосы, связанные с диполями  $Sr^{2+}V_c^- [001]$ . Их положение и число можно определить из спектра возбуждения активаторного свечения, соответствующего этим диполям (например, для полосы 620 нм — см. рис. 5.15. — 5.17.). Однако эти полосы мало интенсивны по сравнению с рассмотренными выше из-за относительно малой концентрации "тетрагональных" диполей, поэтому их вклад в  $D$ -область поглощения весьма незначителен.

## 6.2. Процессы преобразования энергии при возбуждении кристалла $KY-Sn$ в $D$ -области поглощения

Возбуждение кристалла  $KY-Sn$  в  $D$ -области поглощения может приводить к разным эффектам преобразования энергии: запасанию активаторной светосумы, излучению активаторного центра, излучению околоактиваторного экситона. Относительная эффективность этих процессов различна для разных  $D$ -полос поглощения. Изучение процессов преобразования энергии околоактиваторного возбуждения способствует выяснению структуры  $D$ -области.

Описанию процесса запасания светосумы при облучении кристалла в  $D$ -области будет посвящена глава 7., здесь отметим только, что максимум основной полосы в спектре создания составляет 224 нм при 80 К и 221 нм при 10 К.

Остановимся более подробно на процессе активаторного излучения, возбуждаемого в  $D$ -области. На рис. 6.3. представлены спектры излучения, возбуждаемые в  $D$ -области поглощения. В области 220 + 270 нм возбуждается свечение  $Sn^{2+}_{C}[110]$  диполей, включающее в себя  $C$ -излучение 450 нм,  $A_T$ -излучение 520 и 560 нм,  $A_y$ -излучение 710 нм, а также слабую полосу 890 нм. (Относительно полосы 890 нм было высказано предположение, что ее происхождение может быть связано с излучением с метастабильного состояния /214/). Тот факт, что в спектре излучения кроме  $A$ -полос присутствует и  $C$ -полоса, свидетельствует о том, что при  $D$ -возбуждении  $A$ -состояние заселяется через  $C$ -состояние /223/.

На рис. 6.1. показаны спектры возбуждения полос  $A$  (575 нм) - кривая 5 и  $C$  (450 нм) - кривые 6 и 7. Из рисунка видно, что в  $D$ -области максимумы в спектре возбуждения

совпадают по положению с максимумами в спектре поглощения, хотя отдельные максимумы в возбуждении не проявляются. В возбуждении полосы 450 нм выделяется узкий интенсивный пик в коротковолновом крае (116 нм при 10 К, 118 нм при 80 К), совпадающий по положению с самой коротковолновой из  $D$ -полос поглощения, обнаруженной в работе /218/. Дальнейшие исследования показали, однако, что этот пик возникает из-за перекрытия полосы 450 нм с полосой 430 нм, которая возбуждается при 80 К в области 118 нм.

Важную информацию для суждения относительно структуры  $D$ -области можно извлечь из анализа поляризационных характеристик активаторного излучения. В нижней части рис. 6.1. приведены поляризационные спектры излучения 570 нм (кривая 8) и 450 нм (кривая 9) при 10 К. Обращают на себя внимание две особенности поляризационных спектров: 1) знакопеременный ход каждой из кривых на протяжении всего спектра возбуждения, включая  $D$ -область; 2) антибатный ход кривых при выделении излучения 570 и 450 нм. Изменение знака поляризации в области 270 и 233 нм указывает на то, что в этих районах соприкасаются по две полосы, которые связаны с компонентами расщепления одного состояния, имеющими взаимно перпендикулярные ориентации соответствующих волновых функций.

Облучение кристалла  $K_2S_2$  в коротковолновом районе  $D$ -области вызывает кроме слабой активаторной люминесценции появление полосы излучения 430 нм (см. рис. 6.3, кривая 2), которой нет при возбуждении в активаторных полосах поглощения и которую можно сопоставить с излучением околоактиваторного экситона. Спектр возбуждения полосы излучения 430 нм представляет собой узкую интенсивную полосу, по спектральному составу совпадающую с самой коротковолновой полосой поглощения, обна-

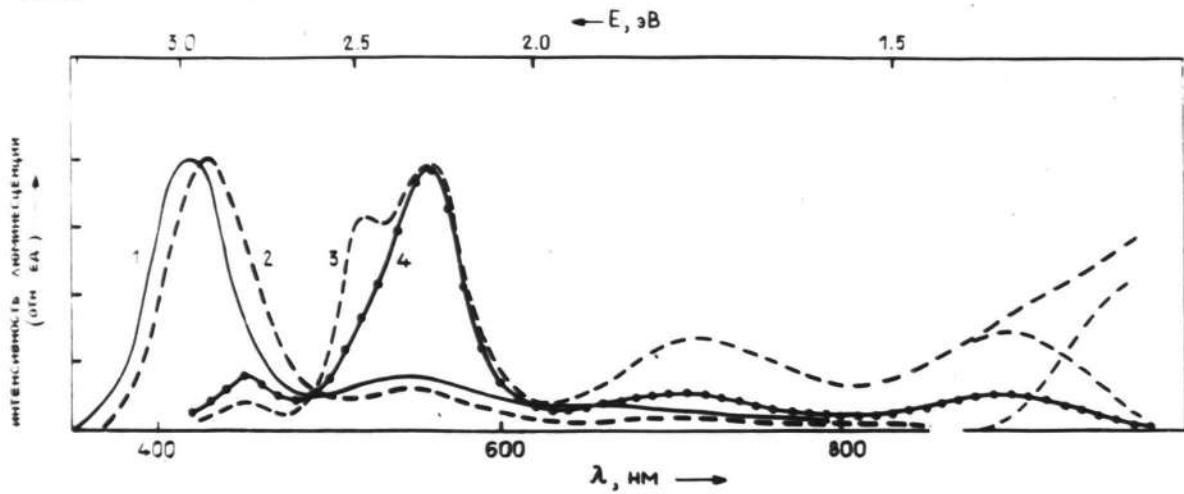


Рис.6.3. Спектры люминесценции *KY-Sn*, возбуждаемые при 10 К УФ - светом ( 1 ) - 206, ( 2 ) - 217, ( 3 ) - 255 и ( 4 ) - 225 нм.

руженной нами в работе /218/ - 216 нм при 10 К, 218 нм при 80 К.

Сопоставление поляризационных данных с формой спектров поглощения и возбуждения дает основания для разделения  $D$ -области на 6 отдельных полос:  $D_1$  (267 нм),  $D_2$  (255 нм),  $D_3$  (240 нм),  $D_4$  (227 нм),  $D_5$  (221 нм) и  $D_6$  (216 нм) (значения максимумов приводятся для ТЛГ). При таком делении  $D$ -области на 6 полос можно заметить, что в отдельных  $D$ -полосах с разной эффективностью протекают процессы преобразования энергии разного типа.

Облучение в полосах  $D_1 - D_4$  приводит к активаторному излучению, причем соотношение интенсивности активаторных полос при возбуждении в пределах пар полос поглощения  $D_1$  и  $D_2$ , а также  $D_3$  и  $D_4$  остается постоянным. На рис. 6.3. для в качестве примера приведены спектры излучения, возбуждаемые в полосах  $D_2$  (кривая 3) и  $D_4$  (кривая 4). Облучение кристалла в полосе  $D_5$  и запасанию активаторной светосуммы наряду с очень слабой активаторной люминесценцией. И наконец, возбуждение в полосе  $D_6$  вызывает излучение околоактиваторного экситона, обеспечивающее появление полосы 430 нм. Заметим, что в районе 206 нм, расположенном в коротковолновом краю экситонного пика (расположенного при 211 нм при ТЛГ, 213 нм при ТЛА) и не входящем в  $D$ -область, возбуждается излучение с максимумом 420 нм (ТЛГ), на рис. 6.3 - кривая 1. При обсуждении происхождения полосы 420 нм было сделано предположение, что она возникла в результате перекрытия областей возбуждения полос излучения 430 нм (возбуждение 216 нм) и т.н.  $E_x$  полосы 410 нм (которая возбуждается в экситонном пике 211 нм). Однако предварительные кинетические измерения показали, что время затухания постоянно на протяжении всей полосы излучения

420 нм, что указывает на ее элементарность. Сходство спектров излучения — близкое расположение и форма полос, возбуждаемых на коротковолновом (206 нм) и длинноволновом (216 нм) краях экситонного пика, наводят на мысль об их аналогичном происхождении. Возможно, что и на коротковолновом крае экситонной полосы находится "D-образная" полоса, обусловленная поглощением околоактиваторного экситона в некоторых условиях, чье возбуждение заканчивается характерным для него излучением 420 нм.

### 6.3. Интерпретация D-полос поглощения

Экспериментальные результаты показывают, что D-область поглощения, относящаяся к  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^-$  [110] центрам в кристалле  $\text{KM-Sn}$ , состоит из 6 полос. Для того, чтобы объяснить возможность существования такого числа полос, обратимся к схеме ближайшего окружения диполя  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^-$  [110], изображенного на рис. 6.4.

В первую анионную сферу, окружающую ион  $\text{Sn}^{2+}$ , входят 6 ионов иода  $\text{I}^-$ . Т.к. ось диполя  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^-$  направлена по оси  $C_2$ , общее количество ионов иода из первой анионной сферы делится на три группы (обозначенные (а, б, в) на рис. 6.4.), различающиеся по расстоянию до катионной вакансии. Возмущение из-за наличия вакансии вызывает сдвиг полосы поглощения в коротковолновую сторону по сравнению с центрами без вакансии: чем меньше расстояние от иона иода до вакансии, тем более коротковолновая полоса ему соответствует.

Такой эффект можно пояснить следующими рассуждениями. Присутствие катионной вакансии вызывает повышение уровней энергии основного и возбужденного состояний иона иода. Т.к.



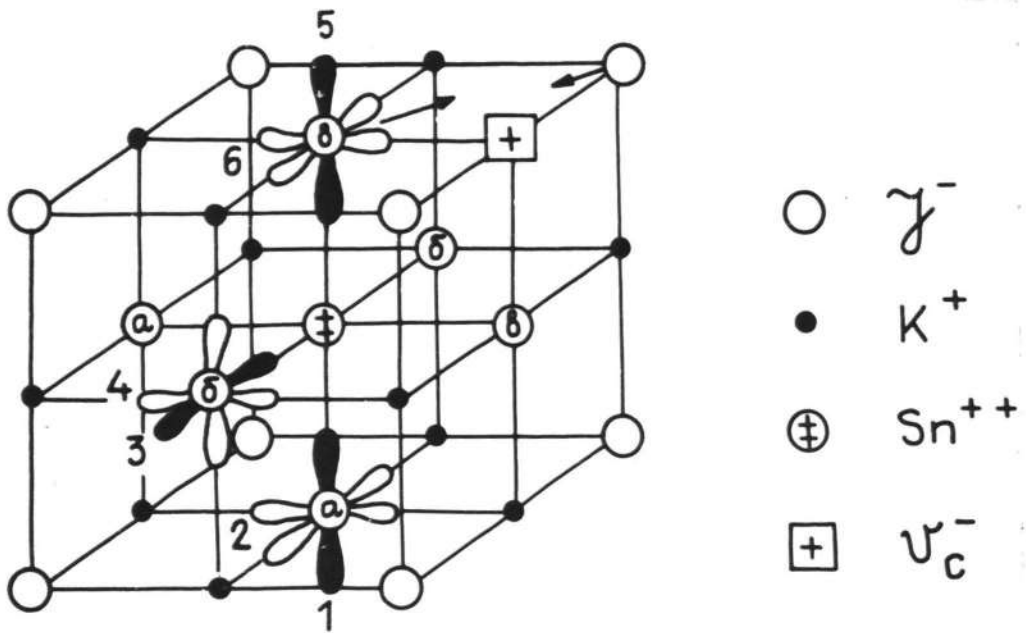


Рис.6.4. Модель ближайшего окружения центра  $Sn^{2+} \nu_c^- [110]$ , иллюстрирующая происхождение шести полос поглощения. Показаны p-орбитали (1-6) возбужденного состояния ионов  $\gamma^-$  в трех положениях (a, b, b) относительно катионной вакансии.

волновая функция возбужденного состояния более протяженная, и ближе находится к  $\psi_c^-$ , то она в большей степени испытывает возмущающее действие  $\psi_c^-$ , поэтому энергетический уровень возбужденного состояния смещается на большую величину, чем уровень основного состояния. Энергетическое расстояние между уровнями, определяющее спектральное положение  $D$ -полосы в присутствии  $\psi_c^-$  будет больше, чем в случае околоактиваторного иона иода, не испытывающего дополнительного возмущения со стороны  $\psi_c^-$ . Этот эффект усиливается по мере приближения иона иода к катионной вакансии.

Наличие шести  $D$  полос, попарно связанных в три группы, согласно поляризационным исследованиям, может быть объяснено расщеплением нижнего возбужденного состояния иона  $\gamma^-$  в каждой из указанных трех групп (а, б, в).

Ион  $\gamma^-$  имеет электронное строение, сходное с инертными газами: внешняя оболочка полностью завершена. Нижнее возбужденное состояние  $\gamma^-$  имеет  $5p^5 6s$  конфигурацию (терм  $^3P_1$ ), волновой функции которой соответствует три взаимно ортогональные  $p$ -орбитали /224/. Орбиталь, направленная на активатор, испытывает возмущающее действие, ее энергия понижается. Происходит расщепление  $^3P_1$  состояния на два компонента: орбиталь, направленная на активатор, имеет меньшую энергию, чем орбитали, направленные на ионы калия. Таким образом, три группы ближайших к  $Sr^{2+}$  иону анионов при возбуждении обуславливают 6 полос поглощения в  $D$ -области. Нумерация орбиталей околоактиваторных ионов иода на рис. 6.4. соответствует нумерации обусловленных ими полос поглощения на рис. 6.1.

В рамках предложенной модели можно объяснить свойства отдельных  $D$ -полос.

Возбуждение ионов иода в положении (а) и (б) на рис. 6.4. соответствует поглощению в полосах  $D_1 - D_4$  и приводит в основном к передаче энергии возбуждения активатору, завершающейся активаторным свечением. Знак степени поляризации активаторной люминесценции в пределах каждой пары  $D$ -полос обусловлен различной ориентацией орбиталей относительно активатора, а также, очевидно, и тем, что передача энергии непосредственно активатору осуществляется только с нижнего компонента расщепленного  $D$ -состояния, орбиталь которого ориентирована на ион активатора. Этой орбитали соответствует длинноволновая полоса ( $D_1$  и  $D_3$ ) в парах связанных полос. Возбуждение активаторной люминесценции в коротковолновой полосе пары ( $D_2$  и  $D_4$ ) происходит косвенно через заселение этого низкоэнергетического компонента. Этот механизм передачи энергии подтверждается тем, что при возбуждении в пределах одной пары полос поглощения ( $D_1$  и  $D_2$ ), ( $D_3$  и  $D_4$ ) соотношение интенсивности полос активаторного излучения не меняется, тогда как возбуждение в разных парах приводит к изменению формы спектра активаторного излучения.

Из рис. 6.1 видно, что при изменении длины волны возбуждения, соответствующем переходу от  $D_1$  полосы поглощения к  $D_2$ , знак степени поляризации при выделении излучения 575 нм (кривая 8) меняется с "плюса" на "минус", а при переходе от  $D_3$  к  $D_4$  - наоборот, с "минуса" на "плюс". При выделении излучения 450 нм (кривая 9) наблюдается антибатный ход поляризационной зависимости. Противоположный характер изменения знака в паре ( $D_3$ ,  $D_4$ ) по сравнению с парой ( $D_1$ ,  $D_2$ ) можно объяснить тем, что в процессе передачи энергии активатору от состояний  $D_1$  и  $D_3$  по разному заселяются активаторные  $C$ -состояния (например, при  $D_1$  возбуждении

заселяются высокоэнергетические  $C$  -состояния, а при  $D_3$  - низкоэнергетические  $C$  -состояния, знак поляризации их различается, это видно из рис. 6.3 - кривые 8,9 в области 280-320 нм).

К другому результату приводит возбуждение иона иода, ближайшего из рассмотренных к катионной вакансии, расположенного в позиции (в) на рис. 6.4. Он обуславливает полосы поглощения  $D_5$  и  $D_6$ . Возбуждение в этих полосах приводит к слабому активаторному свечению, но, кроме того, в  $D_5$  полосе происходит запасание активаторной светосуммы, а в  $D_6$  -полосе - возбуждение полосы 430 нм, которая связана с излучением околоактиваторного экситона. Вероятно, нахождение орбиталей (типа б) в одной плоскости с катионной вакансией и кратчайшее расстояние до нее способствуют образованию двухгалоидной квазимолекулы в возбужденном состоянии - околоактиваторного молекулярного экситона, который релаксирует с испусканием характерного для него излучения 430 нм.

Полосы поглощения  $D_1-D_6$  относятся к возбуждению ионов иода из первой анионной сферы относительно активатора. Можно предположить, что ионы иода из второй анионной сферы (или некоторые из них, отличающиеся выделенным положением относительно  $V_C^-$ ) также могут обусловить полосы поглощения. В связи с этим предположением напомним о том, что возбуждение кристалла в коротковолновом краю экситонной полосы (206 нм) приводит к слабому активаторному свечению и излучению полосы 420 нм, подобно тому, как возбуждение в полосе  $D_6$  вызывает наряду со слабым активаторным свечением полосу излучения 430 нм. Возможно, что на коротковолновом краю экситонного пика находится "D-образная" полоса, обусловленная поглощением ионов иода из второй анионной сферы, не проявляющаяся в спектре поглоще-

ния из-за перекрытия с сильной экситонной полосой.

#### 6.4. Выводы

1.  $D$ -область кристалла  $KY-Sr$  в основном обусловлена возбуждением ионов иода в первой анионной сфере, окружающей ион активатора  $Sr^{2+}$ , входящий в состав ассоциата  $Sr^{2+}V_6[IIIO]$ .

2. Различная степень возмущающего влияния катионной вакансии в зависимости от положения иона иода (3 разных положения) и направление электронных орбиталей (двух компонентов расщепленного состояния ионов иода) обуславливают энергетическое положение шести  $D$  полос ( $D_1 - 267$ ,  $D_2 - 255$ ,  $D_3 - 240$ ,  $D_4 - 227$ ,  $D_5 - 221$ ,  $D_6 - 216$  нм при ТМГ).

3. Возбуждение в  $D_1-D_4$  полосах, соответствующих более удаленным от катионной вакансии ионам иода из первой анионной сферы приводит к активаторной люминесценции. Возбуждение в  $D_5$  и  $D_6$  полосах, соответствующих более близкому к катионной вакансии иону иода, приводит наряду со слабой активаторной люминесценцией к запасанию активаторной светосуммы ( $D_5$ ) и излучению молекулярного околоактиваторного экситона в полосе 430 нм ( $D_6$ ).

## 7. ДЕФЕКТОБРАЗОВАНИЕ ПРИ ОКОЛОАКТИВАТОРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В предыдущей главе было указано, что в одной из  $D$ -полос ( $D_5$  - 221 нм при ТЛГ, 224 нм при ТЛА) кристалла  $KJ-Sn$  происходит запасание активаторной светосуммы. В настоящей главе остановимся на рассмотрении этого процесса. Однако, прежде чем описывать процесс запасания активаторной светосуммы в кристалле  $KJ-Sn$ , происходящий при облучении кристалла в  $D_5$  полосе, отметим, что подобное явление наблюдалось нами в кристалле  $KJ-Tl$ . В кристалле  $KJ-Tl$  активаторный центр имеет более простую структуру ближайшего окружения, чем в  $KJ-Sn$ , околоактиваторные ионы иода из одной координационной сферы равноценны, и интерпретация процесса дефектообразования, в результате которого происходит запасание активаторной светосуммы, представляется более простой. Кажется целесообразным изложить предварительно результаты исследования более простой системы  $KJ-Tl$ , а затем вернуться к более сложному объекту исследования - кристаллу  $KJ-Sn$ . Глава 7 построена следующим образом: 1 раздел посвящен описанию процесса дефектообразования при околоактиваторном возбуждении в кристалле  $KJ-Tl$ , а 2 раздел - в кристалле  $KJ-Sn$ .

### 7.1. Дефектообразование при околоактиваторном возбуждении в кристалле $KJ-Sn$

#### 7.1.1. Фотостимулированная люминесценция кристалла $KJ-Tl$

О том, что в кристалле  $KJ-Tl$  при низких температурах (80 K) происходит запасание активаторной светосуммы, было известно уже раньше / 59-61 /. Светосумма запасается при облучении в областях поглощения: зона-зона, экситонном пике

(211 нм при ТЛГ), интенсивной полосе 215 нм ( $D_2$ ) и в более слабой полосе 233 нм ( $C$ ). Освобождение светосуммы в виде оптической вспышки (другими словами - фотостимулированная люминесценция ФСЛ) происходит при облучении кристалла с предварительно запасенной светосуммой светом из красного или инфракрасного района. В нашей работе /219/ было показано, что свойства оптической вспышки, возбуждаемой в полосах 215 и 233 нм, сходны, но принципиально отличаются случаи возбуждения вне области спектра поглощения, обусловленной присутствием активатора. Т.к. нас интересует случай околоактиваторного возбуждения кристалла, то ограничимся рассмотрением свойств светосумм, запасенных при облучении кристалла  $KJ-Tl$  в  $D_2$  полосе поглощения (имея ввиду, что картина аналогична при облучении кристалла в  $C$ -полосе).

Методика измерения спектров стимуляции, спектрального состава вспышки и поляризационных свойств изложена в 4 главе. Запасание и высвечивание вспышки всегда проводилось при одной и той же температуре: 10 или 80 К.

На рис. 7.1 приведены спектры стимуляции, характеризующие спектральный состав стимулирующего света, для 80 и 10 К при возбуждении в  $D_2$  и  $C$  полосах. На этом же рисунке для сравнения приведены спектры стимуляции активаторного свечения при возбуждении в области зона-зона и экситонного поглощения. Из анализа спектров стимуляции можно сделать следующие заключения.

1. Как при 80, так и при 10 К спектры стимуляции одинаковы для случаев возбуждения в  $D_2$  и  $C$  полосах.
2. Спектры стимуляции не зависят от выделяемой спектральной области стимулированной люминесценции.
3. Спектры стимуляции сложные - состоят из нескольких полос, причем число полос увеличивается с понижением температуры:



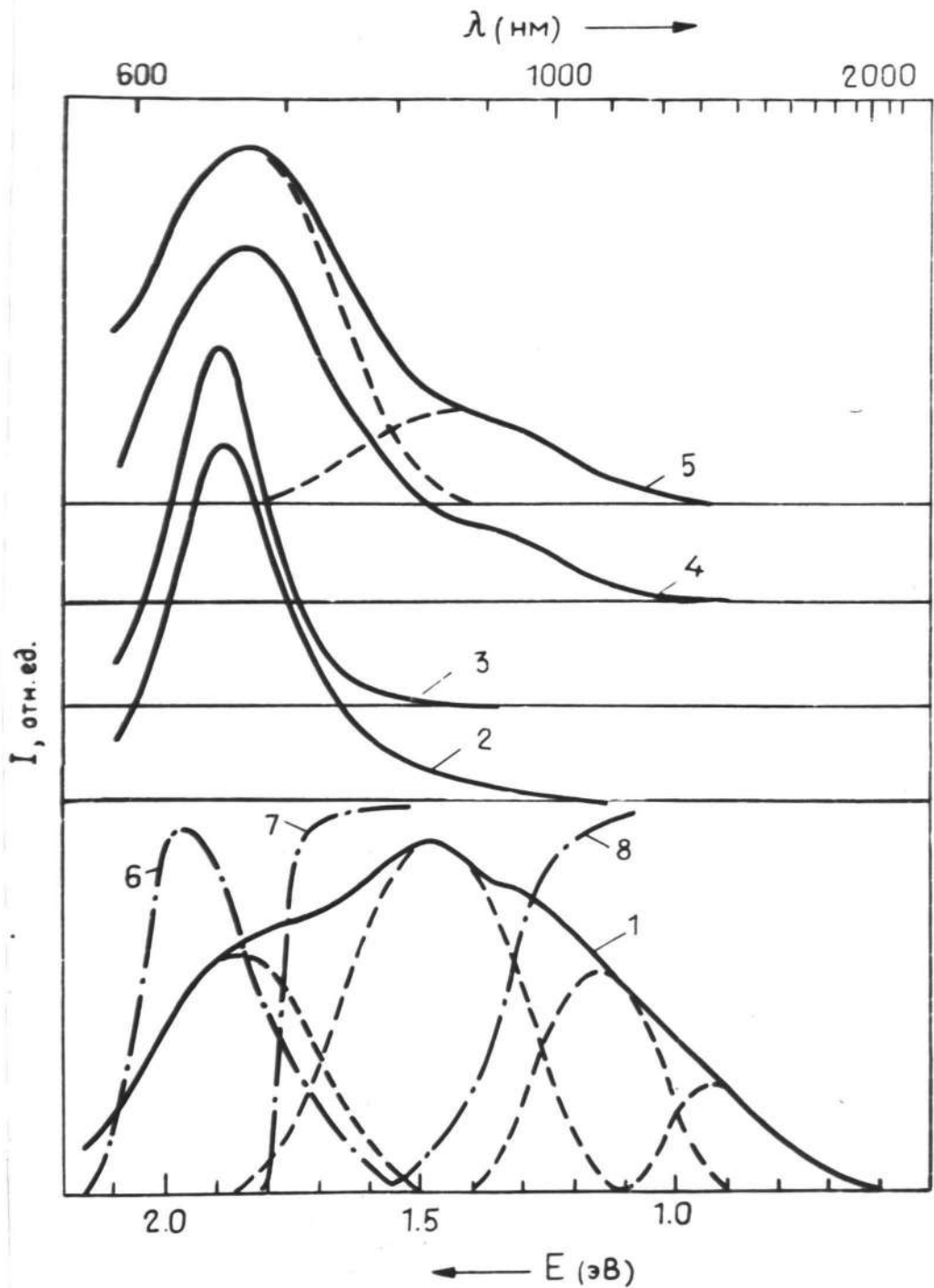


Рис.7.1. Спектры стимуляции вспышки  $Ky-Te$ , запасенной при 10 К облучением в областях 215 и 233 нм (1), при 80 К в областях 200 нм (3), 218 нм (4) и 233 нм (1), (6,7,8) - пропускание фильтров, используемых в поляризационных измерениях.

при 70 К наблюдаются две полосы 670 и 850 нм; при 10 К - 4 полосы: 670, 850, 1100 и 1400 нм.

4. Спектры стимуляции для случая предварительного облучения кристалла в  $D_2$  и  $C$  полосах существенно отличаются от случая предварительного облучения в экситонной области и зона-зона: наиболее коротковолновая полоса стимуляции не совпадает с  $F$ -полосой, контур которой описывает спектр стимуляции при экситонном облучении.

Из спектров ФСЛ, измеренных при 80 и 10 К, и приведенных на рис. 7.2, следует, что кроме полос, соответствующих активаторному  $A$ -излучению (425 нм ( $A_X$ ) при 80 и 430 нм ( $A_X$ ) и 335 нм ( $A_T$ ) при 10 К), наблюдаются еще две более слабые полосы 375 и 400 нм. Доля этих полос по сравнению с активаторной люминесценцией возрастает с понижением температуры. Форма спектров стимулированной люминесценции не зависит от области высвечивания и почти совпадает для случаев облучения в  $D_2$  и  $C$ -полосах поглощения (при  $C$ -облучении отсутствует полоса излучения 375 нм).

Принципиальный интерес представляет измерения поляризационных свойств оптической вспышки. В 4 главе приведена схема установки с тремя поляризаторами  $\Pi_1$ ,  $\Pi_2$ ,  $\Pi_3$  в возбуждающем, стимулирующем и регистрирующем каналах (рис. 4.1) и введено понятие поляризационный выброс - ПВ, используемое в методике измерения поляризационных свойств ФСЛ.

В работе проводились три типа поляризационных исследований:

I. Констатировалось наличие ПВ при изменении положения  $\Pi_2$  на  $90^\circ$  на короткий промежуток времени после некоторого времени высвечивания. Исходная позиция  $\Pi_2$  выбиралась та-

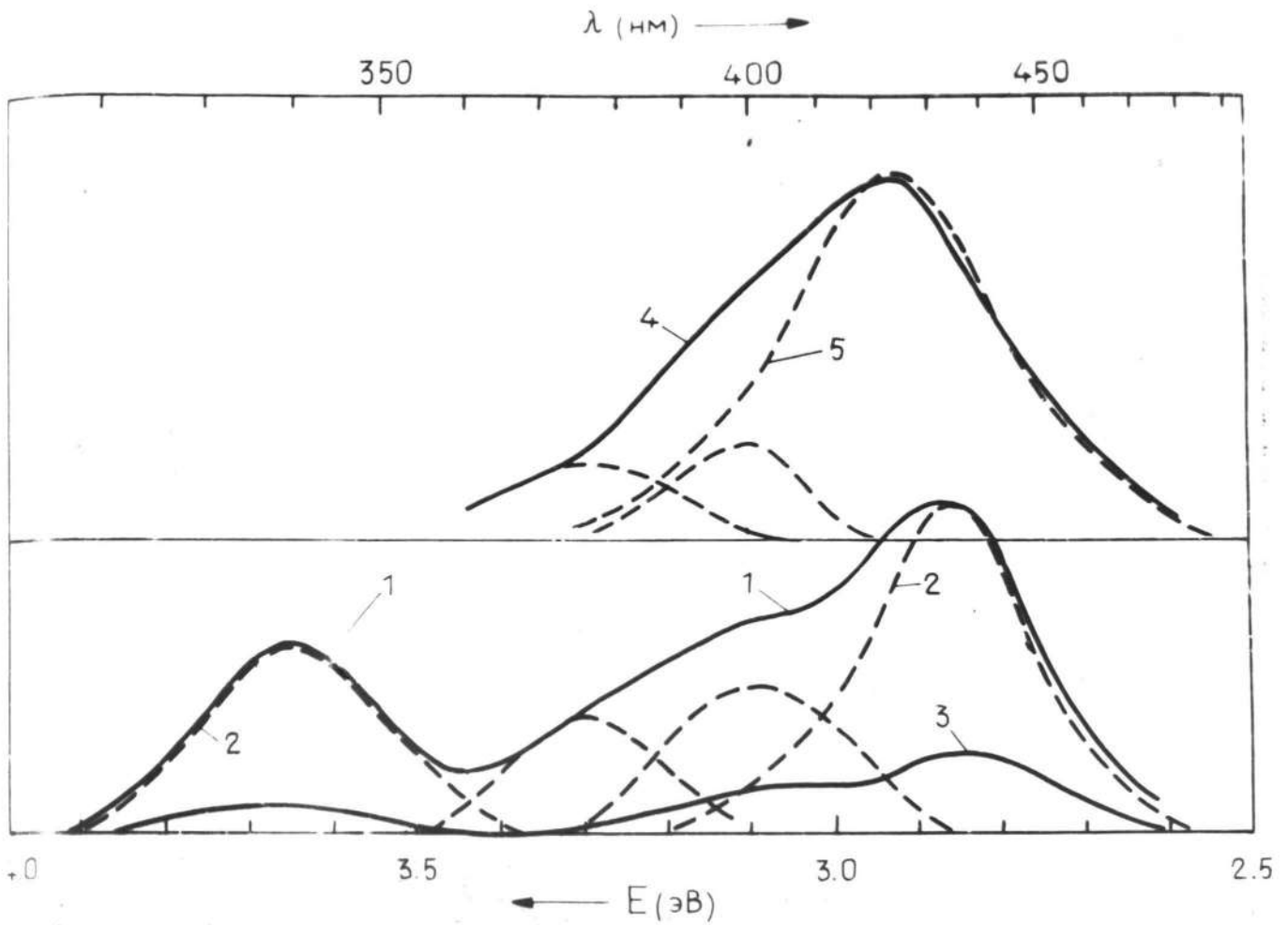


Рис.7.2. Спектры стимулированной люминесценции  $Ky-Tl$  при 10 К (сверху) и 80 К (снизу), запасенной облучением в  $D_2$  полосе (215 или 218 нм) (1,4) или в  $C$ -полосе (233 нм) (3). (2,5) - спектры излучения при возбуждении в  $A$ -полосе активаторного поглощения.

кой, что электрический вектор поляризации стимулирующего света составлял угол  $\beta = 0^\circ$  ( $90^\circ$ ) или  $45^\circ$  ( $-45^\circ$ ) с вертикалью. Такой тип измерений позволяет выявить анизотропию центров, ответственных за поглощение стимуляции (если таковая имеет место) и установить ось симметрии этого центра. При благоприятном начальном положении поляризатора преимущественно высвечиваются центры соответствующей ориентации, и после изменения положения поляризатора на  $90^\circ$  сигнал увеличивается - наблюдается ПВ.

2. Исследовалась зависимость ПВ от положения  $\Pi_1$ , определяющего угол  $\alpha$ . Наличие такой зависимости указывало бы на близкое расположение центров, поглощающих УФ свет, к центрам, поглощающим стимулирующее излучение.

3. Исследовалась зависимость ПВ от положения  $\Pi_3$  - (т.е. от угла  $\gamma$ ) при фиксированном положении  $\Pi_1$  и  $\Pi_2$ . Поляризованное стимулированное излучение в этом случае свидетельствовало бы о близком расположении центров, излучающих и стимулирующих светосумму, хотя отсутствие зависимости от положения  $\gamma$  не означало бы отсутствие такой близости, т.к. поляризация может теряться в процессе передачи энергии. Для такого типа измерений ФЭУ помещалось в положение I и II (см. рис. 4.1). Позиция I применялась в случае, когда в излучении выделялась тетрагональная полоса 335 нм, а  $\Pi_2$  устанавливался вертикально -  $\beta = 0^\circ$ . Позиция II использовалась при анализе тригональной полосы 430 нм,  $\Pi_2$  устанавливался под углом  $\beta = 45^\circ$ . В варианте II после облучения между монохроматором и кристаллом помещалось зеркало, отражающее стимулированную люминесценцию в направлении ФЭУ.

Поляризационные измерения ФСЛ в КЖ-Тл дали следующие результаты:

1. Поляризационные свойства совпадают при запасании светосуммы в  $D_2$  и  $C$  полосах поглощения.

2. ПВ наблюдается только при 10 К при высвечивании в полосах стимуляции 670 и 850 нм.

3. ПВ для полосы стимуляции 670 нм имеет место только для начального положения  $\Pi_2$ , соответствующего  $\beta = 45^\circ$ ; ПВ для полосы 850 нм наблюдается только для  $\beta = 0^\circ$  ( $90^\circ$ ).

4. ПВ наблюдается как при выделении полосы излучения 335 нм, так и 430 нм.

5. ПВ зависит от положения  $\Pi_1$  (от угла  $\alpha$ ) только при стимуляции 670 нм и положения  $\Pi_2$  под углом  $\beta = 45^\circ$ , причем ПВ имеет минимальное значение, если  $\Pi_1$  ориентирован параллельно начальной позиции  $\Pi_2$ , и максимальное значение, если  $\Pi_1$  повернут относительно  $\Pi_2$  на  $90^\circ$ .

6. Величина ПВ не зависит от положения  $\Pi_3$  (от угла  $\gamma$ ) ни для одной из активаторных полос, т.е. стимулированная люминесценция не является поляризованной.

### 7.1.2. Низкотемпературный механизм запасания светосуммы в $D_2$ полосе поглощения кристалла $KJ-Tl$ и ее высвечивания

Совокупность полученных результатов указывает на то, что три составные части процесса, связанного с облучением в  $D_2$  полосе поглощения кристалла  $KJ-Tl$  при низких температурах — запасание, стимуляция и излучение ФСИ — происходят в близко расположенных элементах кристалла в окрестности примесного иона.

В основе предлагаемого механизма запасания светосумма в  $D_5$  полосе поглощения лежит предположение, высказанное

впервые в теоретической работе Кристоффеля /178/ для  $KCl-Tl$  о том, что ближайšie к активатору анионы могут иметь локальные основные уровни, расположенные над валентной зоной. Выпадение локальных уровней в запрещенную зону обусловлено внутренней электронной структурой иона таллия. Такой уровень может служить стабильной околоактиваторной ловушкой для дырки. Относительно локализации уровней ионов калия из ближайшего активаторного окружения не известны теоретические расчеты, однако, логично предположить, что особенности электронного строения иона таллия могут привести к созданию также локальных уровней этого типа. Кроме того, такие уровни могут возникнуть в том случае, если анионный локальный уровень окажется опустошенным, или другими словами - занят дыркой. Соответствующий ему атом галоида будет иметь относительно решетки положительный заряд, что может вызвать понижение энергетических уровней у ближайших к нему катионов, т.е. выход их из зоны проводимости. Чем ближе катион к атому галоида, тем глубже соответствующая ему электронная ловушка. Таким образом, в окрестности иона таллия возможно возникновение локальных уровней двух типов (донорных и акцепторных) в запрещенной зоне, на которых происходит запасание светосумм.

В статье /62/ было высказано предположение, что возбуждение в  $D_2$  полосе соответствует возбуждению ионов иода во второй катионной сфере, расположенных в направлении  $[111]$  относительно активаторного иона  $Tl^+$  (в то время как  $D_1$  полоса соответствует возбуждению иона иода из первой анионной сферы). Таким расположением возбуждаемого иона иода относительно активатора можно объяснить, почему ПВ зависит от положения  $\Pi_1$  только для угла  $\alpha = 45^\circ$ .

От возбужденного иона иода туннельным путем электрон может перейти на электронные ловушки: как на ион таллия, так и на ионы калия, окружающие активатор. При этом ион иода, теряющий электрон, превращается в атом иода, а ионы калия и таллия, принимающие электрон, превращаются в атомы калия и таллия. Создаются пары близких дефектов  $J^{\circ}-Tl^{\circ}$  и  $J^{\circ}-K^{\circ}$ . Таким образом, запасание светосуммы в  $D_2$  полосе сводится к запасанию близких атомных дефектов в окрестности активатора. На рис. 7.3 предложенный механизм запасания изображен схематически.

По расстоянию до атома иода  $J^{\circ}_{12}$  ближайших к активатору ионов калия из первой катионной сферы разбиваются на 3 группы, обозначенные на рис. 7.3 цифрами 1.2.3. Каждая группа обладает характерной глубиной ловушки для электрона, оторвавшегося от возбужденного иона иода. Глубина ловушки тем больше, чем ближе к атому иода расположена данная группа ионов калия. При более высоких температурах происходит заселение электронной ловушки из ближайшей группы, с понижением температуры становится возможным заселение более мелких ловушек.

Высвечивание светосуммы соответствует обратному переходу электрона с атома таллия  $Tl^{\circ}$  или атома калия  $K^{\circ}$  на атом иода (см. рис. 7.3). Энергия кванта стимулирующего света (из красного или инфракрасного района), сообщенная электрону, "сидящему" на ловушке, оказывается достаточной для его освобождения и возвращения на исходный атом иода. Каждая полоса в спектре стимуляции соответствует возбуждению атомов таллия или калия определенной группы и последующим переходам электрона на атом иода. Не исключено, что инфракрасные полосы стимуляции 1100 и 1400 нм соответствуют переводу электронов из мелких ловушек в зону проводимости. Более стабильным ато-



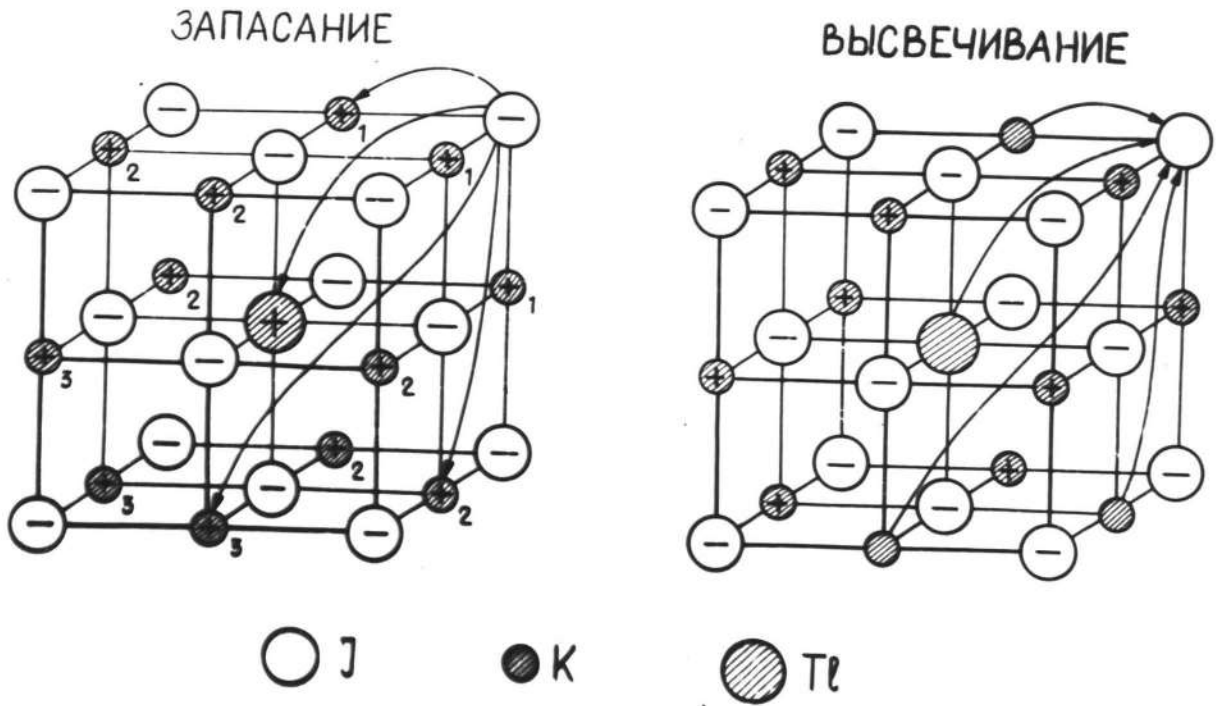


Рис.7.3. Модель механизма запасаения и высвечивания активаторной вспышки  $Ky-Te$  при облучении кристалла в  $D_2$  и  $C$ -полосах поглощения при низких температурах. Четыре типа электронных переходов сооответствуют разным полосам стимуляции.

мам, т.е. более глубоким ловушкам, соответствуют более коротковолновые полосы стимуляции. При ТЖА только два типа электронных ловушек играют роль в процессе освобождения запасенной энергии - две полосы наблюдаются в спектре стимуляции (670 и 850 нм), а при ТЖГ - 4 типа, которым соответствуют 4 полосы стимуляции (670, 850, 1100, 1400 нм).

Поляризационные свойства стимулированной люминесценции позволяют сопоставить между собой пары дефектов и полосы стимуляции. По нашему мнению, в порядке стабильности пары расположены следующим образом: наиболее стабильная пара  $J^0 - Tl^0$  (рис. 7.3.) ориентирована по оси третьего порядка, ей соответствует полоса стимуляции 670 нм, следующая пара  $J^0 - K_1^0$  ориентирована по оси четвертого порядка, ей соответствует полоса стимуляции 850 нм, и, наконец,  $J^0 - K_2^0$  и  $J^0 - K_3^0$  пары с полосами стимуляции 1100 и 1400 нм; в этих полосах поляризация не обнаружена.

В результате высвечивания восстанавливается решетка в ближайшем окружении  $Tl^+$ , а ион иода  $J^-$  вторично оказывается в возбужденном состоянии, но уже на более низком уровне. Де-возбуждение иона иода заканчивается излучением околоактиваторного экситона в полосе 400 нм, а также частичной передачей энергии активаторному иону  $Tl^+$  с последующим испусканием активаторной люминесценции в полосах 335 и 400 нм.

Вторая слабая полоса 375 нм, проявляющаяся в спектре ФСЛ, соответствует излучению локализованного экситона в бездефектной решетке. Ее появление можно объяснить чисто экситонными процессами, поскольку полоса  $D_2$  перекрывается с экситонной полосой поглощения.

Предложенный нами механизм запасаения при  $D_2$  облучении

и высвечивания светосуммы в кристалле  $KJ-Tl$  может осуществляться параллельно с другими процессами, например, образованием  $F$ ,  $H$  и других дефектов, которые, однако, не играют существенной роли в запасании активаторной светосуммы при низких температурах.

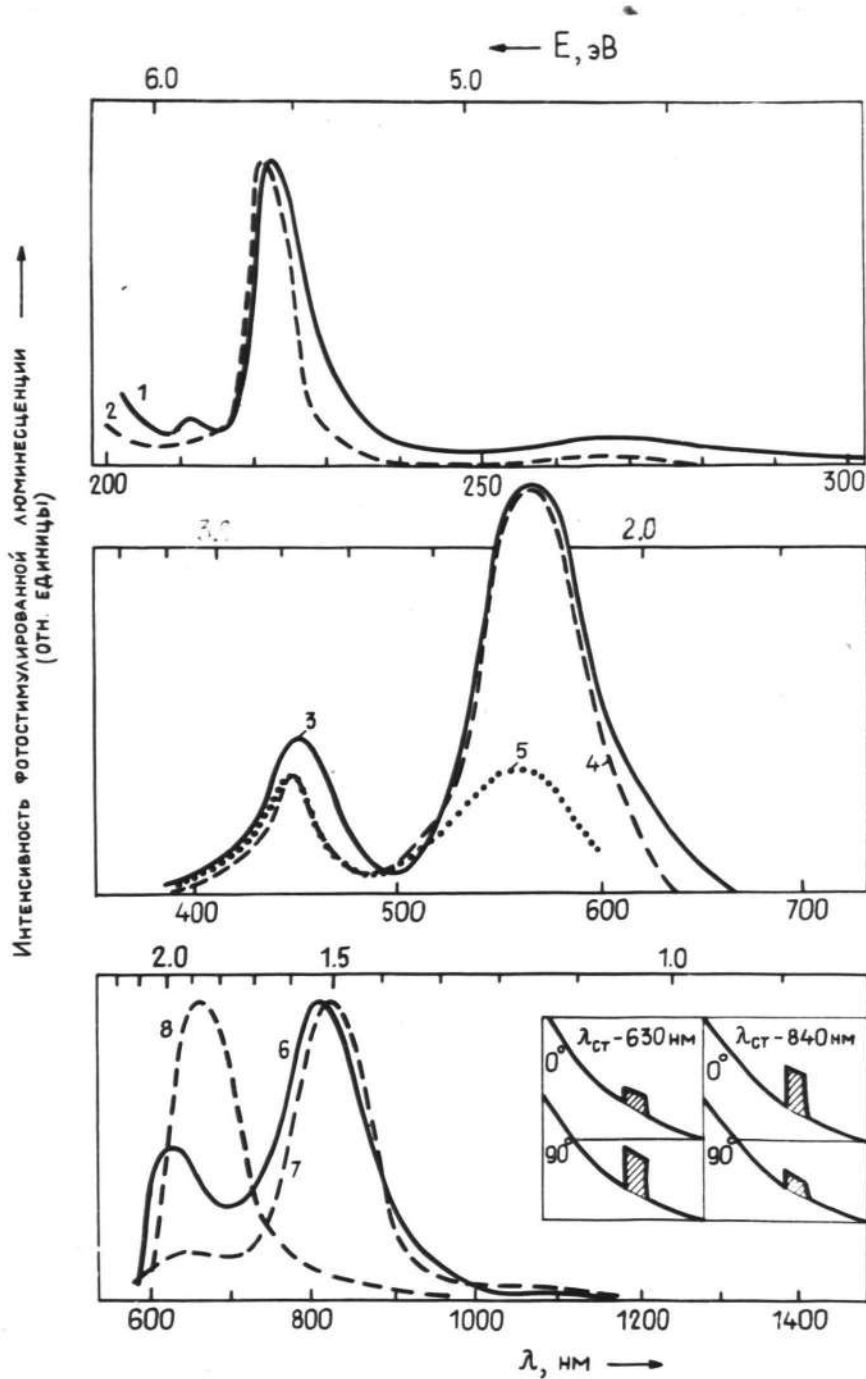
### 7.2.1. Фотостимулированная люминесценция кристалла $KJ-Sn$

После изложения результатов исследования запасания в  $D$ -области и высвечивания активаторной светосуммы в простой системе  $KJ-Tl$  вернемся к обсуждению аналогичных процессов в интересующем нас кристалле  $KJ-Sn$ . В данном разделе будет дана характеристика светосуммы, созданной при облучении кристалла  $KJ-Sn$  в  $D$ -области (а именно, в  $D_5$ -полосе); эти данные описаны нами в работе /221/.

Оптическая схема для исследования ФСЛ кристалла  $KJ-Sn$  такая же, как и для исследования кристалла  $KJ-Tl$ , она описана в главе 4.

Основные результаты исследования низкотемпературной вспышки  $KJ-Sn$  (при 10 и 80 К) отражены на рис. 7.4. Отметим ряд особенностей этого процесса:

I. Спектр создания вспышки не зависит от длины волны высвечивающего света в районе 600–1200 нм и состоит из двух полос: интенсивной коротковолновой полосы, соответствующей  $D_5$ -полосе поглощения (224 нм при 80 К и 221 нм при 10 К) и слабой полосы 270 нм (см. рис. 7.4 – 1,2). Полоса 270 нм возрастает после продолжительного облучения светом 224 нм и последующего оптического высвечивания, поэтому ее следует связать не с  $D$ -полосами  $Sn^{2+}Vc^- [110]$  центров, а с поглощением каких-то дру-



**Рис.7.4.** Спектры создания активаторной вспышки (520nm) в при  $Ky-Sn$  (630(1) или 840(2)). Спектры оптически стимулированной вспышки, запасенной облучением 224(3) или 221nm (4,5) при  $\lambda_{ст.им.}$  840(3,4) или 630(5). Спектры оптической стимуляции активаторной вспышки (520nm), созданной облучением 224(6), 221(7), и 203 nm (8). (1,3,6,8) - 8СК; (2,4,5,7) - 1СК. Внизу вставка - поляризационный выброс (ПВ).

гих активаторных центров, число которых растет по мере облучения в полосе 224 нм. Спектральный состав светосумы, спектр стимуляции и некоторые другие свойства при запасании в полосе 270 нм отличаются от случая запасания в  $D_5$  полосе  $Sn^{2+}Vc^{-}[110]$  центров. При дальнейшем изложении будем рассматривать в основном процессы запасания и высвечивания, относящиеся к  $Sn^{2+}Vc^{-}[110]$  центрам.

2. Спектральный состав светосумы (см. рис. 7.4 - 3,4,5), запасенной облучением в  $D_5$  полосе и высвеченной светом из области 600-900 нм, соответствует излучению диполей  $Sn^{2+}Vc^{-}[110]$ : полоса 560 нм является  $A_T$ , а полоса 450 нм -  $C$  излучением центра (эти же полосы наблюдаются при непосредственном возбуждении  $Sn^{2+}Vc^{-}[110]$  центров в  $D_1 - D_4$  полосах). От длины волны высвечивающего света зависит соотношение полос в спектре вспышки: при высвечивании светом 850 нм доля  $A$ -полосы (560 нм) больше, чем при высвечивании светом 630 нм.

3. Спектры стимуляции (см. рис. 7.4 - 6,7) при запасании светосумы в  $D_5$  полосе состоят из полос 620, 820 и слабой полосы 1050 нм. Полоса стимуляции 1050 нм оказалась связанной с активаторными центрами другого типа, обуславливающими полосу 270 нм в спектре создания.

Ни один из максимумов в спектре стимуляции светосумы, созданной в  $D_5$  полосе, не совпадает с максимумом  $F$ -полосы в кристалле  $KJ$ , тогда как после облучения в области зона-зона спектр стимуляции практически совпадает с  $F$ -полосой, как видно из рис. 7.4 - 8.

4. При стимуляции в полосе 820 нм оптическая вспышка имеет вид затухающего импульса, состоящего из трех экспоненциальных компонентов разной длительности. Был ориентировочно оценен вклад каждого из компонентов в суммарную светосумму;

соотношение компонентов в порядке возрастания  $\tau$  0,65: 0,25: 0,10. Время затухания каждого компонента зависит от интенсивности высвечивающего света. Для наиболее быстрого и интенсивного компонента установлена обратно пропорциональная зависимость  $\tau$  от интенсивности стимуляции  $I$ , отраженная на рис. 7.5. Именно этот компонент определяет в основном поляризационные свойства, проявляемые вспышкой, созданной в полосе и высвеченной при стимуляции 820 нм.

5. Поляризационные свойства активаторной вспышки, созданной облучением в  $D_5$  полосе, проявляются в целом ряде особенностей:

а) При стимуляции в полосе 820 нм ПВ наблюдаются при начальном положении  $\Pi_2$ , составляющим с вертикалью угол как  $\beta = 0^\circ$  (или  $90^\circ$ ), так и  $\beta = 45^\circ$  ( $-45^\circ$ ); величина ПВ примерно одинакова в обоих случаях; величина ПВ увеличивается с понижением температуры;

б) При стимуляции 820 нм и вертикальном положении  $\Pi_2$  ( $\beta = 0^\circ$ ) ПВ зависит от положения  $\Pi_1$ : ПВ имеет минимальное значение, если плоскость поляризации высвечивающего света во время выброса совпадает с плоскостью поляризации возбуждающего света;

в) При стимуляции в полосе 620 нм ПВ наблюдается только при положении  $\Pi_2$ , составляющим с вертикалью угол  $\beta = 0^\circ$  (или  $90^\circ$ );

г) При стимуляции 620 нм ПВ зависит от положения  $\Pi_1$ : ПВ имеет максимальное значение, если плоскость поляризации высвечивающего света во время выброса совпадает с плоскостью поляризации возбуждающего света (т.е. противоположным образом, чем при стимуляции 820 нм);

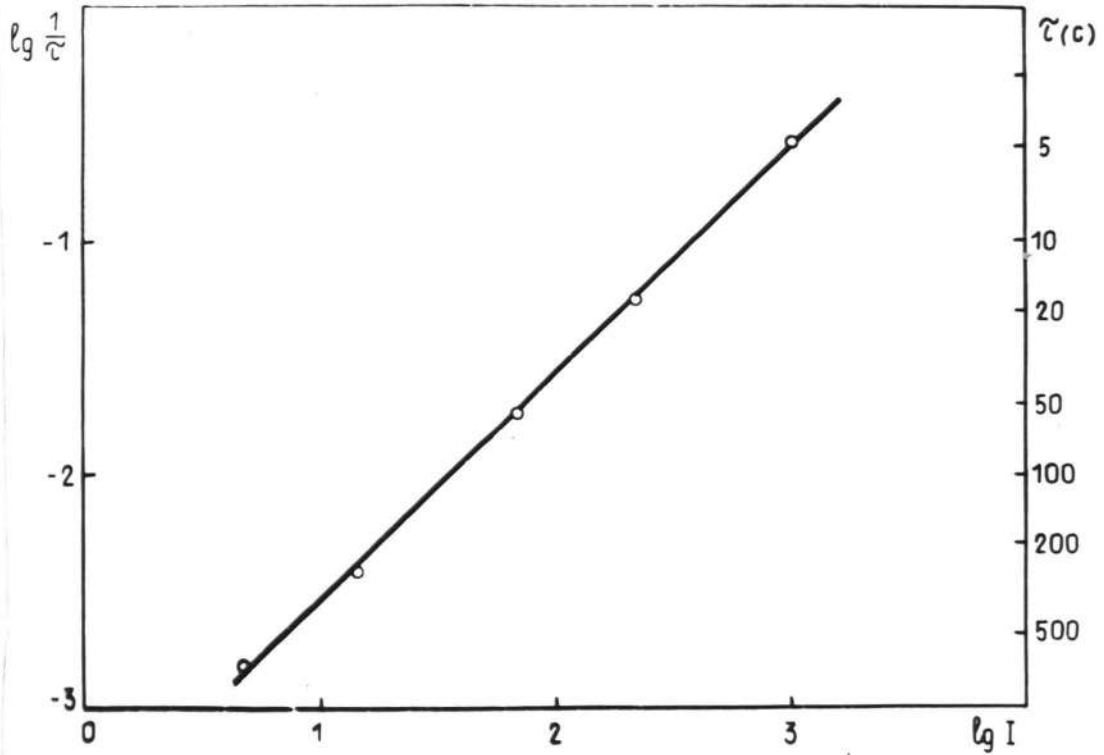


Рис.7.5. Зависимость времени затухания  $\tau$  быстрого компонента активаторной вспышки  $KJ-Sn$ , запасенной облучением светом 224 нм, от интенсивности стимулирующего света 820 нм. Температура запасаания и высвечивания - 80 К.



д) При высвечивании в полосе 820 нм и регистрации активаторной полосы 450 нм наблюдается ПВ, если при вертикальном положении  $\Pi_2$  ( $\beta = 0^\circ$ ) и любом положении  $\Pi_1$  изменить угол  $\gamma$ , определяющий положение  $\Pi_3$ , с  $90^\circ$  на  $0^\circ$ . При других значениях  $\beta$  ПВ имеет меньшее значение и отсутствует при  $\beta = 90^\circ$ .

На основании анализа поляризационных свойств ФСЛ можно судить о природе центров, образующихся в результате облучения кристалла  $KJ-Sn$  в  $D_5$ -полосе поглощения и обуславливающих появление ПВ.

Поляризационные свойства ФСЛ указывают на анизотропию центров, созданных  $D_5$ -облучением. Каждая из полос, наблюдаемых в спектре стимуляции - 620 и 820 нм, обладает характерными анизотропными свойствами. При стимуляции 820 нм ПВ существует для двух вариантов положения  $\Pi_2$ , как для  $\beta = 0^\circ$ , так и для  $\beta = 45^\circ$ . Это означает, что стимулирующий свет 820 нм поглощают два типа центров (по крайней мере), один из которых имеет поглощающий осциллятор, направленный по оси четвертого порядка  $C_4$ , а другой из них имеет поглощающий осциллятор, направленный по оси третьего порядка  $C_3$ . При стимуляции светом 820 нм ПВ появляется только при положении  $\Pi_2$ , соответствующем  $\beta = 0^\circ$ , что свидетельствует о том, что этот свет поглощают центры, обладающие поглощающим осциллятором, направленным вдоль оси четвертого порядка  $C_4$ .

Зависимость ПВ от угла  $\alpha$  (т.е. от ориентации плоскости поляризации возбуждающего света) свидетельствует о близости и определенной симметрии взаимного расположения возбуждаемого иона иода и центров, ответственных за стимуляцию: возбуждаемый осциллятор иона иода, направленный вдоль оси  $C_4$ , парал-

лелен поглощающему осциллятору полосы 620 нм и перпендикулярен осциллятору полосы 820 нм.

Зависимость ПВ при  $\beta = 0$  от угла  $\varphi$  означает, что при поляризованном стимулирующем свете излучается поляризованная активаторная светосумма с определенным знаком и степенью поляризации. Это свойство возможно при близком расположении в определенной симметрии центров стимуляции и активаторных центров.

В итоге поляризационных измерений можно констатировать, что все центры, обуславливающие процессы запасаания и высвечивания светосуммы: околоактиваторный ион иода, центры, ответственные за стимуляцию, и активатор - расположены в непосредственной близости друг от друга в определенной геометрической конфигурации.

### 7.2.2. Термостимулированная люминесценция в кристалле $KJ-Sn$

Исследование термостимулированной люминесценции (ТСЛ) предварительно облученного в  $D_5$  полосе кристалла  $KJ-Sn$  позволяет получить дополнительную информацию относительно процессов запасаания светосуммы. Результаты такой работы отражены в статье /221/. Методика измерений ТСЛ описана в 4 главе, напомним, что облучение кристалла всегда проводилось при 80 К. Основные результаты исследования ТСЛ отражены на рис. 7.6.

I. ТСЛ наблюдается после облучения в области 224 нм ( $D_5$ ) и представляет собой набор из четырех термопиков:  $T_1 - 113$ ,  $T_2 - 135$ ,  $T_3 - 175$ ,  $T_4 - 205$  К. Интенсивность и положение не зависит от температуры облучения (при темпера-

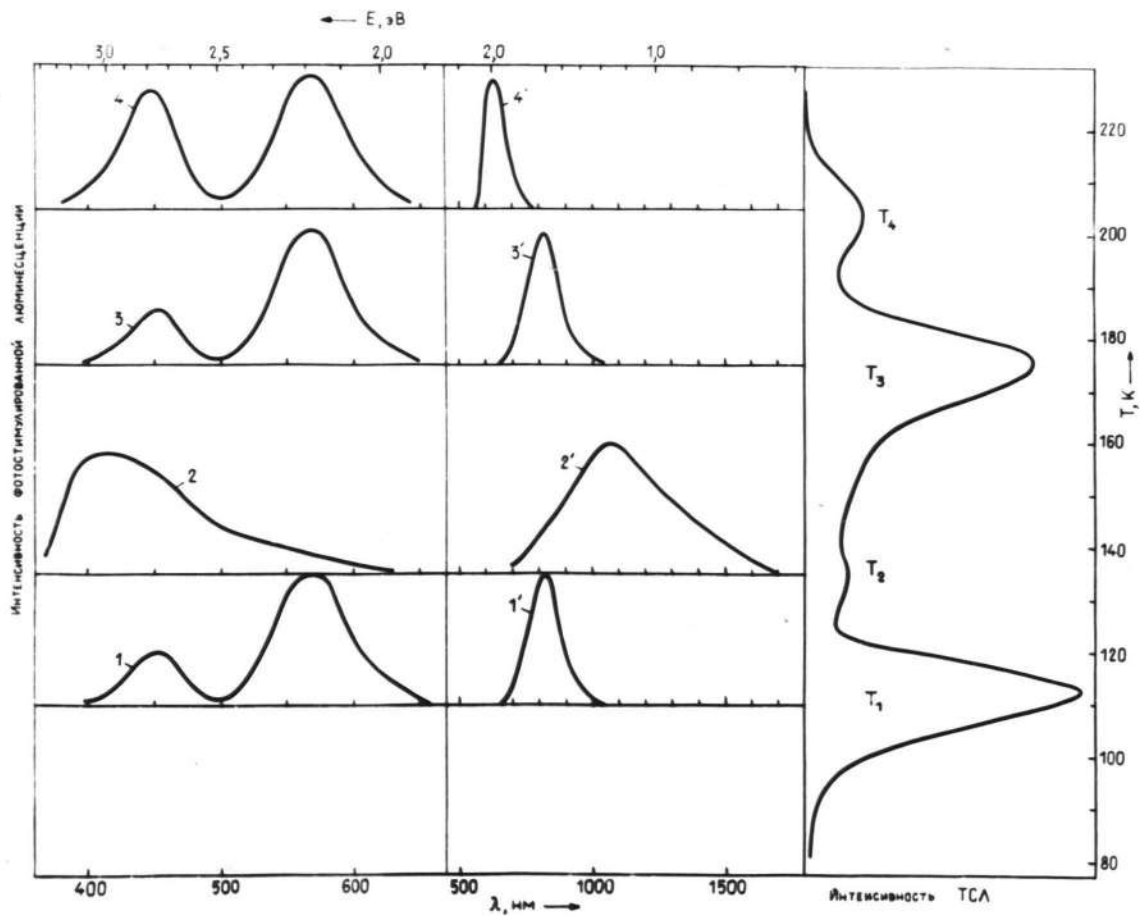


Рис.7.6. Стимулированная люминесценция  $K_2Sn$ , облученного в  $D$ -полосе поглощения 224 нм при 80 К. Справа - термостимулированная люминесценция, слева - спектры излучения (1-4) и стимуляции (1'-4') фотовспышки при 80 К, соответствующие разным термопикам.

турах, не превышающих температуру разрушения данного пика).

2. Спектр создания для всех термопиков одинаков и совпадает со спектром создания ФСЛ - имеет максимум 224 нм при ТЖА и 221 нм при ТЖГ, что соответствует  $D_5$  полосе поглощения.

3. Спектральный состав ТСЛ в пиках  $T_1$ ,  $T_2$  и  $T_3$  одинаков и совпадает со спектральным составом ФСЛ: содержит полосы 450 нм ( $C$ ) и 560 нм ( $A_T$ ), принадлежащие  $Sn^{2+}Vc^-$  [110] центру. В термопике излучение имеет максимум в районе 400 нм.

4. Светосумму, соответствующую каждому термопику можно полностью высчитать оптическим путем.

5. Исследовались свойства ФСЛ, соответствующей каждому термопику, результаты такого исследования приведены в левой части рис. 7.6. Термопикам  $T_1$ ,  $T_2$ ,  $T_3$  соответствуют одинаковый спектральный состав ФСЛ, совпадающий со спектральным составом ТСЛ и содержащий полосы излучения 450 и 560 нм. У ФСЛ в пике  $T_2$  (также как у ТСЛ в пике  $T_2$ ) спектр иной-максимум полосы излучения расположен в районе 400 нм. Спектры стимуляции также различны: в термопиках  $T_1$  и  $T_3$  - представлены полосой 820 нм, в  $T_2$  - полосой 1050 нм, а в  $T_4$  - полосой 620 нм.

6. ФСЛ в каждом термопике имеет свое время затухания. Если кристалл облучить в  $D_5$ -области при температуре ниже 90 К и стимулировать в полосе 820 нм, то возникнет оптическая вспышка, содержащая три компонента: наиболее быстрый и интенсивный соответствует термопику  $T_1$ , более медленный - термопику  $T_3$ , и самый медленный - термопику  $T_4$ . Термопик  $T_4$  появляется при стимуляции 820 нм из-за перекрытия с полосой 620 нм, соответствующей термопику  $T_4$ .

7. На рис. 7.7. приведены результаты исследования за-

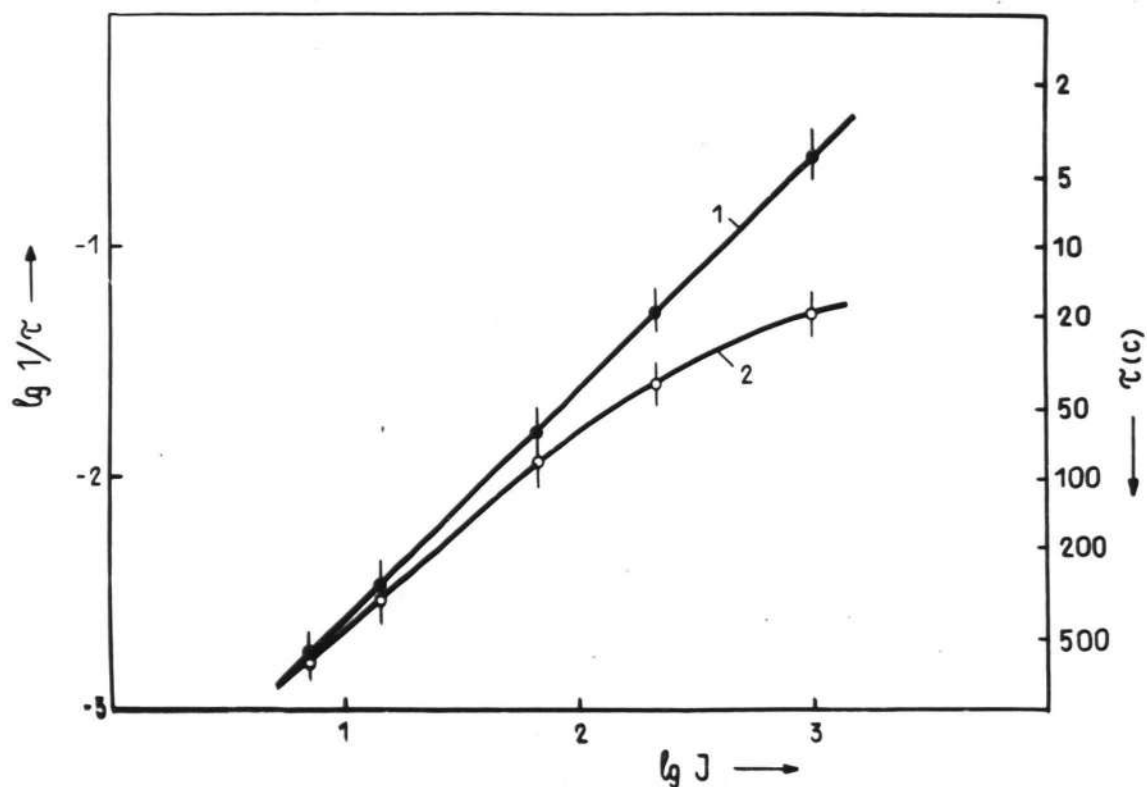


Рис.7.7. Зависимость времени затухания от интенсивности стимулирующего света у оптической вспышки  $KJ-Sn$ , запасенной светом 224 нм при 80 К и соответствующей термощикам  $T_1$  -113 К (1) и  $T_3$  -175 К (2).

зависимости  $\zeta$  от интенсивности стимулирующего света  $I$  для термопиков  $T_1$  и  $T_3$ . Напомним, что в пиках  $T_1$  и  $T_3$  спектры стимуляции совпадают и представляют собой полосы 820 нм. Характер зависимости  $\zeta = f(I)$  различается в  $T_1$  и  $T_3$  термопиках:  $1/\zeta_1$  прямо пропорционально  $I$ , тогда как зависимость  $1/\zeta_3$  от  $I$  более слабая.

8. Для того, чтобы охарактеризовать поляризационные свойства ФСЛ, соответствующей отдельным пикам, примем во внимание, что вспышка, стимулированная в полосе 620 нм, соответствует только термопику  $T_4$ , в то время как вспышка, стимулированная в полосе 820 нм, наблюдается и в  $T_1$  и в  $T_3$  пиках. Термопику  $T_4$  соответствуют поляризационные свойства тетрагонального характера, уже описанные для ФСЛ при стимуляции 620 нм. Предварительное термическое разрушение пиков  $T_1$  и  $T_2$  дает возможность исследовать отдельно поляризационные свойства ФСЛ в термопике  $T_3$ . Оказалось, что вспышка в  $T_3$  (также, как и суммарная ФСЛ, стимулированная в полосе 820 нм) обладает смешанными поляризационными свойствами: как тетрагонального, так и тригонального характера. ПВ в  $T_3$  более слабый по сравнению с суммарной вспышкой, причем тетрагональная поляризация примерно в два раза превышает тригональную.

9. Все термопики независимы друг от друга. Оптическое или термическое разрушение какого-либо пика не влияет на форму, интенсивность и свойства оставшихся термопиков.

### 7.2.3. Механизм создания при облучении в $D_5$ полосе поглощения и высвечивания активаторной светосуммы в кристалле $KJ-Sn$

Вышеизложенные данные по ФСЛ, а также по ТСЛ, позволяют

предложить механизм создания и высвечивания активаторной вспышки в кристалле  $KJ-Sn$ . В основе предлагаемого механизма лежат идеи, высказанные при описании механизма создания и высвечивания вспышки в кристалле  $KJ-Tl$ , а именно: при достаточно низкой температуре в присутствии активатора некоторые ионы иода становятся ловушками для дырок, а некоторые ионы калия из окружения диполя — ловушками для электронов. Запасание светосумы идет на тех ионах, у которых основные состояния представлены локальными уровнями. По сравнению с простой системой  $KJ-Tl$  необходимо дополнительно учитывать на процесс "выпадения" в запрещенную зону локальных уровней как двойного положительного заряда активатора, так и катионной вакансии. Из самого грубого приближения в рамках только электростатического подхода следует, что все электронные уровни соседних с дефектами ионов иода понижаются под влиянием двойного положительного заряда активатора, а уровни катионов — повышаются. Влияние отрицательно заряженной катионной вакансии на эти ионы — обратное. Поэтому из валентной зоны в запрещенную зону могут попасть уровни ионов иода и калия, расположенные лишь вблизи катионной вакансии. Таким образом, локальные и псевдолокальные (в валентной зоне или в зоне проводимости) уровни ближайших к дефекту ионов представляют собой целый набор для одного активаторного центра  $Sn^{2+}V_C^- [110]$ ; вариант его схематически изображен на рис. 7.8. На этом рисунке буквами а, б, в, г обозначены основные уровни ионов иода в положениях, отмеченных подобным образом на фрагменте кристалла на рис. 7.9; буквы д, е, ж соответствуют уровням катионов.

Процесс запасания светосумы при низких температурах, схематически изображенный на рис. 7.8 и 7.9, представляется следующим образом. Облучение кристалла в  $D_5$  полосе поглощения



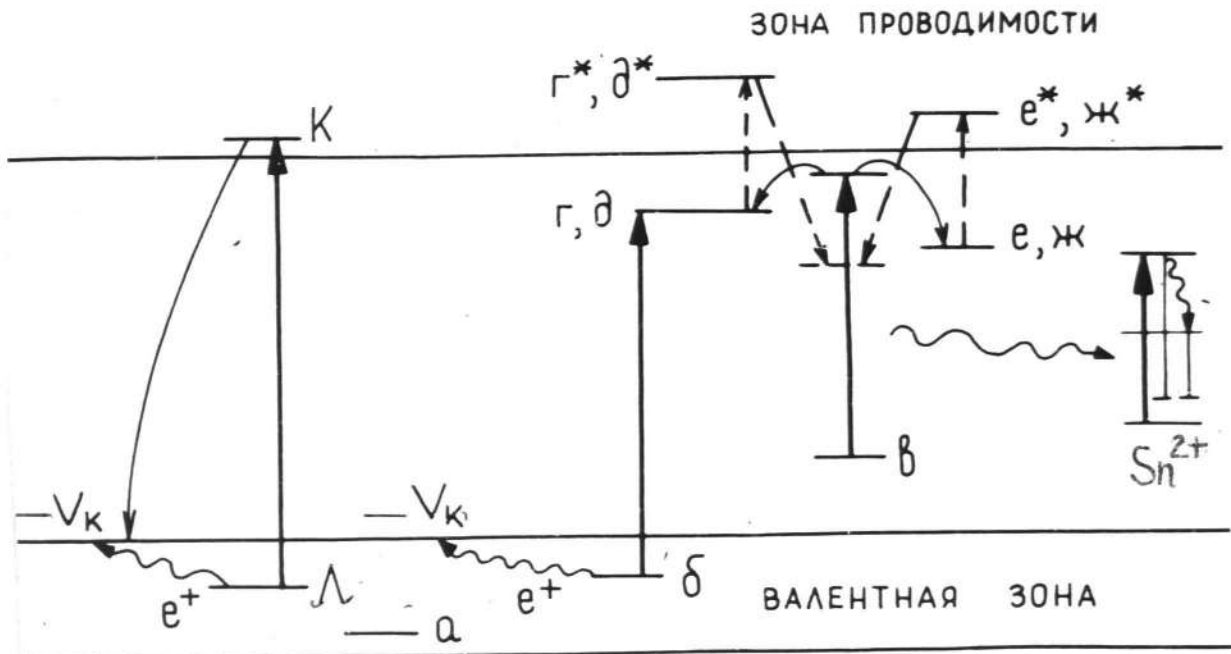


Рис.7.8. Возможное расположение локальных и квазилокальных состояний элементов вблизи диполя  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^-$  и схематическое изображение оптического дефектообразования и высвечивания светосуммы в  $\text{K}_2\text{Sn}$ . Буквами обозначены уровни ионов соответственно рис.7.9. Стрелки обозначают: прерывистые прямые — стимуляцию, широкие — возбуждение; в правой части: изогнутые тонкие и прерывистые — туннелирование электронов после возбуждения и стимуляцией соответственно, волнистая — резонансную передачу энергии активатору; в левой части: волнистая — дырочную релаксацию с образованием  $\text{V}_K$ -центра, изогнутая тонкая — рекомбинацию электрона с  $\text{V}_K$ -центром.

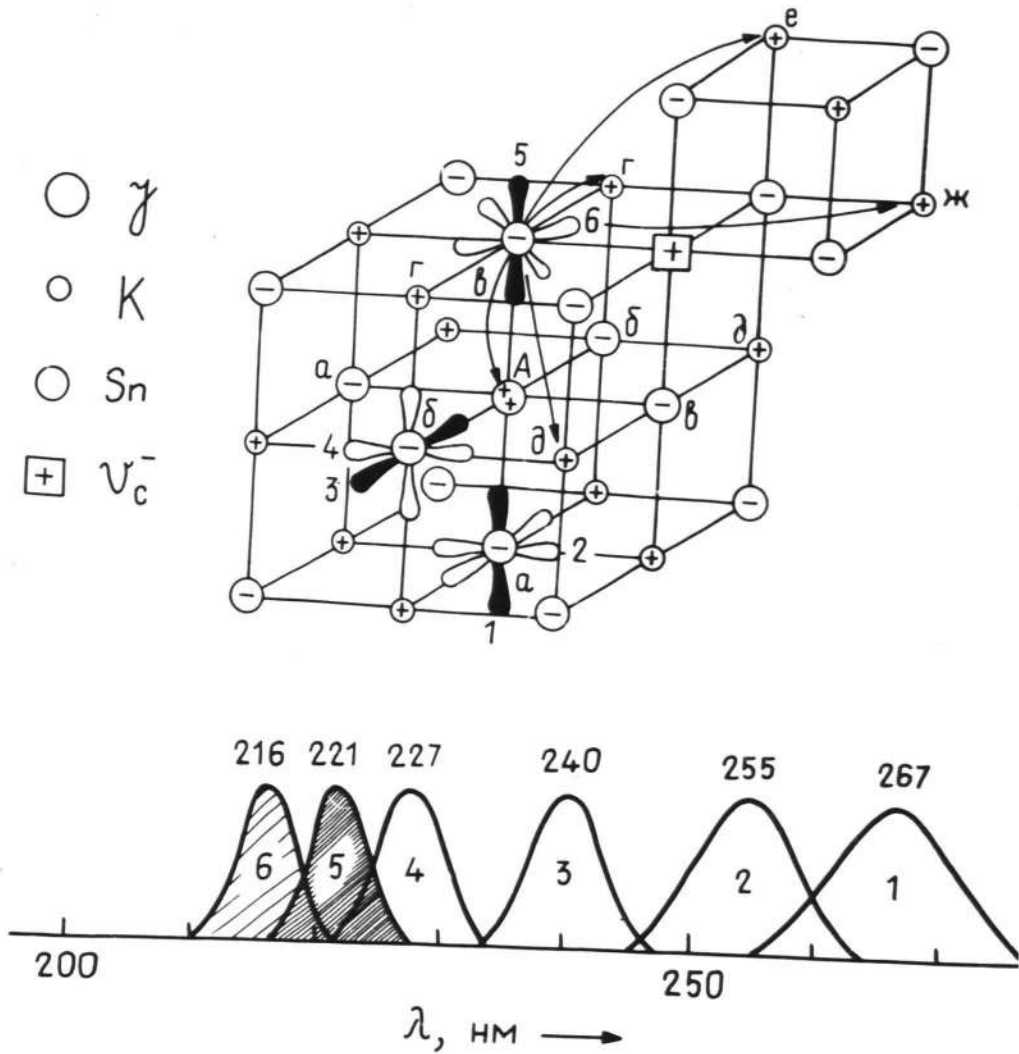


Рис.7.9. Схематичное изображение фрагмента кристалла вблизи дуплета  $\text{Sn}^{2+}\text{V}_c^-$ . (а, б, в) – пары эквивалентных ионов вода в первой координационной сфере активатора, (1–6) – p-гантели возбужденных ионов вода, соответствующие D-полосам поглощения, изображенным внизу рисунка. Стрелками показаны некоторые из возможных переходов электрона с возбужденного иона вода (в) на катионы (г, д, е, ж). (к) и (л) – более удаленные от катионной вакансии элементы.

приводит к возбуждению нижнего компонента расщепленного иона иода из первой координационной сферы, который находится ближе всего к  $V_C^-$  (на рис. 7.9 такому состоянию соответствует орбиталь 5 у иона иода (в)). Электрон с иона иода переходит на один из соседних ближайших к  $V_C^-$  ионов калия, либо на двухзарядный ион активатора  $Sn^{2+}$ . Отметим три положения иона калия из первой катионной координационной сферы относительно  $V_C^-$  и  $Sn^{2+}$ : (г, д, е) на рис. 7.9. В этих положениях катионы имеют локальные состояния, причем в позициях (г) и (д) на равной, но меньшей, чем для (е) и (ж), глубине от дна зоны проводимости. По всей вероятности, переходы электронов осуществляются туннельным путем на основное состояние атома калия  $K^0$  или иона олова  $Sn^+$ . Потеряв электрон, ион иода превращается в атом  $I^0$ . В результате образуются пары дефектов  $I^0-K^0$  двух типов и  $I^0-Sn^+$ .

Высвечивание светосуммы происходит, если кристалл с запасенными парами дефектов облучить стимулирующим светом (ФСЛ) или нагреть (ТСЛ). В обоих случаях происходит обратный процесс - переход электрона (туннелирование) на исходный атом иода, только при фотостимуляции атомы калия и ионы олова предварительно возбуждаются оптически, а при термостимуляции - термически. Возбужденный ион иода передает частично энергию возбуждения активатору, который излучает характерную для него люминесценцию в виде вспышки. Рассмотрим процесс стимуляции вспышки для указанных запасенных пар дефектов.

$I^0-K^0$  пары. Возбуждение атомов калия в разных позициях (г, д, е, ж) обеспечивает полоса стимуляции 820 нм. Термопик  $T_1$  соответствует термическому освобождению электрона с ловушки на атомах калия  $K^0(г)$  и  $K^0(д)$ . Поляризационные свойства определяются симметрией расположения атомов калия

относительно атома иода. Атомы  $K^0$  (г) обеспечивают наличие ПВ при поляризации стимулирующего света по оси  $C_4$  ( $\beta = 0^\circ$ ), а атомы  $K^0$  (д) - по оси  $C_3$  ( $\beta = 45^\circ$ ). Переход электрона с  $K^0$  (г) и  $K^0$  (д) на  $J^0$  обеспечивает самый быстрый компонент затухания вспышки  $\tau_1$ . Термопик  $T_3$  соответствует рекомбинации пары  $J^0-K^0$  (е) и  $J^0-K^0$  (ж). Позиция (ж) обеспечивает появление ПВ как для  $\beta = 0^\circ$ , так и для  $\beta = 45^\circ$ , а позиция (е) - только для  $\beta = 45^\circ$ . Рекомбинация в парах  $J^0-K^0$  (е, ж) обуславливает средний по длительности компонент затухания вспышки  $\tau_3$ .

$J^0-Sn^+$  пара. С переносом электрона с  $Sn^+$  иона на атом калия связана полоса стимуляции 620 нм и термопик  $T_4$ . Появление ПВ только при тетрагональной поляризации стимулирующего света (при  $\beta = 0^\circ$ ) объясняется расположением пары дефектов вдоль оси  $C_4$ . Противоположный характер зависимости ПВ от ориентации плоскости поляризации возбуждающего света (от  $\alpha$ ) для пар  $J^0-Sn^+$  и  $J^0-K^0$  (г) объясняется тем, что оси этих пар направлены перпендикулярно друг другу.

Предлагаемая модель запасания и высвечивания светосуммы, в которой все дефекты расположены близко друг от друга в определенной симметрии объясняет все приведенные поляризационные свойства (зависимость ПВ от углов  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ), а также свойства  $\tau$  и термопиков.

В температурном районе 10-90 К интенсивность оптической вспышки и время ее затухания постоянны, что свидетельствует о близком расположении дефектов и туннельном характере электронного перехода с возбужденного состояния  $K^0$  или  $Sn^+$  при стимуляции. При дальнейшем повышении температуры происходит термическое освобождение электронных ловушек в зависимости от их глубины. Двухзарядный активатор  $Sn^{2+}$  проявляет себя

как более глубокая ловушка, чем возмущенный присутствием активаторного центра ион калия  $K^+$ .

Туннельный характер электронного перехода, предполагаемый в обсуждаемом механизме, хорошо согласуется с измерениями  $\tau_1$  и  $\tau_3$  в зависимости от интенсивности стимулирующего света  $I$ . Время затухания вспышки  $\tau$  складывается из времени протекания отдельных этапов: времени поглощения стимулирующей энергии атомами калия  $\tau_{\text{полл}}$ , времени туннелирования электрона на атом иода  $\tau_{\text{тун}}$  и времени передачи энергии возбуждения от иона иода к активатору. Самый длительный из этих процессов и обусловит длительность затухания вспышки  $\tau$ . Длительность внутрицентровых процессов — не больше миллисекунды, поэтому она не сказывается на величине  $\tau$ .

Рассмотрим две другие составляющие  $\tau$ .  $\tau_{\text{полл}}$  обратно пропорциональна  $I$ , а  $\tau_{\text{тун}}$  не зависит от  $I$ ; как  $\tau_{\text{полл}}$ , так и  $\tau_{\text{тун}}$  не зависят от температуры. Если туннелируют близкие дефекты и  $\tau_{\text{тун}}$  мало, то  $\tau$  определяется только  $\tau_{\text{полл}}$  и проявляет обратно пропорциональную зависимость от  $I$ .

$\tau_1$  обратно пропорционально  $I$  в пределах трех порядков изменения  $I$  (см. рис. 7.7 - I), что свидетельствует о близком расположении дефектов, высвечивающихся туннельным образом в термопике  $T_1$ . При малых значениях  $I$   $\tau_3$  и  $\tau_1$  совпадают, т.к. в этом районе интенсивностей  $\tau$  определяется только величиной  $\tau_{\text{полл}}$ . Совпадение значений  $\tau_{\text{полл}}$  в термопиках  $T_1$  и  $T_3$  свидетельствует о сходной природе процессов в этих термопиках. При больших значениях  $I$  становится заметным отклонение  $\tau_3$  от обратно пропорциональной зависимости, что возможно, когда  $\tau_{\text{тун}}$  становится сравнимым с  $\tau_{\text{полл}}$ . Этот факт также подтверждает предложенный механизм, согласно которому в пике  $T_3$  происходит туннельный переход в паре дефек-

тов, разнесенных на большее расстояние, чем в случае  $T_1$ .

Что касается термопика  $T_2$ , то ясно, что обусловивший его процесс западания и высвечивания светосумы не связан с возбуждением  $J^-$  в окрестности  $Sn^{2+}V_c^- [110]$  центра. Об этом свидетельствует спектральный состав ТСЛ (максимум полосы излучения в районе 400 нм), а также свойства ТСЛ в этом пике (спектральный состав ФСЛ — полоса 400 нм, спектр стимуляции с максимумом 1050 нм). Число центров, ответственных за  $T_2$ , увеличивается при облучении в  $D_5$ -полосе (число  $Sn^{2+}V_c^- [110]$  центров при этом уменьшается) — это говорит о том, что обсуждаемые центры являются производными от  $Sn^{2+}V_c^- [110]$  центров, образующимися в результате воздействия УФ облучения. Исходное соотношение центров восстанавливается после нагревания кристалла до температуры  $T_2$ . Возможно, возбуждение  $J^-$  — вблизи  $Sn^{2+}$  вызывает наряду с вышеописанными процессами перескок катионной вакансии в положение, соответствующее конфигурации  $Sn^{2+}V_c^- [001]$  центра. В пользу такого предположения свидетельствует совпадение полосы 270 нм в спектре создания светосумы с положением одной из  $D$ -полос  $Sn^{2+}V_c^- [001]$  центра. Однако при исследовании спектрального состава ФСЛ, запасенной облучением при 270 нм и ТСЛ в термопике  $T_2$  не было обнаружено  $A$ -полос  $Sn^{2+}V_c^- [001]$  центра (620, 780 нм). Что касается полосы излучения 400 нм в спектре ФСЛ, то она может быть обусловлена  $C$ -полосой в излучении  $Sn^{2+}V_c^- [001]$  центров. Отсутствие  $A$ -полосы, однако, не позволяет уверенно приписать происхождение  $T_2$  термопика и соответствующей ему ФСЛ процессами, происходящими в окрестности центра  $Sn^{2+}V_c^- [001]$ . Вопрос интерпретации процессов, связанных с термопиком  $T_2$ , остается открытым.



### 7.3. Обсуждение предложенной модели запасаения светосуммы при $D$ -облучении при низких температурах

Предложенный механизм запасаения светосуммы при  $D$  -облучении в районе низких температур обладает внутренней непротиворечивостью, он объясняет все экспериментальные данные, наблюдаемые в эксперименте: число полос в спектре стимуляции, временные, температурные и поляризационные свойства стимулированной оптической вспышки. Что касается теоретического обоснования, то относительно возможности существования локальных уровней в запрещенной зоне есть расчет для случая кристаллов  $KCl-Tl^+$  и  $KCl-Eu^{2+}$  [179, 183, 187], однако, нет теоретического анализа выдвинутой нами идеи о расщеплении  $D$  -состояния в  $KJ-Sn$  и зависимости основного состояния ионов  $J^-$  и  $K^+$  в ближайшем окружении активаторного диполя от их конкретного положения. Представляется необходимой дальнейшая теоретическая разработка затронутых в работе вопросов.

Чтобы оценить степень правомерности предложенного механизма запасаения энергии, полезно рассмотреть другие возможные механизмы образования дефектов при  $D$  -возбуждении, которые могли бы обусловить запасаение светосуммы.

Наиболее соответствуют современному представлению о дефектообразовании два механизма:

1) распад  $D$  -возбуждения на френкелевскую пару дефектов  $F, H$ ; [145] и 2) образование  $V_K$  -центра вблизи активатора при оптическом возбуждении [180, 184, 185].

Первый механизм основывается на том, что при  $D$  -возбуждении околоактиваторный экситон, так же, как молекулярный автолокализованный экситон в регулярном узле решетки, распадается



ется на  $F$ ,  $H$  дефекты.  $F$ -центр метит место распада око-  
лоактиваторного возбуждения, а  $H$ -центр должен удалиться от  
этого места, в противном случае  $F$ ,  $H$  центры взаимно унич-  
тожаются, запасания энергии не может произойти.  $H$ -центр при  
этом может подойти к другому активаторному центру, например,  
 $Tl^+$ , и превратить его в дырочный центр  $Tl^{++}$  / /. В этом  
случае запасание светосуммы осуществится на пространственно  
разделенных  $F$  и  $Tl^{++}$  центрах. Стимуляции вспышки будет со-  
ответствовать высвечивание  $F$ -центра с последующей рекомби-  
нацией  $F$ -электрона на ион  $Tl^{++}$ . Но в этом случае светосум-  
ма не может обладать свойствами, установленными в данной ра-  
боте: неизбежны зависимость величины и времени затухания све-  
тосуммы от температуры, а также необъяснимы установленные по-  
ляризационные свойства.

Близкое расположение компонентов пары  $F-Tl^{++}$  можно опи-  
сать все же, если предположить, что френкелевская пара рас-  
ходится на небольшое расстояние:  $F$  остается на месте возбуж-  
денного иона иода или близко от него, а дырка с  $H$  центра  
переходит на тот же активатор  $Tl^+$ . В этом случае возникают  
другие неясности: в результате облучения и высвечивания в  
кристалле должны накапливаться остаточные дефекты - анионные  
вакансии около активатора и междоузельный ион иода. Никаких  
остаточных явлений при  $D$ -возбуждении обнаружено не было.  
Так, после оптического высвечивания величина светосуммы при  
последующих запасаниях не изменялась. Другим <sup>к</sup>ясным вопросом  
в этом случае остается наборы полос стимуляции с определенными  
поляризационными свойствами.

Применив второй альтернативный механизм для объяснения  
запасания светосуммы при  $D$ -облучении, получим, что облучение  
в  $D$ -области приводит к образованию пары дефектов  $V_K$  и  $Tl^0$

(или  $Sn^+$ ), а оптической стимуляции соответствует переход электрона с  $Tl^0$  на  $V_K$ . Такой механизм свечения не будет иметь остаточных явлений и в этом смысле больше подходит к истолкованию результатов, чем первый механизм. Но все же есть и тут слабые места. Для такого механизма логично ожидать, что стимулированная люминесценция будет представлена не активаторным свечением, а свечением автолокализованного экситона, возбужденного активатором. Для того, чтобы указанный механизм имел место, необходимо условие - основной уровень околоактиваторного иона иода должен быть квазилокальным, т.е. расположенным внутри валентной зоны, а для предложенного нами механизма - локальным. Не исключено, что второй альтернативный механизм имеет место при возбуждении в более длинноволновых районах,  $D$ -области поглощения, где наблюдается слабое запасание светосуммы. Например, в  $KJ-Sn$  основные уровни  $D_1-D_4$  полос могут лежать в валентной зоне (рис. 7.8 - позиция (б)). Кроме того, можно предположить, что такой механизм может возникнуть при непосредственном переходе электрона между околоактиваторными анионом и катионом, достаточно удаленными от  $V_C^-$ . (Например, на рис. 7.8 и 7.9 - позиции (к) и (л)). Не исключено, что обнаруженная в работе полоса 420 нм имеет такое происхождение.

Во второй, так же, как и в первой альтернативной модели нет адекватного объяснения нескольких полос стимуляции, а кроме того, увеличение числа стимуляционных полос при понижении температуры в  $KJ-Tl$ .

Для окончательного решения вопроса относительно интерпретации низкотемпературного механизма дефектообразования при  $D$ -облучении кристалла представляется необходимым применить метод электронно-парамагнитного резонанса, который даст воз-

возникающую после запасания энергии.

#### 7.4. В Ы В О Д Ы

1. В кристаллах  $KJ-Tl$  и  $KJ-Sn$  при  $D$ -облучении в районе низких температур происходит запасание активаторной светосуммы.
2. Спектр стимуляции активаторной вспышки содержит несколько полос: в  $KJ-Tl$  при ТЖА - 670, 850 нм, при ТЖГ - 670, 850, 1100, 1400 нм; в  $KJ-Sn$  при температуре ниже 90 К - 620, 820, 1050 нм.
3. Спектр стимулированной люминесценции соответствует активаторным полосам излучения.
4. Стимулированная вспышка, запасенная в  $D$ -области, обладает поляризационными свойствами, наблюдаемыми в  $KJ-Tl$  при ТЖГ, в  $KJ-Sn$  - при температуре ниже 90 К.
5. ТСЛ кристалла  $KJ-Sn$ , предварительно облученного в  $D_5$ -полосе поглощения, содержит 4 термопики:  $T_1 = 113$ ,  $T_2 = 135$ ,  $T_3 = 175$ ,  $T_4 = 205$ . Обнаружено соответствие между термопиками и свойствами ФСЛ: полосе стимуляции 820 нм отвечают термопики  $T_1$  и  $T_3$ , полосе стимуляции 620 нм -  $T_4$ , полосе стимуляции 1050 нм -  $T_2$ .
6. В затухании вспышки, запасенный при  $D_5$ -облучении и высвеченной в полосах стимуляции 820, 620 нм выделены три компонента, соответствующие в порядке увеличения длительности  $T_1$ ,  $T_3$  и  $T_4$  термопикам.
7. Предложен низкотемпературный механизм запасания при  $D$ -облучении и высвечивании активаторной светосуммы в кристаллах  $KJ-Tl$  и  $KJ-Sn$ . Запасание светосуммы связано с возбуж-

дением околоактиваторного иона иода и его последующей релаксаци<sup>и</sup>, сопровождаемой переходом электрона на ближайшие катионы калия или активатора, выполняющие роль электронных ловушек. Фото- и термо-стимуляция способствует обратному переходу электронов с ловушек на атом иода, релаксация которого завершается передачей энергии активатору и его свечением.

## 8. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе были получены следующие основные результаты и выводы:

1. Доказано сосуществование минимумов тетрагональной и тригональной симметрии на энергетической поверхности адиабатического потенциала возбужденного состояния двухзарядных ртутеподобных центров в ЦГК.
2. Уточнено положение катионной вакансии относительно двухзарядных примесных ионов в закаленных кристаллах  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$ ,  $Pb^{2+}$  ионы и большая часть  $Sr^{2+}$  ионов образуют ассоциаты с катионной вакансией в первой катионной сфере ( $M^{2+} \sigma_c^-$  [110]-типа), небольшая часть  $Sr^{2+}$  ионов образуют ассоциаты с катионной вакансией во второй катионной сфере ( $M^{2+} \sigma_c^-$  [001]-типа).
3. В длинноволновой области экситонного поглощения активированных иодидов обнаружены ранее неизвестные полосы, обусловленные околоактиваторным возбуждением.
4. Уточнена структура  $\mathcal{D}$ -области поглощения кристалла  $KI-Sr$  и установлено ее происхождение в результате возбуждения ионов иода из первой анионной сферы, окружающей ион олова. Число и положение  $\mathcal{D}$ -полос поглощения определяется возмущающим влиянием катионной вакансии, а также расщеплением возбужденного состояния ионов иода.
5. Предложен низкотемпературный механизм дефектообразования, объясняющий запасание при  $\mathcal{D}$ -возбуждении и высвечивании активаторной светосуммы в кристаллах  $KI-Tl$  и  $KI-Sr$ . Запасание светосуммы связано с возбуждением околоактиваторного иона иода и его последующей релаксацией, сопровождаемой переходом электрона на ближайшие катионы калия или активатора. Фото- и термостимуляция способствует обратному переходу на атом иода, релаксация которого завершается передачей энергии активатору и его свечением.

Полученные в работе результаты и основанные на них выводы представляют интерес для физики щелочно-галогидных кристаллов и относятся к таким разделам, как эффект Яна-Теллера, теория радиационно-стимулированных процессов, разработка оптических запоминающих устройств.

Часть работы, связанную с исследованием внутрицентральной люминесценции двухзарядных  $\text{Pb}^{2+}$ , можно считать в основном завершенной. Для полноты картины в этом направлении исследования будет целесообразно:

1. Расширить диапазон измерения спектров люминесценции и поляризации в более далекой ИК области с целью поиска  $A_x$  излучения  $\text{Sn}^{2+}$  в  $[\text{OOI}]$  диполей в иодидах калия.

В то же время часть работы, связанная с изучением дефектообразования при  $\gamma$ -облучении, находится в начальной стадии развития. Для того, чтобы накопить экспериментальный материал и убедиться в правильности интерпретации, предлагается:

2. Продолжить изучение процесса дефектообразования при  $\gamma$ -облучении, используя методы фото- и термостимулированной люминесценции, поляризационные измерения в других активированных ШК.

3. Провести изучение природы дефектов, запасенных при  $\gamma$ -облучении в кристаллах  $\text{KI-Te}$ ,  $\text{KI-Sn}$  методом ЭПР.

4. Исследовать природу активаторных центров, возникающих в результате  $\gamma$ -облучения и обуславливающих пик  $T_2$  в ТСЛ.

По теме диссертации опубликовано 14 работ, цитируемых в списке литературы под номерами 208-221.

Работа выполнена в Институте физики АН Латв.ССР

В заключении приношу глубокую и искреннюю благодарность за руководство, помощь и внимание на протяжении всего срока работы доктору физ.-мат. наук И.К.Плявинь, а также кандидату физ.-мат. наук М.Ф.Тринклер. Выражаю искреннюю признательность доктору физ.-мат. наук Л.Е.Нагли за обсуждение интерпретации результатов и помощь в работе.

Пользуясь случаем, хочу выразить благодарность всем своим коллегам - сотрудникам лаборатории спектроскопии ионных кристаллов за активное участие в обсуждении экспериментальных результатов на семинарах лаборатории. Приношу глубокую благодарность М.Н.Карклине, Т.С.Димпер, Б.Я.Берзинь за помощь в оформлении данной работы.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Луцкий Ч.Б., Луцкий Н.Е., Лийдья Г.Г., Трейсе Л.А. К вопросу о миграции энергии в щелочно-галогидных кристаллофосфорах // Труды ИФА АН ЭССР. - 1957. - Т. 6. - С. 63-80.
2. Луцкий Ч.Б., Луцкий Н.Е., Мууга Н.А. Электронные переходы в ионных центрах ионных кристаллов // Труды ИФА АН ЭССР. - Т. 21. - С. 20-27.
3. Луцкий Ч.Б., Луцкий Н.Е., Лийдья Г.Г., Мерилоо И.А. Локализованные электронные возбуждения ионных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами // Труды ИФА АН ЭССР. - 1964. - Т. 28. - С. 3-19.
4. Зазубович С.Г., Луцкий Н.Е., Луцкий Ч.Б. Электронно-колебательные процессы и поляризованная люминесценция ртутеподобных центров в кубических кристаллах // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1963. - Т. 23, № 5. - С. 656-660.
5. Iushchik N.E., Zazubovich S.G. Electron Excitations of Mercury-Like Centers in Crystals // Physics of Impurity Centers in Crystals / Ed. by Zemt. - Tallinn, 1972. - P. 483-504.
6. Зазубович С.Г., Лийдья Г.Г., Луцкий Н.Е., Луцкий Ч.Б. Оптическая структура центров люминесценции в активированных ионных кристаллах // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1965, - № 29. - С. 373-379.
7. Луцкий Н.Е., Луцкий Ч.Б. О модели центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллофосфорах // Труды ИФА АН ЭССР. - 1957. - № 6. - С. 5-58.
8. Луцкий Н.Е. Центры люминесценции в кристаллах  $KBr$ , активированных ртутеподобными ионами // Труды ИФА АН ЭССР. - 1958. - № 7. - С. 119-133.

9. Зазубович С.Г., Луцик Н.Е., Луцик Ч.Б. Поляризованная люминесценция ртутеподобных центров в кубических кристаллах. II // Труды ИФА АН ЭССР. - 1962. - № 18. - С.3
10. Зазубович С.Г., Луцик Н.Е., Луцик Ч.Б. Оптическая структура центров люминесценции в ионных кристаллах, активированных ртутеподобными ионами. // Опт. и спектр. - 1963. - Т. 15. - С. 381-388.
11. Плявинь И.К. Длительность фотолюминесценции щелочно-галогидных кристаллов, активированных  $Tl^+$  или  $In^+$ . // Опт. и спектр. - 1958. - № 4. - С. 266-268.
12. Плявинь И.К., Тринклер М.Ф. Спектры люминесценции кристаллов  $KCl-Tl$  // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук. - 1965. - № 3. - С. 53-57.
13. Plyavin I.K., Trinkler M.F. On the kinetics of the luminescence in  $KCl-Tl$ ,  $KBr-Tl$  and  $KJ-Tl$  // Phys. Stat. Sol. - 1965. - N 11. - P. 277-284.
14. Плявинь И.К. О кинетике внутрицентральной люминесценции в области температурного тушения активатора // Опт. и спектр. - 1962. - № 12, вып. 5. - С. 654-656.
15. Плявинь И.К. Быстрые процессы люминесценции в активированных щелочно-галогидных кристаллах: Автореферат дис. док. физ. - мат. наук - Рига, 1973, - 33 с.
16. Fukuda A. Jahn-Teller Effect and  $Tl^+$ -Type Centers in Alkali Halides // Physics of Impurity Centers in Crystals / Ed. by Zemt. - Tallinn, 1972. - P. 505-527.
17. Fukuda A. Structure of the G-Absorption Band of  $Tl^+$ -Type Centers in Alkali Halides Due to the Jahn-Teller Effect // J. Phys. Soc. Japan. - 1969. - V. 27, N 1. - P. 96-109.

18. Fukuda A. Jahn-Teller Effect on the Structure of the Emission Produced by Excitation in the A-Band of KJ:Tl-Type Phosphors. Two kinds of Minima on the  $\Gamma_4^- (^3T_{1u})$  Adiabatic Potential Energy Surface // Phys. Rev. - 1970. - V. B1, N 10. - P. 4161-4178.
19. Fukuda A., Makishima S., Mabuchi T., et al. Polarization of luminescence in KBr-Tl-Type Crystals Due to the Jahn-Teller Effect // J. Phys. Chem. Solids. - 1967. - V. 28, N 9. - P. 1763-1780.
20. Edgerton R. Polarized Emission from KJ:Tl at 12 K // Phys. Rev. - 1965. - V. 133, N 1A. - P. 85-87.
21. Le Si Dang, Merle d'Aubigne Y., Ronestain R., Fukuda A. Magnetic Resonance in Relaxed Excited States  $A_X$  and  $A_T$  of  $Ga^+$  in Alkali Halides // Sol. St. Comm. - 1978. - V. 26, N 7. - P. 413-416.
22. Le Si Dang, Simkin D.J., Jacobs P.W.M. Polarized Luminescence from KJ:Sn<sup>2+</sup> // J. Lumin. - 1981. - V. 24/25. - P. 205-208.
23. Le Si Dang, Merle d'Aubigne Y., Fukuda A. Jahn-Teller Effect in an Orbital Triplet State Coupled to both  $E_g$  and  $T_{2g}$  Modes of Vibration: Experimental Evidence for the Coexistence of Tetragonal and Trigonal Minima // Phys. Rev. Lett. - 1977. - V. 38, N 26. - P. 1539-1543.
24. Tsuboi T., Oyama K., Jacobs P.W.M. Fine Structure of the B-Band in Alkali halide: Sn<sup>2+</sup> Crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1974. - V. 7, N 1. - P. 221-229.

25. Tsubei T. Identification of the Absorption Bands in KJ:  $Pb^{2+}$  Crystals // *Phys. Stat. Sol. (b)*. - 1979. - V. 96. - P. 321-328.
26. Баранов П.Г. Регистрация ЭПР возбужденных состояний по люминесценции в ионных кристаллах // *Изв. АН СССР*. - 1981. - Т. 45., № 2. - С. 253-260.
27. Баранов П.Г., Храпцов П.Г. ЭПР центров индия и галлия в щелочно-галогидных кристаллах // *ФТТ* - 1979. - Т. 21, № 5. - С. 1455-1460.
28. Ranfagni A., Mugnai D., Bacci N., et al. The Optical Properties of Thallium-Like Impurities in Alkali-Halide Crystals // *Advances in Physics*. - 1983. - V. 32, N 6. - P. 823-905.
29. Engelman R., Ranfagni A. Non-Radiative Processes for Complex Potential Surfaces // Application to the Linear Polarization of the  $A_T$  Emission on KJ-F1 // *Physica*. - 1980. - V. 98, B. - P. 161-175.
30. Хижняков В.В. Адиабатическая поверхность и характеристики излучения примесных центров с двумя оптическими электронами. - Препринт I - 36 АН ЭССР - Тарту, 1975. - 27 с.
31. Hishnyakov V.V., Kristofel N.N. Jahn-Teller Mercury-Like Impurities in Ionic Crystals. - In: *The Dynamical Jahn-Teller Effect in Localized Systems* / Ed. by Perlín J.B. and Wagner H., Elsevier Science Publishers B.V. - 1984. - P. 383-438.
32. Берсукер И.Б., Полингер В.З. Эффект Яна-Теллера для  $T_2$ -терма // *ЖЭТФ* - 1974. - Т. 66., № 6. - С. 2078-2091.
33. Ельяшевич М.А. Атомная и молекулярная спектроскопия. - М : ГИИМЛ. - 1962. - 892 с.

34. Seitz P. Interpretation of the Properties of Alkali-Halide Thallium Phosphors // J. Chem. Phys. - 1938. - V. 6, N 2. - P. 150-162.
35. Yuster P.H., Delbecq G.J. Some Optical Properties of Potassium-Iodide Thallium Phosphors // J. Chem. Phys. - 1953. - V. 21, N 1. - P. 892-899.
36. Tsuboi F., Nakai Y., Oyama K., et al. Vibration-Induced Absorption (B-Band) of  $s^2$  Configuration Ions in Alkali Halide Crystals // Phys. Rev. B. - 1973. - V. 8, N 4. - P. 1698-1707.
37. Williams F.E. An Absolute Theory of Solid-State Luminescence // J. Chem. Phys. - 1951. - V. 19, N 3. - P. 457-466.
38. Williams F.E. Theory of the Luminescence of Impurity-Activated Ionic Crystals // J. Phys. Chem. - 1953. - V. 5, N 8. - P. 780-784.
39. Klick G.C., Schulman J.H. Luminescence in Solids // Sol. State Phys.: Adv. Res. and Appl. - New York, London, 1957. - V. 5. - P. 97-172.
40. Jahn H.A., Teller E. Stability of Polyatomic Molecules in Degenerate Electronic States. I. Orbital Degeneracy // Proc. Roy. Soc., Ser. A. - 1937. - V. 161, N 905. - P. 220-235.
41. Toyozawa I., Inoue M. Dynamical Jahn-Teller Effect in Alkali Halide Phosphors Containing Heavy Metal Ions // J. Phys. Soc. Japan. - 1966. - V. 21, N 9. - P. 1663-1679.
42. Jacobs P.W.M., Oyama K. Optical Absorption of  $s^2$  Configuration Ions in Alkali Halide Crystals. I. Lineshape of the A-Band in  $In^+$ -Doped Crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1975. - V. 8, N 6. - P. 851-864.
43. Jacobs P.W.M., Oyama K. Optical Absorption of  $s^2$  Configu-

- ration Ions in Alkali Halide Crystals. II. Lineshape of the C Band in KBr:In // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1975. - V. 8, N 6. - P. 865-871.
44. Kamishina Y., Sivasankar V.S., Jacobs P.W.M. Optical Absorption Spectrum of KJ:Sn. I. Experimental results // J. Chem. Phys. - 1982. - V. 76, N 10. - P. 4677-4680.
45. Sivasankar V.S., Kamishina Y., Jacobs P.W.M. Optical Absorption Spectrum of KJ:Sn. II. Theoretical Calculation of the Line Shape // J. Chem. Phys. - 1982. - V. 76, N 10. - P. 4681-4688.
46. Gannon K.O., Jacobs P.W.M. Optical Absorption of  $s^2$ -Configuration Ions in Alkali Halide Crystals. III. The A-Band in  $\text{Sn}^{2+}$ -Doped Crystals // J. Phys. Chem. Solids. - 1975. - V. 36. - P. 1375-1382.
47. Gannon K.O., Jacobs P.W.M. Optical Absorption of  $s^2$ -Configuration Ions in Alkali halide Crystals. IV. Line Shape of the C-Band in  $\text{Sn}^{2+}$ -Doped Crystals // J. Phys. Chem. Sol. - 1975. - V. 36. - P. 1383-1388.
48. Fukuda A. Alkali Halide Phosphors Containing Impurity Ions with  $(S)^2$  Configuration // Science of Light (Japan). - 1964. - V. 13, N 1. - P. 64-114.
49. Schmitt K. Absorption and Uniaxial Stress Experiments in the B, C and D' Bands of  $\text{Pb}^{2+}$  Centers in KBr, RbBr, KJ and RbI // Phys. stat. sol. (b). - 1986. - V. 135. - P. 389-396.
50. Tsuboi T. Charge Transfer Band in Alkali Halides Containing  $\text{Tl}^+$  Type Ions // Physica B. - 1979. - V. 96. - P. 341-344.
51. Tsuboi T., Sakoda Sh. Electronic Structure of the  $\text{Tl}^+$  Center in KCl. I. Relation to the D Band // Phys. Rev. B. - 1980. - V. 22, N 10. - P. 4972-4979.

52. Tsuboi K. Three Charge Transfer Bands in  $Pb^{2+}$ -Doped Alkali Halides // *Phys. stat. sol. (b)*. - 1980. - V. 101. - P. K103-K106.
53. Teegarden K. Luminescence of KJ // *Phys. Rev.* - 1957. - V. 105, N 4. - P. 1222-1244.
54. Knox R. Configuration Interaction in Alkali halide Phosphors // *Phys. Rev.* - 1959. - V. 115, N 5. - P. 1095-1106.
55. Donahue J., Teegarden K. Luminescence from Perturbed Exciton States // *J. Phys. Chem. Sol.* - 1968. - V. 29, N 12. - P. 1241-1251.
56. Inohara K. D-Bands in Alkali Halides Containing Impurity Ions with  $(ns)^2$  Configuration // *Science of Light (Japan)*. - 1965. - V. 14, N 2. - P. 92-141.
57. Alderson J.E. Electron Transfer Transitions in  $KCl:Tl$  // *Phys. stat. sol.* - 1964. - V. 7, N 1. - P. 21-28.
58. Лийдя Г.Г., Язк И.В. Создание  $F$ -центров в щелочно-галогидных фосфорах ультрафиолетовой радиацией // *Труды ИФА АН ЭССР*. - 1961. - № 14. - С. 212-236.
59. Лийдя Г.Г. Возбуждение люминесценции  $KJ-In$  в длинноволновой части фундаментального поглощения // *Труды ИФА АН ЭССР*. - 1961. - № 17. - С. 93-104.
60. Вале Г.К. Образование электронных центров окраски в активированных ЦГК экситонами // *Изв. АН ЛССР, сер. физ. и тех. н.* - 1981. - № 5 - С. 123-125.
61. Throng Von Rhein, Nouailhat A. Excitation Spectra Associated with Impurities and Energy Transfer by Polariton in KJ // В кн. *Тезисы международной конференции "Дефекты в диэлектрических кристаллах"* - Тува, 1981. - С. 406.



62. Плявинь И.К., Тринклер М.Ф. Роль околоактиваторных экситонов в формировании спектров возбуждения активаторной люминесценции и спектров создания активаторной светосуммы в кристалле  $KY-Tl$  при низких температурах // *Опт. и спектр.* - 1985. - Т. 59, № 5 - С. 1070-1074.
63. Зазубович С.Г. Поляризованная люминесценция щелочно-галлоидных кристаллов, активированных ртутеподобными ионами // *Труды ИФА АН ЭССР.* - 1969. - Т.36. - С. 109-153.
64. Trinkler M.F., Plyavin I.K. On the Kinetics of the Luminescence in  $KCl:Tl$ ,  $KBr:Tl$  and  $KJ:Tl$  // *Phys. Stat. Sol.* - 1965. - V. 11, U.S. - P. 277-284.
65. Тринклер М.Ф. О сложной структуре нижнего возбужденного состояния ШГК, активированных таллием // *Радиационная физика УИ : Радиационные дефекты и люминесценция ионных кристаллов.* - Рига : Зинатне, 1970. - С. 5-47.
66. Тале А.К. О внутрицентральной люминесценции щелочно-галлоидных кристаллов, активированных индием. // *Радиационная физика УИ : Радиационные дефекты и люминесценция ионных кристаллов.* - Рига : Зинатне, 1970. - С. 49-92.
67. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. - М : Наука, 1974. - 336 с.
68. Тринклер М.Ф. Статический эффект Яна-Теллера для ртутеподобных центров люминесценции в ШГК // *Изв. АН СССР, сер. физ.* - 1981. - Т. 45, № 2. - С. 332-336.
69. Луцик Н.Е., Соовик Х.А. Возбуждение люминесценции примесных центров в  $KBr$  при оптическом создании экситонов // *Труды ИФА АН ЭССР.* - 1974. - Т. 42. - С. 61-80.
70. Лембра Л.А. О природе длинноволновых полос излучения центров типа  $Tl^+$  в щелочно-галлоидных кристаллах // *Труды ИФА АН ЭССР* - 1975. - Т. 44. - С. 154-163.

71. Тринклер М.Ф., Золовкина И.С. К вопросу о природе длинноволновой  $A$  -полосы люминесценции в кристалле  $KY-Tl$  // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. н. - 1975. - № 4. - С. 117-119.
72. Trinkler M.F., Solovkina I.S. A-Luminescence of Alkali Halides Activated by Monovalent Mercury-Like Ions // Phys. Stat. Sol. (b). - 1977. - V. 79. - P. 49-59.
73. Зазубович С.Г., Хижняков В.В. Поляризованная люминесценция и новая модель ртутеподобных центров в ионных кристаллах // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1985. - Т. 49, № 10. - С. 1874-1879.
74. Тринклер М.Ф., Золовкина И.С.  $A$  -люминесценция щелочногалогидных кристаллов, активированных одновалентными ртутеподобными ионами // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1976. - Т. 40, № 9. - С. 1939-1943.
75. Тринклер М.Ф., Золовкина И.С. Исследование  $A$  -люминесценции кристалла  $KBr-Tl$  по спектру возбуждения // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. н. - 1974. - № 2 - С. 30-32.
76. Тринклер М.Ф., Нагли Л.Е. Люминесценция с метастабильного уровня  $Tl^+$  -центра в кристалле  $KCl-Tl$  // Опт. и спектр. - 1986. - Т. 60, вып. I. - С. 97-102.
77. Illingworth R. Luminescence Decay of  $KJ:Tl$ ,  $KBr:Tl$  and  $KCl:Tl$  // Phys. Rev. A. - 1964. - V. 136, N 2A. - P. A508-A517.
78. Соовик Т.А., Реало Э.Х. Фотосцинтилляции в активированных ртутеподобными ионами кристаллах // Труды ИФА АН ЭССР. - 1963. - Т. 23. - С. 97-108.
79. Gezhardt V., Gebhardt W. The Jahn-Teller Effect in the 3000 Å Emission of  $KCl:Tl^+$ . An investigation by Time-Res-

- solved Emission Spectroscopy // Phys. Stat. Sol. (b). - 1973. - V. 59, N 1. - P. 187-198.
80. Tomura M., Matsuoka T., Nishimura H. Decay Times of Luminescence of KJ:Tl Single Crystals // J. Phys. Soc. Japan. - 1964. - V. 19, N 10. - P. 1982-1984.
81. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. - М. ГИИМЛ, 1959. - 288 с.
82. Тарасова Л.И., Феофилов П.П. Поляризация люминесценции и природа люминесцирующих центров в кристаллах *NaCl-Ag* и *KCl-Tl* // Опт. и спектр. - 1958. - Т.4, № 5. - С. 696-703.
83. Klick C., Compton W. Polarized Luminescence from KCl-Tl at Low Temperatures // Phys. Chem. Sol. - 1958. - V. 7, N 2-3. - P. 170-174.
84. Зазубович С.Г. Эффект Яна-Теллера и поляризованная люминесценция в щелочно-галогидных кристаллах, активированных индием // Труды ИФА АН ЭССР. - 1970. - Т. 38. - С. 144-162.
85. Зазубович С.Г. О причинах низкой симметрии центров люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах, активированных индием // Опт. и спектр. - 1969. - Т. 26, № 2. - С. 235-243.
86. Золовкина И.С. Структура и природа  $A$ -полос люминесценции кристаллофосфоров *KCl-Tl* типа. Автореферат диссертации канд. физ.-мат. наук - Рига, 1977. - 16 с.
87. Nagirnyi V., Soovik T., Zazubovich S. Decay Kinetics and Polarization of the  $A_x$  Emission of KJ:In Crystal // Phys. Stat. Sol. (b). - 1984. - V. 126. - P. 653-658.

88. Зазубович С.Г., Нагирный В.П., Соовик Т.А. Поляризованное  $A_x$  -излучение  $Ga^+$  -центров в кристаллах  $KCl-Ga$  и  $KBr-Ga$  // ФТТ - 1985. - Т. 27, № 3. - С. 700-704.
89. Романов Н.Г., Вешинин Д.П., Ветеров В.А., Баранов П.Г. Оптическое детектирование ЭП в триплетных возбужденных состояниях ионов  $Ga^+$  в щелочно-галогидных кристаллах // ФТТ - 1980. - Т. 23, вып. 10. - С. 2900-2908.
90. Берсукер И.Б. Электронное строение и свойства координационных состояний. - Л. "Химия", 1976. - 315 с.
91. Üpik U., Price M. Studies of the Jahn-Teller Effect. I. A survey of the Static Problem // Proc. Roy. Soc. - 1957. - V. 238A. - P. 425-450.
92. Bassa M., Renfagni A., Fontana M.P. et al. Coexistence of Tetragonal with Orthorhombic or Trigonal Jahn-Teller Distortions in an  $O_h$  Complex. A Plausible Interpretation of Alkali Halide Phosphors Luminescence // Phys. Rev. - 1975. - V. B11, N 8. - P. 3052-3059.
93. Nizhnyakov V., Lidija C., Nagirnyi V. et al. Effect of Magnetic Field on the Decay Kinetics and Polarization of the  $A_T$  Emission of  $KCl-Ga$  at 0.38 K // Phys. Stat. Sol. (b). - 1983. - V. 120, N 1. - P. 105-115.
94. Тринклер М.Ф. Кинетика внутрицентральной люминесценции в кристаллофосфоре  $KCl-Pb$  // Опт. и спектр. - 1964. - Т. 16., вып. 5. - С. 854-861.
95. Нагли Л.Е., Пидзырайло Н.С., Станько Н.Г. Люминесценция кристаллов  $NaCl-Tl$  в широком интервале интенсивностей // Укр. физ. журн. - 1987. - Т. 32, № 4. - С. 528-532.
96. Нагли Л.Е. Релаксированные возбужденные состояния ионов  $Tl^+$  в  $NaCl-Tl$  // Опт. и спектр. - 1988. - Т. 64, вып. 2. - С. 453-455.

97. Нагли Л.Е. Локальные и кристаллические электронные возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах, активированных  $S^{2-}$ -ионами. Автореферат дис. док. физ. - мат. наук. - Рига, 1988 - 32 с.
98. Fukuda A. Six-Dimensional Configuration Coordinate Scheme and KJ-Tl-Type Phosphors // J. Luminescence. - 1970. - V. 1/2. - P. 376-384.
99. Kamishina K., Sugano S. Luminescence Processes in the KCl:Tl Phosphor in a Multidimensional Configuration Space // J. Phys. Soc. Japan. - 1959. - V. 14, N 11. - P. 1612-1621.
100. Delbecq G.J., Hartford R., Shoemaker D., Yuster P.H.  $Sn^{2+}$  Centers in KCl:SnCl<sub>2</sub> // Phys. stat. sol. (b). - 1975. - V. 71. - P. K81-K85.
102. Kamishina Y., Jacobs P.M.W., Simkin D.J. et al. Emission Spectroscopy of Alkali Halide Phosphors Doped with  $s^{2-}$  Ions KJ:Sn<sup>2+</sup> // Phys. Rev. (b). - 1980. - V. 22, N 6. - P. 3010-3020.
103. Egenberdijev Zh., Seeman V., Zazubovich S., Jaanson H. Polarized Luminescence and EPR Study of  $Sn^{2+}$  Centers in KCl:SnCl<sub>2</sub> Crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1979. - V. 92, N 1. - P. 335-345.
104. Dreyfus R.W. Dielectric Relaxation Due to Impurity-Vacancy Complexes in NaCl Crystals // Phys. Rev. - 1961. - V. 121, N 6. - P. 1675-1687.
105. Reale R., Zazubovich S. Polarized Luminescence and the Mössbauer Effect of Tin Impurity Centers in NaCl Crystals // Phys. stat. sol. (b). - 1973. - V. 57. - P. 69-73.
106. Catlow C.R.A. Impurity-Vacancy Interactions in the Alkali Halides // Chem. Phys. Lett. - 1976. - V. 39, N 3. - P. 497-500.

- I07. Зазубович С.Г. Поляризованная люминесценция центров кубической симметрии в щелочно-галогидных кристаллах // *Опт и спектр.* - 1974. - Т. 37, № 4. - С. 711-716.
- I08. Нагирный В.П. Поляризованная люминесценция  $Pb^{2+}$  центров разной структуры в  $KCl-PbCl_2$  // *Труды ИФА АН ЭССР* - 1984. - Т. 55. - С. 198-216.
- I09. Кац М.Л., Голубенцева Л.Н., Гинсбург К.Е. Активаторные центры захвата в щелочно-галогидных кристаллах со свинцом // *Изв. АН СССР, сер. физ.* - 1966. - Т. 30, № 4. - С. 698-703.
- II0. Kaifu Y. Some Optical Properties of Lead Activated Potassium Halide Phosphors // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1961. - V. 16, N 8. - P. 1605-1616.
- III. Зазубович С.Г., Кухтаев Т.А. Поляризованная люминесценция ртутеподобных центров в кубических кристаллах // *Труды ИФА АН ЭССР.* - 1966. - № 31. - С. 190-209.
- II2. Koeze P., Volger J. The Tetragonal Symmetry of the  $Pb^{2+}$  Centre in KCl // *Physica.* - 1967. - V. 37. - P. 467-475.
- II3. Тринклер М.Ф. О длинноволновой полосе внутрицентральной люминесценции кристалла  $KCl-Pb$ . // В кн.: *Радиационная физика.* - 1965. - Т. 3. - С. 133-143.
- II4. Collins W.C., Crawford J.H. Polarization of Luminescence in  $NaCl:Pb^{2+}$  and  $KCl:Pb^{2+}$  // *Phys. Rev. (b).* - 1972. - V. 5, N 2. - P. 633-641.
- II5. Marculescu L., Ghita C. On the Luminescence of  $KCl:Pb$  and  $KBr:Pb$  Crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1976. - V. 75, N 1. - P. 375-379.
- II6. Mugenski E., Dann J.Z. On the 420 nm Emission Band in  $Pb^{2+}$  Doped KCl Crystals // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1977. - V. 80, N 1. - P. K59-K62.

117. Marculescu L., Vlanovici H., Velule T. On the Decay of the Luminescence Emission of  $Pb^{2+}$  centers in Alkali Halide Crystals // Phys. stat. sol. (b). -1976.-V.85, N1.- P. 439-445.
118. Тринклер М.Ф. Внутрицентровая люминесценция щелочно-галлоидных кристаллов, активированных таллием и свинцом. Автореферат дис. канд. физ. - мат. наук. - Рига, 1967, - 15 с.
119. Зазубович С.Г., Соовик Т.А., Хижняков В.В. Поляризованное  $A$  -излучение центров олова в щелочно-галлоидных кристаллах и модель их возбужденных состояний. // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1976. - Т. 40, № 9. - С. 1944-1948.
120. Kamishina Y., Jacobs P.W.M., Sinkin D.I. Emission Spectroscopy of Alkali Halide Phosphors Doped with  $s^{2+}$  Ions:  $KJ:Sn^{2+}$  // Phys. Rev. B. - 1980. - V. 22, N 6.-P.3010-3020.
121. Jacobs P.W.M., Kamishina Y., Coatsworth L.L. Luminescence of  $KJ:Sn^{2+}$  // International Conference of Luminescence. Abstracts. - 1978. - P. 279-280.
122. Sinkin D.I., Gannon K.O., Kamishina Y. et al. Anomalous Magnetic Field Effect on the Radiative Decay Time of a New Red Emission in  $KJ:Sn$  // International Conference of Luminescence. Abstracts. - 1978. - P. 281-282.
123. Луцкич Ч.Б., Лийдья Г.Г., Эланго М.Л., Як И.В. Исследование процессов генерации радиационных дефектов в ионных кристаллах. // Радиационная физика - Рига, Зинатне, 1964, - С. 15-25.
124. Луцкич Ч.Б., Лийдья Г.Г., Эланго М.А. Электронно-дырочный механизм создания центров окраски в ионных кристаллах // ФТТ - 1964. - Т. 6, вып. 8. - С. 2256-2262.



125. Луцкич Ч.Б., Вале Г.К., Ильмас Э.Р. и др. О роли различных электронных возбуждений в радиационном окрашивании сложных кристаллов. // *Опт. и спектр.* - 1966. - Т. 21., вып. 6. - С. 686-692.
126. Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах // Иркутск, Восточно-Сиб. книжн. из-во, 1977. - 208 с.
127. Kabler H.M. Hole Centers in Halide Lattices // In: *Point Defects in Solids* / Ed. by Crawford J.H., Stifkin L.H. New York: Plenum Press. - 1972. - V. 1. - P. 327-300.
128. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. т. 1-2. - М: Мир, 1978.
129. Itoh N. Interstitial and Trapped Hole Centers in Alkali Halides // *Cryst. Latt. Def.* - 1972.-V.3. - P.115-143.
130. Kurz G., Gebhardt W. Optical Absorption of Interstitial Ions in KBr Crystals at Helium Temperatures // *Phys. stat. sol. (b).* - 1964. - V. 7. - P. 351-362.
131. Takahashi M., Saideh H., Itoh N. Optical Absorption and Luminescence of I Centers // *Phys. Stat. Sol. (b).* - 1973. - V. 57. - P. 749-756.
132. Guillian G., Perinati A., Reguzzani R. et al. Production of  $\alpha$  -Centers in KCl at Liquid Helium Temperature // *Solid State Commn.* - 1965. - V. 3. - P. 161-164.
133. Акилбеков А.Г., Даулетбекова А.К., Эланго А.А. Создание и отжиг дефектов в кристаллах  $KCl$  и  $KCl-Na$ , облученных рентгеновскими лучами. // *Труды ИФА АН ЭССР.* - 1985. - Т. 57. - С. 87-100.
134. Луцкич Ч.Б., Гиндина Г.И., Иьги Х.Ч. и др. Распад электронных возбуждений на катионные френкелевские дефекты в щелочно-галогидных кристаллах // *Труды ИФ АН ЭССР* - 1975.-

№ 43. - С. 7-62.

- I35. Gastner T.G., Kornzig W. The Electronic Structure of  $V_K$ -Centers // J. Phys. Chem. Sol. - 1957. - V. 3, N 3-4. - P. 178-179.
- I36. Daly D.P., Micher R.L. Electron-Nuclear Double Resonance Spectrum of the  $V_K$  Center in Sodium Fluoride // Phys. Rev. - 1968. - V. 175, N 2. - P. 412-437.
- I37. Gazzine R., Micher R.L. Electron-Nuclear Double Resonance of the Self-Trapped Hole in LiF // Phys. Rev. - 1968. - V. 175, N 2. - P. 395-411.
- I38. Витол И.К. Современные представления о механизме рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллофосфоров // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1966. - Т. 30. - С. 564-569.
- I39. Hersh H.N. Formation of Color Centers in Alkali halides Using Nonionizing Radiation // Bull. Am. Phys. Soc. - 1965. - Ser. 2, N 10. - P. 582-600.
- I40. Hersh H.N. Proposed Electronic Mechanism of Color-Center Formation in Alkali Halides // Phys. Rev. - 1966. - V. 148. - P. 928-932.
- I41. Peckley D. F-Center Production in Alkali Halides by Radiationless Electron-Hole Recombination // Solid State Comm. - 1965. - V. 3. - P. 241-243.
- I42. Луцик Ч.В., Витол И.К., Эланго М.А. Экситонный механизм создания  $F$ -центров в бездефектных участках ионных кристаллов // ФТТ - 1968, № 10. - С. 2753-2759.
- I43. Itoh N. Primary Processes of Defect Formation in Alkali Halides // In: Defects in Insulating Crystals / Ed. by Tschekovich V.M., Shvarts K.K. - Riga: Zinatne, 1981. - P. 343-362.
- I44. Lushchik Ch., Lushchik A., Vasil'chenko B. Excitons and

Point Defect Creation in Alkali Halides // In: Defects in Insulating Crystals / Ed. by Tschekovich V.M., Shwarts K.K. - Riga: Zinatne, 1981. - P. 323-342.

- I45. Луцкич Ч.Б., Васильченко Е.А., Луцкич А.Ч. и др. Экситонные и примесно-экситонные механизмы создания  $F$ ,  $H$  - пар в щелочно-галогидных кристаллах // Труды ИФ АН ЭССР. - 1983. - Т.54. - С. 5-38.
- I46. Луцкич Ч.Б., Васильченко Е.А., Колк Ю.В., Луцкич Н.Е. Создание и преобразование дефектов в  $KCl-Te$  при аннигиляции электронных возбуждений // Труды ИФ АН ЭССР - 1983. - Т.54. - С. 38-72.
- I47. Тайиров М.М. Экситонный и электронно-дырочный механизмы создания  $F$ ,  $H$  - и  $d, I$  пар в кристаллах  $KBr$  и  $KBr-Cl$  // Труды ИФ АН ЭССР. - 1983. - Т. 54. - С. 73-101.
- I48. Луцкич Ч.Б. Свободные и автолокализованные экситоны в щелочно-галогидных кристаллах. Спектры и динамика. // Экситоны - М. Наука, 1985. - С. 362-384.
- I49. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. Быстропротекающие радиационно стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. - Рига, Зинатне, 1987. - 183 с.
- I50. Yoshino T., Iwano H., Hirai M. F-H Center Formation by Optical Conversion in Self-Trapped Excitons in KCl Crystals // J. Phys. Soc. Japan. - 1978. - V. 45, N 5. - P. 936-943.
- I51. Луцкич Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах // УФН - 1977. - Т. 122, № 2. - С. 222-251.

152. Алукер Э.Д., Лусис Д.Д., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. - 251 с.
153. Itoh N. Creation of Lattice Defects of Electron Excitation in Alkali Halides // Adv. Phys. - 1983. - V. 31. - P. 491-551.
154. Васильченко В., Осмоналиев К., Янсон Н. Излучательный и безызлучательный распад локализованных экситонов в  $KCl$ ,  $KCl-Na$ ,  $KCl-Br$  // Труды ИФ АН ЭССР - 1985. - Т. 57. - С. 57-86.
155. Чернов С.А., Гаврилов В.В., Эцин С.С. Эффективность накопления и кинетика аннигиляции  $F-H$  пар в чистых и активированных иодом кристаллах  $KCl$  в интервале температур 15-80 К // ФТТ - 1983. - Т. 25. - С. 1712-1716.
156. Малышев А.А., Яковлев В.Д. Релаксированные гетероядерные экситоны в кристалле  $KCl-Zn$  // ФТТ - 1982. - Т. 24. - С. 2296-2299.
157. Taniguchi K., Okada T. Effect of the  $Na^+$  Impurity on the Relaxation of an Exciton in KBr at Low Temperatures // Phys. Rev. B. - V. - 13. - P. 1811-1816.
158. Даунетбекова А.К., Акилбеков А.Г., Эланго Г.Г. Влияние примесей лития и натрия на радиационное дефектообразование в области температур 4.2 - 300 К в кристалле  $KBr$  // ФТТ - 1982. - Т. 24. - С. 2920-2924.
159. Dreybrodt W., Silber D. Electron Spin Resonance of  $Tl^{++}$  Centers in KCl Crystals // Phys. Stat. Sol. - 1967. - V. 20. - P. 337-346.
160. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г. Захват дырок  $Te^+$  центрами в  $KCl-Te$  // ФТТ - 1967. - № 9. - С. 1974-1678.

161. Эгембердиев Ж. Анизотропные центры окраски и рекомбинационная люминесценция кристаллов  $KCl-Sn$  и  $KCl-Pb$ . Автореферат канд. физ. - мат. наук, Тарту, 1980. - 16 с.
162. Agallo-Lopez F., Lopez P.J., Jaque P. Role of Cation Impurities on Radiation-Induced Processes in Alkali Halides // *Cryst. Lett. Def.* - 1982. - V. 9. - P. 227-252.
163. Kondo Y., Hirai M. Color Center Formation in KCl-Ag Crystals under X-Raying near  $2\theta_{111}$  // *J. Phys. Soc. Japan.* - 1971. - V. 30. - P. 1765-1772.
164. Калниньш Р.А., Плявинь И.К., Тале А.К. Спектры создания центров окраски низкоэнергетическими экситонами в активированных щелочно-галогидных кристаллах // *Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук.* - 1984. - № 4. - С. 59-63.
165. Брацлавец П.Ф., Калниньш А.Э., Плявинь И.К. Физические основы опто-электронного преобразователя с памятью на основе активированных щелочно-галогидных кристаллов // *Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. н.* - 1987. - № 2. - С. 17-19.
166. Калниньш А.Э., Плявинь И.К., Тале А.К. Высвечивание немонахроматическим светом из спектральной области  $F$ -полосы поглощения светосумы в  $KBr-In$ , созданных экситонами. // *Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук.* - 1988. - № 2. - С. 22-26.
167. Плявинь И.К. закономерности экситонного дефектообразования в кристалле  $KBr-Te, In$  при комнатной температуре. // *Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук.* - 1986. - № 4. - С. 25-29.
168. Калниньш А.Э., Плявинь И.К., Тале А.К. Увеличение эффективности низкоэнергетического экситонного создания  $F$ ,  $In^{++}$  центров в  $KBr-In$  при облучении в  $e$ -полосе по-

- глощения // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук. - 1987. - № 1. - С. 47-55.
169. Вале Г.К. Механизм ионизации активаторных центров в ЩК экситонами // Изв. АН ЛССР - 1981. - № 1. - С. 123-125.
170. Вале Г.К. Особенности образования центров окраски в активированных щелочно-галогидных кристаллах // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук. - 1983. - № 2. - С. 20-22.
171. Вале Г.К. Фотостимулированная рекомбинационная люминесценция в активированных щелочно-галогидных кристаллах // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук. - 1987. - № 1. - С. 91-94.
172. Вале Г.К. Фото- и термостимулированная рекомбинационная люминесценция в  $KBr-Tl$  и  $KBr-In$  // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук. - 1988. - № 2. - С. 15-20.
173. Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Дяченко С.В. и др. О механизмах дефектообразования в активированных ЩК // ФТТ - 1987. - Т. 29, вып. 6. - С. 1908-1917.
174. Dyachenko S.V., Nagli L.E., Pirogov P.V. Radiation Defect Production Processes in Activated KCl Crystals // Phys. Stat. Sol. (a). - 1987. - V. 104, N 2. - P. 943-951.
175. Nagli L.E. F-Centers in KCl-Tl Crystals // Phys. Stat. Sol. (b). - 1985. - V. 127, N 1. - P. 319-326.
176. Нагли Л.Е. Влияние ртутеподобных ионов на дефектообразование в щелочно-галогидных кристаллах // ФТТ - 1985. - Т. 27, вып. 9. - С. 2829-2831.
177. Нагли Л.Е., Дяченко С.В. Люминесценция  $Pb^{+}$  и  $Pb^{+}V_{Cl}^{-}$  центров в кристаллах  $KCl$ ,  $KBr$ ,  $KJ$ . // Опт. и спектр. - 1986. - Т. 66, вып. 6. - С. 1266-1276.

178. Кристофель Н.Н. Об индуцированных на соседях примеси локальных уровнях в щелочно-галогидных кристаллах // Труды ИФА АН ЭССР. - 1969. - Т. 32. - С. 54-68.
179. Соломатов В.Н., Кристофель Н.Н. Система локальных уровней в кристалле  $KCl$  с двухвалентным активатором // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. наук, - 1974. - Т. 38, № 6. - С. 1238-1240.
180. Мысовский С.Н., Непомнящих А.И., Шлюгер А.Л. Электронная структура и оптические переходы кислородных центров в кристаллах  $LiF$  и  $KCl$  // Опт. и спектр. - 1987. - Т. 63, вып. 1. - С. 129-134.
181. Shluger A., Mysovsky S., Nepomnyashchikh A.I. Formation of Self-Trapped Holes under Optical Excitation of Impurity Centers in  $LiF$  Crystals // J. Phys. Chem. Solids. - 1968. - V. 49, N 9. - P. 1043-1045.
182. Dalbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in  $KCl-TlCl$  // Phys. Rev. - 1966. - N 151. - P. 599-615.
183. Кинк К.А., Лийдья Г.Г. Захват дырок  $Te^{2+}$  центрами в  $KCl-Te$  // ФТТ - 1967. - № 9. - С. 1674-1679.
184. Осминин В.С., Завт Г.С., Зазубович С.Г., Нийлиск А.Н. Переходы с переносом заряда в  $Te^{2+}$ ,  $In^{2+}$  и  $Ga^{2+}$  центрах в  $KCl$  // Изв. АН СССР, сер. физ.н. - 1974. - Т. 38, № 6. - С. 1235-1237.
185. Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Житников Р.А. Образование электронных центров и автолокализованных дырок при световом облучении щелочно-галогидных кристаллов с примесями // ФТТ - 1977. - Т. 19, вып. 12. - С. 3575-3579.



186. Бадалян А.Г., Баранов П.Г., Житников Р.А. Получение атомов серебра и автолокализованных дырок в щелочно-галлоидных кристаллах световым облучением // ФТТ - 1977. - Т. 19, вып. 6. - С. 1847-1849.
187. Парфианович И.А., Мецик В.М., Соломатов В.Н., Шуралева Е.И. Теоретическое и экспериментальное изучение локальных уровней в  $KCl-Eu^{2+}$  // Опт. и спектр. - 1973. - Т. 35, вып. 5. - С. 876-879.
188. Murray R.B., Keller E.J. Recombination Luminescence from  $V_K$  Centers in Potassium Iodide // Phys. Rev. - 1965. - V. 137. - P. A942-A948.
189. Kabler M.H. Low Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals // Phys. Rev. - 1964. - V. 136A. - P. 1296-1302.
190. Ikeya M. Recombination Luminescence in Alkali Halides Doped with Divalent Cations ( $V_K e^-$ )<sub>2</sub>-Type Emission // Phys. Stat. Sol. (b). - 1975. - V. 69. - P. 275-284.
191. Берзиня Б.Я., Интенберг Л.Э. Рекомбинационная люминесценция  $H^-$ -центров и электронов в кристаллах  $KJ$  и  $RbJ$  // Тез. 27. Сессии по лум. - Эзерниекс, 1980, - С. 89.
192. Timusk T., Martienssen W. Recombination Luminescence in Alkali Halides // Phys. Rev. - 1962. - V. 126. - P. 1656-1663.
193. Fujita I., Yano S., Onaka R. Decay Time and Quantum Yield of Luminescence from  $\alpha$ -Centers // Science of Light. - 1968. - V. 17. - P. 89-95.

194. Purdy A.E., Murray R.B. Studies of Intrinsic Luminescence in KCl // Solid St. Commun. - 1975. - V. 16. - P. 1293-1296.
195. Grabovsis V.J., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in KBr and KCl // J. Luminescence. - 1979. - V. 20. - P. 337-342.
196. Allen A.M.T., Commins J.D., Ford P.J. Study of Defect Annealing in  $\mu$ -Irradiated KJ by Raman Scattering and Optical Absorption // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1985. - V. 18. - P. 5783-5792.
197. Rzepka E., Donaldson J.L., Tauriel L. Thermoluminescence of X- or  $\mu$ -Irradiated KJ and KJ ( $\text{Ca}^{2+}$ ) crystals // J. Phys. C: Solid State Phys. - 1983. - V. 16. - P. 4769-4777.
198. Кинк М.Ф. Электронная и дырочная рекомбинационная люминесценция ШГК при термо- и фотостимуляции. Автореферат дис. канд. физ.-мат. н. - Тарту, 1971. - 15 с.
199. Dalbecq C.J., Dexter D., Yuster P.H. Tunneling Recombination Luminescence between  $\text{Ag}^0$  and  $\text{Ag}^{++}$  in KCl: AgCl // Phys. Rev. B. - 1978. - V. 17. - P. 4765-4774.
200. Эгембердиев Ж.Э. Фото- и термостимулированная рекомбинационная люминесценция кристалла  $\text{KCl-SnCl}_2$  // ЖИС - 1979. - Т. 31. - С. 265-269.
201. Зазубович С.Г., Эгембердиев Ж.Э. Фотостимулированная дырочная люминесценция кристалла  $\text{KCl-SnCl}_2$  // Труды ИД АН ЭССР - 1979. - № 50. - С. 119-132.

202. Plyavin I.K., Vale G.K., Nagli L.B. Quick Response Luminescence of KCl-Tl, KBr-Tl Stimulated in Electron Color Centers // In: Color Centers in Ionic Crystals. International Conference. - 1971. - P. 71.
203. Нагли Л.Б., Рот М.Л. Малоинерционная передача энергии в кристалле  $KBr-Tl$ . II. Фотосцинтилляция. // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. н. - 1970. - № 3. - С. 60-63.
204. Нагли Л.Б., Плявинь И.К. Вынужденное рекомбинационное излучение ртутеподобных активаторов в щелочно-галогидных кристаллах // Опт и спектр. - 1977. - Т. 44, вып. I. - С. 138-142.
205. Смольская Л.П., Парфианович И.А., Шуралева Е.И. Термостимулированная люминесценция фосфоров на основе  $KCl$  // Опт. и спектр. - 1973. - т. 35, вып. 4. - С. 661-666.
206. Язк И.В. О возбуждении примесных центров в ЦТК при рекомбинации электронов и дырок // Труды ИФА АН СССР - 1963. - Т. 23. - С. 170-174.
207. Murti Y.V., Samuel G., Sivarajan S. Thermoluminescence of Tin Activated KCl Crystals // J. Luminescence. - 1975/76. - V. 11. - P. 255-263.
208. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э., Калнынь А.Э. Внутрицентричная люминесценция  $KCl-Pb$  в температурном районе 8 - 80 К // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. н. - 1978. - № 3. - С. 12-17.
209. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э. Кинетические исследования  $A$  - полосы излучения 420 нм кристалла  $KCl-Pb$  // Изв. АН СССР, сер. физ. и техн. н. - 1978. - № 6. - С. 18-20.
210. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э.  $A$  - люминесценция  $KBr-Pb$  в области температур 8 - 80 К // Опт. и спектр. - 1979. -

Т. 46, вып. I. - С. 91-96.

211. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э., Калнинь А.Э. А -люминесценция ШК, активированных ионами свинца // Тезисы докладов. 25. Соповещания по лом. - Львов, 1978. - С. 90.
212. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Статический эффект Яна-Теллера у активаторных центров кристалла  $KCl-Sn$  // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. н. - 1980. - № 3. - С. 33-39.
213. Плявинь И.К., Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Инфракрасные полосы в излучении кристаллов  $KCl$  и  $KBr$ , активированных оловом. // Известия АН ЛССР, сер. физ. и техн. н. - 1989. - Т. 3. - С. 21-27.
214. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Излучение диполей  $Sn^{2+}V_c^{-}$  в  $KCl-Sn$ . // Опт. и спектр. - 1989. - Т. 66, вып. I - С. 99-106.
215. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Спектры поглощения и излучения кристалла  $KCl-Sn$ , обусловленные диполями  $Sn^{2+}$  катионная вакансия // Тезисы докладов Всесоюзного совещания по люминесценции молекул и кристаллов - Таллин, 1987. - С. 85.
216. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Оптические спектры  $Sn^{2+}$  в  $KCl-Sn$  // Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. н. - 1986. - № I. - С. 85-87.
217. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. D - состояния в кристалле  $KCl-Sn$  // Опт. и спектр. - 1989. - Т. 66., вып. 2. - С. 326-331
218. Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Полосы поглощения, обусловленные околоактиваторными экситонами, в кристаллах  $KCl$  с примесями ртутеподобных ионов // Опт. и спектр. - 1987. - Т. 63., вып. 6. - С. 1280-1282.

219. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э. Низкотемпературная оптическая вспышка в  $KY-Tl$ , созданная облучением в  $D_2$  и  $e$  полосах поглощения // *Опт и спектр.* - 1987 - Т. 63., вып. 2. - С. 307-313.
220. Тринклер М.Ф., Тринклер Л.Э. Поляризационные исследования стимулированной активаторной люминесценции в кристалле  $KY-Tl$  при низких температурах. // Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов - Рига, 1986. - С. 337-338.
221. Плявинь И.К., Тринклер Л.Э., Тринклер М.Ф. Низкотемпературная вспышка  $KY-Sr$ , запасенная облучением в  $D$  - области. // Препринт - ИФ АН ЛССР, Саласпилс, 1989. - 24с.
222. Van Rymbroeck W., Schoemaker D. Electron-Spin-Resonance Study of Complex Interstitial Halogen  $H_D$ -Type Defects in KCl Doped with Divalent Cations // *Phys. Rev. B.* - 1981. - V. 23, N 4. - P. 1670-1684.
223. Данилов В.П., Мурина Т.М., Прохоров А.М и др. Образование высокоэнергетических состояний ртутеподобных ионов в ШГК в процессе рекомбинации электронов и дырок. // Письма в ЖЭТФ. - 1989. - Т. 49, вып. 1. - С. 21-23.
224. Фриш С.Э. Оптические спектры атомов. - М., Л., 1963. - 690 с.