

Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР
ЛАТВИЙСКИЙ ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ ИМ. П. СТУЧКИ
НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

На правах рукописи

РОГУЛИС Улдис Теодорович

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

01.04.07 - физика твердого тела

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата
физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических
наук, профессор Витол И.К.

Рига-1986

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
I. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТУННЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ И ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ И НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ (лит. обзор)....	12
I.1. Вероятность элементарных актов туннельного переноса электрона и излучения	12
I.1.1. Безизлучательный туннельный перенос электрона	12
I.1.2. Внутрицентровое излучение	23
I.1.3. Вероятность излучательных переходов в донорно-акцепторных парах ..	27
I.1.4. Причины температурной зависимости элементарных актов туннельного переноса электрона и излучения	35
I.2. Туннельная люминесценция щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол	36
I.2.1. Туннельная люминесценция и ее механизмы в щелочно-галогидных кристаллах	36
I.2.2. Кинетики туннельной и диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации	41
I.2.3. Туннельная люминесценция натриевосиликатных стекол	48
I.3. Выводы. Постановка задач настоящей работы	56

2.	МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	60
2.1.	Образцы	60
2.2.	Блок-схема установки	60
2.3.	Продувной малоинерционный азотный криостат	63
2.4.	Методика измерений спектров и кинетик туннельной люминесценции	66
2.5.	Методика измерений спектров образования центров окраски	68
2.6.	Выводы	69
3.	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРЫ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ	70
3.1.	Температурная зависимость спектров туннельной люминесценции	70
3.2.	Спектры туннельной люминесценции KCl и $KCl - Na$	81
3.3.	Влияние температуры на полную вероятность туннельной люминесценции	89
3.4.	О модели люминесценции возмущенного автолокализованного экситона при туннельной рекомбинации в $KCl - Ag$	93
3.5.	Выводы	99
4.	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКИ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ	100
4.1.	Общие закономерности поведения кинетик туннельной люминесценции при скачкообразных изменениях температуры	100
4.2.	Влияние переориентации оси симметрии анизотропного партнера на кинетику туннельной люминесценции	105

4.3.	Влияние диффузии на кинетики туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов..	I11
4.4.	О критерии экспериментального разделения микромеханизмов переориентации и диффузии одного из партнеров туннелирующих пар	I15
4.5.	Об "аномальном" поведении кинетик туннельной люминесценции Na J	I16
4.6.	Выводы	I21
5.	ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТУННЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ	I23
5.1.	Механизм термостимулированной туннельной люминесценции	I23
5.2.	Спектры образования центров окраски в натриевосиликатном стекле, активированном Tb^{3+}	I29
5.3.	Модель энергетической структуры активированного натриевосиликатного стекла Tb^{3+} ..	I35
5.4.	Выводы	I40
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ	I42
	СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	I45

ВВЕДЕНИЕ

Для целенаправленного создания и использования материалов, применяемых в ядерной энергетике, лазерной технике, волоконной оптике и других областях техники, важное место занимает изучение радиационных дефектов, процессов их генерации и рекомбинации.

Туннельная рекомбинация радиационных дефектов, являющаяся основным каналом рекомбинации дефектов при низких температурах, обнаружена и исследована в большинстве кристаллических, а также стеклообразных неметаллических твердых тел, в биологических системах.

В исследованных в настоящей работе щелочно-галогидных кристаллах и натриевосиликатных стеклах, туннельные переходы электронов часто сопровождаются излучением кванта света, т.е. туннельной люминесценцией.

Щелочно-галогидные кристаллы являются модельным объектом для исследований туннельной люминесценции в широкощелевых ионных кристаллах. Актуальность исследования натриевосиликатных стекол определяется их применением в твердотельных лазерах, оптических волноводах, они являются также одним из модельных объектов физики стеклообразных твердых тел.

К концу 70-х годов исследованию туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов было посвящено больше нескольких десятков работ Делбека с сотрудниками, Богана, Витола, Гайли - тиса, Грабовскиса, Кинка, Яека, Луцика, Миллера, Тале, Баранова с сотрудниками и многих других авторов. Туннельная люминесценция натриевосиликатных стекол была обнаружена и исследова-

на в работах Витола, Кангро, Арбузова, Толстова с сотр..

В подавляющем большинстве работ по исследованию туннельной люминесценции считалось, что параметры спектров и кинетик не зависят от температуры, т.е. - туннельная люминесценция выделялась и рассматривалась как температурно-независимое рекомбинационное послесвечение при низких температурах.

Однако, параметры спектров кинетик ТЛ, как механизма подбарьерной рекомбинации, не зависит от температуры лишь при довольно грубом рассмотрении. В экспериментах по исследованию спектров и кинетик ТЛ приходится сталкиваться с ситуацией, когда интенсивность ТЛ зависит от температуры, хотя и чисто надбарьерные процессы не проходят. В промежуточной области температур, верхний предел которой определяется температурой термической делокализации туннельно рекомбинирующих партнеров, по теоретическим соображениям возможно проявление ряда причин, изменяющих вероятность туннельного переноса электрона и излучения. Известны работы Витола, Аболтыня, Кангро, Толстова с сотр. в которых было зафиксировано влияние температуры на интенсивность ТЛ в определенных точках полос излучения в NaCl-NaBr / 1 /, NaJ / 2,3 /, KBr-KJ / 3 /, натриевосиликатных стекол / 4,5 /, изменения в спектрах ТЛ KCl-Ag / 6 /, однако, систематических исследований причин, определяющих влияние температуры на ТЛ ЩГК к началу настоящей работы (конец 1980 года) отсутствовало.

В связи с этим, целью настоящей работы было изучение закономерностей и причин температурной зависимости туннельной люминесценции модельных щелочно-галогидных кристаллов и применение разработанных методик для выяснения процессов, обуславливающих температурную зависимость туннельных процессов в практически важных натриевосиликатных стеклах.

Научная новизна работы определяется рядом впервые полученных экспериментальных результатов по влиянию температуры на спектры и кинетики туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов, а также по влиянию температуры на туннельные процессы натриевосиликатных стекол, которые отражены в основных положениях, выносимых на защиту (см. также выводы).

Практическую ценность работы составляют:

- ряд полученных впервые конкретных научных результатов о температурной зависимости спектров и кинетик туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов, которые могут быть использованы для исследования туннельных процессов в натриевосиликатных стеклах и других практически важных материалах, используемых в лазерных матрицах и дозиметрах ионизирующего излучения, сцинтилляторах, элементах памяти и др. приборах, работа которых основывается на явлении рекомбинационного свечения или радиационного окрашивания,

- предложенная на основе экспериментальных данных уточненная модель энергетической схемы натриевосиликатного стекла, активированного Tb^{3+} , углубляет представления о взаимном энергетическом расположении уровней РЗ иона и матрицы стекла, о туннельных процессах ионизации активатора и обратной рекомбинации,

- с методологической точки зрения существенной является разработанная методика исследований температурных зависимостей туннельной люминесценции, основную часть которых составляет созданный в ходе работы малоинерционный светосильный продувной азотный (и использованный гелиевый) криостат.

Основными результатами работы являются следующие, выносимые на защиту, положения:

1. Температурная зависимость спектров туннельной люминесценции кристаллов KCl-Ag согласуется с моделью туннельного переноса электрона с образованием автолокализованного экситона около Ag^+ .
2. Критерием для разделения процессов ротации и термостимулированной диффузии рекомбинирующего центра могут быть использованы особенности кинетики затухания рекомбинационной люминесценции при замораживании этих процессов.
3. В натриевосиликатных стеклах осуществляется термоактивированная туннельная миграция электронов под порогом подвижности с энергией активации порядка кТ.
4. Оптическая ионизация Tb^{3+} в натриевосиликатных стеклах с переносом электронов на близлежащие центры захвата осуществляется автоионизационным механизмом при энергии квантов выше 5 эВ и туннельным (под порогом подвижности) ниже 4,7 эВ.

Диссертация состоит из: введения, 5 разделов и заключения.

В разделе 1. приведен литературный обзор по теме диссертации. Рассмотрены теоретические модели туннельного переноса электрона между точечными дефектами в твердых телах и причины, приводящие к температурной зависимости этого переноса. Описаны известные в литературе экспериментальные данные по исследованию спектров и кинетик туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол. В результате анализа литературных данных по всем перечисленным вопросам сформулированы задачи настоящей работы.

В разделе 2. описаны методика эксперимента и использованные образцы. Более подробно изложены конструктивные особенности азотного малоинерционного продувочного криостата, позволяющего осуществлять скачкообразные изменения температуры с последующей длительной стабилизацией в пределах десятых долей градуса.

В разделе 3. изложены результаты исследований влияния температуры на спектры туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов. Анализ экспериментальных данных обсуждается в рамках существующих механизмов туннельной люминесценции, в частности, для объяснения влияния температуры на ТЛ $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag и NaCl-Ag привлекается модель излучательного состояния пары: автолокализованный экситон, возмущенный ионом Ag^+ .

В разделе 4. изучено влияние температуры на кинетики туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов. Рассмотрены, случай "включения" и "замораживания" микромеханизмов переориентации оси центра с низкой симметрией, а также диффузии одного из партнеров туннельных пар. Выявлены характерные отличия для обоих

случаев, и эта методика применена в разделе 5. для выяснения микромеханизма термостимулированной туннельной люминесценции натриевосиликатных стекол.

Цель раздела 5. состояла в рассмотрении важной роли термостимулированного туннельного переноса электрона при образовании и туннельной рекомбинации центров окраски в практически важном для применений натриевосиликатном стекле. Для совместного рассмотрения этих процессов разработана модель энергетической схемы активированного Tb^{3+} натриевосиликатного стекла относительно порога подвижности матрицы.

В целом в настоящей работе решена важная физическая задача, включающая в себя как выяснение основных закономерностей и механизмов влияния температуры на спектры и кинетики туннельной люминесценции модельных щелочно-галогидных кристаллов, так и применение этих знаний при исследовании туннельных процессов в практически важном натриевосиликатном стекле.

Основные результаты работы доложены на:

Всесоюзных совещаниях по люминесценции - Ленинград - 1981 г.,

Ровно - 1984 г.,

V Всесоюзном совещании по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига - 1983 г.,

V Всесоюзном симпозиуме по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения, Таллин - 1985 г.,

VIII Всесоюзном Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Свердловск - 1985 г.,

Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов - 1981 - 1985 г.,

II

ежегодных научных конференциях ЛГУ им. П. Стучки, Рига - 1980 - 1984 г. и НИИ Физики твердого тела ЛГУ - 1985 г.

По теме диссертации опубликовано 9 работ, список которых приведен в Взключении. В коллективных работах автору принадлежат результаты, отображенные в выводах диссертации.

**1. ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ
ТУННЕЛЬНЫХ ПЕРЕХОДОВ ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ ТОЧЕЧНЫМИ ДЕФЕКТАМИ
И ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ
И НАТРИЕВОСИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ (лит. обзор)**

**1.1. Вероятность элементарных актов туннельного переноса
электрона и излучения**

1.1.1. Безизлучательный туннельный перенос электрона. Первоначально (с 1928 года) для объяснения явлений ионизации атомов в сильном электрическом поле, холодной эмиссии электронов из металлов и α - распада атомных ядер / 7 / или вероятности квантомеханического прохождения частицы сквозь потенциальные барьеры использовалось выражение, полученное Гамовым

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{2R}{a}\right) \quad (1.1)$$

где w_0 - частота столкновений частицы с потенциальным барьером,

R - ширина потенциального барьера (см. рис. 1.1),

$$a = \gamma \hbar (2mV_0)^{-1/2} \quad (1.2)$$

где γ - коэффициент, зависящий от формы барьера,

V_0 - высота барьера.

В настоящее время широко исследованы туннельные явления в контактах твердых тел:

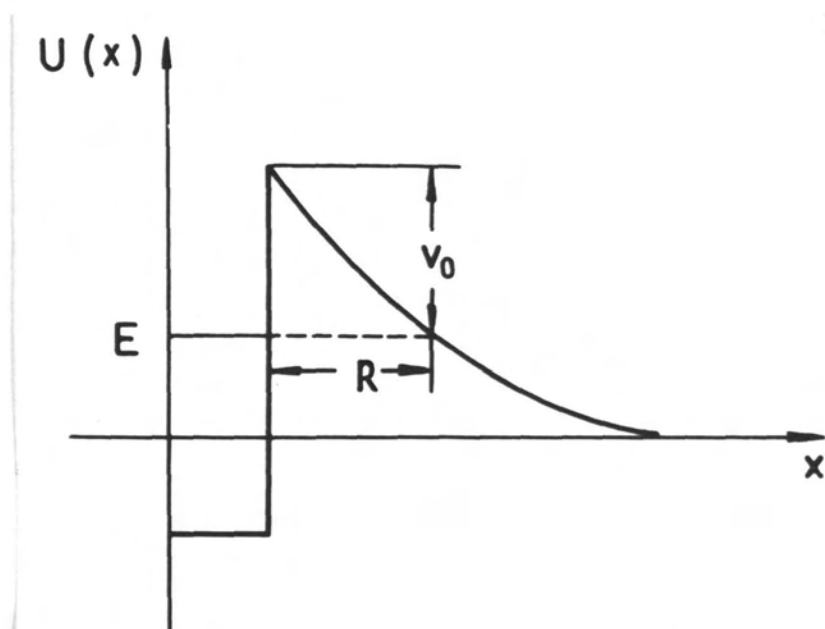


Рис. I.I. Схематическое изображение барьера для туннельного переноса электрона /7/.

- в p-n переходе в сильно легированном полупроводнике,
- в контакте полупроводника с металлом,
- в системе двух проводников, разделенных слоем изолятора,
- в случае, если один или оба проводника -сверхпроводники (туннелирование в сверхпроводниках).

Обзор этих явлений приведен в / 8, 9 / и в настоящей работе рассматриваться не будет, также, как и эффект Зинера в полупроводниках в сильных электрических полях и туннелирование ионов. В данном пункте будут рассматриваться туннельный перенос электрона между точечными дефектами в объеме твердых тел, который потом будет использован при рассмотрении механизмов туннельной люминесценции и их температурной зависимости в щелочно-галогидных кристаллах и натриевосиликатных стеклах.

Формула (I.1) пригодна для описания вероятности туннельного перехода электрона из одной потенциальной ямы в другую при условии, что он может найти по другую сторону барьера во второй яме свободное разрешенное состояние с той же энергией, что и в первой яме / 10 /. Если между разрешенными состояниями в обеих ямах имеется разность энергий ΔE , то необходимо компенсировать эту разность, что может происходить: 1) за счет возбуждения или поглощения колебательных квантов - как коллективных (фононов), так и локальных колебаний в каждом точечном дефекте, а также 2) излучаться в виде кванта света (излучательная туннельная рекомбинация).

В итоге более общий подход состоит в том, что для реализации туннельного переноса электрона необходим резонанс полных энергий всей системы до и после туннельного перехода. Вероятность туннельного перехода в общем виде / II / :

$$W(R) \sim \sum_m \sum_n |\langle \psi_n | H' | \psi_m \rangle|^2 \delta(E_m - E_n) \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \quad (1.3)$$

где E_m и E_n — полные энергии системы в начальном (электрон на доноре + акцептор) и конечном (донор + электрон на акцепторе) состояниях,

ψ_m и ψ_n — полные волновые функции системы в начальном и конечном состоянии соответственно,

H' — оператор возмущения, вызывающий туннельный переход.

В адиабатическом приближении / 15 /:

$$\Psi = \psi_e \cdot \chi \quad (1.4)$$

где ψ_e — электронная волновая функция,

$\chi = \chi_D \cdot \chi_A$ — колебательные волновые функции донора и акцептора.

Тогда:

$$W(R) \sim \sum_m \sum_n |\langle \psi_{en} | H' | \psi_{em} \rangle|^2 \langle \chi_{nA} | \chi_{mA} \rangle^2 \times \\ \times \langle \chi_{nD} | \chi_{mD} \rangle^2 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) \delta(E_m - E_n) \quad (1.5)$$

где $\langle \chi_n | \chi_m \rangle$ — интегралы перекрытия колебательных волновых функций (факторы Франка - Кондона).

Задача о нахождении вероятности туннельного перехода в адиабатическом приближении сводится к определению электронного

матричного элемента $|\langle \psi_{en} | H' | \psi_{em} \rangle|^2 = V_{0A}^2$
 / I2, I3 / и факторов Франка - Кондона / I4, I5 /. Вычисление электронного матричного элемента в адиабатическом приближении сводится к выражению (I.1). Основное внимание поэтому в теоретических работах уделяется вычислению факторов Франка - Кондона (/ I6, I7 / и др.), не детализируя электронный матричный элемент. Исключение составляет учет нарушений условий адиабатического приближения / I8, I9 /, когда вычисляется неадиабатический электронный матричный элемент.

Задача о безизлучательном переходе с переносом заряда в линейной среде с произвольной зависимостью диэлектрической проницаемости $\epsilon(\vec{r}, \omega)$ рассмотрена в ряде работ (см./20/).

Последовательный учет возбуждения или поглощения фононов сравнительно низкой частоты $\langle \omega_s \rangle$ и локальных колебаний сравнительно высокой частоты $\langle \omega \rangle$, проведен в работе / I6 /. В результате квантомеханического вычисления интегралов перекрытия колебательных волновых функций, результаты получаются качественно различными для трех основных случаев:

- 1) $kT \ll \hbar \langle \omega_s \rangle \ll \hbar \langle \omega \rangle$ (низкие температуры),
- 2) $\hbar \langle \omega_s \rangle \ll kT \lesssim \hbar \langle \omega \rangle$ (промежуточные температуры),
- 3) $\hbar \langle \omega_s \rangle \ll \hbar \langle \omega \rangle \ll kT$ (высокотемпературный предел).

Пределу низких температур (рис. I.2, прерывистая стрелка I) соответствует температурно независимое туннелирование ядер между нулевым энергетическим уровнем начального состояния и колебательным уровнем конечного состояния, который энергетически близок к нему (этому соответствует участок I с $E_a \rightarrow 0$ на кривой зависимости $E_a(T)$). При промежуточных температурах переходы происходят с возбужденных колебательных уровней началь -

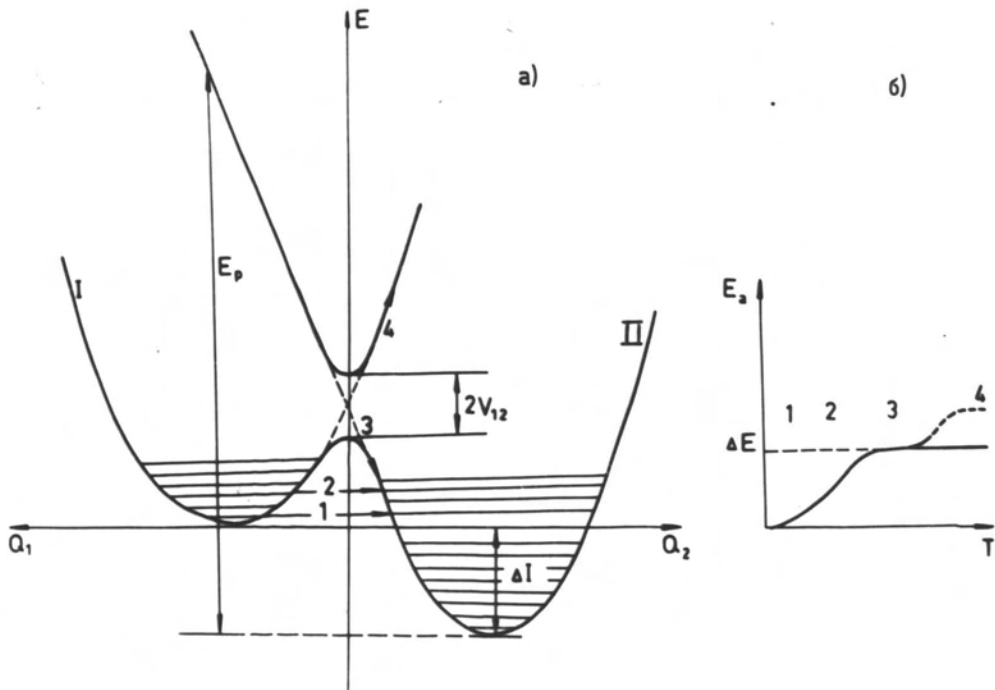


Рис. 1.2. а) термы начального (I) и конечного (II) состояний пары реагентов. Показаны пути реакций переноса электрона: I+2 туннелирование ядер, 3 - адиабатическое и 4 - неадиабатическое движение по термам. V_{I2} - матричный элемент, ΔI - теплота реакции, E_p - энергия реорганизации среды.

б) энергия активации E_a в теории межпримесного туннелирования в адиабатическом приближении (I+3) /16/ и при учете неадиабатических переходов - 4 /19/.

ного состояния (переход 2), энергия активации соответственно возрастает (участок 2). Результаты работы / 16 / хорошо совпадают с экспериментальной температурной зависимостью скорости переноса электрона от цитохрома к реакционному центру при фотосинтезе, которая при понижении температуры до 100 К падала в 1000 раз, а затем до 5 К оставалась почти постоянной. Ранее предполагалось / 21/, что при $T > 130$ К преобладает обычный механизм надбарьерного переноса, однако учет электронно-колебательного взаимодействия показал (см. также / 22 /), что во всем интервале температур действует туннельный механизм переноса электрона. В высокотемпературном пределе (3) выражение для вероятности перехода по структуре сходна с таковой в теории активированного комплекса и экспоненциально зависит от температуры:

$$w = \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{E_p}} \frac{|V_{12}|^2}{kT} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (I.6)$$

где E_p - т.н. энергия реорганизации среды,

V_{12} - электронный матричный элемент, природа которого не конкретизировалась,

энергия активации (см. рис. 1.2, переход 3):

$$\Delta E = \frac{(E_p - \Delta I)^2}{4 E_p} \quad (I.7)$$

где ΔI - разность энергий начального и конечного состояния системы.

Характер переноса электрона в зависимости от состояния величин E_p и ΔI рассмотрен в работе / 17 /. Менее строгое квантовомеханическое рассмотрение туннельного процесса дано в работе / 22 /.

Необходимо отметить, что при рассмотрении туннельного переноса электрона между точечными дефектами при сильном электрон-фононном взаимодействии, изображение потенциальных кривых может вестись или суммарно для пары центров (рис. I.2) или отдельно для каждого из центров (рис. I.3), если такое разделение возможно. При раздельном рассмотрении нужна по крайней мере в два раза более подробная информация - вместо суммарной обобщенной конфигурационной координаты, двух потенциальных кривых (поверхностей) и теплоты реакции ΔI нужно знать параметры четырех адиабатических потенциалов, тепловыделение в каждом из центров, двух факторов Франка - Кондона вместо одного и т.п.

Далее рассмотрим нарушение адиабатической электронно-колебательной связи, развитые и изложенные в работах / 10, 18, 19, 23 /.

В работе / 18 / рассмотрена вероятность туннельного переноса, когда имеет место нарушение адиабатического приближения на больших расстояниях - в асимптотической части волновой функции электрона ($R \rightarrow \infty$). Рассматривается движение электрона по орбите радиуса R , а период этого движения R/v_e (где v_e - характерная скорость электрона) велик и может быть сравним с периодом колебаний ядер. Предполагается, что электронно-колебательное взаимодействие осуществляется только через донора и акцептора. Вырожение для вероятности туннельного перехода:

$$W(R) = W_0(\epsilon^*) \exp[-2R\kappa(\epsilon^*)] f_D(\epsilon^*) \cdot f_A(\epsilon^*) \quad (I.8)$$

где f_D и f_A - усредненные по температуре факторы Франка -

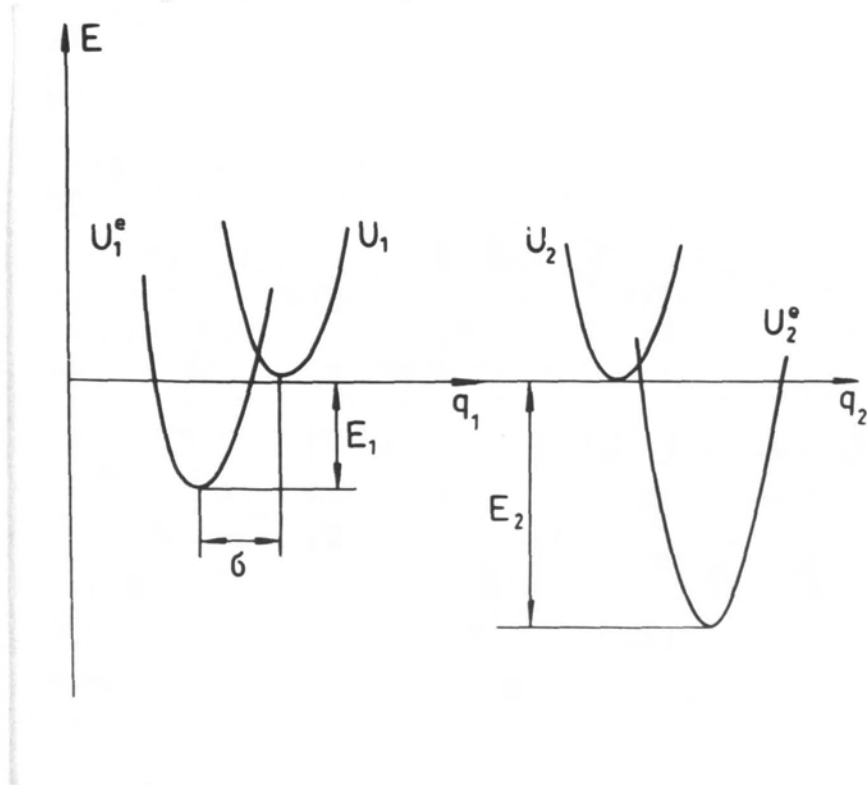


Рис. 1.3. Термы донора и акцептора с электроном $U_{I,2}^e$ и без него ($U_{I,2}$) /18/.

Кондона для донора и акцептора соответственно,

$$K(\varepsilon^*) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m\varepsilon^*} \quad (1.9)$$

где ε^* - эффективная высота потенциального барьера, которая оказывается зависящей от R ,
 m - эффективная масса туннелирующего электрона, который предполагается слабо связанным по сравнению с другими электронами системы.

Видно, что по структуре формула сходна с таковой в адиабатическом приближении, только все величины оказываются зависящими от эффективной высоты потенциального барьера ε^* .

В этой модели можно получить ряд особенностей / 18, 19 / низкотемпературного туннелирования, среди которых наиболее существенно то, что эффективная энергия ε^* , с которой туннелирует электрон, зависит от величины электронно-колебательной связи на доноре и акцепторе и может меняться от энергии связи электрона на доноре до энергии связи на акцепторе E_2 (рис. 1.3) в зависимости от расстояния R между ними.

В работе / 19 / рассмотрен случай нарушения адиабатического приближения, приводящий к тому, что реакция проходит не через низшую точку квазипересечения термов (с учетом взаимодействия между термами) - путь 3 на рис. 1.2.а), а с некоторой вероятностью задерживается на терме реагентов (путь 4 на рис. 1.2.а)). Если в качестве электронно матричного элемента перехода V_{12} использовать зависящий от колебательных координат центров неадиабатический матричный элемент / 18, 19 /, то приходится ввести поперечную координату y (рис. 1.4). Тогда в некоторых случаях наиболее вероятным оказывается не переход в точке

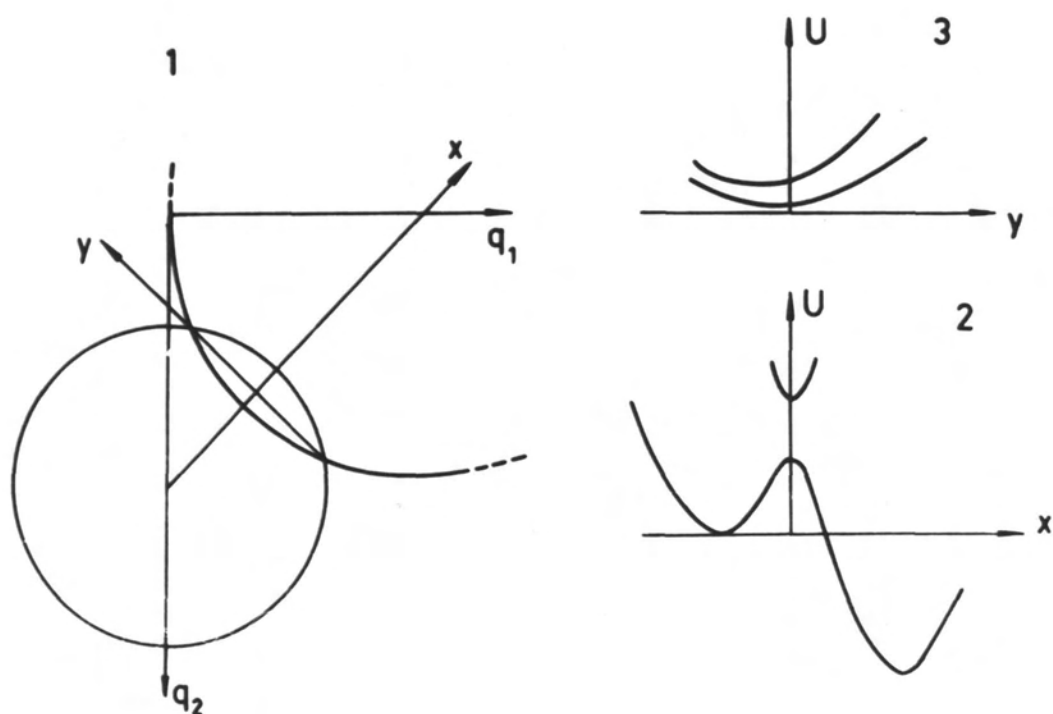


Рис. 1.4. Сечение термов - параболоидов плоскостями:
 1 - горизонтальной при $E = \text{const}$, 2 - вертикальной при $y=0$,
 3 - вертикальной при $x=0$ /19/.

$y = 0$, а при некоторой точке $y \neq 0$, что приводит к завышению энергии барьера и, как следствие - увеличению энергии активации межпримесного туннелирования E_a , которое теперь содержит слабое, явно зависящее от y (рис. I.2. б), участок 4):

$$E_a = \Delta E + \frac{E_p}{4(\Delta q)^2} y^2 \quad (I.10)$$

I.I.2. Внутрицентровое излучение. Так как в результате туннельного перехода электрона с электронного центра на дырочный центр возможно образование возбужденного электронного состояния одного из центров с характерным внутрицентровым излучением, необходимо рассмотрение влияния температуры на внутрицентровое излучение.

В твердых телах с сильным электрон-фононным взаимодействием, какими являются исследованные в данной работе щелочно-галогидные кристаллы и натриевосиликатные стекла, спектры обусловлены электронно-колебательными переходами.

Теоретически, поведение с ростом температуры электронно-колебательных спектров подробно рассмотрено в ряде работ / 24 - 27 /. Мы остановимся лишь на поведении с ростом температуры многофононных полос в полуклассическом приближении и на тех особенностях, которые проявляются при более подробном квантовомеханическом рассмотрении.

При решении уравнения Шредингера для локального центра в кристалле / 26 / получаем набор электронно-колебательных состояний в основном и возбужденном электронном состояниях (см. рис. I.5). Адиабатические потенциалы I_a и I_b рассматриваются

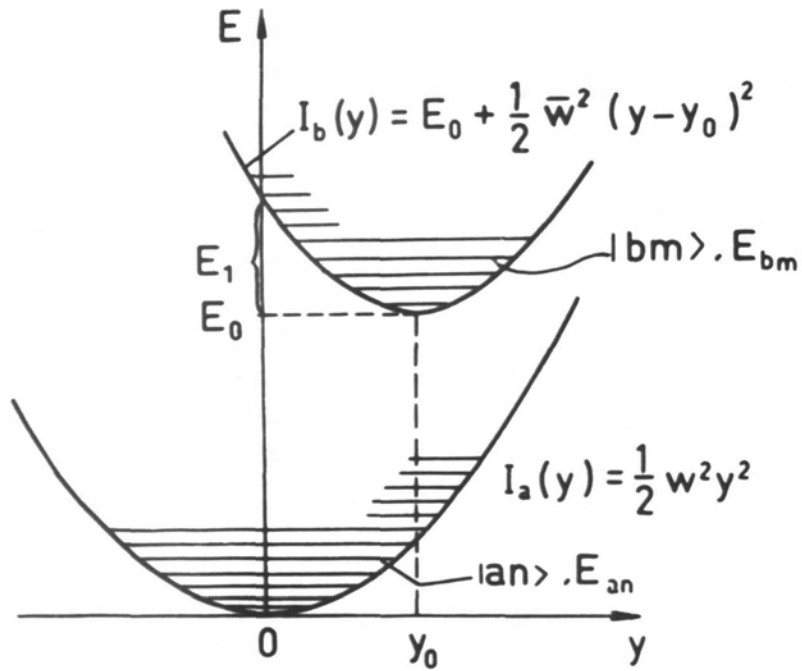


Рис. 1.5. Адиабатические потенциалы $I_{a,b}(y)$ и электронно-колебательные состояния $|a_n, b_m\rangle$ с энергиями E_{a_n, b_m} в квази-молекулярной модели примесного центра /27/.

при этом / 27 / в зависимости от актуальных конфигураций ионов с автоматическим учетом вклада, как кристаллических, так и локальных колебаний в квазимолекулярной модели. В одноосцилляторном приближении рассматривается лишь взаимодействие с одним средним эффективным колебанием с частотами ω и $\bar{\omega}$, соответственно.

Для рассматриваемого нами случая сильного электрон-фононного взаимодействия фактор Хуанга-Риса / 28 /, определяемый из соотношения $E_1 = S \hbar \bar{\omega}$ (рис. 1.5) порядка $S \approx 20$ (для $E_1 \approx 0,5$ эВ и $\hbar \bar{\omega} \approx 25$ мэВ), т.е., мы имеем квазинерывный набор электронно-колебательных уровней.

Функция формы спектра поглощения (излучения) $P_{ab}(\nu)$ определяется вероятностями дипольных переходов между электронно-колебательными уровнями / 27 / начального и конечного электронных состояний:

$$P_{ab}(\nu) = A \nu_n \sum_m \left| \langle b_m | \sum_t \vec{r}_t | a_n \rangle \right|^2 \delta \left(\frac{E_{bm} - E_{an}}{\hbar} - \nu \right) \quad (I.11)$$

где A - слабо зависящий от частоты перехода множитель (см. / 29 / прилож. V),

ν_n - функция заполнения начальных состояний,

$\sum_t \vec{r}_t$ - оператор дипольных переходов,

E_{an}, E_{bm} - энергия соответствующих электронно-колебательных уровней.

В адиабатическом приближении (подробнее см. / 27 /):

$$P_{ab}(V) = M_{ab}^2 A \nu_n \sum_m \left| \int \chi_{bm}^*(R) \chi_{am}(R) d\tau_R \right|^2 \delta\left(\frac{E_{bm} - E_{an}}{h} - \nu\right) \quad (I.12)$$

где $\chi_{an, bm}(R)$ - колебательные волновые функции,
 M_{ab} - электронный матричный элемент, который в приближе-
 нии Кондона считается постоянным, не зависящим от конфигу-
 рации ядер:

$$M_{ab} = \int \psi_b^*(r) \left(\sum_t \vec{r}_t \right) \psi_a(r) d\tau_r \quad (I.13)$$

где $\psi_{ab}(r)$ - электронные волновые функции центра при равно-
 весной для исходного электронного состояния а конфигурации
 ионов. Предполагается также, что $M_{ab} \neq 0$, т.е. электронный
 переход разрешен в неподвижной решетке по правилам отбора
 для групп симметрии электронных состояний центра / 27 /.

Таким образом, согласно выражению (I.12) при $M_{ab} = \text{const.}$
 форма спектра определяется интегралом перекрытия колебательных
 волновых функций исходного и конечного электронного состояния
 центра (факторами Франка - Кондона).

В случае сильного тепловыделения, когда переход происходит
 в колебательные состояния с большими квантовыми числами, возмож-
 но квазиклассическое рассмотрение / 27 /; $\chi_{am}(R)$ будет за-
 метно отличаться от нуля лишь на поверхности адиабатического по-
 тенциала, где $I(y) = E_{bm}$.

Используя в работе, усредненных по температуре факторов
 Франка - Кондона в качестве колебательных волновых функций гар-
 монического осциллятора, получены следующие выражения для тем -
 пературной зависимости полуширины спектра полосы поглощения
 / 27 /:

$$\Delta E_{\text{ночл}} = 2\sqrt{k \ln 2} |y_0| \frac{\bar{w}^2}{\sqrt{w}} \operatorname{cth}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{k w}{2 k T} \right) \quad (I.14)$$

и аналогично для полосы излучения, если поменять местами частоты \bar{w} и w . Это выражение в видоизмененной форме нами далее используется в разд. 3 при рассмотрении температурной зависимости полуширин полос туннельной люминесценции.

В данной полуклассической модели положение максимумов спектров поглощения и излучения не зависит от температуры, имеет место также закон сохранения площади под спектральной полосой (с точностью до слабо зависящего от температуры множителя A в выражении (I.11) / 25 /).

В более точных приближениях теории электронно-колебательных спектров рассматриваются / 27 / различные нарушения приближений, примененных в, приведенной выше, квазимолекулярной модели центра в полуклассическом приближении. Эти нарушения, в частности учет ангармонизма колебаний, нарушения приближения Кондона ($M_{ab} \neq \text{const.}$) приводят к асимметрии спектральных полос, сдвигам максимума полосы, изменениям ее суммарной площади с ростом температуры / 27 /. Вместо расчета непосредственно функции формы спектральной полосы, рассчитываются ее моменты, а по ним возможно последующее восстановление всей полосы.

I.I.3. Вероятность излучательных переходов в донорно-акцепторных парах. Как уже отмечалось в п. I.I.I, разность энергий системы до и после туннельного перехода ΔE может быть скомпенсирована квантом света (некоторая часть энергии также может быть передана в колебательную подсистему). Тут необходимо различить

два случая, которые в п-те I.2.I рассматриваются, как два основных механизма туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов:

- А. В одном из центров пары туннельно - рекомбинирующих дефектов имеется электронно - возбужденный уровень, и после туннельного перехода электрона этот центр оказывается в электронно - возбужденном состоянии с последующим характерным внутрицентровым излучением. Тогда рассмотрение влияния температуры по существу сводится к закономерностям каждой из ступеней этого двухступенчатого процесса: безизлучательного туннельного переноса электрона (см. п. I.I.I) и внутрицентрового излучения (см. п. I.I.2).
- Б. Наиболее интересен случай, когда отсутствует возможность перехода на электронно - возбужденное состояние акцептора (донора) и Δ в непосредственно излучается в виде кванта света (радиационно - туннельный переход - РТТ (по / 29 /), и после перехода, донор и акцептор находятся в основных электронных состояниях. Радиационно - туннельный переход может рассматриваться в пределе слабой электрон - фононной связи (донорно - акцепторные пары в полупроводниках) и в пределе сильно электрон - фононной связи (что реализуется для щелочно-галогидных кристаллов и в других матрицах).

Наиболее исследован случай слабой электрон - фононной связи, когда наибольшая вероятность имеется для туннельного перехода без участия или с участием одного или несколько фононов / 30 - 32 /.

Вероятность туннельного перехода определяется формулой (I.1):

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{2R}{a}\right)$$

где a – параметр, характеризующий размытость волновой функции наиболее слабо связанного из партнеров (радиус Бора).

Основной формулой для интерпретации спектров ТПР является (см. рис. I.6) / 30, 31 /:

$$h\nu = E_g - (E_D + E_A) + I_A + I_D - E_{\text{фон}} + \frac{e^2}{\epsilon R} \quad (I.15)$$

где ν – частота кванта,

E_D и E_A – энергия ионизации изолированных донора и акцептора,

I_D и I_A – энергия, которую выигрывает окрестность донора и акцептора в результате туннельного перехода,

$E_{\text{фон}}$ – энергия, которая выделяется в виде фононов,

$+\frac{e^2}{\epsilon R}$ – энергия кулоновского взаимодействия между донором и акцептором на расстоянии R в среде с диэлектрической постоянной ϵ . Как правило, для полупроводников

I_D , I_A , $E_{\text{фон}}$ мало по сравнению с остальными слагаемыми в выражении (I.15), на рисунке I.6 они не приведены.

Существование донорно – акцепторных пар в полупроводниках впервые было обнаружено в 1956 году Пренером и Вильямсом в ZnS-Cu / 33, 34 / и Рейсом и др. в Ge с примесями. С тех пор имеется целый ряд работ, основная часть которых изложена в обзорах / 30, 32, 35 – 38 /. Далее рассмотрим основные экспериментальные проявления радиационного туннельного перехода в Д-А парах.

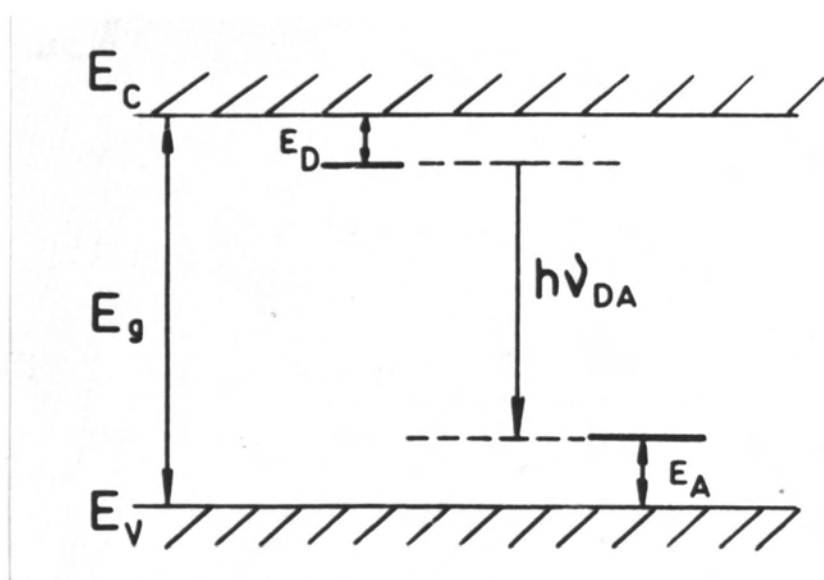


Рис. 1.6. Уровни энергии донора (D) и акцептора (A) в зонной схеме полупроводника /30/.

Наиболее изученными матрицами являются GaP с O, S, Se, Te в качестве доноров, и Cd, Zn, Si, C в качестве акцепторов, а также ZnS с Ga в качестве донора и Li, P, As, Cu, в качестве акцепторов. Имеются также работы по исследованию ДАП в матрицах PbJ₂ / 39 /, SiC / 40 /, CaF₂, SrF₂, BaF₂ с PЗ ионами / 41 /, C / 42 / и др.

Характерные энергии связи электрона на донорах и акцепторах E_D и E_A порядка нескольких десятков мэВ; зная энергию связи, можно определить радиус Бора, который, к примеру, для E_D = 90 мэВ (донор в GaP) равен / 13 /:

$$a_D = \frac{\hbar}{(2m_e^* \cdot E_D)^{1/2}} \approx 7,8 \text{ \AA} \quad (1.16)$$

Характерный интервал изменения расстояния между донорами и акцепторами R = 10 - 120 Å. Из-за наличия слабой электронно-колебательной связи и центрах, наиболее вероятен безфонный радиационно - туннельный переход, в некоторых случаях появляются и фонные повторения. В итоге, в экспериментах наблюдается сложный спектр ТЛ Д-А пар, возникновение которого в выбранный момент времени определяется: 1) безфонными переходами в Д-А парах, которые находятся на разных дискретных расстояниях, в которых разная энергия кулоновского взаимодействия, 2) наличием несколько сортов Д и А, причем некоторые из них могут находиться в нескольких конфигурациях (в узле, в междуузлии и т.п.), 3) наличием фонных повторений, причем могут выявляться несколько типов фононов с разными энергиями.

В итоге расшифровка спектров в общем случае является сложной задачей, однако во многих случаях, применяя выражения (1.1) и (1.15) эта задача решена / 30, 32, 43, 44 /. Для

идентификации спектров помогает также смещение и изменение формы полос ТЛ со временем (кинетики спектров).

Основным применением спектроскопии ТЛ в Д-А парах является определение ранее неизвестных энергий связи донора и акцептора, причем в большинстве случаев для акцепторов, а также определение характерных расстояний, на которые осуществляется туннельный переход.

При переходах на близкие расстояния, часто взаимодействие между Д и А отклоняется от чисто кулоновской и возможно исследование эффектов, которые связаны с образованием экситоноподобных состояний и Ван-дер-ваальсовским взаимодействием между Д и А / 45 - 48 /. Интересно изучение степени поляризации ТЛ Д-А пар, которая зависит только от взаимного расположения доноров и акцепторов / 13, 49, 50 /.

В последние годы развивается методика / 51 /, в которой создание Д-А пар происходит на определенных расстояниях, которые определяются энергией кванта импульсного перестраиваемого лазера. Таким образом, возможно, исследование некоторых тонких эффектов, в частности, определение положения возбужденных уровней центров большого радиуса в запрещенной зоне.

Несмотря на общее большое количество работ по исследованию люминесценции донорно - акцепторных пар в полупроводниках, имеются лишь несколько работ по влиянию температуры на излучение ДАП / 52 /. Эти зависимости интенсивности на несколько порядков, как правило, обусловлены делокализацией носителей заряда с доноров и акцепторов и мало дают для выяснения закономерностей влияния температуры на элементарный акт. Больше информации (например, о силе и характере электрон-фононной связи) дают исследования фононных повторений полос излучения ДАП.

В случае, если электронно - колебательная связь в Д и А сильная, как это имеет место для центров малого радиуса в ионных кристаллах и стеклах, применение выражения (I.12) не оправдано, значительны величины I_D , I_A , $E_{\text{фон}}$.

Учет эффектов поляризации среды вокруг дефектов, до и после туннельного перехода, для центров малого радиуса в широкощелевых диэлектриках теоретически возможно или методом функций Грина / 27 /, и неэмпирическими / 53 /, или полуэмпирическими / 53, 54 / расчетами на ЭВМ (см. п. I.2.1).

Полуэмпирические расчеты, как правило, дают ответ скорее о возможности излучательного туннельного перехода, абсолютную же ошибку определения максимума полосы РГП оценить трудно.

Вместо "полочек" в зонной схеме для полупроводников (см. рис. I.6) в среде с сильным электрон-фононным взаимодействием необходимо рассмотреть переходы между поверхностями адиабатических потенциалов (термами) / 55 / (см. рис. I.7).

Выражение (I.1) для вероятности туннельного перехода в зависимости от расстояния остается в силе и в случае сильного электрон-фононного взаимодействия, кроме расстояний $R/a \gg 1$, где асимптотики волновых функций центров становятся неадиабатическими / 18, 29 / (см. также п. I.1.1).

Теоретическое рассмотрение основных закономерностей в этом случае начато в / 18 /, на основе подхода к безизлучательным туннельным переходам, развитом в работах / 29 /.

Для спектра РГП $w(\nu)$ при данном расстоянии R в Д-А паре получена Гауссова форма:

$$w(\nu) \sim \exp\left(-2R \frac{1}{\kappa} \sqrt{2m\epsilon^*}\right) \exp\left\{-\frac{1}{\beta(R)} [2\pi\nu - \tilde{\sigma}(R)]^2\right\}$$

(I.17)

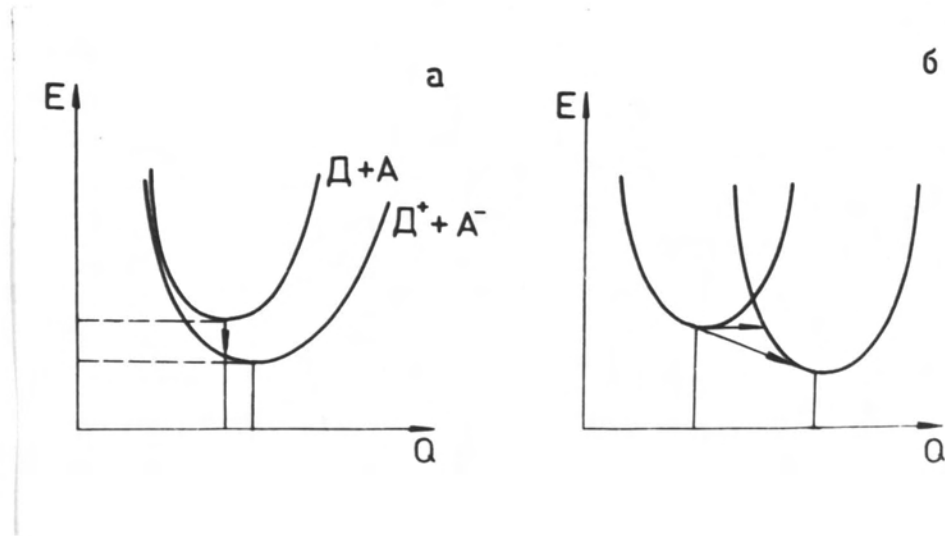


Рис. 1.7. а) сечение потенциальных поверхностей пары дефектов до ($D+A$) и после ($D^+ + A^-$) перезарядки по обобщенной координате q , соответствующее возможности радиационно-туннельного (вертикального перехода);

б) - аналогичное сечение для случая безизлучательного или "косого" излучательного перехода /55/.

Сдвиг максимума спектра $\tilde{\delta}(R)$ и полуширина спектра $\tilde{\beta}(R)$ зависят от расстояния. При низких температурах $\tilde{\delta}$ и $\tilde{\beta}$ не зависят от температуры, а в пределе высоких температур, сдвиг и уширение пропорциональны T .

При увеличении R ожидается увеличение частоты излучаемого кванта и увеличение полуширины полосы спектра РТП.

1.1.4. Причины температурной зависимости элементарных актов туннельного переноса электрона и излучения. На основе рассмотренных в предыдущих пунктах закономерностей, возможные причины температурной зависимости туннельной люминесценции можно условно разделить на две группы.

Такое разделение основано на факте, что при туннельной рекомбинационной люминесценции имеет место туннельный перенос электрона между точечными дефектами, а также происходит излучение кванта света.

В первую входят те, которые связаны с изменением с ростом температуры, вероятности туннельного переноса электрона между пространственно разделенными электронными и дырочными центрами. Такими могут быть взаимодействие электрона с локальными и коллективными колебательными модами / 16 /, изменение угловой зависимости вероятности туннельного переноса, вследствие переориентации центра с низкой симметрией / 56, 57 /, изменение вероятности при медленной диффузии одного из партнеров. Теоретически возможным является увеличение роли неадиабатической электронно-колебательной связи на больших расстояниях между партнерами / 29 /.

Во вторую группу входят причины, изменяющие вероятность электронно-колебательных переходов излучательного акта из-за изменения температурной заполнения колебательных состояний центров, увеличения вклада безизлучательных переходов и др.. Если излучение происходит при внутрицентровом переходе, они проявляются как уширение (и сдвиг) полос излучения, а также как термическое тушение.

1.2. Туннельная люминесценция щелочно - галоидных кристаллов и натриевосиликатных стекол

1.2.1. Туннельная люминесценция и ее механизм в щелочно - галоидных кристаллах. С первых сообщений об обнаружении туннельной люминесценции щелочно-галоидных кристаллов / 58 /, имеются множество работ по исследованию спектров и кинетик ТЛ / 59 - 82 /, по влиянию внешних полей / 83, 84 / и воздействий / 75, 85, 86 /, по исследованию поляризационных характеристик / 56, 57, 87 - 89 /, механизмов ТЛ / 1, 57, 64, 65, 75, 87 - 91 / и др. В целом ТЛ в ионных кристаллах является менее изученной по сравнению с люминесценцией донорно-акцепторных пар в полупроводниках / 30, 32 /. Слабее развита также теория глубоких центров малого радиуса, по сравнению с центрами большого радиуса и вследствие менее развита и теория излучательной туннельной рекомбинации между точечными дефектами малого радиуса, при наличии сильной электронно-колебательной связи в дефектах и сильной деформации окрестности около них. Для экспериментального отделения ТЛ, как правило, применялось охлаждение образцов на $20 \div 30$ К ниже температуры возбуждения.

Спектры ТЛ ШГК, как правило, состоят из широких бесструктурных многофононных полос и до сих пор не обнаружено существенных изменений спектров со временем от 10^{-3} до 10^3 с для пар $\{Tl^0 - V_K\}$ в КС1-Т1 / 62 /. Состав пар центров, обуславливающих полосы ТЛ, идентифицирован далеко не во всех случаях. На табл. I приведены максимумы и полуширины полос ТЛ, для которых установлены как электронный центр, так и дырочный центр, между которыми происходит туннельная рекомбинация. При наличии нескольких работ с различающимися данными, приводятся параметры полос из более поздней работы.

ТЛ может осуществляться по двум основным механизмам (рис. I.8) - через возбужденное состояние одного из партнеров (А) или по механизму, подобному рекомбинации между Д - А парами в полупроводниках (В). В тех случаях, когда известен механизм ТЛ, это указано в таблице I.I. Имеется также ряд разновидностей основных механизмов ТЛ, связанные, например, с тем, что один из центров до туннельной рекомбинации находился в электронно - возбужденном состоянии и др. / 65, 66, 77, 92 /.

Основным критерием для выбора в пользу модели (А) является совпадение спектров ТЛ со спектрами внутрицентральной люминесценции одного из партнеров пары туннельно рекомбинирующих дефектов. Так как не обнаружены изменения полос ТЛ ШГК со временем, то неосуществима возможность оценки расстояния между Д и А из спектральных измерений, как это определяется для люминесценции Д - А пар в полупроводниках.

Однако для ТЛ ШГК обнаружены некоторые интересные эффекты, которые позволяют более глубоко исследовать механизм туннельных переходов, а также идентифицировать дефекты, входящие в состав рекомбинирующих пар.

Параметры полос ТЛ в ШГК

Эл. центр	Дырочн. центр	Матрица	E_{max} (эВ)	ΔE (эВ)	Лит.	Мех.
Ag ⁰	Ag ²⁺	NaCl	3,1	0,85	/78/	
		KCl	2,2	0,51	/56/	
			2,7	0,75	/78/	
Ag ⁰	V _k	NaCl	3,15	0,85	/78/	
		KCl	2,3	0,6	/78/	
			2,3		/57/	
Tl ⁰	Tl ²⁺	KBr	2,2	0,65	/78/	
		KCl	2,7	0,75	/78/	
			2,65		/62/	
Tl ⁰	V _k	KJ	2,95	0,42	/78/	
		KCl	3,0	0,75	/57/	A
			4,16		/57/	
In ⁰	V _k	KCl	2,05		/75/	
Na ⁰	V _k	CsJ	2,95		/88/	A
F	Ag ²⁺	KJ	2,25	0,8	/78/	
			2,95	0,3	/78/	
F	V _k	NaCl	2,4		/60/	
		NaBr	2,7		/62/	
		KCl	2,3	0,7	/90/	
			2,48	0,52	/91/	B
			2,6	0,7	/78/	
			2,25	0,7	/91/	B
			2,42	0,65	/78/	
			2,25	0,8	/78/	
			3,1		/78/	
			NaJ	2,6		/60/
F	V _{ka}	KJ	2,25	0,8	/78/	
F	BrJ ⁻	KBr	3,45		/59/	A
			2,35		/59/	
F	J ₂ ⁻	KBr	2,35		/59/	A
			4,25		/59/	
F	V _k	KBr	4,5	0,41	/91/	A
		KJ	4,2		/60/	A
		KCl	3,9		/79/	
F	BrJ ⁻	NaBr	3,5		/62/	
F		KCl	1,8		/79/	
F ^{III}	H	CsBr	2,3		/92/	B

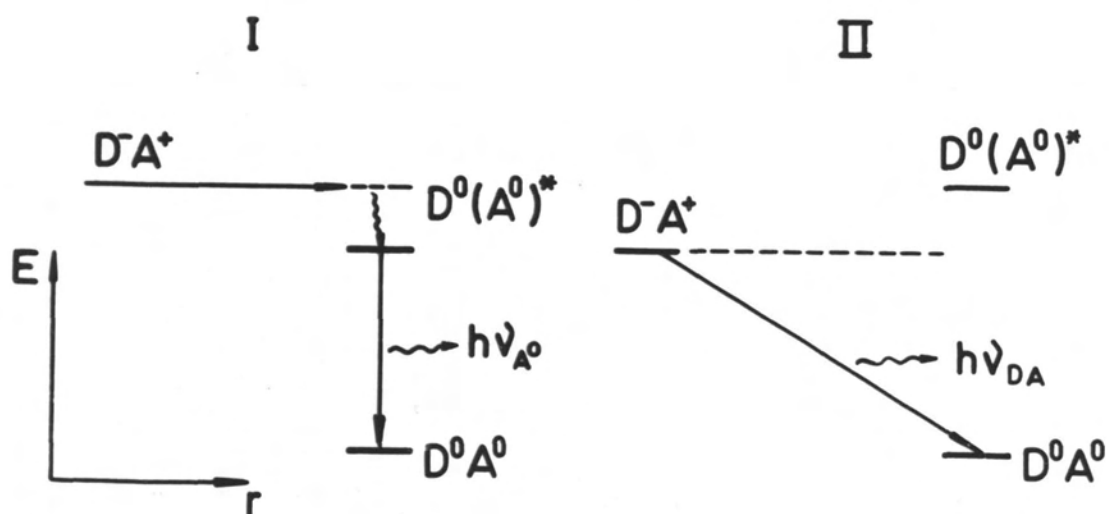


Рис. 1.8. Основные механизмы туннельной люминесценции:

I - двухступенчатый переход через возбужденное состояние одного из партнеров,
 II - излучательный туннельный переход в основные электронные состояния партнеров.

Основными являются: 1) проявление анизотропии вероятности туннельного перехода, если волновая функция электрона на акцепторе анизотропна / 56, 57 /, и 2) обнаруженная Делбеком и др. в 1975 году / 83 / уменьшение интенсивности ТЛ в магнитном поле (магнитное тушение). Анизотропный характер вероятности перехода проявляется экспериментально, как возможность обнаружения поляризованной ТЛ, если предварительно ориентировать анизотропные акцепторы в одном направлении; также обнаружены / 56, 64 / волнистые изменения кинетики затухания ТЛ и степени поляризации ТЛ со временем, откуда следует, что доноры расположены в ближайших координационных сферах вокруг акцептора, где проявляется дискретность решетки и, как следствие - дискретное расположение доноров по отношению к акцепторам.

Магнитное тушение ТЛ легло в основу эффективного метода исследования природы дефектов, участвующих в туннельном переходе, - метода оптической регистрации ЭПР по туннельному рекомбинационному послесвечению (ОД ЭПР) / 85, 86, 93 /.

Уменьшение интенсивности ТЛ в магнитном поле связано с поляризацией электронных спинов рекомбинирующих центров. В момент ЭПР происходит переориентация спинов и наблюдается увеличение интенсивности послесвечения. ОД ЭПР по ТЛ может быть использован для:

- 1) идентификации рекомбинирующих дефектов,
- 2) изучения их спин-решеточной релаксации,
- 3) появляется, в принципе, возможность селективного изучения ЭПР рекомбинирующих центров, находящихся на разных расстояниях друг от друга / 93 /.

1.2.2. Кинетики туннельной и диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. В пункте 1.1.1 рассматривалась вероятность элементарного акта туннельного переноса электрона между двумя выделенными точечными дефектами - донором и акцептором. Однако, в эксперименте измеряются интегральные характеристики всего объема - кинетики спада оптического поглощения / 94 - 96 /, сигнала ЭПР / 7, 17, 58, 97 - 100 /, туннельной люминесценции / 56, 57, 62, 65, 67 - 74, 76, 79, 80, 84, 101 - 103 /, в которые вклад в данный момент времени дают туннельные переносы электрона на разные расстояния. Хотя выражение (1.1) для зависимости вероятности элементарного акта туннельного переноса электрона от расстояния является в некоторых случаях грубым приближением, на ее основе развита феноменологическая теория кинетики туннельных реакций / 104 - 110 /. Имеются хорошие обзоры по теории кинетик статической / 113 - 115 / и диффузионно - контролируемой / 11, 112 - 114, 116, 117 / туннельной рекомбинации. В связи с этим мы рассмотрим основные выражения и выводы этой теории, которые потом будут использоваться для интерпретации экспериментальных результатов по влиянию температуры на кинетику ТЛ ШГК (раздел 4) и натриевосиликатных стекол (подраздел 5.1).

Рассмотрим сначала статическую туннельную рекомбинацию (надбарьерная рекомбинация заморожена). Экспериментальные кинетики затухания туннельной рекомбинационной люминесценции в щелочно - галоидных кристаллах / 56, 57, 62, 65, 67 - 70, 103 / и натриевосиликатных стеклах / 118, 119 / (и др. кристаллофосфорах / 67, 68, 114 / хорошо аппроксимируются эмпири-

ческим гиперболическим законом Беккереля:

$$I \sim \frac{1}{(1 + bt)^\alpha} \quad (1.18)$$

где α и b параметры / 68 /.

В участках кинетик, где $t \gg \frac{1}{b}$, α - тангенс угла наклона кинетики, которая в двойных логарифмических координатах - прямая.

Для кинетик безизлучательной туннельной гибели центров, регистрируемой по спаду оптического поглощения или сигнала ЭПР, аналогом закона Беккереля является логарифмическая зависимость концентрации центров от времени / 7, 99 /.

Имеется несколько характерных распределений взаимного расположения дефектов / 105, 114 /, из которых мы рассмотрим следующие:

- 1) модель изолированных донорно - акцепторных пар,
- 2) модель хаотически распределенных доноров и акцепторов (в хаотическое переходит парное распределение на более поздних стадиях рекомбинации).

Теория кинетики статистической туннельной рекомбинации в модели изолированных пар развита в работах / 105, 120 /. Закон изменения интенсивности рекомбинации (люминесценции) во времени имеет вид:

$$I(t) = \text{const.} \cdot \frac{f(r_0 \ln t w_0, 0)}{t} \quad (1.19)$$

а следовательно, показатель степени гиперболического закона α , зависит в основном, только от функции распределения по расстоя-

ниям, выражение (I.19) упрощается. Для равномерного распределения $f(r) = \text{const}$ получается:

$$I \sim \frac{1}{t} \quad (I.20)$$

(т.е. $\alpha = I / II4 /$. Для распределения $f(r) = \frac{1}{b} \exp(-\frac{r}{b})$ зависимость интенсивности рекомбинации от времени имеет вид:

$$I \sim t^{-(1+\frac{a}{b})} \quad (I.21)$$

где обычно $\frac{a}{b} \approx 0,01 \div 0,05 / II4 /$, что соответствует коэффициентам угла наклона $\alpha = 1,01 \div 1,05$.

Для качественного исследования функции начального распределения по расстояниям в Д - А парах $f(r,0)$ может применяться метод парциальных светосумм, развитый в работе / 70 - 74 / на основе выражения (I.15). В этом методе вместо кинетики затухания интенсивности ТЛ измеряется светосумма $S(t)$ в логарифмически растущих со временем интегралах, а $f(r,0)$ оценивается из приближенного равенства

$$S(t) \approx f(r,0) 2\sqrt{2} a \quad (I.22)$$

где a определено из формулы (I.1). Более поздним стадиям затухания соответствует рекомбинация в парах с более удаленными партнерами. Другая модификация формулы (I. 22)

$$I(t) \cdot t \sim f(r,0) \quad (I.23)$$

где $r(t) = a \ln(w_0 t)$ - среднее расстояние, на котором

происходит в момент времени t наиболее эффективная рекомбинация.

Метод парциальных светосумм применялся для исследования закономерностей влияния аниозаменяющего иона J в $KBr-KJ$ (0,3 и 10 м %) на средние расстояния между созданными дефектами. Он может также применяться для качественной оценки изменений первоначальной функции распределения пар по расстояниям, которые происходят в результате оптической подсветки, термического или др. воздействий на образец во время рекомбинации / 67 - 74 /. Эта методика нами используется в разделе 4 и подразделе 5.1 при оценке изменений в распределении пар по расстояниям после "замораживания" процессов диффузии и др. процессов, изменяющих вероятность туннельных переходов.

Модель изолированных пар дефектов применима только в том случае, если расстояния в паре / 105 /

$$R \ll R_1 = \frac{0,5539}{\sqrt[3]{n}} \quad (I.24)$$

где R_1 - среднее расстояние между парами,
 n - концентрация всех пар.

В работе / 69 / указывается, что в ЩГК при обычно достигаемых концентрациях $n < 10^{16} \text{ см}^{-3}$ применима модель изолированных пар, если время регистрации $t < 10^5 \text{ с}$.

Модель хаотического распределения дефектов рассмотрена в работах / 105, 114 /. Это распределение образуется при увеличении концентрации дефектов или на дальних стадиях затухания из распределения по модели изолированных пар.

Теоретически наиболее изученным является случай, когда концентрация одной компоненты (например, акцептора M) намного

больше другой, $M \gg N$. В этих условиях пространственное распределение доноров не влияет на кинетику их гибели. Тогда

$$f(r) = 4 \pi r^2 M \exp\left(-\frac{4}{3} \pi r^3 M\right) \quad (1.25)$$

/ II4 /:

$$N(t) = N_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi a^3 M \ln^3 w_0 t\right) \quad (1.26)$$

В работах / 7, 99 / отмечалось, что при известной функции $f(r)$ возможно определение параметров w_0 и a , входящих в выражение (I.I) для вероятности туннельного перехода. Для достоверного определения w_0 и a необходимо измерение кинетики с изменением времени по крайней мере на 5 порядков.

Характерные параметры w_0 и a определены для стеклообразных матриц (водно - щелочные стекла и т.п.) с применением импульсной техники, которая позволяла измерять кинетику спектров поглощения и сигнала ЭПР во временном интервале от $\sim 10^{-7}$ с до $\sim 10^3$ с / 99 /. w_0 меняется в пределах от 10^6 до 10^{20} с $^{-1}$, а характерное расстояние, на котором происходит туннельный перенос по истечении 10^3 с после импульсного создания доноров и акцепторов $R = 10 - 40 \text{ \AA}$ / 99 /.

При выполнении условия

$$\frac{4}{3} \pi M a^3 \ln^3 w_0 t \ll 1 \quad (1.27)$$

выражение для интенсивности рекомбинационной люминесценции:

$$I \sim \frac{\ln^2 w_0 t}{t} \quad (1.28)$$

Видно, что закон затухания отклоняется от чисто гиперболического и $\alpha < 1$.

В работах / 68, 69, 79 / приведены критерии экспериментального разделения моделей изолированных пар и хаотического распределения.

Для модели изолированных пар характерно следующее:

- 1) при временах регистрации $t > 3t_0$ (t_0 - продолжительность возбуждения) интенсивность I пропорциональна дозе возбуждения ($I \sim D$),
- 2) угол наклона ($\alpha = \text{const.}$) не зависит от условий возбуждения (доза, температура).

Переход к хаотическому распределению характеризуется отклонением от зависимостей $I \sim D, \alpha \neq f(D, T)$.

Теория кинетик диффузионно - контролируемой туннельной рекомбинации развита в работах / 97, 112 - 114, 121 и др. /.

Это весьма сложная математическая задача, окончательное решение которой возможно только при помощи численного расчета на ЭВМ. Однако, в некоторых случаях, например, при хаотическом распределении дефектов, возможно свести задачу к реакциям с квазистационарным радиусом рекомбинации $R_{\text{эфф}}^*$ и константной скорости реакции, зависящей только от коэффициента взаимной диффузии реагентов / 12, 114, 122 /:

$$K_0 = 4 \pi D_0 R_{\text{эфф}}^* \quad (1.29)$$

Основные усилия теоретиков сводятся к описанию процесса установления $R_{\text{эфф}}^*$ / 112, 114, 123 /, вычислению его для разных механизмов движения, рекомбинации / 114 /, влияния куло-

новского взаимодействия /122 /.

При известной константе k_0 , которая постоянна при заданной величине коэффициента диффузии, закон затухания интенсивности люминесценции определяется решением соответствующих кинетических уравнений первого, второго или промежуточного порядка / 124 /.

Переходный процесс при включении диффузии во время статической туннельной рекомбинации характеризуется задержкой в приросте интенсивности рекомбинации Δt / 112, 125 - 127 /. При этом можно ввести параметр / 114 /

$$\beta = \frac{w_0 a^2}{D_0} \quad (1.30)$$

"сила туннелирования", отражающий относительные вклады диффузионного и туннельного переноса электрона до акта рекомбинации. Характерные времена Δt для V_K - центров в ШГК достигают десятка секунд / 126 /. Таким образом, наиболее изученным является процесс установления квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации. Асимптотическая область кинетики после установления $R_{эфф}^{\#}$ менее изучена, особенно, если имеет место парное распределение дефектов по расстояниям. Экспериментальные данные по кинетикам, углы наклона в которых находится в пределах от 0,5 до 2, собраны в обзоре / 128 /.

Асимптотическое поведение кинетик стационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации будет нами рассмотрено также в разделе 4. При температурах жидкого гелия (4,2 К) в работах / 3, 44 / для кинетик ТЛ NaJ были зафиксированы значения параметра α от 2 до 5, что невозможно объяснить / 44 /

рекомбинацией в изолированных парах дефектов, см. рис. I.9. Мы более подробно рассмотрим этот случай в подразделе 4.5.

I.2.3. Туннельная люминесценция натриевосиликатных стекол. Туннельная люминесценция чистых и активированных РЗ ионами Tb^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{2+} обнаружена и исследована в ряде работ / 4, II8, II9, I29 - I33 /. Сначала ТЛ выделялась как температурно - независимое послесвечение при низких температурах / II9, I32, I33 /, потом была обнаружена ее температурная зависимость с аномально низкими энергиями активации порядка 2 - 3 кТ / 4 /, однако механизм температурной зависимости оставался не выясненным. В целом можно сказать, что достигнут значительный прогресс как в изучении состава пар центров, между которыми происходят туннельные переходы, так и в исследовании механизмов ТЛ натриевосиликатных стекол. Наиболее ясно и непротиворечиво механизм ТЛ исследован в натриевосиликатном стекле, активированном Tb^{3+} / II8, II9 /. Туннельные переходы электронов осуществляются между собственными электронными центрами захвата натриевосиликатного стекла E_T^- и ионизированными активаторными центрами $(Tb^{3+})^+$. Электрон в результате туннельного перехода попадает на электронно - возбужденные уровни 5D_3 и 5D_4 ионов Tb^{3+} , с которых после этого излучается характерный спектр внутрицентральной линейчатой люминесценции Tb^{3+} , состоящей из "синей" и "зеленой" групп линий соответственно, рис. I.10 / II8 /.

Туннельная люминесценция натриевосиликатных стекол, активированных редкоземельными ионами (РЗИ) Ce^{3+} и Eu^{2+} , имеет ряд особенностей по сравнению с Tb^{3+} / I29, I30 /. Во первых,

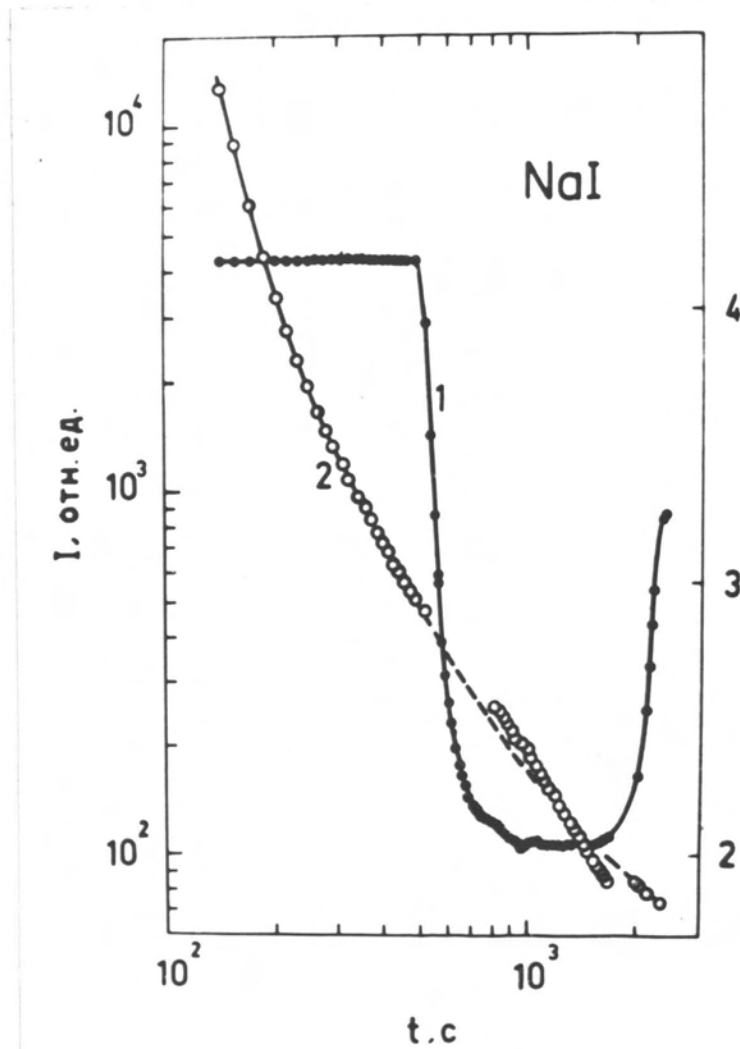


Рис. 1.9. Затухание интенсивности послесвечения $I(I)$ с энергией 4,2 эВ кристалла NaI, возбужденного в течение 1 мин рентгеновскими лучами при 4,2 К, в зависимости от температуры измерения $T(2)$ и времени t после прекращения возбуждения /3/.

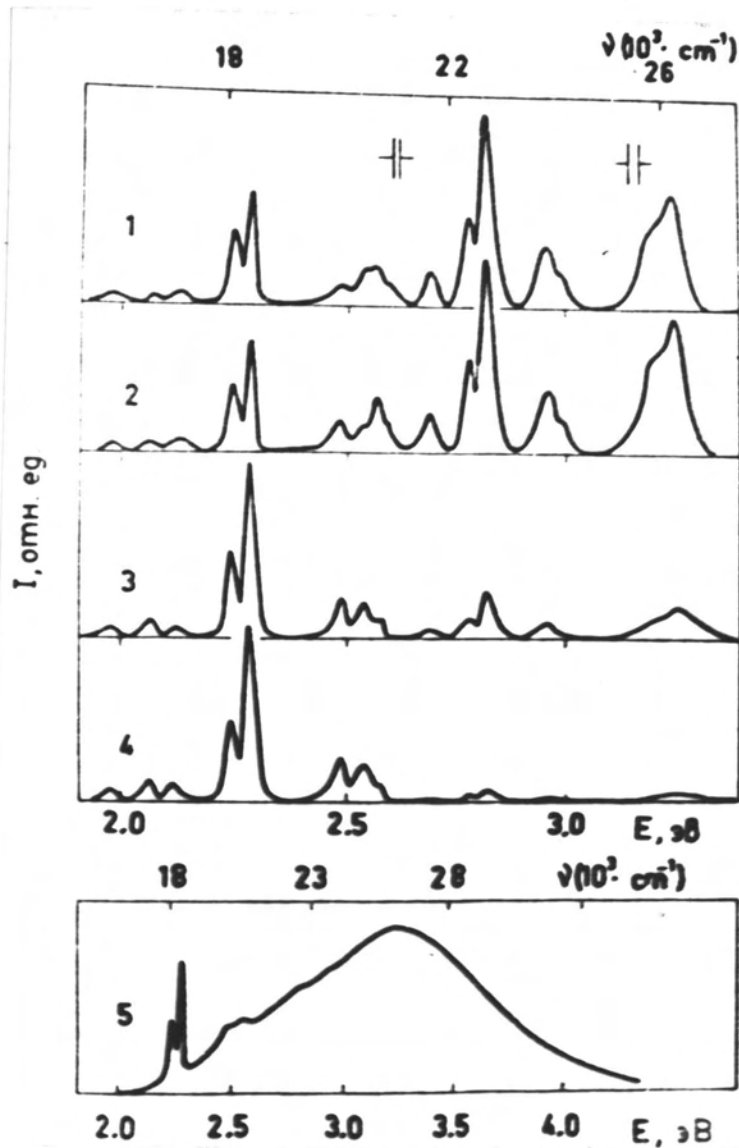


Рис. 1.10. Спектры термостимулированной (1), фото- (2), туннельной- (3, 4, 5) люминесценции активированного Tb^{3+} стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ при возбуждении светом в области 5,5 эВ (1, 2, 3, 4) и рентгеновским излучением (5). Температура возбуждения, измерения и длительность возбуждения: 1 - 5,4 К, 90-190 К, 1900 с; 2 - 5,4 К; 3 - 5,4 К, 5,4 К, 900 с; 4 - 100 К, 5,4 К, 900 с; 5 - 100 К, 20 К, 300 с. /118/.

это - широкополосные, бесструктурные полосы вместо линейчатого свечения Tb^{3+} . Это различие обусловлено тем, что излучение ионов Ce^{3+} и Eu^{2+} обусловлено $f-d$ переходами, которые сильно взаимодействуют с окружением и имеет вследствие этого значительный стоксовский сдвиг по отношению к спектрам поглощения (однородное уширение). Во вторых - это эффекты / I29, I30 /, обусловленные неэквивалентностью энергетического расположения ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} в матрице стекла (неоднородное уширение, порядка $\sim 0,5$ эВ). В итоге, как в случае возбуждения фотолюминесценции, так и в случае ТЛ / I29, I30 / обнаруживаются сдвиги спектров от энергии и температуры возбуждения соответственно, обусловленных этим неоднородным уширением. Механизм ТЛ такой же, как и в случае с Tb^{3+} - это туннельные переходы электрона с E_I^- центров на ионизированные активаторные центры (Eu^{2+})⁺ и (Ce^{3+})⁺ с последующим характерным $f-d$ свечением активаторов.

Хотя туннельная люминесценция чистого натриевосиликатного стекла была обнаружена раньше / I32, I33 /, чем ТЛ в стекле с РЗИ / I19 /, механизм ее не установлен столь однозначно.

Электронным центром туннельной рекомбинации является E_I^- центр / I32, I33 /. Дырочным центром является собственный дырочный центр матрицы H_I^+ / I32, I33 / или, по обозначениям / I34 - I36 / - L^+ центр. Спектр ТЛ чистого натриевосиликатного стекла (рис. I.10, широкая полоса на кр. 5) близок к спектру собственной люминесценции, обусловленной $L^{\#}$ центрами / I32 - I36 /. Но, кроме двухступенчатого туннельного перехода электрона на возбужденное состояние L центров не исключается и прямой излучательный туннельный переход в паре $\{E_I^- - H^+\}$ центров.

Спектры и кинетики туннельной люминесценции натриевосиликатного стекла имеют следующие характерные зависимости от температуры и дозы возбуждения / 133 /. При росте температуры возбуждения падает эффективность возбуждения ТЛ, спектр ТЛ монотонно сдвигается в длинноволновую сторону. Этот сдвиг объясняется тем, что E_I^- и H^+ центры имеют значительную дисперсию по энергетическому расположению вследствие неоднородности структуры стекла. При повышении температуры возбуждения остаются все более "глубокие" E_I^- центры, переходы с которых дают более длинноволновый спектр. Кинетики ТЛ чистого и активированного РЗИ натриевосиликатного стекла хорошо описываются гиперболическим законом Беккереля / 132 / (1.18) с коэффициентами углов наклона кинетики в пределах $\alpha = 0,7 \div 1,0$. Дозовая зависимость α показывает, что в области доз, не превышающих некоторую критическую, α не зависит от дозы; это указывает на то, что в области малых доз применима модель изолированных пар.

При повышении температуры возбуждения α уменьшается, что указывает на увеличение среднего расстояния между центрами в парах.

В работах / 118, 119, 133 / процессы туннельной и термостимулированной рекомбинации E_I^- центров с соответствующими дырочными центрами показаны в виде одноэлектронных энергетических схем. Схема для стекла, активированного Tb^{3+} , изображена на рис. 1.11 . Показаны подбарьерные (туннельные) и надбарьерные (термостимулированные) пути рекомбинации. Оценка / 118 / показывает, что при понижении температуры возбуждения туннельный путь становится все более конкурентноспособным и при 4,2 К после оптического возбуждения светосумма, высвеченная во время ТЛ, примерно равна светосумме, высвеченной в последующем в ТСД. Относительное энергетическое расположение собственных уровней

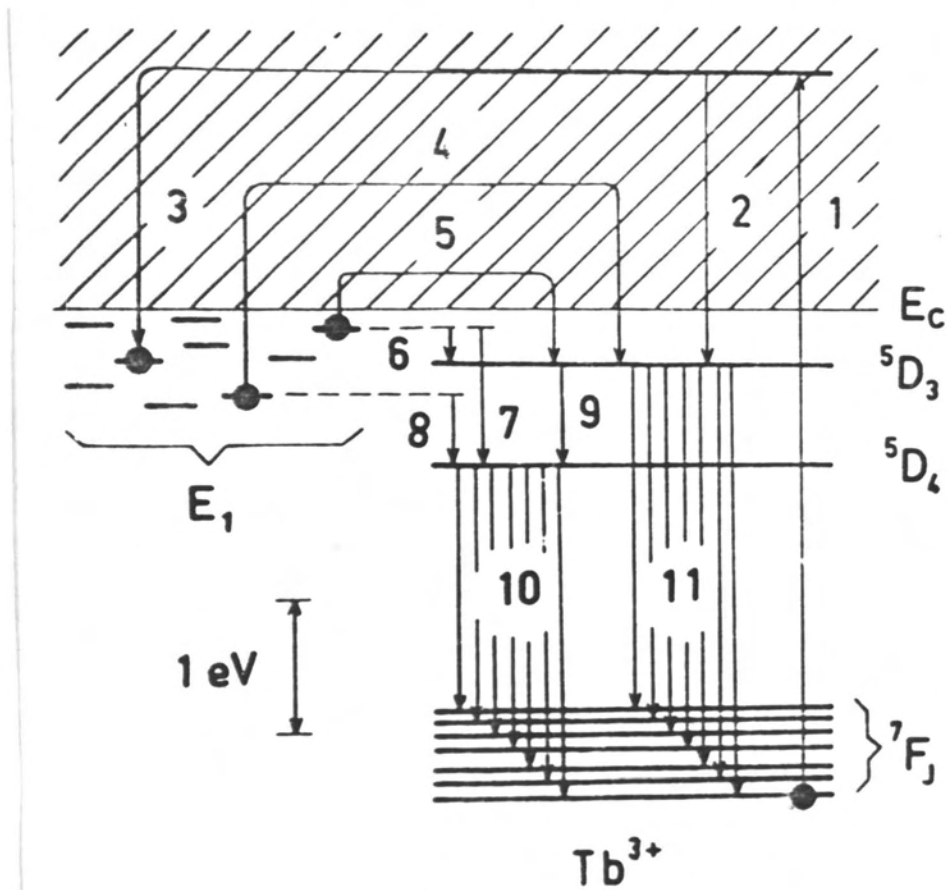


Рис. I.II. Схема электронных состояний и переходов в Na₂O·3SiO₂ стекле, активированном Tb³⁺. 5D₃, 5D₄, 7F_J - уровни 4f-оболочки иона Tb³⁺, E_I - локальные состояния электрона в матрице стекла, E_c - порог подвижности электронов. I - переход электрона в 4f 5d оболочку Tb³⁺ при возбуждении квантами 5,5 эВ, 2 - безизлучательная релаксация на уровень 5D₃, 3 - переход электрона на локальные состояния матрицы, 4, 5 - термостимулированные переходы, 6, 7, 8 - туннельные переходы электрона с E_I состояний разной глубины на уровни 5D₄ и 5D₃, 9 - безизлучательная релаксация с уровня 5D₃ на уровень 5D₄, 10, 11 - излучательные переходы с уровней 5D₄ и 5D₃ в Tb³⁺ - "зеленая" и "синяя" группа линий соответственно. /118/

матрицы стекла и уровней активатора на рис. I.II изображены весьма условно.

Стекло, активированное Tb^{3+} , является особо удобным объектом для исследования путей подбарьерной и надбарьерной рекомбинации. Излучательные уровни $(Tb^{3+})^*$ иона 5D_3 и 5D_4 разделены энергетическим зазором 0,7 эВ, и соотношение интенсивностей переходов с 5D_3 и 5D_4 уровней (синей (B) и зеленой (G) групп линий) дает информацию о том, на какой из уровней преимущественно попадает электрон в процессе рекомбинации.

Эти соотношения представлены на рис. I.I2 / I37 /. Соотношение в фотолюминесценции (I) практически постоянно и отражает равновесное заселение 5D_3 и 5D_4 уровней, определяемое в основном, безизлучательными переходами с 5D_3 на уровень 5D_4 . Спектр ТЛ значительно обогащен зеленой (3) составляющей (переходы с уровня 5D_4). Это указывает на то, что при туннельной рекомбинации основная доля электронов попадает на уровень 5D_4 , хотя и на уровень 5D_3 попадает значительная доля электронов с заполненных состояний E_I^- центров. Спектр ТСЛ (кр. 2) отражает постепенный переход от процесса подбарьерной рекомбинации к надбарьерной (почти все электроны попадают на уровень 5D_3).

Установлено, что в области от 4,2 до 30 К ТЛ не зависит от температуры / I32, I33 /. В работе / I38 / указывалось, что при температурах 80 ÷ 160 К в стекле $Na_2O \cdot 3SiO_2$ наряду с процессом ионизации наиболее мелких E_I^- центров возможен термоактивированный туннельный перенос электронов под порогом подвижности по центрам захвата. Вследствие дисперсии E_I^- центров по глубинам процесс термостимулированного отжига E_I^- центров характеризуется квазинепрерывным распределением по энергиям активации.

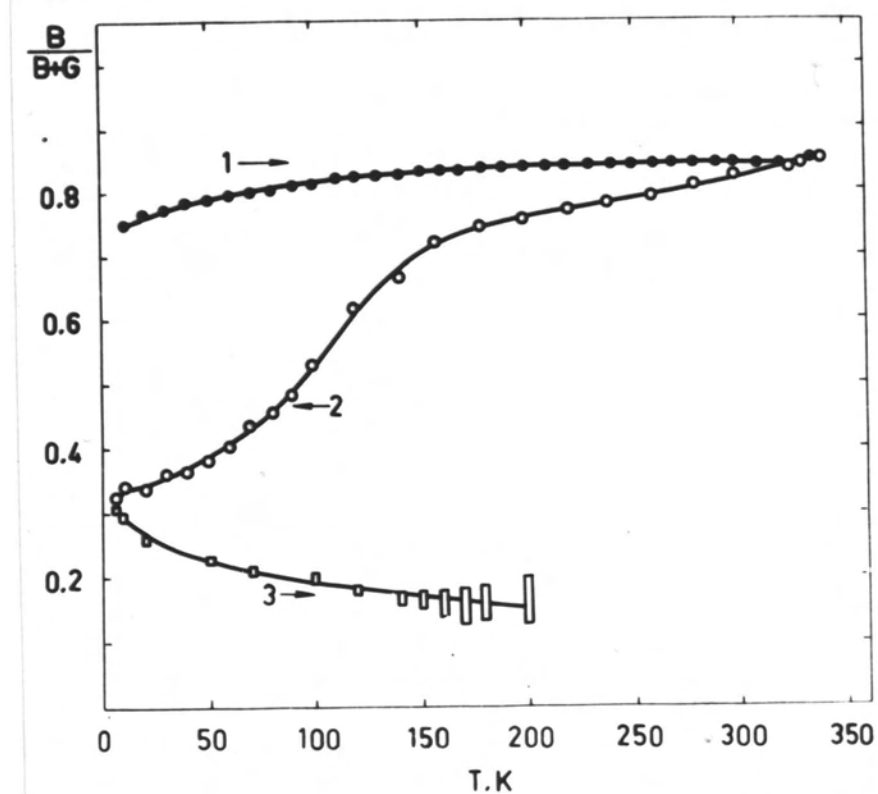


Рис. 1.12. Зависимость отношения $B/B+G$ от температуры образца для спектра фотолюминесценции (1) и спектра термостимулированной люминесценции (2). Кривая 3 - зависимость отношения $B/B+G$ для спектра туннельной люминесценции от температуры возбуждения образца /137/.

Наибольший интерес для нас представляет обнаруженное в / 4, 5 / влияние температуры на туннельную люминесценцию натриевосиликатного стекла в такой области температур (ниже 90 К), при которых возможно эффективное поглощение и испускание колебательных квантов, но надбарьерные процессы заморожены выбором достаточно высокой температуры возбуждения (выше 120 К). В промежуточной области температур 40 ÷ 90 К (рис. I.13) вычисления значения энергии активации всего лишь в 2 ÷ 3 раза превышают энергию тепловых колебаний (kT), что соответствует "частотному фактору" порядка $10^2 \div 10^4 \text{ с}^{-1}$ / 4 /. Для объяснения этих малых значений энергий активации предлагались несколько моделей / 4, I18 /, но выбор между ними сделан не был. Это является предметом рассмотрения подраздела 5.1.

I.3. Выводы. Постановка задач настоящей работы

На основе анализа работ других авторов по проблеме туннельных переходов электронов между точечными дефектами в твердых телах и, в частности - туннельной люминесценции натриевосиликатных стекол, можно сделать следующие выводы:

I. Теоретически довольно подробно рассмотрены закономерности температурной зависимости раздельно безизлучательных туннельных переходов между точечными дефектами, а также внутрицентрового излучения в твердых телах с сильным электронно - колебательным взаимодействием, однако температурная зависимость излучательных туннельных переходов для широкощелевых диэлектриков с ионной связью рассмотрена недостаточно. На основе анализа теоретических работ можно выделить ряд возможных причин температур-

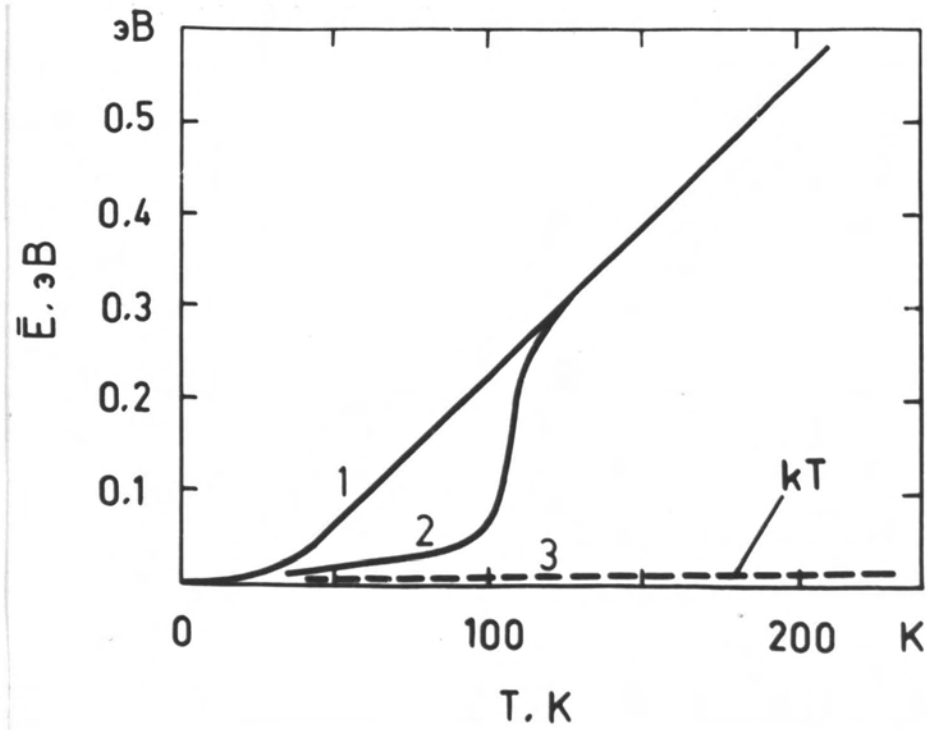


Рис. I.13. Зависимость средней энергии активации (1 и 2) и значений kT (3) от температуры. Возбуждение при температурах 5,3К (1) и 120К (2), /118/.

ной зависимости элементарных актов туннельного переноса электрона и излучения.

2. Довольно подробно изучены спектры и кинетики туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол, однако, в подавляющем большинстве работ считалось, что параметры спектров и кинетик ТЛ не зависят от температуры.

Отсутствие систематического подхода при выявлении и рассмотрении причин, определяющих влияние температуры на туннельную люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол, практические возможности спектрально-кинетических методов туннельных явлений для исследования точечных дефектов и механизмов их образования и рекомбинации в широкощелевых твердых телах с сильным электронно - колебательным взаимодействием и определяли необходимость проведения настоящей работы. В частности, ставились следующие конкретные задачи работы:

1. Усовершенствовать методику измерений спектров и кинетик туннельной люминесценции для выявления температурных зависимостей ТЛ, разработать конструкцию малоинерционного светосильного продувного азотного криостата.

2. Рассмотреть возможные причины влияния температуры на ТЛ, выяснить, какие из возможных причин обуславливают температурную зависимость ТЛ ЩГК и натриевосиликатных стекол.

3. Изучить закономерности влияния температуры на спектры ТЛ ЩГК с точки зрения возможных механизмов ТЛ.

4. Выяснить основные экспериментальные закономерности проявления в кинетиках ТЛ различных микромеханизмов, изменяющих

вероятность ТЛ и, более подробно - микромеханизмов диффузии или поворота оси симметрии низкосимметричного акцептора при скачкообразных изменениях температуры.

5. Выяснить микромеханизм влияния температуры на ТЛ натриевосиликатных стекол. Определить механизм процесса ионизации активатора Tb^{3+} в широком диапазоне энергий оптического возбуждения, выяснить область туннельной ионизации активатора и построить диаграмму уровней энергии Tb^{3+} относительно порога подвижности матрицы натриевосиликатного стекла.

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

2.1. Образцы:

В работе использовались образцы щелочно-галогидных кристаллов KCl, KBr, KCl-Na (0,05 мол. %), KCl-Ag (0,2 мол. % в расплаве, 0,02 мол. % в образце), KCl-Tl (0,1 и 1,0 мол. %), выращенные методом 60-кратной зонной плавки в ИФ АН ЭССР по технологии, описанной в / 139 /, и образцы NaCl-Ag (0,1 вес %), выращенные методом Киропулеса в НИИ ФТ ЛГУ.

В работе также исследовались натриево силикатные стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, активированные тербием (0,02 и 0,2 мол. % Tb_2O_3), полученные по методике, описанной в / 140 /.

Содержание примесей переходных элементов в этих стеклах было на уровне 10^{-4} мол. %.

2.2. Блок-схема установки

Общая блок-схема установки, использованной в данной работе, приведена на рис. 2.1. и 2.2.

Для измерений использовались два типа продувных криостатов:

- 1) гелиевый малоинерционный продувной для измерений до гелиевых температур / 118 / (4,2 ÷ 350 К)
- 2) азотный малоинерционный продувной, подробное описание которого дано в подразделе 2.3. (80 ÷ 350 К).

Кроме того, для измерений спектров образования центров окраски в натриево силикатном стекле использовался азотный вакуумный криостат с безмасляным вакуумом $10^{-5} \div 10^{-6}$ мм/рт.ст.

Возбуждение образцов производилось или рентгеновским излучением трубки БСВ-2 с вольфрамовым анодом (40 ÷ 50 кВ, 10 ÷ 20мА)

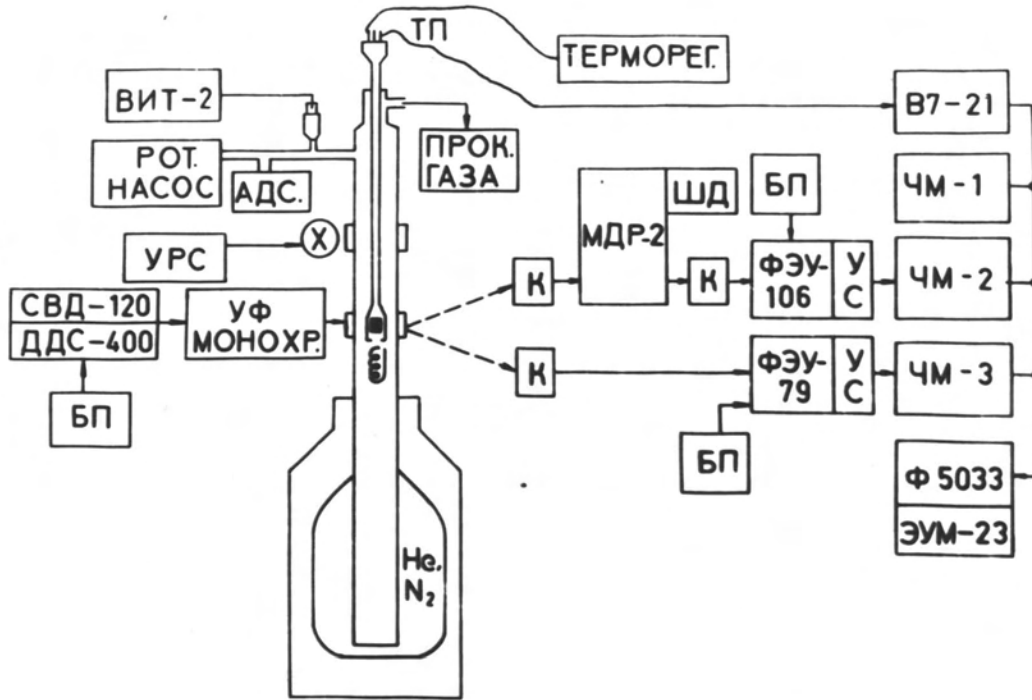


Рис. 2.1. Блок-схема установки:

Х - рентг. трубка, ТП - термопары, К - конденсоры (с затворами и светофильтрами), У, С - усилители и селекторы одноэлектронных импульсов, ШД - шаговой двигатель, ЧМ-частотомеры: 1 - часы, 2, 3 - счет фотонов.

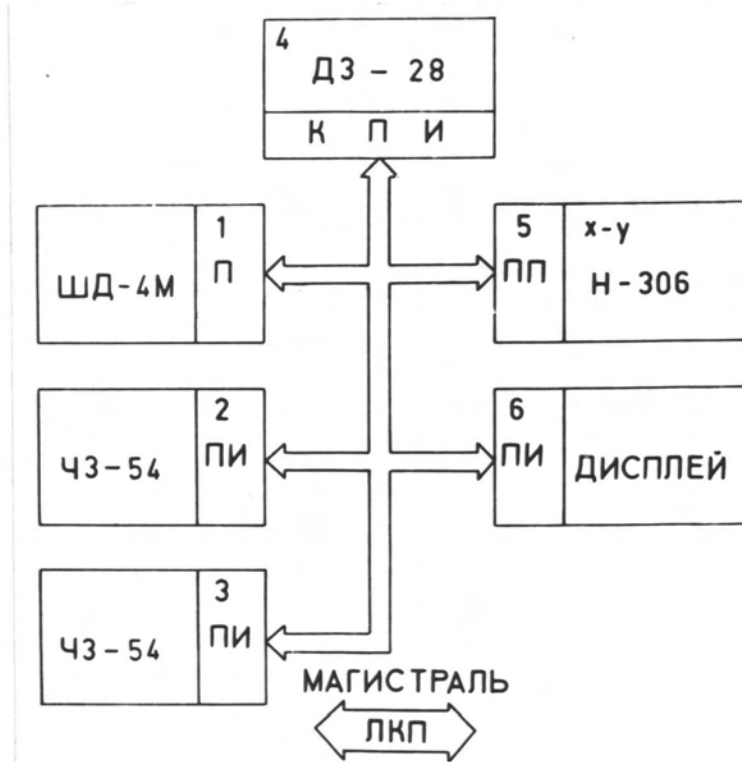


Рис. 2.2. Блок-схема ИБК:

1 - шаговый двигатель к монохроматору МДР-2, 2,3 - частомеры, 4 - микро-ЭВМ "Электроника ДЗ-28", 5 - двухкоординатный графопостроитель, 6 - дисплей.

через алюминиевый фильтр (1 мм), или УФ излучением ламп ДДС - 400 и СВД - 120 через монохроматоры (SPM-I или призмный или МДР-2 в комбинации со светофильтрами).

Температура в камере образца гелиевого продувного криостата измерялась в интервале $4,5 \div 77$ К с помощью GaAs диода, а выше 77 К во всех криостатах с помощью медь-константановой термомпары. Для оптических измерений использовались монохроматический и интегральный каналы. Монохроматический канал состоял из монохроматора МДР-2 с кварцевыми конденсорами и охлаждаемого парами азота ФЭУ-106 в режиме счёта фотонов. В интегральном канале использовался охлаждаемый парами азота ФЭУ-79 со светофильтрами.

Счет фотонов осуществлялся усилителем, селектором и регистрировался частотомерами типа ЧЗ - 38 или ЧЗ - 54.

Сбор цифровой информации с частотомеров и вольтметра типа В7-23 или В7-21 производился или с помощью транскриптора Ф 5033 с печатающей машинкой ЭУМ-23, или с использованием измерительно-вычислительного комплекса (ИВК), показанного на рис. 2.2.

2.3. Продувной малоинерционный азотный криостат

Для диапазона температур выше 80 К, где происходит основное изменение спектров ТЛ, с ростом температуры, нами в ходе данной работы сконструирован, собран и отлажен малоинерционный азотный продувной криостат, общий вид которого приведен на рис. 2.3.

Газообразный азот, испаренный нагревателем 15 (или естественным приводом тепла через конструкционные элементы) через отверстия в корпусе попадает снизу в кварцевую внутреннюю трубку (10 мм), выполняющую роль также камеры образца и защищенную от привода тепла с корпуса медным экраном 5, помещенным в вакуум (10^{-3} мм/рт.ст.). Нагрев образца и стабилизация температуры

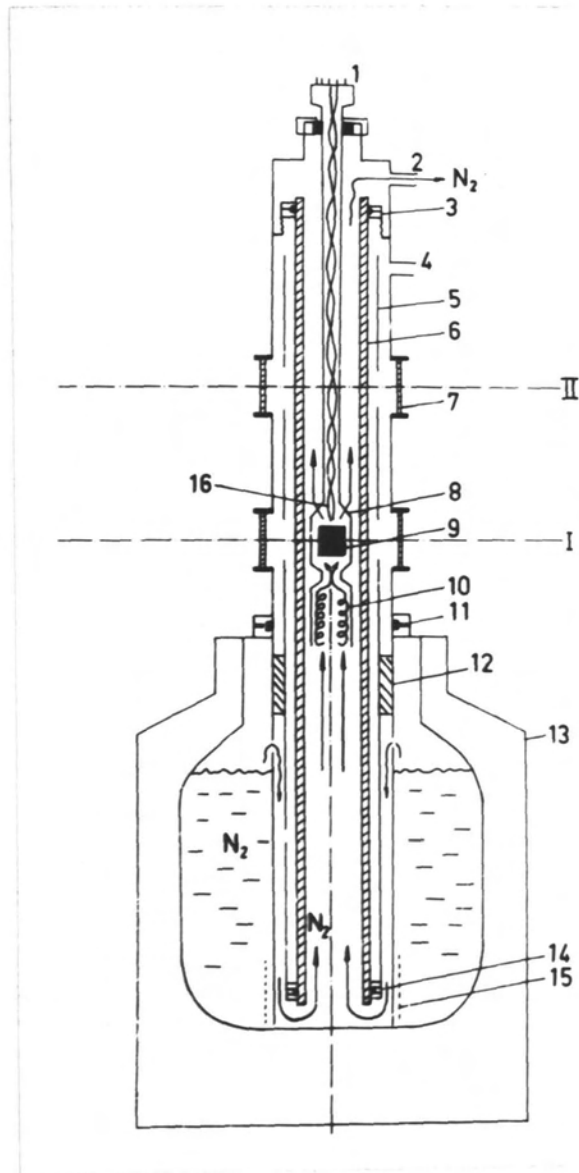


Рис. 2.3. Азотный малоинерционный продувной криостат:
 I - разъем, 2 - отвод газообразного азота, 3, 14 - индиевые уплотнения, 4 - откачка вакуума к адсорбционному насосу, 5 - экран, 6 - кварцевая трубка, 7 - наружные кварцевые окна, 8 - образцедержатель, 9 - образец, 10 - нагреватель, II - уплотнение, 12 - корпус, 13 - азотный дьюар (50 л), 15 - испаритель азота, 16 - термопары.

осуществляются двумя способами - 1) регуляцией скорости прокачки газа, 2) нагревателем I_0 , исполненным в виде двойной спирали из нихрома, мощностью до 70 W.

Образец прикреплялся к образцедержателю I пружинками. Скорость откачки газообразного азота регулировалась игельчатыми вентилями, установленными у входа компрессора.

Криостат помещался внутри типового азотного дьюара вместимостью 50 л.

Пояснения к остальным обозначениям - под рисунком.

Азотный продувной криостат, описанный выше, в диапазоне от 80 до 370 K имеет ряд преимуществ по сравнению с гелиевым продувным криостатом, использованным в диапазоне до гелиевых температур. Практически исключены перемещения образца относительно оптической оси во время температурных "скачков". Отсутствуют сложные клеевые соединения, что в значительной мере повышает надежность и длительность эксплуатации. Кроме того, в отличие от гелиевого продувного криостата, пополнение хладагентом - жидким азотом, возможно не вынимая криостат из дьюара. Расход жидкого азота в основном зависит от качества дьюара и составляет от 5 до 7 литров в сутки.

Сохраняются и все преимущества продувных криостатов перед вакуумными:

- 1) возможность проведения измерений в двух "этажах",
- 2) быстрота смены образца (2 ÷ 5 мин.),
- 3) нет градиента температуры по объёму образца, что позволяет достичь стабилизации температуры до $\pm 0,2$ K.

Основной недостаток описанного азотного продувного криостата - фоновое свечение - определяется качеством внутренней кварцевой трубки. Для уменьшения влияния фонового свечения воз-

буждение образца производилось, как правило, в верхнем оконном блоке. В монохроматическом канале фоновое свечение практически не наблюдается. При измерениях ТЛ с целью "замораживания" надбарьерных рекомбинационных процессов образец охлаждается, а при охлаждении "фоновое свечение" практически подавлено.

При измерении спектров стационарной ренгенолюминесценции необходимо предварительное измерение спектра фонового свечения кварцевой трубки.

2.4. Методика измерений спектров и кинетик туннельной люминесценции

Для измерений спектров и кинетик ТЛ использовались малоинерционные гелиевый и азотный предувные криостаты. Типичные размеры образцов $5 \times 5 \times 1 \text{ м}^3$.

Как правило, рентгеновское возбуждение образцов рентгеновской трубкой с вольфрамовым анодом (50 кВ, 15 мА) через алюминиевый фильтр (1 мм) производилось в верхнем оконном блоке криостата, и после возбуждения образцы опускались в нижний оконный блок, соединенный с оптическими каналами. Такой режим выбирался для более резкого охлаждения образца до температур измерения и ослабления возможного фонового свечения клеевых соединений и других деталей криостата, возбуждаемого рентгеновским излучением одновременно с образцом.

Оптическое возбуждение активированного Tb^{3+} стекла производилось в области 5,5 эВ УФ светом лампы СВД-120, пропущенным через призмный кварцевый монохроматор.

Затем для измерений спектров ТЛ устанавливалась требуемая температура измерения, которая поддерживалась терморегулятором ($\Delta T < 1 \text{ К}$) или вручную ($\Delta T < 3 \text{ К}$).

Для измерения спектров ТЛ применяется монохроматор МДР-2 (решетки 600 штр./мм и 1200 штр./мм) с ФЭУ-106. Полученные спектры ТЛ корректировались на затухание во времени и на спектральную чувствительность регистрационного тракта.

Для учёта затухания во времени спектры ТЛ снимались не сколько раз на разных стадиях затухания, потом точки спектров откладывались в двойном логарифмическом масштабе. Для каждой точки спектра проводилась своя кинетика - прямая в этих координатах. Пересечение семейства кинетик с прямой, проведенной в фиксированный момент времени (обычно 600 ÷ 1200 сек.) дает точки исправленного спектра.

Кривую спектральной чувствительности регистрационного тракта получали при помощи вольфрамовой эталонной лампы накаливания с известной температурой. Так как для ослабления интенсивности излучения лампы использовалась диафрагма в виде малого отверстия, не исключены эффекты дифракции. Как показали пробные расчеты, к малым изменениям кривой коррекции весьма чувствительно положение максимума спектра, однако на полуширину спектра кривая коррекции влияет в значительно меньшей степени.

Подгонка Гаусовых кривых под экспериментальные спектры ТЛ $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag, а также расчеты площадей под Гаусовыми кривыми производилась на ЭВМ М-6000.

При исследовании влияния на кинетики ТЛ температурных "скачков" измерения проводились на участках кинетик ТЛ, которые хорошо аппроксимируются прямой в двойных логарифмических координатах.

Измерения проводились или в фиксированных точках спектра в монохроматическом канале, или в интегральном канале (ФЭУ-79 со светофильтрами). Кривые затухания ТЛ натриево-силикатного стекла, активированного Tb^{3+} , измерялись с использованием

светофильтра ЖС-18, выделяющего из спектра люминесценции Tb^{3+} , состоящего из "синей" и "зеленой" групп линий / I19 /, преимущественно "зеленое" свечение.

Стабильность температуры во время "скачков" температуры для "включения" диффузии при измерениях на азотном продувном криостате достигала $\Delta T = \pm 0,2$ К. Для "включения" переориентации A_g^{2+} центров на гелиевом продувном криостате при ручной стабилизации $\Delta T < \pm 2,5$ К.

Для измерения полуширины полосы поглощения A_g^{2+} - центров и ее уширения с ростом температуры использовался спектрофотометр СФ-8, условия получения A_g^{2+} центров в образце $KCl - Ag - NO_2$ взяты из работы / I41 /, разложение спектрального контура и определение полуширины спектра поглощения A_g^{2+} центров производилось на ЭВМ М-6000.

2.5. Методика измерений спектров образования центров окраски

Полированные образцы натриево-силикатного стекла с Tb^{3+} крепились к образцедержателю вакуумного криостата индием. Перед измерениями образцы прогрели до $300^\circ C$ в течении 10 мин. Возбуждение образцов осуществляли лампой ДДС-400 через светосильный монохроматер МДР-2 в комбинации со сменными светофильтрами.

Измерения проводили интегрально (через светофильтры, выделяющие зеленую группу линий излучения иона Tb^{3+}) или через монохроматер МДР-2 с помощью ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Спектр образования центров окраски E_1^- и E_2^- определялся как спектральная зависимость отношения светосуммы S_E , высвеченной в соответствующих пиках термовысвечивания / I42 /, к количеству квантов возбуждающего света.

Средняя энергия активации E_a процесса образования E_2^- центров определялась по углу наклона построенной в координатах Арениуса зависимости количества образовавшихся E_2^- центров S_E от температуры УФ возбуждения. При этом каждому участку температур, в пределах которого вычислялось значение E_a , приписывалась средняя температура T .

2.6. Выводы

1. Разработан и освоен азотный малоинерционный продувной криостат.
2. В разделе кратко описаны экспериментальные установки и методика измерений, дана характеристика образцов.

3. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА СПЕКТРЫ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО - ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

3.1. Температурная зависимость полуширины спектров туннельной люминесценции

На рис. 3.1 показано увеличение полуширины спектров ТЛ с ростом температуры для $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag / 6, 143 /. Такое увеличение полуширины спектров ТЛ ЩГК с ростом температуры универсально и зарегистрировано нами также для других пар ТЛ, которые традиционно не связываются с излучением при внутрицентровых переходах:

- 1) $\{Ag^0 - V_K\}$ пар в KCl-Ag / 143 /
- 2) $\{Tl^0 - Tl^{2+}\}$ пар в KCl-Tl (0,1 мол.%) см. рис.

3.2,

- 3) для полосы $\sim 2,2$ эВ в KCl-Tl (1 мол.%), которая, вероятно, связана с парными центрами таллия (более подробно состав пар не изучался), см. рис. 3.3,

- 4) для чистого KCl / 144 /, см. рис. 3.4 (а также KCl-Na (0,05 мол. %)). Состав пар ТЛ KCl и KCl-Na более подробно рассмотрен в подразделе 3.2.

Из всех перечисленных выше пар ТЛ пара $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в KCl-Ag явно предпочтительнее других пар для более детальных исследований, так как высока термическая стабильность ее компонент ($T > 300$ К), идентифицированы обе компоненты пары / 56, 93 /, интенсивности ТЛ достаточно высоки для подобных измерений в спектральном канале. Мы аппроксимировали

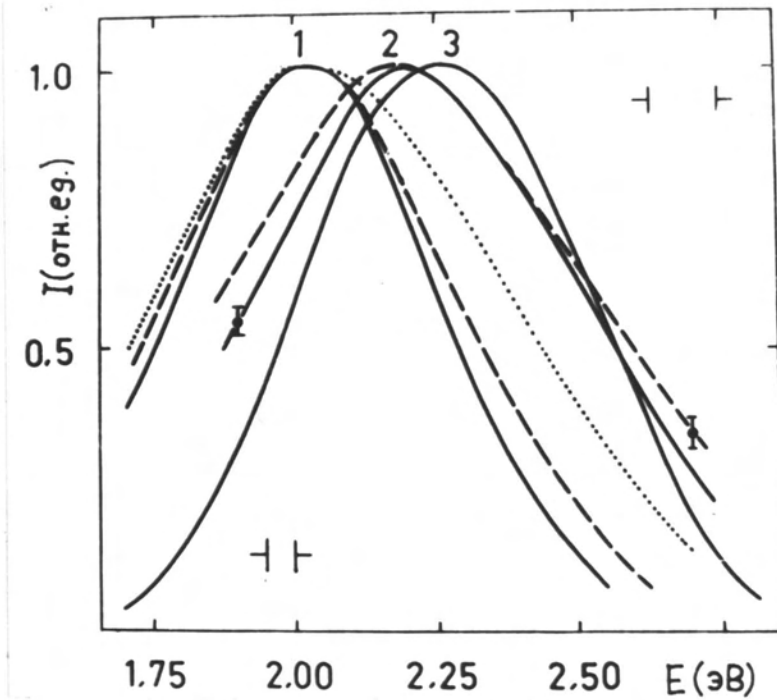


Рис. 3.1. Спектры ТЛ KCl-Ag после рентгеновского облучения при: 1 - 280 К (пары $\{\text{Ag}^0-\text{Ag}^{2+}\}$); 2 - при 165 К (пары $\{\text{Ag}^0-\text{V}_\text{K}\}$), температуры измерения — 8 К; — — — 150 К; 230 К; кривая 3 - спектр π экситона в KCl при 8 К.

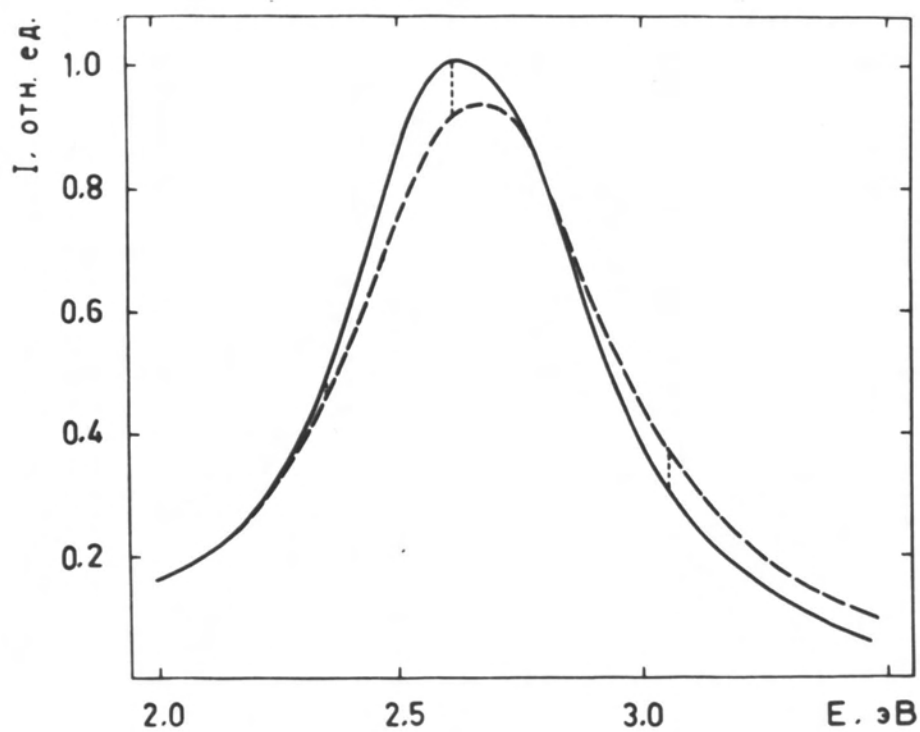


Рис. 3.2. Спектры ТЛ КС1-Т1 (0,1 м%) после рентгеновского возбуждения при 280 К. Температуры измерения — 85 К; --- 145 К.

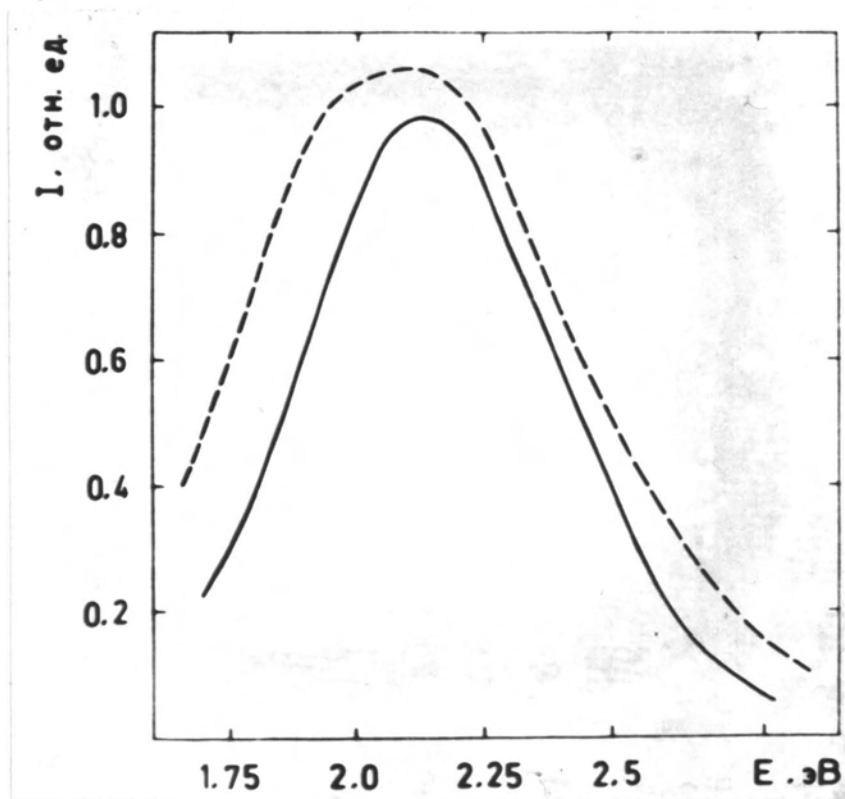


Рис. 3.3. Спектры ТЛ КСІ-ТІ (1,0м%) после рентгеновского возбуждения при 280 К. Температуры измерения: — 8 К; --- 200 К.

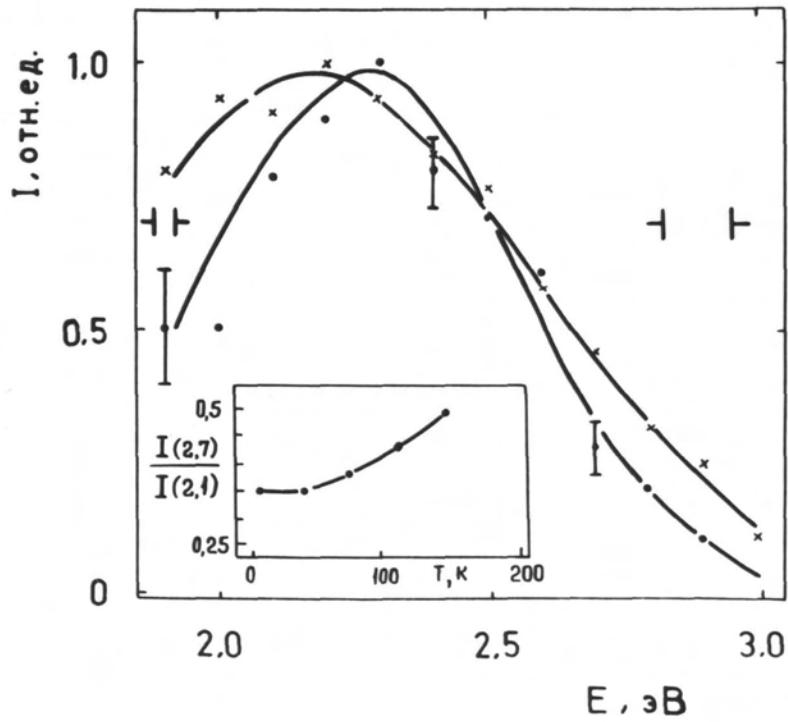


Рис. 3.4. Спектры ТЛ КС1 после рентгеновского возбуждения при 180 К. Температуры измерения \cdots — 8 К, \times — 145 К. Отдельной кривой показано отношение интенсивности на краю полосы (2,7 эВ) к интенсивности вблизи максимума (2,1 эВ).

для проведения измерений с необходимой точностью увеличение полуширины спектра ТЛ в паре $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ (см. рис. 3.5) формулой $\left(\frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)}\right)^2 = \text{cth} \frac{\hbar \omega}{2kT}$ (рис. 3.6) для внутри-центрового излучательного перехода в полуклассическом приближении в квазимолекулярной модели примесного центра при учете одного среднего эффективного колебания с частотой ω . Подробности вывода формулы см., например, в / 27 / (см. также пункт I.I.2).

Для пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ частота $\omega = (3,7 \pm 0,4) 10^{13} \text{e}^{-1}$ $\hbar \omega = 23,5 \pm 2,5$ мэВ. Для пары $\{Ag^0 - V_K\}$ расчет дает $\hbar \omega = 23 \pm 6$ мэВ. Большая погрешность связана с термической стабильностью V_K центров, которая ограничивает верхний предел измерений спектров ТЛ температурой 150 К.

Эти частоты представлены на таблице 3.1, где для сравнения приведены также частоты, определенные из спектров поглощения Ag^0 и Ag^{2+} центров, локальная частота колебаний V_K центра и частота LO фенона в KCl .

Таблица 3.1

Средние эффективные частоты

	$\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$	$\{Ag^0 - V_K\}$	$Ag^0_{\text{погл.}}$	$Ag^{2+}_{\text{погл.}}$	V_K (лок)	LO_{KCl}
$\hbar \omega$ (мэВ)	$23,5 \pm 2,5$	23 ± 6	21 /147/	$19,3 \pm 1,3$	28,6 /146/	25,1 /145/

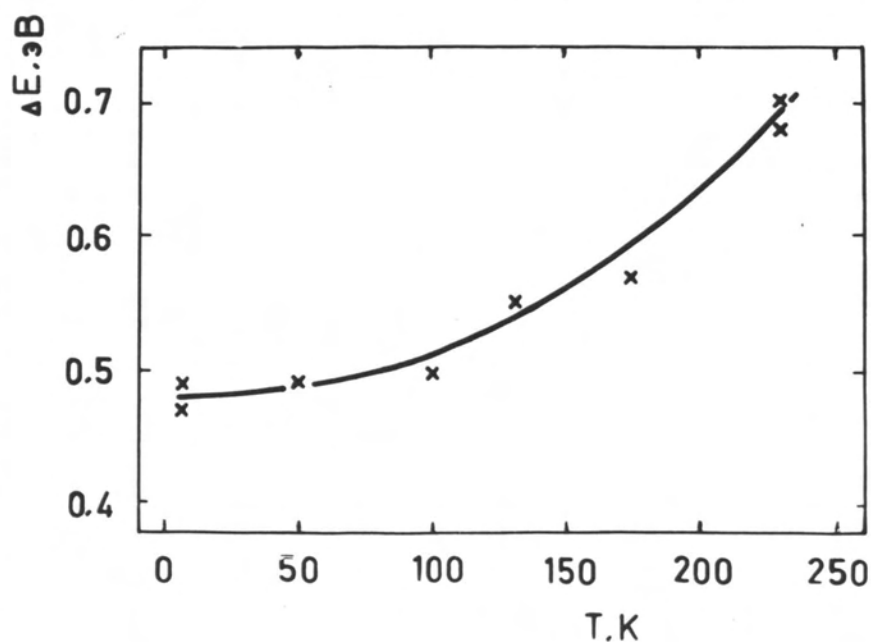


Рис. 3.5. Зависимость полуширины спектра ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag от температуры после облучения при 280 К.

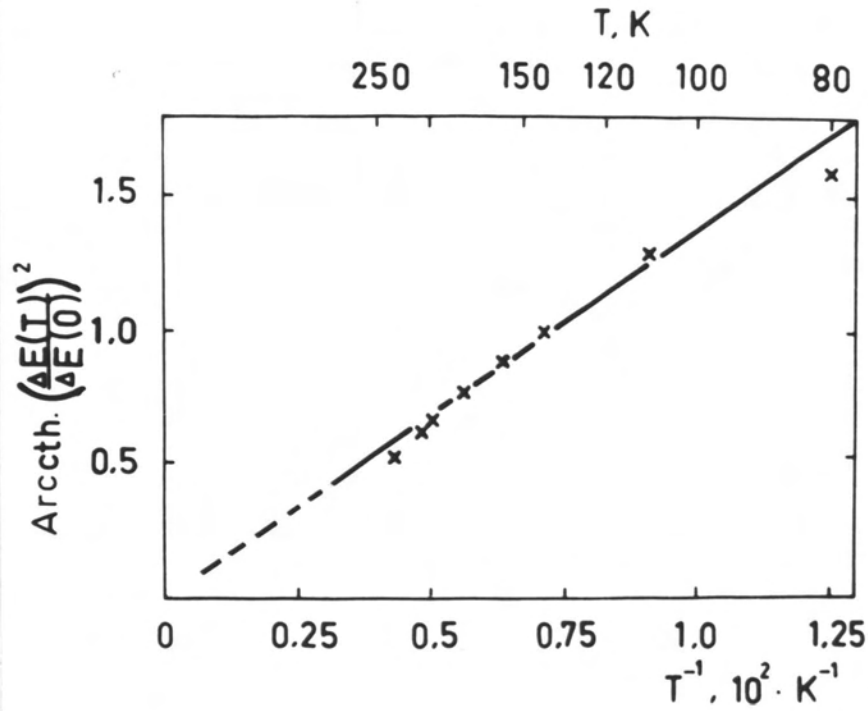


Рис. 3.6. Аппроксимация зависимости спектра ТЛ $\{ \text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+} \}$ пар в КС1-Аг от температуры формулой $\left(\frac{\Delta E(T)}{\Delta E(0)} \right)^2 = \text{cth} \frac{k_w}{2kT}$

Для интерпретации частот эффективных колебаний ω , определенных из температурной зависимости полуширин спектров ТЛ, возможно рассмотрение излучательного акта ТЛ в рамках двух моделей:

- 1) излучательный туннельный переход, подобный переходу в Д-А паре,
- 2) модель внутрицентрального излучения - после туннельного перехода образуется состояние возмущенного Ag^+ автолокализованного экситона ($\text{Al}\ddot{\text{e}}_{\text{Ag}^+}$).

На рис. 3.7 представлены кривые адиабатических потенциалов для обеих моделей излучательного акта ТЛ пары $\{\text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+}\}$. В рамках модели 1 начальным (возбужденным) состоянием пары $\{\text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+}\}$ является сумма энергий Ag^0 и Ag^{2+} центров в основном электронном состоянии, и это начальное состояние изображено кривой 1 на рис. 3.7. Частота ω , определенная из температурной зависимости полуширины спектра ТЛ $\{\text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+}\}$ пары в этой модели является средней эффективной частотой, которая определяет релаксацию начального состояния пары Д-А.

В рамках модели 2 частота ω характеризует кривую адиабатического потенциала возбужденного состояния $\text{Al}\ddot{\text{e}}_{\text{Ag}^+}$ (рис. 3.7, кр. 2). В пределах ошибок эксперимента нам не удалось обнаружить особенностей, отличающих спектр ТЛ $\{\text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+}\}$ пар от внутрицентрального. Вероятно, это связано с тем, что в паре $\{\text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+}\}$ в температурном уширении преимущественно участвуют локальные колебания одного из партнеров. Сопоставление частот, полученных из спектров ТЛ с частотами колебаний отдельных центров (табл. 3.1), к сожалению, не дает однозначного ответа, т.е., необходимы дополнительные сведения и соображения для выяснения природы температурного уширения полос ТЛ. Гауссовая

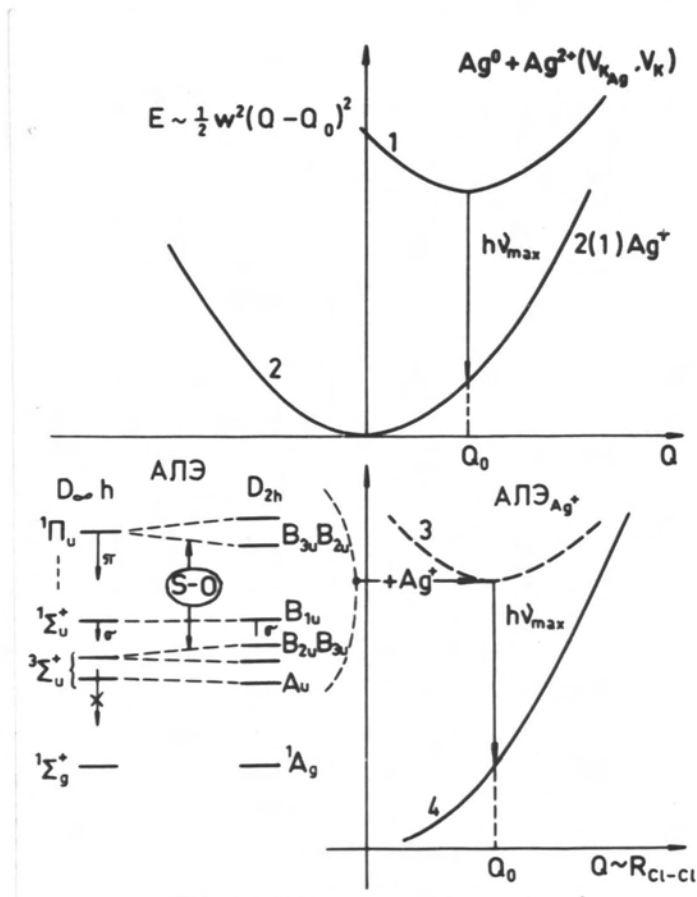


Рис. 3.7. Кривые адиабатического потенциала для интерпретации эффективной частоты ω для двух моделей: 1,2 - потенциалы Д-А пары и излучательный туннельный переход; 3,4 - потенциалы для автолокализованного экситона. Показана также симметрия низких возбужденных состояний АЛЭ в модели: молекула Cl_2^{2-} ($D_{\infty h}$) и молекула Cl_2 в кристалле (D_{2h}), поляризация разрешенных переходов и спин-орбитальное взаимодействие.

Форма полосы ТЛ и внутрицентровый характер температурного уширения полосы ТЛ $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар говорит в пользу модели 2 (образование $Al\Delta_{Ag^+}$). В пользу первой модели, т.е. излучательного туннельного перехода между донором и акцептором в основных состояниях, по нашему мнению, самым убедительным экспериментом было бы прямое доказательство существования в ШГК поляризации излучения, которая зависит только от ориентации оси пары / 13 /. Существующие же поляризационные данные всегда связаны с присутствием анизотропного акцептора и строго доказывают наличие угловой зависимости вероятности туннельного перехода электрона на анизотропный акцептор / 56, 57 /.

Для более подробного изучения механизма ТЛ полос $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0 - V_K\}$ и его температурной зависимости нами далее рассмотрено изменение спектров ТЛ при возбуждении в районе образования V_{KAg} центров, в подразделе 3.3 рассмотрено поведение полной вероятности ТЛ полосы $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар и в подразделе 3.4 более подробно обсуждена возможность образования в результате туннельного перехода $Al\Delta_{Ag^+}$.

В работе / 148 / показано, что выше температуры дelokализации V_K центров (210 К) в KCl имеется температурный интервал (до 280 К), где над образованием V_K центров доминирует образование V_{KAg} центров (V_K центры поблизости ионов Ag^+), так как для "нижней ионизации" Ag^+ при подходе V_K с образованием Ag^{2+} необходима энергия активации $\sim 0,23$ эВ. Только при нагреве выше 280 К на порядок возрастает образование Ag^{2+} центров. Кстати, и в работах Делбека с соотр. / 56, 141 / по исследованию Ag^{2+} центров и ТЛ $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag нагрев осуществлялся только до 223 К / 141 / или 250 К / 56 /, т.е. наряду с Ag^{2+} должно присутствовать значительное количество V_{KAg} центров. Для получения дополнительной

информации о закономерностях ТЛ в парах $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ и $\{Ag^0 - V_{KAg}\}$ нами изучено поведение спектров ТЛ при возбуждении в стадии V_{KAg} центров.

На рис. 3.8 показано изменение спектра ТЛ KCl-Ag в зависимости от температуры возбуждения. Видно, что имеются три стадии в изменении спектра ТЛ:

- 1) "низкотемпературная" (ниже температуры делокализации V_K центров,
- 2) выше температуры делокализации V_{KAg} центров (по работе / 148 /),
- 3) между ними находится стадия V_{KAg} центров (до 280 К), в течении которой спектр ТЛ, не меняя полуширины, монотонно сдвигается.

Мы приходим к выводу, что образование V_{KAg} центров должно быть принято во внимание при интерпретации полос ТЛ, и в стадии образования V_{KAg} центров должны быть рассмотрены туннельные переходы в парах $\{Ag^0 - V_{KAg}\}$.

3.2. Спектры туннельной люминесценции KCl и KCl-Na

Полосы туннельной люминесценции чистых щелочно-галогидных кристаллов представляют собой интерес в связи с тем, что в состав пар туннельно-рекомбинирующих дефектов здесь входят только собственные радиационные дефекты.

В работе / 90 / было показано, что максимум полосы ТЛ чистого KCl, которая связывается с рекомбинацией в парах $\{F - V_K\}$ зависит от температуры возбуждения. С целью выяснения причин сдвига максимума полосы с измерением температуры возбуждения нами проведены измерения, в результате которых мы пришли к выводу,

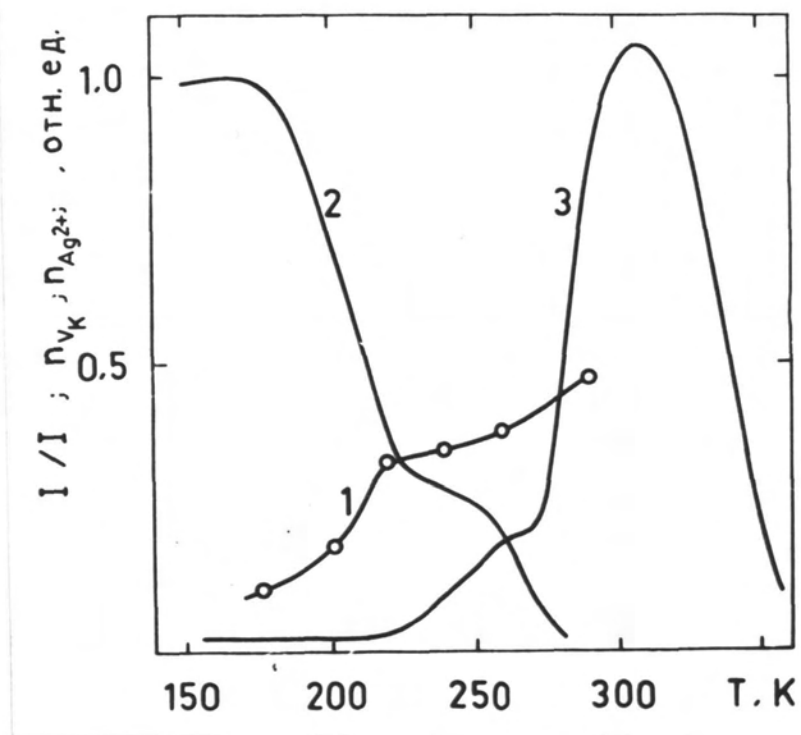


Рис. 3.8. Изменение спектра ТЛ KCl-Ag ($I_{1,8} / I_{2,4}$) - кривая 1, в зависимости от температуры возбуждения. Кривые 2 и 3 - концентрации образовавшихся v_K и Ag^{2+} центров соответственно, из работы /148/.

что наиболее вероятным составом рекомбинирующих пар при температурах ниже температур делекализации I центров являются не отдельные пары $\{F-V_K\}$, а рекомбинация между пертурбированными F и V_K центрами, входящими в состав троек дефектов $\{I \dots F \dots V_K\}$.

На рис. 3.9 показаны спектры ТЛ чистого KCl и $KCl-Na$ после возбуждения при двух разных температурах 10 К и 180 К. Видно, что примесь Na в концентрации до $5 \cdot 10^{-2}$ мол. % не меняет спектры ТЛ. Поэтому для измерений интенсивности ТЛ в разных точках спектра от температуры возбуждения использовались образцы $KCl-Na$ ($5 \cdot 10^{-2}$ мол. %), имеющие более высокую по сравнению с чистым KCl интенсивность ТЛ.

На рис. 3.10 показан сдвиг полосы ТЛ $KCl-Na$ в двух точках спектра в зависимости от температуры возбуждения (кр. - х -). Полуширина спектра имеет минимальное значение в пределе низких или высоких температур (рис. 3.11), а в промежуточной области около 100 К полуширина имеет максимальное значение (около 1 эВ). Мы пришли к выводу, что это указывает на наличие двух полос, расположенных примерно около 2,2 эВ ("высокотемпературная") и 2,5 эВ ("низкотемпературная"), а не одной монотонно сдвигающейся полосы. Это указывает также на довольно существенное различие в составах пар в обеих полосах ТЛ.

Далее рассмотрим характеристики "высокотемпературной" и "низкотемпературной" полосы ТЛ.

Для обеих полос характерны следующие особенности:

- 1) спектр ТЛ отличается от спектра триплетного экситона в KCl и не наблюдается характерное для экситона / 149 / термическое тушение в районе температур $20 \div 30$ К (интенсивность ТЛ не зависит от температуры в пределах $8 \div 50$ К),

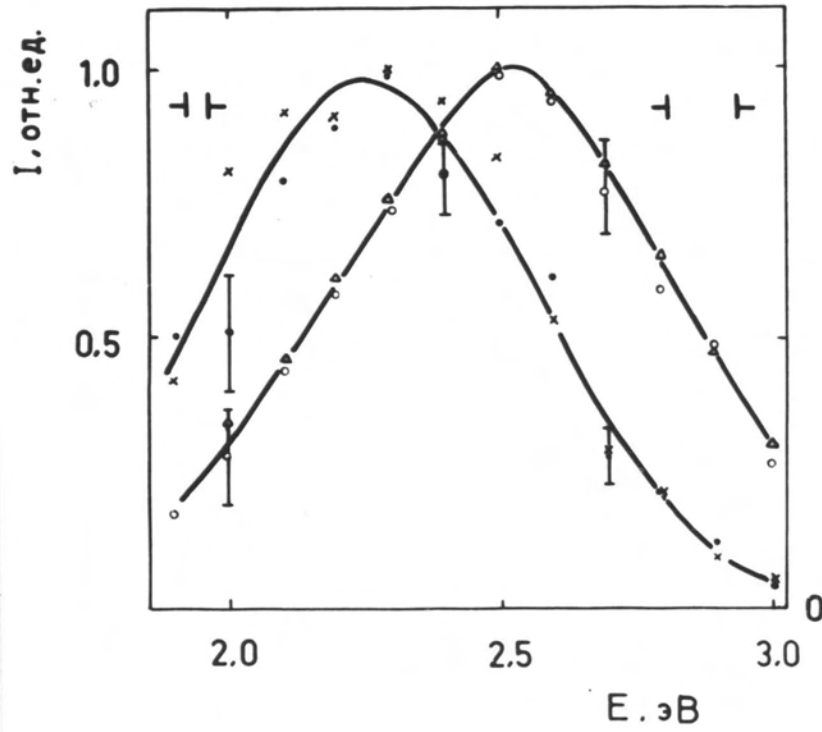


Рис. 3.9. Спектры туннельной люминесценции чистого KCl (\cdot и \circ) KCl-Na (\times и Δ) в зависимости от температуры рентгеновского возбуждения: 10 К (\circ и Δ), 180 К (\cdot и \times).

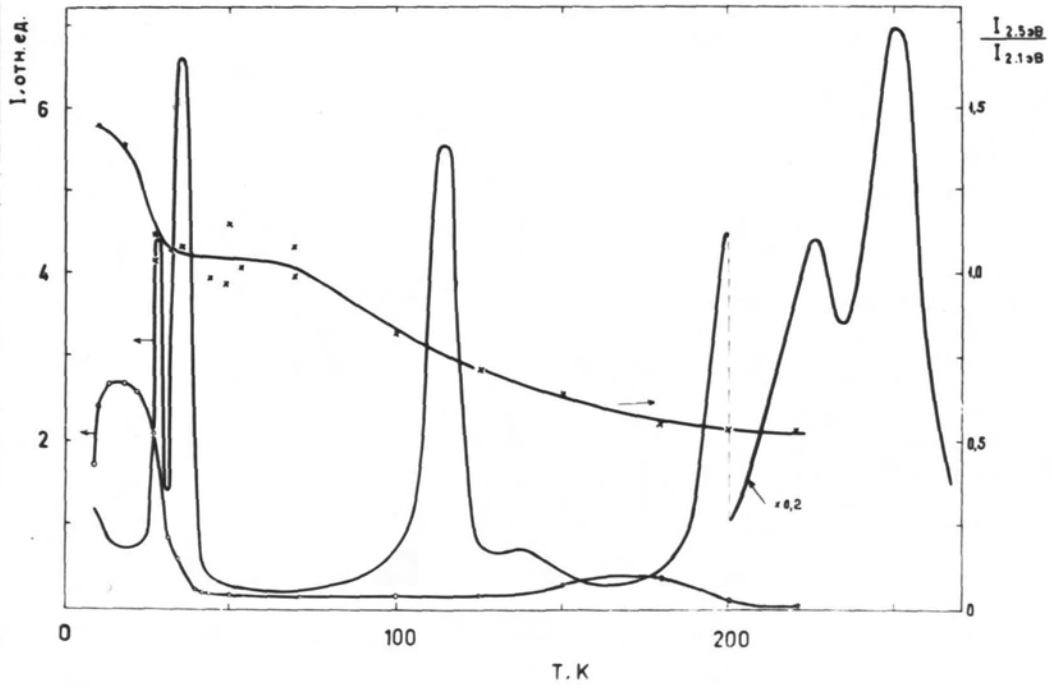


Рис. 3.10. ТСЛ КС1-На после X возбуждения при 8 К — .
 Интенсивность ТЛ 2,1 эВ при 8 К $\circ-\circ-$ и отношение интенсивности
 2,5 эВ к 2,1 эВ при 8 К $\times-\times-$ в зависимости от температуры X -
 возбуждения.

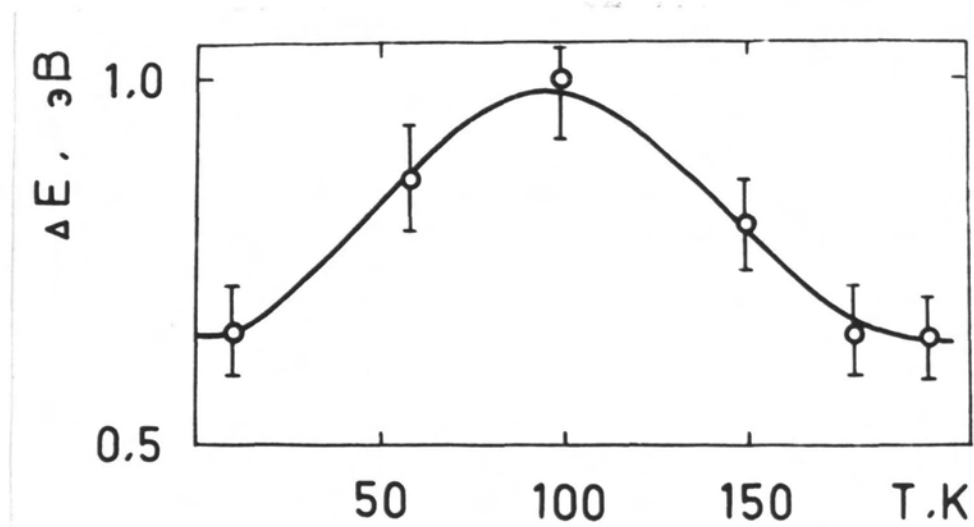


Рис. 3.11. Полуширина полосы ТЛ КС1 при 10 К в зависимости от температуры рентгеновского возбуждения.

2) эффективность возбуждения ТЛ в этих полосах растет при введении примеси Na в KCl, а также если образец неоднократно продолжительно облучался и отогревался до 300 К. Примесь Na возможно, действует как "катализатор", который способствует накоплению V_K центров или других центров, участвующих в ТЛ, а также возможно вхождение натрия в состав этих центров,

3) спектр эффективности фотестимулированного "высвечения" ТЛ в обеих полосах совпадает со спектром поглощения F-центров. F' центры предварительно разрушались ИК светом. Эффективность разрушения проверялась по отсутствию термического тухления в районе 20 - 40 К, т.е., исключалась реакция $\{F'-V_K\} \rightarrow \Pi_{\text{экс.}}$. Так как при 8 К подветкой в полосе поглощения F-центров при 2,3 эВ маловероятна возможность термического разрушения F²⁺ центров / 150 /, то, видимо, F-центр участвует в качестве донорного центра в обеих полосах 2,2 и 2,5 эВ.

Рассмотрим отдельно состав пар центров, определяющих "высокотемпературную" полосу ТЛ KCl (и KCl-Na): полоса элементарна, так как кинетики ТЛ при разных энергиях квантов параллельны / 90 / - эффективность возбуждения ТЛ в полосе 2,2 эВ имеет резкий спад, если температура возбуждения выше температуры делекализации V_K -центров, рис. 3.10, кр. - о - (см. также / 91 /). Все же некоторое слабое послесвечение наблюдается и в случае, если образец возбуждался при температурах 220 - 270 К. Оно исчезает при $T > 270$ К, что не противоречит участию в ТЛ малой доли $V_{KA}(Na)$ центров, поскольку и в чистом KCl имеется Na (см. методику получения образцов разд. 2.1). Ранее / 91 / было высказано предположение, что дырочным центром

ТЛ является V_K центр. Однако, если полосу 2,2 эВ связать с рекомбинацией в парах $\{F-V_K\}$, то для объяснения природы полосы около 2,5 эВ необходимо отыскать другой набор центров.

"Низкотемпературная" полоса ТЛ 2,5 эВ характеризуется следующими особенностями:

- эффективность возбуждения ТЛ в данной полосе в зависимости от температуры рентгеновского возбуждения возрастает с понижением температуры в двух стадиях - в районе пиков ТСЛ H_A I_A центров (100 - 120 К) и I центров $T < 30$ К (рис. 3.11);
- в качестве возможного электронного центра, проявляющегося в полосе 2,5 эВ не исключен Na^0 центр в KCl. Температура разрушения Na^0 центра находится в районе делекализации H_A центра при 120 К / 151 - 153 /. Отсутствие других экспериментальных данных об этом центре, не позволяет полностью исключить эту возможность;
- с целью выяснения роли H и H_A центров в качестве дырочного центра, проявляющегося в полосе 2,5 эВ проводился следующий эксперимент. Известно, что H и H_A центры меняют свою ориентацию соответственно при температурах 10,9 и 16,8 К / 154, 155 /. При скачкообразном повышении температуры измерения выше температуры реориентации центров с низкой симметрией должно наблюдаться характерное для процессов реориентации увеличение вероятности туннельного перехода с последующим приростом интенсивности ТЛ над отчетной (см. подразд. 4.2). Для полосы 2,5 эВ такого прироста не наблюдается, то есть, H и H_A не входят в состав пары. Нет основания считать, что вероятность туннельного перехода на анизотропные центры (H и H_A) не зависела бы от ориентации электронного центра относительно оси симметрии H, H_A центров;

- так как V_K - центр является акцепторным центром в полесе ТЛ при 2,2 эВ, то в полесе при 2,5 эВ дырочным центром служит другой центр, эффективность образования которого при понижении температуры возрастает в районе пиков ТСЛ H_A , I_A и I центров.

В принципе, возможно предположить, что сдвиг максимума спектра ТЛ обусловлен рекомбинацией в парах $\{F-V_K\}$ с существенно различными расстояниями между F и V_K . Однако мы считаем, что в таком случае полуширина спектра в зависимости от температуры возбуждения должна оставаться примерно постоянной. На самом же деле (рис. 3.II) полуширина спектра при промежуточных температурах больше в два раза.

Остается на наш взгляд единственная возможность объяснения существенных различий между парами партнеров, дающими полесы ТЛ около 2,5 и 2,2 эВ. Она связана с тем, что как показано в целом ряде работ, ниже температуры дelokализации I центров по сравнению с другими дефектами особенно эффективно создаются тройки дефектов $\{I...F...V_K\}$ / 156 - 169 /. В таком случае наиболее вероятными партнерами туннельной рекомбинации в полесе "низкотемпературной" ТЛ при 2,5 эВ следует считать не отдельные пары F и V_K центров, а рекомбинацию между пертурбированными F и V_K центрами в тройках дефектов $\{I...F...V_K\}$.

3.3. Влияние температуры на полную вероятность туннельной люминесценции

Рассмотрим вопрос о поведении с ростом температуры суммарной интенсивности полесы ТЛ в смысле потока в единицу времени квантов всех энергий (называемое далее полной вероятностью ТЛ).

На рис. 3.12 показано уменьшение суммарной интенсивности полосы ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в KCl-Ag (кривая 1) и термическое тушение фотолюминесценции (кривая 2; возбуждение 7,1 эВ, регистрация 2,3 эВ), которая связывается с возбуждением экоактиваторных экситонов / 160 /. Энергия активации термического тушения фотолюминесценции, определенная по формуле Мотта, составляет примерно 0,07 эВ. Уменьшение полной вероятности ТЛ с ростом температуры зарегистрировано нами также в случае $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в NaCl-Ag. Излучение этих пар в NaCl-Ag находится в районе максимальной чувствительности применяемого ФЭУ-79 (около 3 эВ). На рис. 3.13 приведена кинетика ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в NaCl-Ag (кривая 1) при режиме изменения температуры, указанном внизу (кривая 2). Изменение температуры от 100 К (---) до 140 К (-x-) в пределах погрешности измерений не меняет спектр ТЛ (кривая 3) (частичная асимметрия полосы ТЛ может быть обусловлена реабсорбцией F центрами в NaCl (полоса поглощения F центров около 2,8 эВ). Однако, как видно из рис. 3.13 (кр. 1), в районе от 100 до 150 К наблюдается уменьшение интенсивности ТЛ ниже отчетливой. Эффект не меняется, если светофильтр марки СС-8 заместить фильтром БС-3, который в пределах всего спектра ТЛ прозрачен. В следующем подразделе поведение полной вероятности ТЛ рассматривается в рамках модели образования АЛЭ Ag^+ .

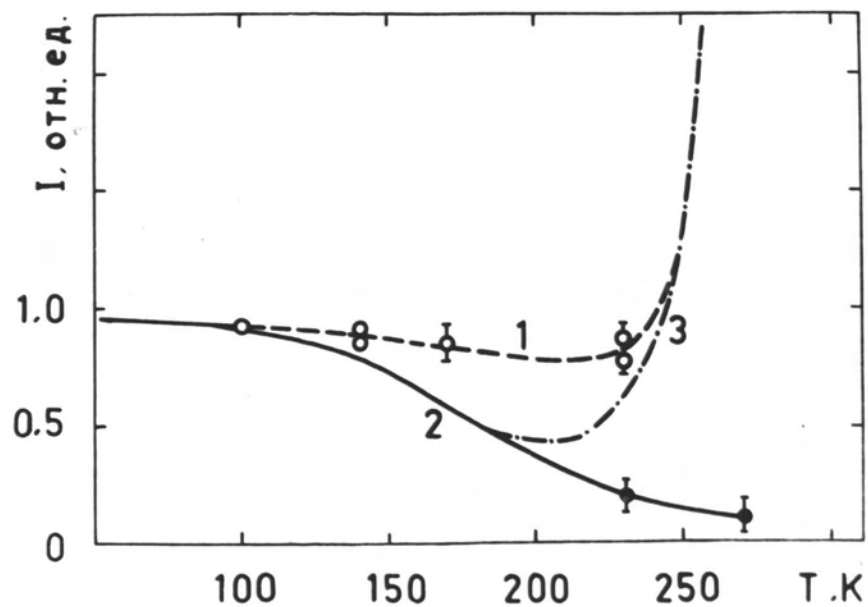


Рис. 3.12. Суммарная интенсивность полосы ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в $KCl-Ag$ в зависимости от температуры измерения - I . Кривая 2 - зависимость от температуры спектра фотолюминесценции $KCl-Ag$ при 2,3 эВ (возбуждение - 7,1 эВ). Кривая 3 - экспоненциальный рост интенсивности, обусловленный термостимулированной диффузией.

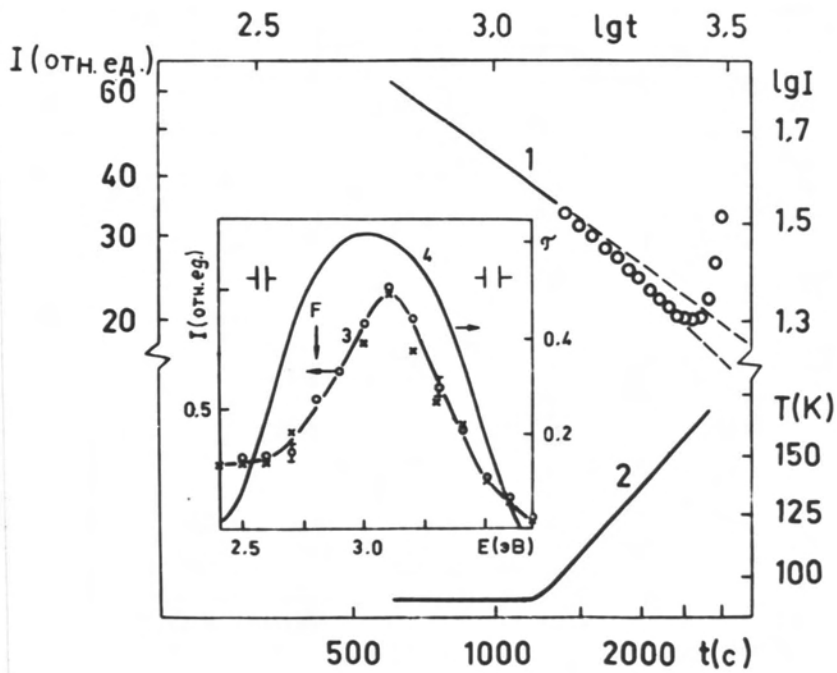


Рис. 3.13. Кинетика ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар в NaCl-Ag (I) при заданном изменении температуры (2). Кривая 3 - спектры ТЛ NaCl-Ag после рентгеновского возбуждения при 220 К, измеренные при $\circ - \circ - 100$ К, $\times - \times - 140$ К. Кривая 4 - пропускание светофильтра марки СС-8.

3.4. О модели люминесценции возмущенного автолокализованного экситона при туннельной рекомбинации в KCl-Ag

Для рассмотрения модели люминесценции автолокализованного экситона, возмущенного ионом Ag^+ при туннельной рекомбинации в парах $\{Ag^0 - V_K\}$, $\{Ag^0 - V_{K_{Ag}}\}$, $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ мы должны обсудить следующие характеристики - спектры, термическое тушение, поляризацию и др. Кроме того, необходимо обсудить возможность образования АЛЭ, возмущенного Ag^+ при туннельном переходе электрона на Ag^{2+} , окружение которого искажено вследствие эффекта Яна - Теллера (статического или динамического в зависимости от диапазона температур) / 56, 141, 161 /. В работе / 57 / ввиду следующих различий, отличающих ТЛ $\{Ag^0 - V_K\}$ пар от свечения триплетного АЛЭ: различают -ся максимумы спектров; ТЛ наблюдается при температурах, при которых излучение АЛЭ термически потушено; ТЛ $\{Ag^0 - V_K\}$ пар σ поляризовано в отличие от триплетного АЛЭ, излучение которого π поляризовано - делается вывод, что в результате туннельного перехода электрона не образуется триплетный АЛЭ (невозмущенный). Известно, что возмущенные экситоны могут иметь существенно сдвинутый спектр по отношению к невозмущенному экситону / 162 - 165 /. Из рис. 3.1 видно, что максимум спектра ТЛ пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ ($\sim 2,0$ эВ) примерно на 0,3 эВ смещен относительно спектра люминесценции триплетного экситона, измеренного на одной и той же установке с теми же коррекциями (2,3 эВ / 149 /), а максимум полосы ТЛ пары $\{Ag^0 - V_K\}$ близок по положению к максимуму полосы люминесценции триплетного АЛЭ. То, что излучение АЛЭ Ag^+ нахо-

дится в рассмотренном энергетическом диапазоне (2,0 - 2,3 эВ), на наш взгляд подтверждается и фактом, что при ВУФ возбуждения в районе создания оксалоактиваторных экситонов в KCl-Ag наблюдается излучение в интересующем нас диапазоне / I60 /. Дополнительным подтверждением этого является и изображенный на рис. 3.8, кривая I, монотонный сдвиг спектра ТЛ по мере приближения V_K центров к возмущающему иону Ag^+ при повышении температуры возбуждения. Если бы имела место лишь рекомбинация в парах $\{Ag^0 - V_K\}$ ниже 210 К и $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ выше 210 К с характерным свечением этих пар, то спектр ТЛ в районе температур возбуждения 210 К должен был бы меняться скачкообразно.

Тот факт, что пелесы ТЛ имеют Гауссову форму и их температурное уширение следует закону, характерному для внутрицентровых переходов, говорит в пользу того, что вместе суперпозиции пелес излучения донорно - акцепторных пар на разных расстояниях мы имеем дело с излучением внутрицентрального характера. В работе / I66, I67 / уже отмечалась важная роль V_K центров и излучения автолокализованных экситонов и их возмущенных аналогов для объяснения спектров низкотемпературной термостимулированной и туннельной люминесценции щелочно-галенидных кристаллов типа NaCl .

Известно / I64, I68, I69 /, что возмущенные экситоны термически тушатся при более высоких температурах, чем невозмущенные.

Обнаруженное нами уменьшение полной вероятности ТЛ $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар с ростом температуры (см. подразд. 3.3; рис. 3.12, 3.13) по нашему мнению, связано с термическим тушением излучательного состояния ТЛ пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$, так ни одна из причин, меняющих вероятность туннельного пере-

хода электрона, не должна привести к уменьшению вероятности с ростом температуры. Но уменьшение суммарной интенсивности полосы ТЛ (рис. 3.12, кр. 1) связанной с рекомбинацией $\{ Ag^0 - Ag^{2+} \}$ пар в KCl-Ag с ростом температуры значительно меньше, чем уменьшение интенсивности ФЛ в полосе околоактивных экситонов (кр. 2). И экспоненциальная зависимость термостимулированной дelokализации (кр. 3) одного из партнеров не может компенсировать эту разность. Остается предположить, что эта разница в величинах термического тушения ТЛ и ФЛ, повидимому, обусловлена наличием других причин изменения вероятности туннельного переноса электрона с ростом температуры (см. пункт I.1.4), которые увеличивают интенсивность ТЛ, и мы в итоге видим их суперпозицию с термическим тушением.

Поляризация излучения АЛЭ определяется симметрией молекулярных орбиталей низших возбужденных состояний АЛЭ, которые для симметрий D_h и $D_{\infty h}$ изображены на рис. 3.7 / 170 - 172 /. Учет возмущающего действия ионов катинозаменяющих примесей рассмотрен в / 162, 173 /. Низшие возбужденные состояния АЛЭ - это состояния $^3\Sigma_u^+$ и $^1\Sigma_u^+$. Переход с низшего триплетного состояния $^3\Sigma_u^+$ в основное состояние запрещен по спину и частично разрешается в результате спин-орбитального взаимодействия с состоянием $^1\Pi_u$ / 171, 174 / и дает π - поляризованную составляющую излучения АЛЭ (состояние T_I по / 173 /). Однако, имеется близлежащее низшее синглетное состояние $^1\Sigma_u^+$ (S_I по / 173 /, находящееся примерно на 0,04 эВ выше T_I / 176 /), переход с которого должен быть σ - поляризован, и он может проявляться под влиянием возмущающего иона / 174 /.

При рассмотрении различий в знаке поляризации ТЛ $\{ Ag^0 - V_K \}$ пар и триплетного АЛЭ необходимо учесть, что триплетный экситон - поляризован лишь при гелиевых температурах / 175, 176 /,

а при температуре ~ 20 К степень заселения низшего синглетного состояния АЛЭ уже сравнима со степенью заселения низшего триплетного состояния. Поляризация же ТЛ $\{Ag^0 - V_K\}$ пар в KCl-Ag измерялась при температурах выше 77 К / 57 /, что значительно превышает 20 К.

Исследования ТЛ $\{Na^0 - V_K\}$ пар в CsJ-Na тоже раскрывают смешанный характер низших возбужденных состояний АЛЭ. Под действием иона Na^+ значительно смещен спектр АЛЭ Na^+ и в ТЛ проявляется σ -поляризация в отличие от π -поляризованного АЛЭ / 88 /. Известно также / 89 /, что в пределах спектра полосы ТЛ в NaJ поляризация может менять знак и общая степень поляризации всей полосы зависит от вкладов σ и π составляющих. В итоге видим, что появление σ -поляризованного излучения может быть удовлетворительно объяснено в рамках АЛЭ Ag^+ .

Если при туннельной рекомбинации в парах $\{Ag^0 - V_K\}$ (или $\{Ag^0 - V_{KAg}\}$) АЛЭ может образоваться непосредственно на V_K (V_{KAg}) центре, то в случае пары $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ возможность образования АЛЭ Ag^+ необходимо рассмотреть более детально. Возможность образования АЛЭ Ag^+ при туннельном переходе электрона на Ag^{2+} рассмотрена на рис. 3.14. Для Ag^{2+} в основном состоянии имеет место эффект Яна - Теллера / 56, 141 /, в результате которого два ближайших иона Cl^- несколько удалены от Ag^{2+} , а дырка частично расположена на четырех других окружающих ионах Cl^- , которые приближены к Ag^+ на $\sim 10\%$ (или $0,2 \div 0,3 \text{ \AA}$) / 141 / по сравнению с расстояниями в регулярной решетке. При температурах выше 50 К статический эффект Яна - Теллера переходит в динамический, т.е., искажение решетки вокруг Ag^+ скачкообразно меняет ось симметрии.

На рис. 3.14 показаны также расстояния между двумя Cl^- соответствующие расстоянию в V_K центре и в автолокализованном экситоне.

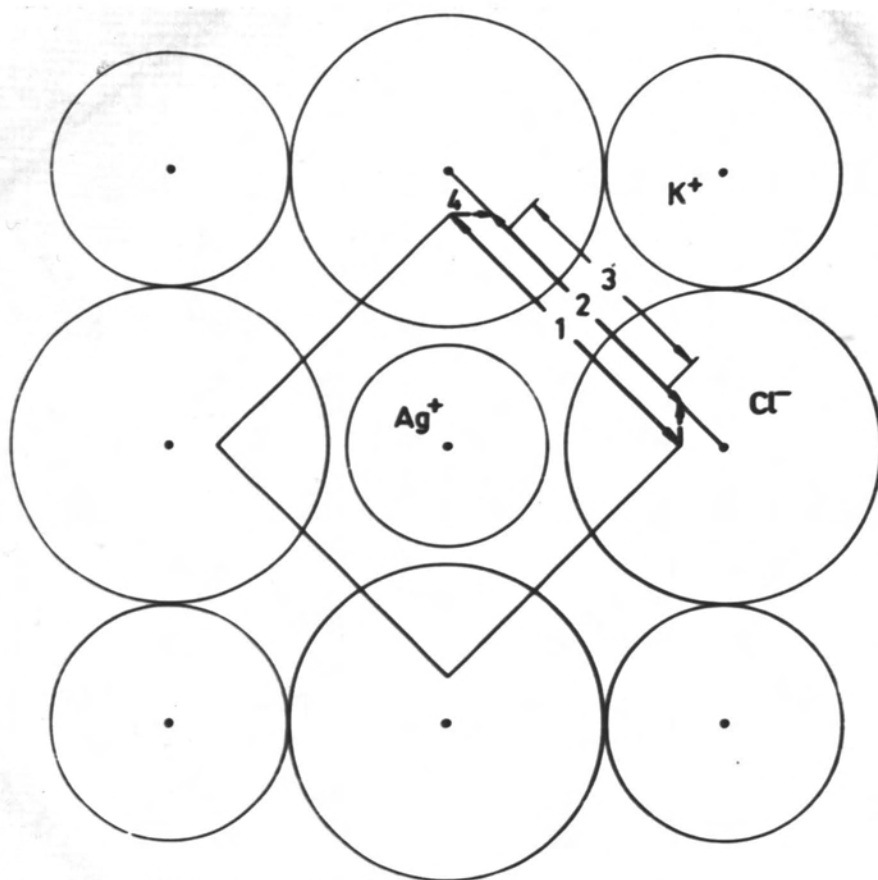


Рис. 3.14. Расстояния между ионами Cl^- : 1 - в комплексе $(\text{AgCl}_6)^{5-}$ (Ag^{2+} центр с учетом эффекта Яна-Теллера /141/), 2 - в АО, 3 - в V_K центре /177/.

Расстояние между ионами хлора в V_K центре — $2,6 \text{ \AA} / 177 /$, но для АЛЭ это расстояние больше на $\sim 10\%$ (для КЛ) / $178 /$, что дает $3,0 \text{ \AA}$. При такой оценке получаем, что сближение между двумя Cl^- в искаженном центре Ag^{2+} (расстояние $\sim 3,8 \text{ \AA}$) по сравнению с расстоянием в регулярной решетке ($4,44 \text{ \AA}$), составляет половину необходимого для образования конфигурации АЛЭ. Однако, если учесть еще и то, что в молекуле $(\text{AgCl}_6)^{5-}$ симметрии D_{4h} могут иметь место колебания симметрии B_{1g} и E_u (показаны стрелками на рис. 3.14), то приходим к выводу, что сближение двух Cl^- до расстояния, соответствующего АЛЭ, в центре Ag^{2+} возможно. Тем самым, не исключается и образование АЛЭ Ag^+ при туннельном переходе в паре $\{ \text{Ag}^0 - \text{Ag}^{2+} \}$.

Модель образования АЛЭ x привлекательна и в том отношении, что она может объяснить большую эффективность туннельных излучательных переходов в парах, содержащих Ag^+ или Tl^+ , по сравнению с другими парами, содержащими изoeлектронные с Ag^+ ионы Cu^+ ряд других собственных и примесных центров в KCl , и др., не обладающими значительно более низкой вероятностью образования на них автолокализованного экситона. В рамках этой модели низкая эффективность ТЛ — это, в первом приближении, результат отсутствия резонансных условий для туннельного перехода с электронного центра на возбужденное состояние АЛЭ $_x$.

3.5. Выводы

1. Для всех исследованных нами спектров туннельной люминесценции KCl - чистых и активированных Ag, Na, Tl характерно увеличение полуширины спектров с ростом температуры. Для $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ пар увеличение полуширины спектра Tl с ростом температуры следует закону, характерному для внутрицентровых переходов, форма спектров хорошо аппроксимируется Гауссовыми кривыми.
2. Определено поведение с ростом температуры суммарной площади под кривой спектра (полной вероятности) туннельной люминесценции для пар $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в KCl-Ag и NaCl-Ag до температур начала диффузии компонентов пары. Обнаружено уменьшение полной вероятности, которое связывается с термическим тушением излучательного состояния этих пар.
3. Температурное поведение полос после Tl в видимой области в активированных Ag^+ KCl и NaCl, которые традиционно не связывались с внутрицентровым излучением, указывает на сходство излучательного акта с внутрицентровым и может быть, удовлетворительно описано в рамках альтернативной модели двухступенчатого перехода через состояние возмущенного ионом Ag^+ автолокализованного экситона.
4. Спектр туннельной люминесценции KCl и KCl-Na в зависимости от температуры возбуждения в интервале от 5 до 180 K является суперпозицией 2 различных полос. При высоких температурах (150 - 180 K) доминирует рекомбинация в парах F и V_K центров, а в низкотемпературной области (5-30 K) предлагается модель рекомбинации между пертурбированными F и V_K центрами в тройках дефектов $\{I \dots F \dots V_K\}$.

4. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИКИ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

4.1. Общие закономерности поведения кинетик туннельной люминесценции при скачкообразных изменениях температуры

Кинетики статической туннельной рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов и натриевосиликатных стекол хорошо описываются в рамках феноменологической теории туннельной рекомбинации, за исключением некоторых экспериментальных данных по NaJ, измеренных при гелиевых температурах / 2 / где наблюдались аномально большие коэффициенты угла наклона в двойном логарифмическом масштабе ($\alpha \approx 2 \div 5$). Как отмечалось в пункте 1.2.2, в некоторых случаях, например, по дозовым и температурным зависимостям параметра α или численной величине α , удается извлечь некоторую информацию о топографии распределения дефектов, сделать выбор между моделями пространственного распределения и др..

Дополнительную информацию дают исследования влияния на кинетику возмущений различного характера - скачкообразное "включение" и "замораживание" оптических, термических и других воздействий, т.е. разных микромеханизмов, влияющих на вероятность туннельного перехода. После "замораживания" воздействия удобным методом является метод парциальных светосумм / 70 - 74 /, позволяющий оценить малые изменения в функции распределения дефектов по расстояниям. Однако метод парциальных светосумм, как правило, применим лишь в "статических" участках кинетики - до и после "скачков".

Во время "скачков" изменения интенсивности могут быть обусловлены всеми перечисленными в пункте I.I.4 факторами, изменяющими вероятность туннельного переноса электрона и акта излучения с ростом температуры.

Далее рассмотрим поочередно характерные особенности влияния этих причин на кинетику ТЛ. Две из них - влияние переориентации оси симметрии и диффузии одного из партнеров - а также сопоставление их с целью выявления различий будут рассмотрены и отдельно в пунктах 4.2, 4.3 и 4.4 соответственно.

Если изменения интенсивности ТЛ во времени "скачка" обусловлены причинами, приводящими к изменению с ростом температуры спектров ТЛ, то это, как правило, обратимые изменения - угол наклона кинетики α во время скачка не меняется, и после "выключения" воздействия кинетика повторяет "отсчетную" (которая получена без скачкообразных изменений температуры). Функция распределения дефектов по расстояниям при этом не меняется. Особенно сильно эти изменения проявляются при измерениях кинетики на фиксированной длине волны.

Как было показано в разделе 3, даже если суммарная площадь под полосой не меняется с ростом температуры, края полосы возрастают, а интенсивность в районе максимума падает с ростом температуры.

Если увеличение интенсивности рекомбинации во время "скачка" температуры обусловлено причинами изменения вероятности туннельного переноса электрона (вторая группа причин, пункт I.I.4), то эти изменения "необратимо" сказываются на функции распределения дефектов по расстояниям (и углам в случае, если дефекты имеют низкую симметрию).

Если прирост вероятности туннельного перехода электрона с

ростом температуры обусловлен увеличением вероятности переходов с участием колебательных квантов (но при этом нет взаимной диффузии реагентов), то этот процесс не может привести к увеличению числа пар с любыми возможными расстояниями. Следовательно, согласно методу парциальных светосумм (п.1.2.2), после скачкообразного понижения температуры (рис. 4.1, кр.2) интенсивность ТЛ не должна подниматься выше отсчетной.

Необратимое падение интенсивности ниже отсчетной наблюдается и в случае если третий сорт дефектов разрушает одну из компонент пары с последующим излучением в другой спектральной области. Этот механизм влияния температуры на кинетику ТЛ нами промоделирован на примере $\{ F' - V_K \}$ рекомбинации при 3,9 эВ в $KCl-SO_4$, рис. 4.2. Разрушающий третий компонент - $H_{A(Na)}$ центры в KCl термически делокализуются при $\sim 120 K / 179 /$, и в итоге необратимое уменьшение интенсивности ТЛ наблюдается уже начиная с момента скачкообразного повышения температуры до температур термической нестабильности $H_{A(Na)}$ центров.

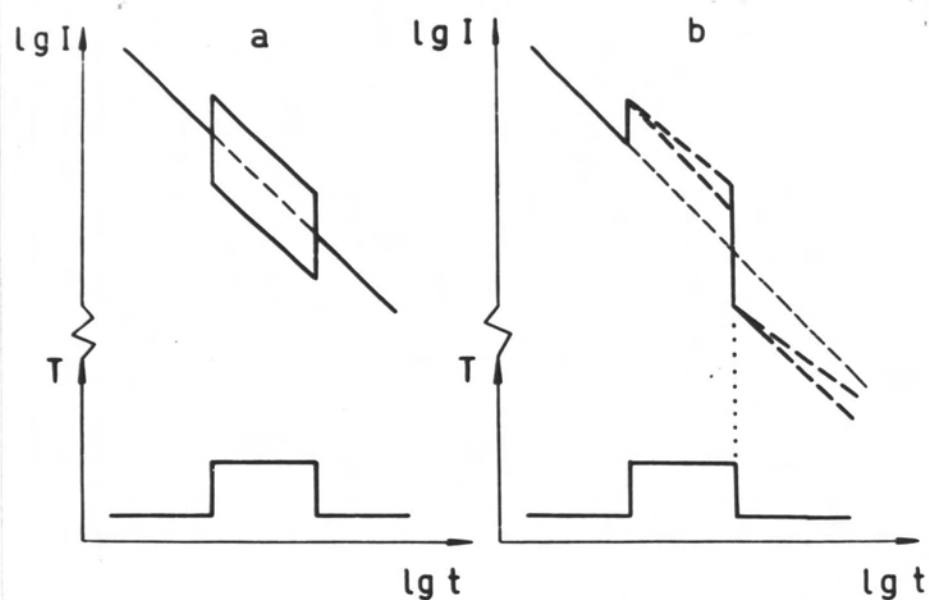


Рис. 4.1. Обратимые (а), необратимые (б) изменения кинетики ТД при скачкообразных изменениях температуры.

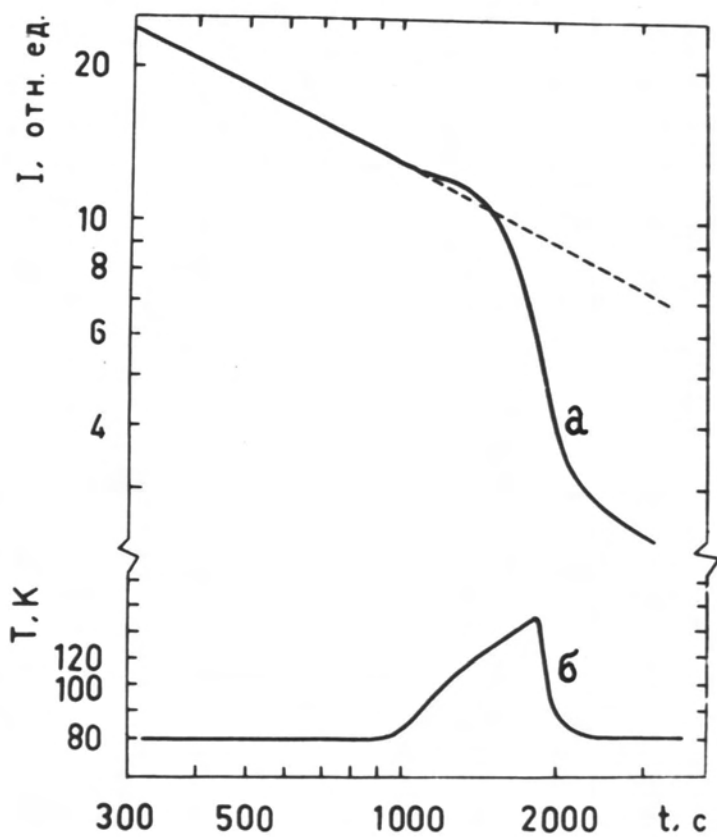


Рис. 4.2. Кинетика ТЛ KCl-SO_4 при 3,9 эВ (а) в зависимости от температуры (б) после рентгеновского возбуждения при 125 К.

4.2. Влияние переориентации оси симметрии анизотропного центра на кинетику туннельной люминесценции.

Исследование характерных особенностей влияния переориентации оси симметрии центра на кинетику ТЛ важно для выявления критериев распознавания этого механизма и экспериментального отделения его от других механизмов, увеличивающих вероятность ТЛ. В качестве модельного анизотропного центра был выбран Ag^{2+} - центр в $KCl-Ag$, входящий в пару туннельно рекомбинирующих дефектов $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$.

В работах / 56, 141 / показано, что Ag^{2+} - центр в KCl ниже 50 К анизотропен вследствие статистического эффекта Яна - Теллера и имеет тетрагональную симметрию; четыре ближайших иона хлора находятся к иону Ag ближе, чем два остальных. Выше 50 К из - за динамического эффекта Яна - Теллера анизотропия усредняется во времени - происходит реориентация оси симметрии Ag^{2+} центра ("скачки" между тремя равновероятными конфигурациями в узле). В работе / 56 / также показано, что вероятность туннельного перехода в зависимости от угла оси симметрии Ag^{2+} - центра относительно оси $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ меняется в несколько раз.

На рис. 4.3 показано поведение кинетики ТЛ $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар при скачкообразных изменениях температуры.

При 8 К (начальный участок кривой (I)) селективно рекомбинируют преимущественно пары с "благоприятной" ориентацией между осью симметрии Ag^{2+} и осью пары $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$, в результате этого сохраняются близкорасположенные Ag^0 и Ag^{2+} центры, в которых вероятность перехода минимальная.

При повышении температуры выше 60 К прирост интенсивности ТЛ определяется вышеуказанными парами с близкорасположенными

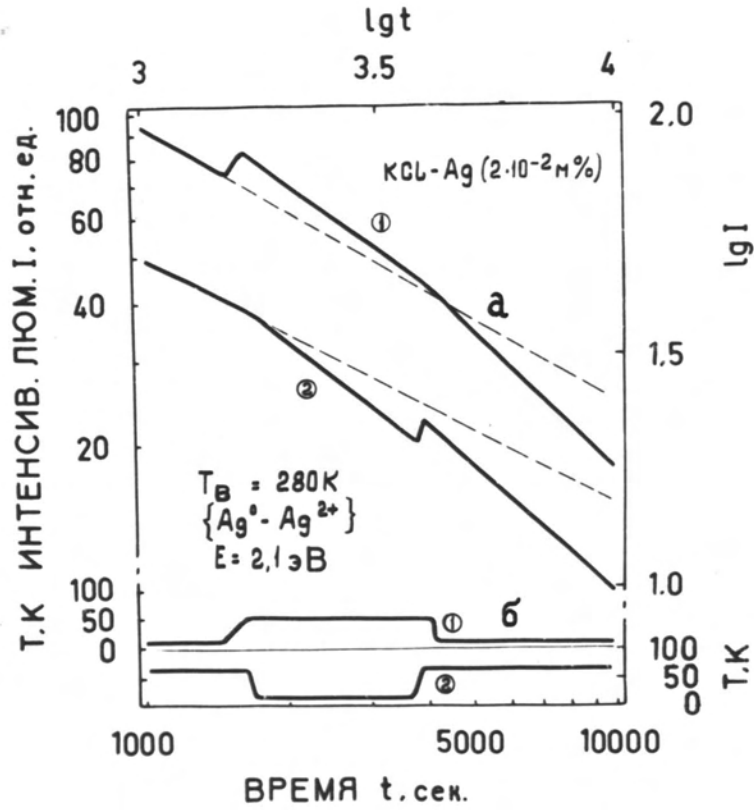


Рис. 4.3. Кинетика ТЛ пар $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$ в KCl-Ag (а) в зависимости от температуры (б). Начало отсчета времени по окончании облучения при температуре возбуждения 280 К. Пунктиром показана отсчетная кинетика без изменения температуры.

партнерами, которые из "невыгодной" ориентации попадают в "выгодную" ориентацию.

После скачкообразного понижения температуры до 80 К уменьшение интенсивности ТЛ происходит без скачка, плавно. Уменьшение интенсивности ниже отсчетной кинетики (при 60 К) определяется тем, что часть Ag^{2+} - центров "замораживаются" в невыгодной ориентации относительно Ag^0 , и их вклад в суммарную интенсивность ТЛ в дальнейшем уменьшается. Нет обоснованного объяснения тому, что отличаются прирост светосуммы над отсчетной кинетикой во время "включения" (при 60 К) вращения и уменьшение светосуммы под отсчетной после "замораживания" вращения.

На основе этой интерпретации мы провели / I43 / моделирование скачка интенсивности при "включении" переориентации и поведения кинетики при "замораживании" переориентации. Результаты моделирования приведены на рис. 4.4. Зависимость вероятности туннельной рекомбинации от расстояния экспоненциальна:

$$w = w_0 \exp(-AR) \quad (4.1)$$

где w_0 - частотный фактор, A - постоянная.

Квантомеханический расчет угловой зависимости вероятности туннельной рекомбинации сложный / III, 180 /, поэтому для качественного моделирования и с целью упрощения расчетов мы брали вероятность в виде :

$$w_1 = w_0 (b + \cos \varphi) \exp(-AR) \quad (4.2)$$

где b - постоянная, φ - угол между осью симметрии акцептора и осью Д-А. Начальное распределение по расстояниям

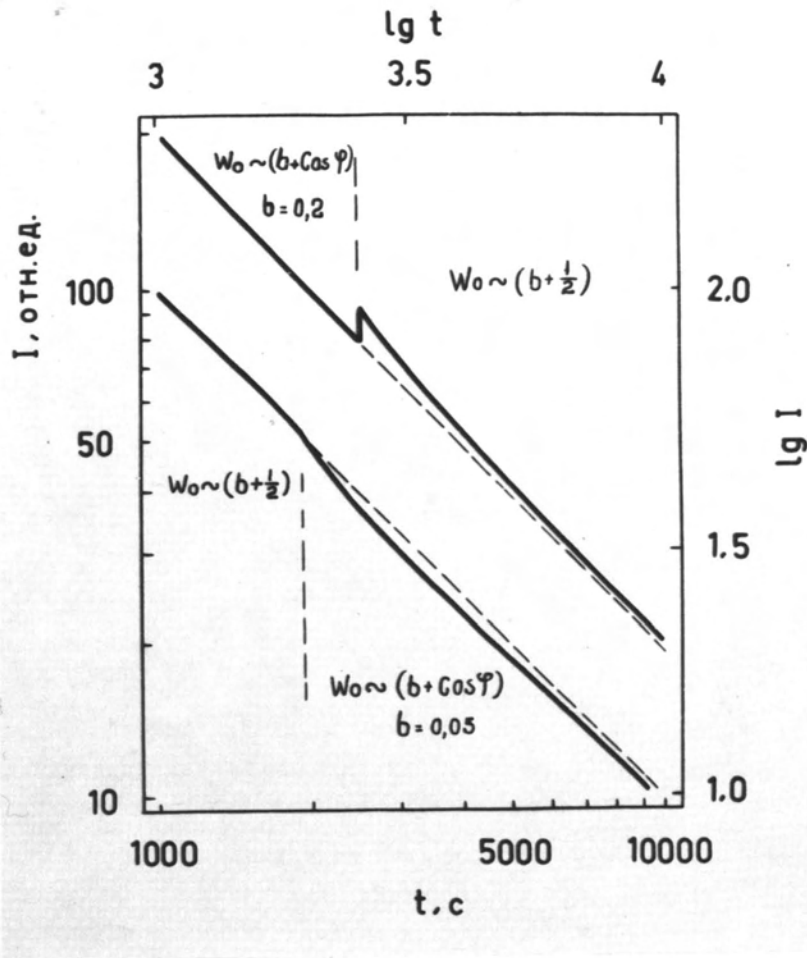


Рис. 4.4. Расчетные кривые кинетики рекомбинации равномерно распределенных пар доноров и акцепторов по расстояниям в парах в зависимости от углового распределения вероятности рекомбинации.

и углам в модели изолированных пар дефектов в начальный момент времени $t = 0$:

$$n_1(0) = a_0 \sin \varphi d\varphi \quad (4.3)$$

где a_0 - постоянная.

Развитие распределения во времени определяется кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = -w_1 n_1(t) \quad (4.4)$$

Решение его - распределение в любой момент времени $t \leq t_1$:

$$n_1(t) = n_1(0) \exp(-w_1 t) \quad (4.5)$$

Интенсивность рекомбинации:

$$I(R, \varphi, t) \sim -\frac{\partial n_1(t)}{\partial t} = w_1 n_1(t) \quad (4.6)$$

После усреднения по R /120/ и φ получаем:

$$I(t) = \frac{a_0}{A \cdot t} \quad \text{при } t < t_1 \quad (4.7)$$

В момент времени t_1 распределение по расстояниям $n_1(t, R, \varphi)$ уже не равномерное, и угловая зависимость также различается для разных расстояний. "Включение" переориентации в момент времени t_1 равносильно усреднению $n_1(t)$ по углам φ :

$$n_1(R, t_1) = \int_0^{\frac{\pi}{2}} n_1(t, \varphi, R) d\varphi = \frac{a_0 \exp(-w_0 \exp(-AR))}{w_0 \exp(-AR)t_1} \times \\ \times [1 - \exp(-w_0 \exp(-AR)t_1)] \quad (4.8)$$

Решается кинетическое уравнение с этим распределением в качестве начального и выражением для вероятности:

$$w = w_0 (b + \frac{1}{2}) \quad (4.9)$$

В итоге получаем (рис. 4.4, кр. I):

$$I(t) = \frac{a_0 (b + \frac{1}{2})}{At_1} \ln \left(1 + \frac{t_1}{bt + \frac{t-t_1}{2}} \right) \\ \text{при } t > t_1 \quad (4.10)$$

При "выключении" переориентации (см. рис. 4.4, нижняя кривая) в результате аналогичных вычислений получаем:

$$I(t) = \frac{n_0}{At} \quad \text{при } t < t_2 \quad (4.11)$$

$$I(t) = \frac{a_0}{A(t-t_2)} \left\{ 1 - \frac{(b + \frac{1}{2})t_2}{t-t_2} \ln \left[1 + \frac{t-t_2}{bt + \frac{t_2}{2}} \right] \right\} \\ \text{при } t > t_2 \quad (4.12)$$

Полученные выражения справедливы при условии $w_0 t \gg 1$. Численные значения параметров a_0 , A , w_0 - качественный вид кривых не изменяет. Значение параметра b , указанные на рис. 4.4 подобраны таким образом, чтобы было наилучшее согласие с экспериментальными приростами интенсивности при скачкообразным "включением" переориентации (рис. 4.3) $b = 0,2$, а так-

же с экспериментальными изменениями углов наклона кинетики

$$\alpha = - \frac{d(\lg I)}{d(\lg t)} \quad (4.13)$$

при скачкообразном "выключении" реориентации.

Таким образом, хотя в модели принят целый ряд упрощающих предположений, качественный вид кинетик ТЛ при скачкообразном "включении" и "выключении" переориентации оси симметрии низкосимметричного центра можно воспроизвести.

4.3. Влияние диффузии на кинетики туннельной люминесценции щелочно - галогидных кристаллов:

Влияние диффузии одного из партнеров на кинетику ТЛ изучалось с целью выявления характерных особенностей, выделяющих диффузию среди других механизмов, увеличивающих вероятность ТЛ.

Как уже отмечалось в пункте 1.2.2, стадия статической туннельной рекомбинации и отдельно стадия стационарной диффузионно-контролируемой туннельной (ДКТ) рекомбинации изучены подробно - как теоретически, так и экспериментально (см. п. 1.1.3). Однако сопоставление этих двух реакций во время одного эксперимента проводилось лишь на начальном и переходном участках до установления квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (КРР) / 125, 126 /. Сопоставление кинетик ТЛ и ДКТ после установления КРР, ввиду сложности уравнений и множества параметров, требует численных расчетов на ЭВМ. Ввиду отсутствия подобных расчетов, мы рассмотрим более подробно лишь экспериментальные кинетики ТЛ при "скачкообразных" изменениях температуры. При этом рассматривается лишь предел ма-

ных коэффициентов диффузии, когда включение ДКТ мало меняет функцию распределения пар по расстояниям между дефектами. В таком случае ДКТ является малым возмущением, и мы не меняем шкалу отсчета времени.

Предел больших коэффициентов диффузии, требующий изменения шкалы отсчета времени рассмотрим в подразделе 4.5.

Модельными объектами выбирались пары $\{F-V_K\}$ в KBr и $\{Ag^0-V_K\}$ в $KCl-Ag$ и $NaCl-Ag$ (диффузия V_K центров), а также $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пары в $NaCl-Ag$ (термическая делокализация электронов с Ag^0 центров). Температура возбуждения выбиралась в той области ниже температуры делокализации соответствующих центров, где наблюдается наибольшая эффективность возбуждения ТЛ вышеуказанных пар.

На рис. 4.5 приведено поведение кинетики ТЛ кристалла KBr после рентгеновского возбуждения при 155 К при скачкообразном изменении температуры. После скачкообразного повышения температуры наблюдается задержка в приросте интенсивности, которая отражает процесс установления квазистационарного радиуса рекомбинации и служит критерием идентификации этого процесса / И14, И27 /. Время задержки обратно пропорционально коэффициенту диффузии $\tau \sim \frac{1}{D}$ / И14, И27 /. Однако в случае делокализации электронов с Ag^0 центров такой задержки не наблюдается, т.е., задержка прироста интенсивности не может служить общим критерием распознавания процесса термической делокализации одного из центров туннельно-рекомбинирующей пары. Если рассмотреть относительное изменение угла наклона кинетики стационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации по сравнению с углом наклона отсчетной кинетики статической туннельной рекомбинации (см. рис. 4.6), то видно, что этот угол наклона не постоянен. Он может уменьшаться или увеличиваться по сравнению

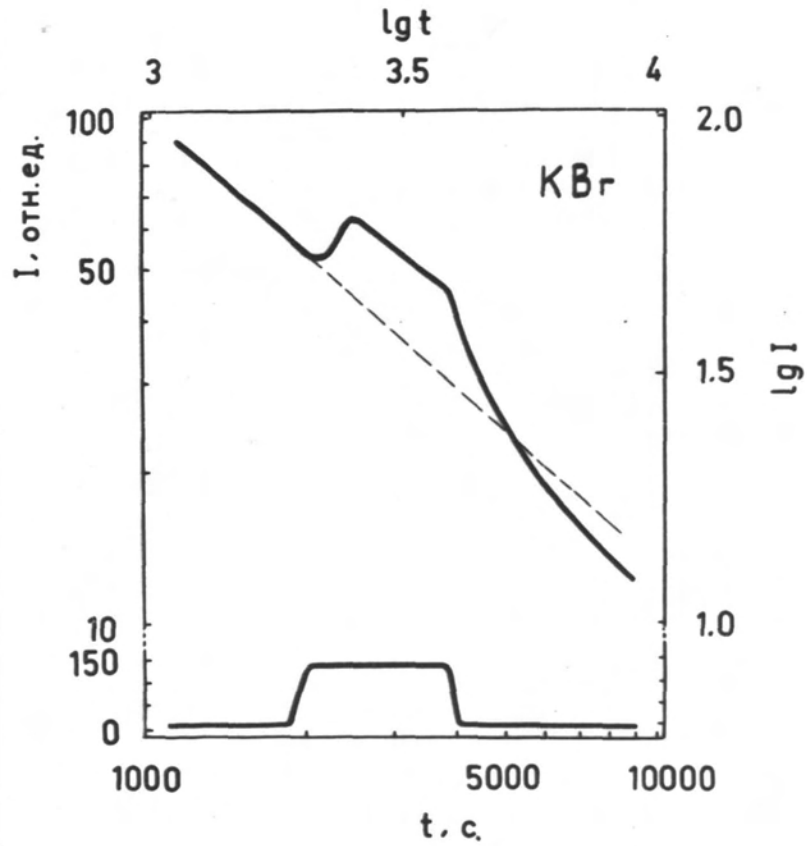


Рис. 4.5. Кинетика ТЛ KBr (верхняя кривая) в зависимости от температуры (нижняя кривая) после рентгеновского возбуждения при 150 К.

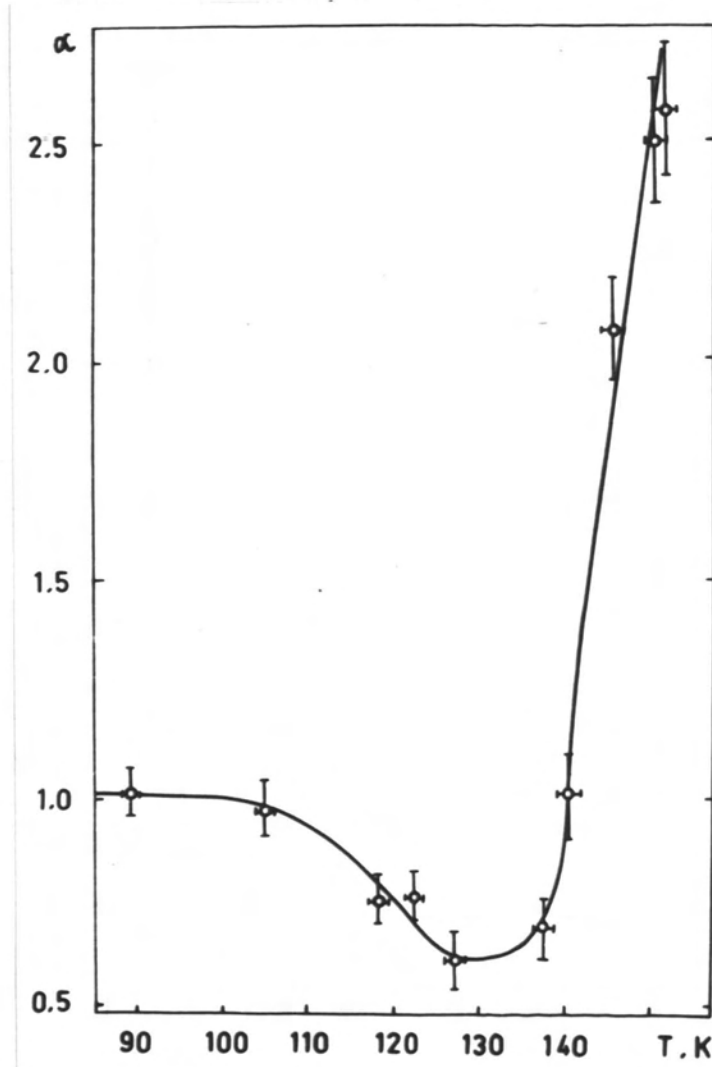


Рис. 4.6. Угол наклона кинетики стационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации в NaCl-Ag после скачкообразного повышения температуры до значений, указанных на рисунке. Температура возбуждения - 150 К.

с отчетным, что, по видимому, зависит от кулоновского взаимодействия, начального распределения по расстояниям, механизма и величины коэффициента диффузии. Стадия уменьшения α (рис. 4.5) характерна для процесса делокализации V_K центров, для делокализации электронов с Ag^0 центров такое уменьшение не наблюдалось.

После скачкообразного понижения температуры наблюдается уменьшение интенсивности (рис. 4.5) ниже того уровня, который был во время диффузии. Основной, характерной для процессов диффузии особенностью является существенное ($\Delta\alpha > 0,5$) изменение угла наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе при скачкообразном выключении процесса диффузии. Если оценить по методу парциальных сумм / 70 - 74 / изменения в функции распределения дефектов по расстояниям в парах, то, как видно из рис. 4.5, сначала интенсивность ТЛ остается выше отчетной (соответствует приросту количества близкорасположенных партнеров), а в дальнейшем уменьшается ниже отчетной (пунктир) - это соответствует уменьшению количества пар с далеко расположенными партнерами.

4.4. О критерии экспериментального разделения микромеханизмов переориентации и диффузии одного из партнеров туннелирующих пар

При сравнении характерных поведений кинетики ТЛ при скачкообразных "включениях" и "выключениях" процессов переориентации оси симметрии низкосимметричного акцептера (подр. 4.2) и диффузии одного из партнеров (подр. 4.3) можно сделать вывод, что отличить эти процессы по стадии "включения" диффузии можно толь-

ко в случае диффузии V_K центров, для которых характерна "задержка" в приросте интенсивности. В общем случае это может быть не справедливо (делокализация Ag^0 центров). Критерием отличия этих процессов не могут служить также значения угла наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе на участке постоянной повышенной температуры.

Однако, если сравнить изменения тангенсов углов наклона кинетик $\Delta\alpha$ при "выключении" процессов после времени "выжидания" от 10^2 до $2 \cdot 10^3$ с: $|\Delta\alpha| \lesssim 0,2$ для "замораживания" вращения (см. рис. 4.3) и $|\Delta\alpha| \gtrsim 0,5$ для "замораживания" диффузии (см. рис. 4.5), то видно, что эти значения для обоих процессов отличаются в несколько раз.

Мы приходим / 143 / к выводу, что критерием экспериментального разделения микромеханизмов диффузии или поворота оси симметрии низкосимметричного акцептора может служить относительное изменение тангенса угла наклона кинетик ТЛ при "замораживании" этих механизмов. Физическая обоснованность такого критерия заключается в том, что в процессах диффузии, в отличие от процессов вращения, происходит относительное увеличение числа близких пар и уменьшение числа далеких пар, что значительно увеличивает угол наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе после "замораживания" этого процесса. При "включении" переориентации изменения противоположного характера в функции распределения по расстояниям в парах не происходят.

4.5. Об "аномальном" поведении кинетик туннельной люминесценции NaJ

При исследовании кинетик ТЛ в NaJ авторами работ / 3, 44 / было сделано заключение, что "аномально" большие углы на-

клена кинетик ($\alpha \gtrsim 2$) не могут быть описаны при помощи модели изолированных пар. В работе / 2 / также приведено (рис. 1.9, п-т 1.2.2) поведение кинетики ТЛ NaJ при 4,2 эВ в зависимости от изменений температуры. Для объяснения увеличения угла наклона кинетики при скачкообразном понижении температуры от 4 до 2 К обсуждалась возможность проявления предсказанного в / 181 / эффекта квантовой диффузии V_K центров.

Рассмотрим поведение кинетики ТЛ NaJ при скачкообразном изменении температуры (рис. 1.9) с точки зрения рассмотренных в подразделах 4.1 - 4.4 характерных особенностей влияния на кинетики ТЛ различных микромеханизмов, увеличивающих вероятность туннельной рекомбинации.

На рис. 4.5 и 4.7 приведены характерные виды кинетик при скачкообразном "включении" диффузии (рис. 4.5) а также замораживании диффузии рис. 4.7. Сравнивая эти характерные виды кинетик с экспериментальной кривой (рис. 1.9) мы приходим к выводу, что экспериментальная кривая наиболее хорошо соответствует случаю замораживания диффузии на рис. 4.7, а не случаю на рис. 4.5, т.е. имеет место не скачкообразное "включение" диффузии, а ее "выключение". Основным пунктом, где возникают противоречия, является момент обратного повышения температуры от 2 до 4 К. Здесь наблюдается скачкообразный прирост интенсивности над ее уровнем при 2 К, который объясним только в том случае, если допустить включение диффузии при повышении температуры до 4 К. При скачкообразном понижении температуры от 4 К до 2 К также наблюдается некоторый прирост интенсивности, который может быть объяснен некоторым уменьшением термического тушения автолокализованного экситона, так как наблюдение велось в максимуме полосы излучения АЛЭ / 2 /.

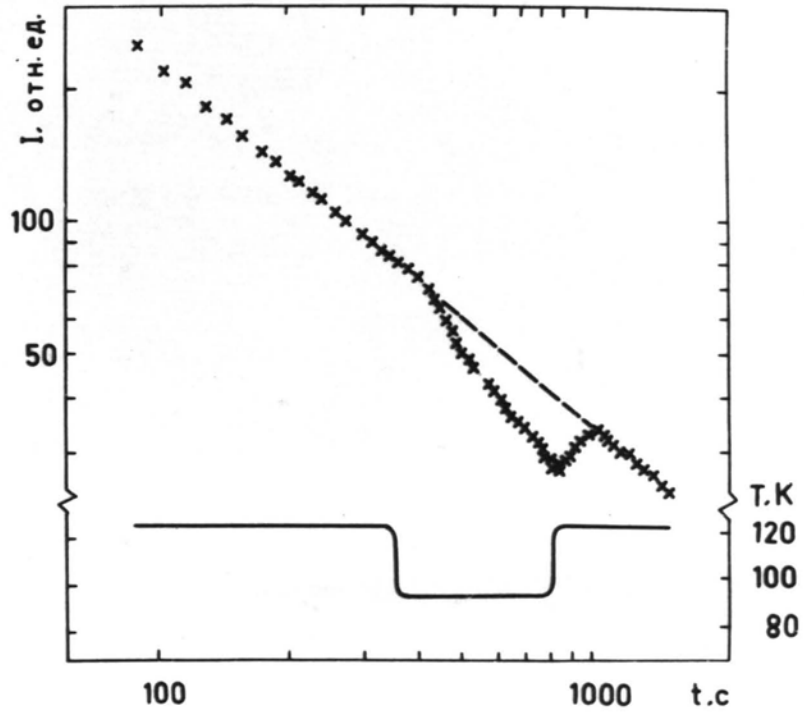


Рис. 4.7. Кинетика рекомбинационной люминесценции между Ag^0 и V_K центрами в NaCl-Ag $\times\times\times$. Температура образца указана в нижней части рисунка.

Наличие "обычного" механизма диффузии может быть обусловлено тем, что измерение кинетики ТЛ NaJ проводилось при температуре облучения, т.е. не были подавлены процессы надбарьерной рекомбинации выбором достаточно высокой температуры возбуждения.

Остается еще не выясненным вопрос об "аномально" больших коэффициентах наклона кинетик ТЛ NaJ ($\alpha \gtrsim 2$). Как уже отмечалось в / 3 / и пункте I.2.2, такие значения α не могут быть объяснены статистической туннельной рекомбинацией, которая дает коэффициенты α , близкие к 1 (отклонения до $\pm 0,3$ еще можно объяснить различными видами функции распределения дефектов по расстояниям). При наличии диффузии реагентов / II2, II4 / описание кинетики стационарной диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации сводится к формализму реакций с постоянной константой реакции, не зависящей от расстояния (см. п-т I.2.2). Тогда можно различить два крайних случая: для кинетики первого порядка $I \sim \exp(-\frac{t}{\tau})$, для кинетики второго порядка $I \sim t^{-2}$, $\alpha = 2$.

В случае кинетики второго порядка, при откладывании экспоненты в двойных логарифмических координатах существует возможность наблюдения участков кинетик с $\alpha > 2$. Для проверки этого предположения мы сняли кинетику затухания рекомбинационной люминесценции в NaCl-Ag (рис. 4.8) при возбуждении при $T = 150$ K вблизи максимума пика ТСЛ V_K центров. Видно, что имеет место участок кинетики, где $\alpha > 2$. Сложный общий вид кинетики может быть, по видимому, обусловлен совместным действием нескольких факторов - переходом от кинетики первого порядка к кинетике второго порядка при наложении влияния на закон затухания функции распределения дефектов по расстояниям. Для более подробного

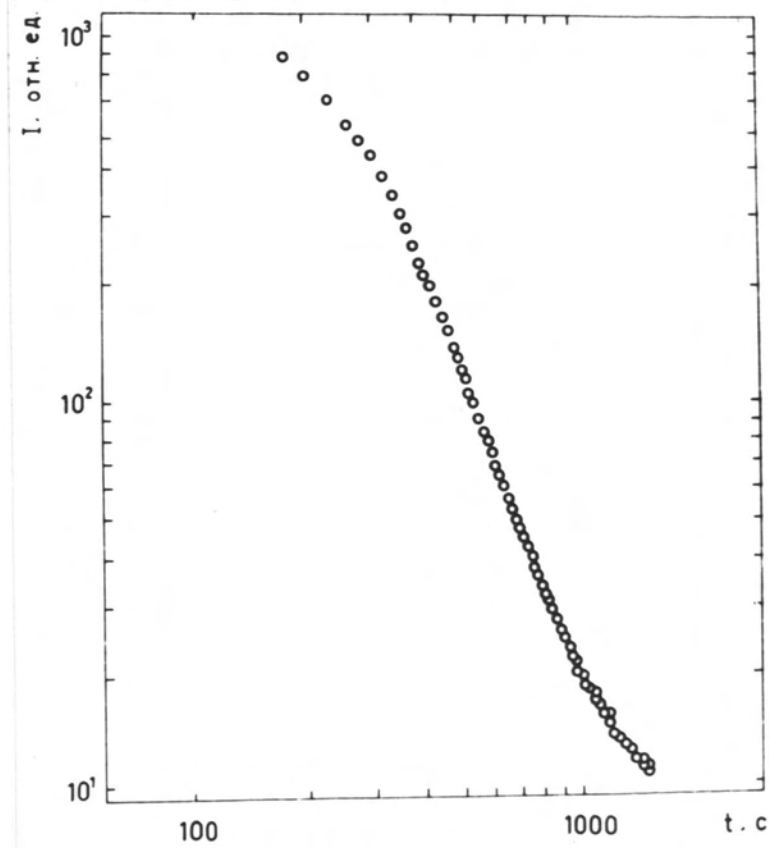


Рис. 4.8. Кинетика затухания рекомбинационной люминесценции NaCl-Ag после рентгеновского возбуждения при 150 К (10 с).

выявления обстоятельств необходимы дополнительные исследования.

Нами же используется только сама возможность получения аномально больших $\alpha \geq 2$, если возбуждение и измерение кинетики затухания осуществляются около максимума пика ТСЛ. Отсюда следует, что по видимому, и в NaJ около 4 К имеется пик ТСЛ, который не был зарегистрирован ранее так как все измерения ТСЛ начинались с 4,2 К, при этом охлаждение до 2 К "выключает" диффузию не полностью. Таким образом, мы пришли к выводу, что для объяснения поведения кинетики ТЛ NaJ достаточно "замораживание" обычной диффузии.

4.6. Выводы

На основе изучения экспериментального поведения кинетик туннельной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов при скачкообразных изменениях температуры установлено:

1. При скачкообразном "включении" и "замораживании" процессов, приводящих к необратимым изменениям в распределении дефектов по расстояниям, меняются углы наклона кинетик в двойном логарифмическом масштабе как во время поддержания включенных, так и после выключения этих процессов.
2. При "замораживании" процесса переориентации оси симметрии низкосимметрического акцептора относительное изменение угла наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе в несколько раз меньше, чем при "замораживании" диффузии: это может служить критерием экспериментального разделения этих механизмов, изменяющих вероятность туннельных переходов.

3. Объяснить поведение кинетик ТЛ NaJ при температурных скачках около гелиевой температуры и наличие тангенсов углов наклона кинетики в двойном логарифмическом масштабе $\alpha = 2$ и более можно с помощью обычной надбарьерной термостимулированной диффузии, а не квантовой, как предлагалось ранее.

5. ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ТУННЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ РЕКОМБИНАЦИИ И ОБРАЗОВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НАТРИЕВО СИЛИКАТНЫХ СТЕКЛАХ.

Как было отмечено в п-те 1.2.3 лит. обзора, туннельная люминесценция чистых и активированных натриевосиликатных стекол была обнаружена и исследована в работах Витола, Кангро, Арбузова, Толстова с естр. / 4, 6, 118, 119, 130 - 133 /.

Ниже будут описаны полученные нами новые экспериментальные данные по применению метода туннельной спектроскопии / 182 / с целью выяснения, которая из известных причин (п-т. 1.1.4) обуславливает влияние температуры на туннельную люминесценцию натриевосиликатного стекла / 183 /, а также обнаружение сходства между прямым процессом туннельной рекомбинации и обратным процессом туннельной ионизации активатора Tb^{3+} / 184 - 186 / и последующее представление обоих процессов в модели энергетической схемы активированного Tb^{3+} натриевосиликатного стекла /186/.

5.1. Механизм термостимулированной туннельной люминесценции.

В туннельном послесвечении натриевосиликатного стекла, возбужденного при 120 К, можно выделить / 183 / промежуточную температурную область примерно от 40 до 90 К (верхний предел определяется температурой возбуждения) с аномально низкими значениями энергии активации термостимулированной туннельной люминесценции (ТСТЛ) / 4, 5 /.

Для объяснения этой зависимости ТСТЛ от температуры с аномально низкими энергиями активации в работе / 118 / предлагались две основные модели:

- 1) Возможно, что это явление вызвано температурной зависимостью вероятности туннельных переходов электронов в донорно-акцепторных парах (причём нет термически стимулированного тунеллирования электронов (дырок) по донорным (акцепторным) состояниям). При этом предполагается, что из за разупорядоченности структуры стекла разные донорно - акцепторные пары, участвующие в ТЛ, имеют разное взаимное расположение энергетических уровней. При повышении температуры происходит термическое заселение электронно-колебательных уровней партнеров и увеличивается вероятность туннельной рекомбинации с поглощением (или испусканием) колебательных квантов / 16 /.
- 2) Имеет место предварительный туннельный переход электронов под порогом подвижности по электронным центрам захвата с поглощением (или испусканием) колебательных квантов, после которого наступает акт излучательной рекомбинации / 11 /.

Вопрос о выборе между этими моделями ТСТЛ оставался открытым.

Для выбора между моделями воспользуемся методикой, развитой в / 70 - 74 /, которая позволяет оценить изменения в пространственном распределении партнеров туннельной рекомбинации, исходя из анализа кинетики ТЛ в двойном логарифмическом масштабе после цикла "прогрев-охлаждение" образца. Каждому моменту времени на кинетической кривой (без термической стимуляции это прямая в двойных логарифмических координатах) можно сопоставить среднее расстояние между компонентами туннелирующих пар, на котором происходит наиболее эффективная рекомбинация. Это расстояние со временем увеличивается, т.к. с начала рекомбинируют близкорасположенные партнеры, а потом - далекорасположенные.

Относительное изменение интенсивности после цикла "погрев - охлаждение" относительно той, которая получается при экстраполяции начального участка кинетической кривой на выбранный момент времени качественно отражает изменение количества пар с соответствующим расстоянием между партнерами.

Если справедлива первая модель, то термическое заселение электронно-колебательных уровней партнеров увеличивает вероятность туннельной рекомбинации. Это приведет, в первую очередь, к уменьшению количества близкорасположенных партнеров рекомбинации. В результате угол наклона кинетики в двойных логарифмических координатах после цикла "погрев-охлаждение" образца должен сохраняться или уменьшаться.

Если же справедлива вторая модель, то во время прогрева образца миграция электронов будет стремиться восстановить то распределение по расстояниям в донорно-акцепторных парах, которое перед этим было нарушено преимущественной рекомбинацией близких партнеров. Поэтому после охлаждения образца, в отличие от первой модели, количество пар с близкими донорами и акцепторами возрастет и угол наклона кинетической кривой увеличится. В этом случае после полного охлаждения прогретого образца может наблюдаться даже прирост интенсивности ТЛ по сравнению с тем уровнем, который получается при экстраполяции начального участка кинетической кривой.

Для выбора между моделями термостимулированной ТЛ мы провели / 183 / эксперименты со стеклом, активированным Tb^{3+} , в котором, также как и в чистом стекле, наблюдается слабая зависимость интенсивности ТЛ от температуры с малыми энергиями активации в промежуточной области температур 40 - 90 К (после УФ возбуждения при 120 К). Оказалось, что результаты последова -

ния температурной зависимости ТЛ целиком объясняются в рамках второй модели. Действительно, из рис. 5.1 видно, что как после скачкообразного "включения" надбарьерного переноса электронов с E_I^- центров на центры рекомбинации $(Tb^{3+})^+$ (кривая 1), так и после длительного прогрева образца при 70 К, когда надбарьерная рекомбинация подавлена (кривая 2), угол наклона кривых затухания послесвечения в двойных логарифмических координатах возрастает. Это говорит о преимущественном сокращении прогрева количества далеко расположенных центров E_I^- и $(Tb^{3+})^+$ по сравнению с близко расположенными. Таким образом, сходный характер поведения кинетики послесвечения после охлаждения образца показывает, что в обоих случаях (рис. 5.1) во время прогрева произошла миграция электронов по центрам захвата, и для области промежуточных температур с малыми энергиями активации справедлива вторая модель термостимулированной ТЛ. Об этом же свидетельствует и тот факт, что интенсивность ТЛ после охлаждения образца в случае кратковременного прогрева образца до 90 К (рис. 5.2) в течение нескольких сотен секунд остается выше той, которая получается при экстраполяции начального участка кинетической кривой. Это означает, что появляются новые близкорасположенные E_I^- и $(Tb^{3+})^+$ центры.

Понятно, что описанный механизм подбарьерного термоактивированного переноса электрона по центрам захвата наиболее наглядно проявляется в разупорядоченной матрице, характеризуемой большой дисперсией электронных центров по глубине. Типичным примером такой ситуации является исследованное в данной работе стекло.

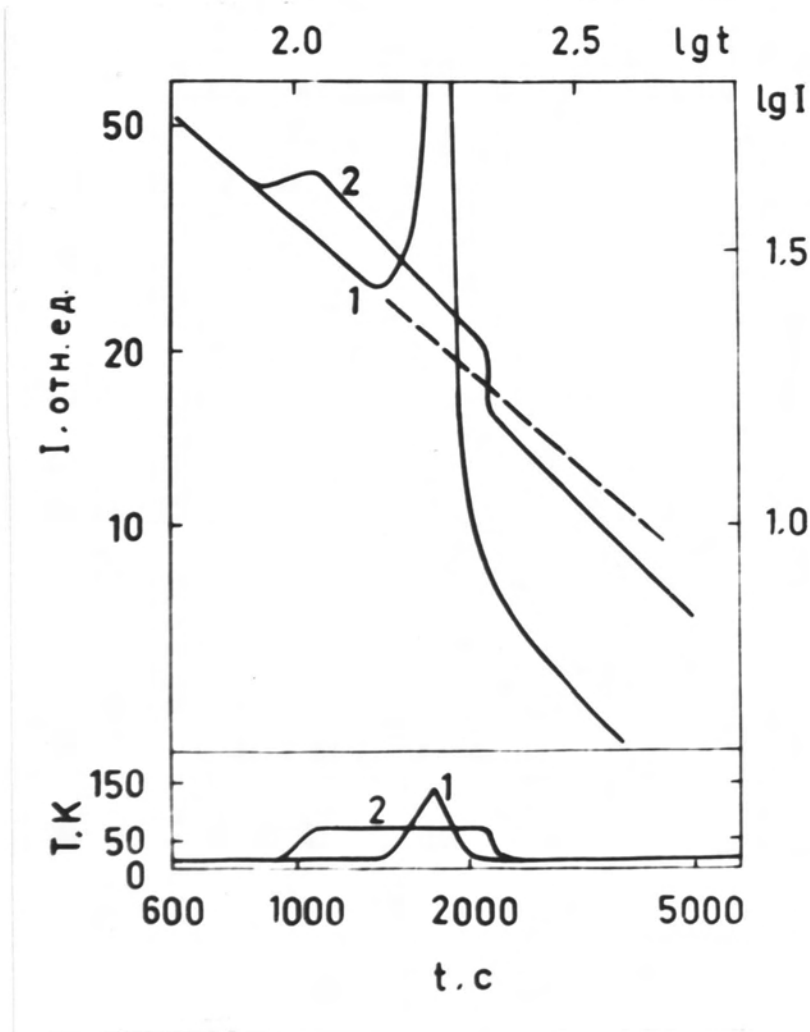


Рис. 5.1. Кинетика туннельной люминесценции $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-Tb}^{3+}$ стекла и температуры образца от времени после УФ возбуждения при 120 К:

1 - нагрев выше температуры возбуждения.

2 - длительный нагрев ниже (70 К) температуры возбуждения.

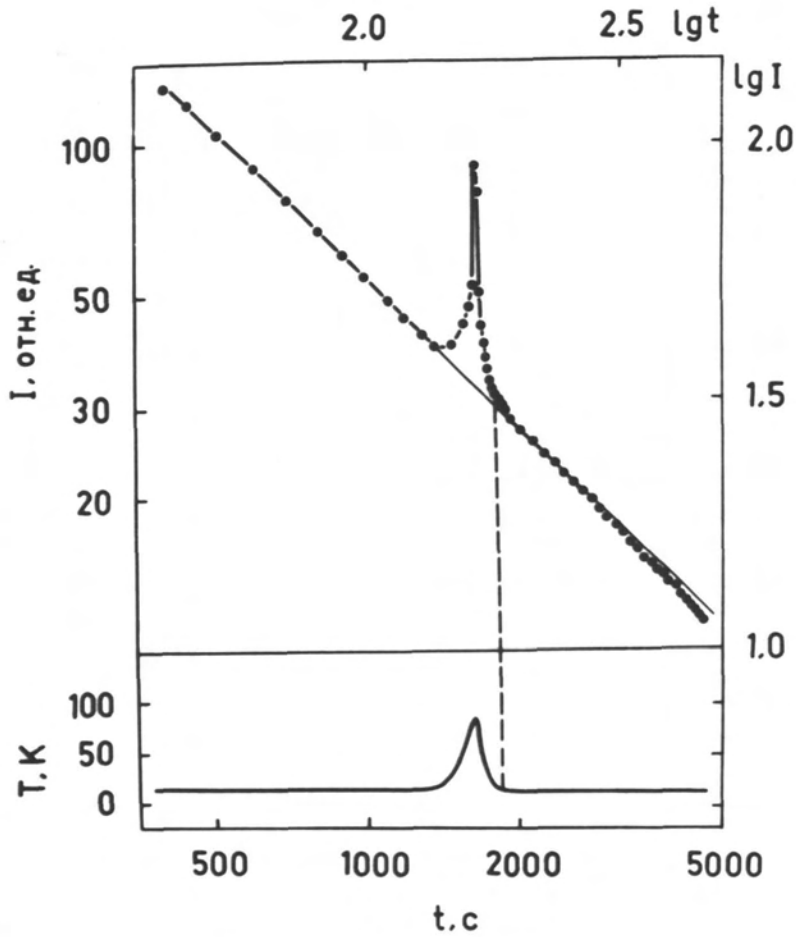


Рис. 5.2. Кинетика туннельной люминесценции $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2\text{-Tb}^{3+}$ стекла при скачкообразном нагреве ниже (90 К) температуры возбуждения при 120 К.

5.2. Спектры образования E_1^- и E_2^- центров окраски в активированном Tb^{3+} натриевосиликатном стекле.

Спектроскопическим исследованиям ионов Tb^{3+} в натриевосиликатных стеклах посвящен ряд работ / 187 - 192 /, однако спектры образования центров окраски в активированных образцах изучены недостаточно. Известны работы по спектрам образования некоторых центров окраски в чистом натриевосиликатном стекле / 193-196 /. В этом подразделе представлены закономерности образования электронных центров окраски в спектральной области $f-d$ и $f-f$ поглощения Tb^{3+} , т.е. от 3,5 до ~ 7 эВ в температурном интервале 80 - 250 К с последующей интерпретацией данных с помощью уточненной энергетической схемы активированного Tb^{3+} стекла в подразделе 5.3.

На рис. 5.3 показаны спектр возбуждения фотолюминесценции Tb^{3+} и спектры образования E_1^- и E_2^- центров в натриевосиликатном стекле, активированном Tb^{3+} .

В спектре возбуждения фотолюминесценции выделяются широкая полоса $f-d$ переходов при 5,5 эВ и более узкие полосы $f-f$ переходов иона Tb^{3+} . Спектр поглощения иона Tb^{3+} в натриевосиликатном стекле приведен в работе / 187 /. Интенсивность фотолюминесценции в районе 3,6 - 5,5 эВ возрастает примерно на 3 порядка. Спектр образования E_1^- центров в указанном интервале энергий возрастает на 4 порядка, а E_2^- центров - на 3 порядка.

В спектрах образования E_1^- и E_2^- центров обращают на себя внимание следующие особенности:

- I. Спектры образования центров окраски не повторяют спектр возбуждения фотолюминесценции в районе $f-f$ полос поглощения 3,6 - 4,5 эВ,

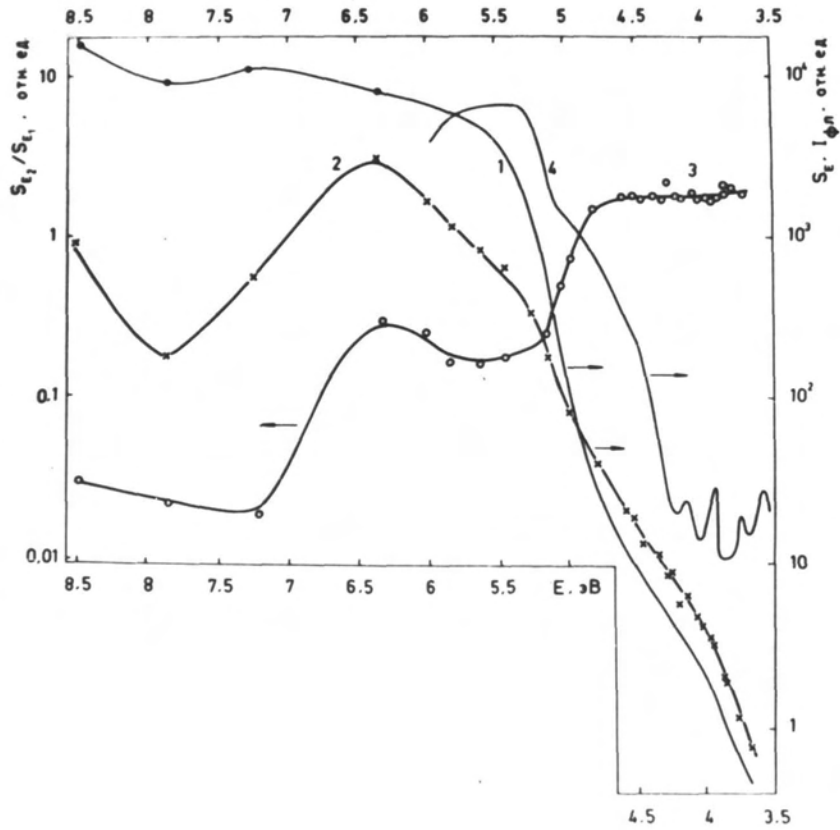


Рис. 5.3. Спектры образования E_1^- (1) и E_2^- (2) центров при 80 К, спектральная зависимость S_{E_2}/S_{E_1} (3) и спектр возбуждения фотолуминесценции иона Tb^{3+} (кривая 4) в натриево-силикатном стекле.

2. Видно, что зависимость количества E_1^- и E_2^- центров от энергии ионизирующего кванта различна: количество E_1^- центров падает при переходе от 5,2 к 4,7 эВ на порядок сильнее, чем аналогичная зависимость для количества E_2^- центров (рис. 5.3, кривая 2). В итоге отношение образовавшихся центров $S_{E_2^-}/S_{E_1^-}$ в интервале энергий 4,7 ÷ 3,6 эВ на порядок выше, чем в интервале 5,8 ÷ 5,1 эВ. В интервале 4,7 - 5,1 эВ наблюдается особенно резкий прирост количества образовавшихся E_1^- центров. В интервале 6,6 ÷ 8,5 эВ отношение $S_{E_2^-}/S_{E_1^-}$ падает на порядок относительно $S_{E_2^-}/S_{E_1^-}$ в интервале 5,1 ÷ 6,0 эВ.

Дополнительно было выяснено, что отношение интенсивности фосфоресценции при 85 К к количеству образовавшихся E_1^- центров в интервале 4,7 ÷ 3,6 эВ в несколько раз ниже чем при 5,5 эВ. Коэффициент наклона кинетики фосфоресценции в двойном логарифмическом масштабе при 4,5 эВ меньше 1 (как и при 5,5 эВ), однако обнаружено изменение форма пика ТСП E_1^- центров - уменьшается интенсивность низкотемпературной части пика относительно высокотемпературной, между ними просматривается слабовыраженный минимум (рис. 5.4).

Было также установлено, что дозовая зависимость образования E_1^- и E_2^- центров в пределах ошибок не влияет на отношение $S_{E_2^-}/S_{E_1^-}$ и не может быть причиной зависимости $S_{E_2^-}/S_{E_1^-}$ от энергии кванта в интервале 3,6 ÷ 6,0 эВ. Была определена энергия активации E_a образования E_2^- центров при энергии кванта 4,0 эВ при температурах от 85 ÷ 200 К, которая в указанном интервале меняется от 10 до 30 мэВ, т.е. - на величину порядка кТ (см.рис. 5.5). Спектр термостимулированной люминесценции после возбуждения в интервале энергий 4,0 ÷ 4,5 эВ содержит только линии излучения

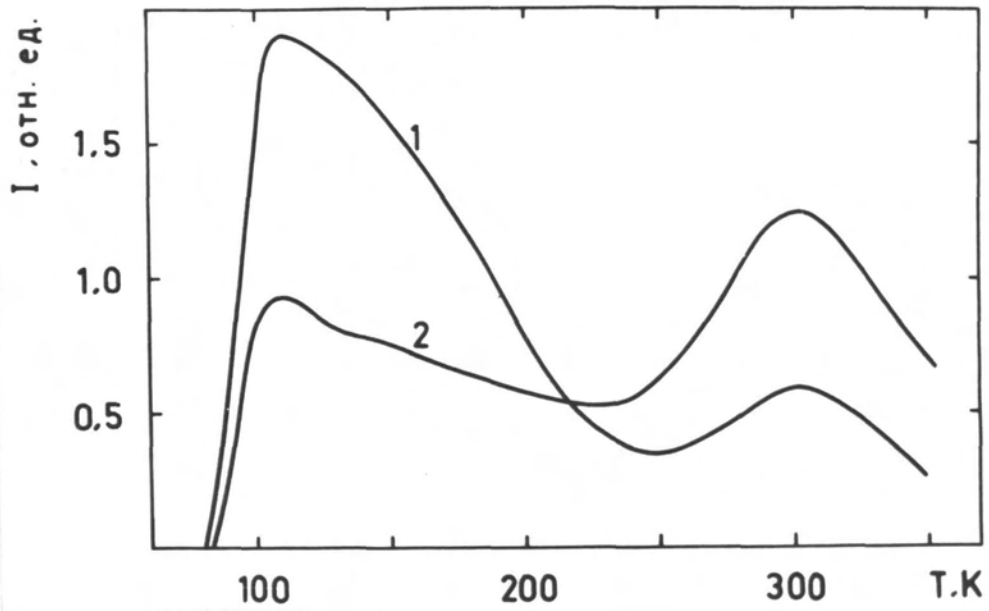


Рис. 5.4. Кривые термостимулированной люминесценции натриевосиликатного стекла с Tb^{3+} после возбуждения фотонами с энергиями кванта: 1 - 5,35 эВ; 2 - 4,7 эВ.

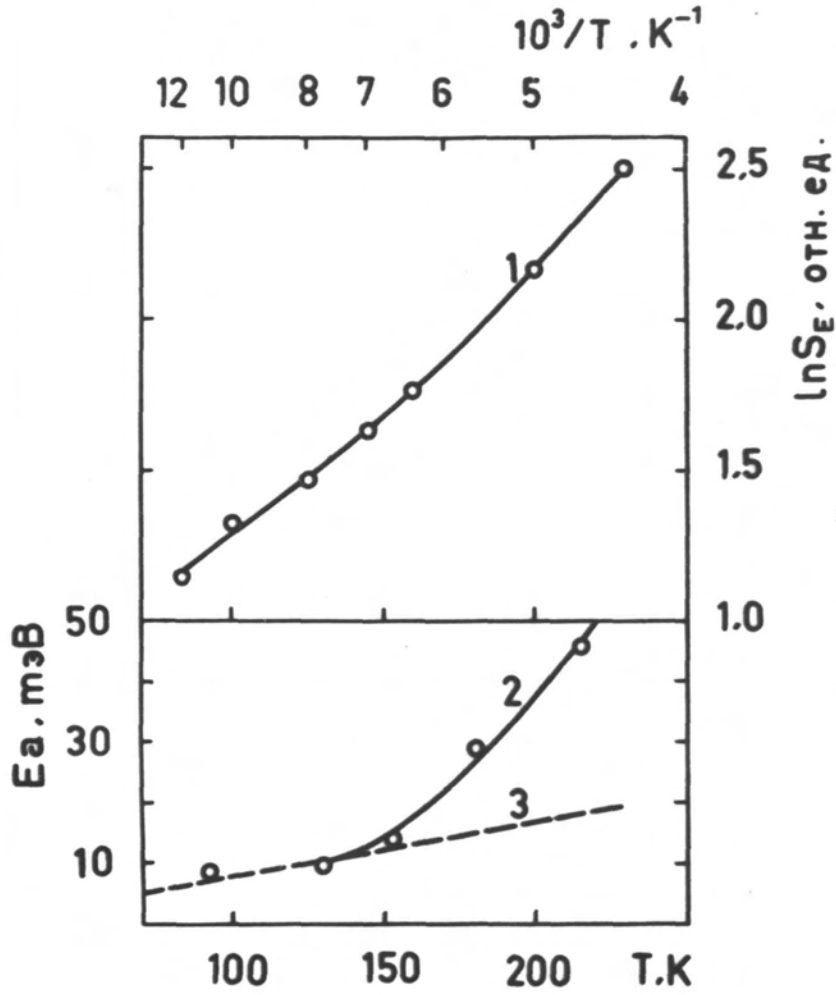


Рис. 5.5. Зависимость от температуры УФ (4 эВ) возбуждения:

- 1 - количества S_E образовавшихся E_2^- центров,
- 2 - энергии активации образования E_2^- центров,
- 3 - энергии тепловых колебаний кТ.

иона Tb^{3+} . Для интерпретации спектров создания E_1^- , E_2^- центров в образце, активированном Tb^{3+} , мы исходили из следующих соображений. Так как спектры образования центров окраски (ЦО) не повторяют спектр возбуждения фотолюминесценции в районе $f-f$ полос поглощения $3,6 \div 4,5$ эВ, то образование E_1^- , E_2^- центров не происходит с этих уровней. Остаются три возможности — образование ЦО связано длинноволновым краем $f-d$ поглощения Tb^{3+} или с краем поглощения матрицы или иона Fe^{2+} . Концентрация Fe^{2+} на три порядка ниже, чем концентрация Tb^{3+} , и поглощение находится в ИК или ВУФ области / 197 - 200 /. Кроме того, при ионизации Fe^{2+} дырка остается в виде Fe^{3+} и нельзя объяснить возникновение излучения иона Tb^{3+} во время ТСЛ.

При возбуждении в области длинноволнового края поглощения матрицы в паре с электронными ЦО образуются дырочные центры матрицы, свечение этих центров широкополосное с максимумом около 3,4 эВ / 134 - 136, 142 / и в районе E_2^- пика ТСЛ сильно термически потушено, и при сравнимых количествах E_1^- и E_2^- центров приводит к соотношению пиков ТСЛ (и S_{E_2}/S_{E_1}) на два порядка ниже, что и наблюдается в чистых образцах (спектр образования E_1^- ЦО в чистых образцах см. / 196, 201 /). В активированных Tb^{3+} образцах S_{E_2}/S_{E_1} высокое, что может быть связано, только с дырочными центрами $(Tb^{3+})^+$, свечение которых $(Tb^{3+})^+$ до 350 К не подвергнуто термическому тушению. Таким образом, мы приходим / 184 - 186 / к наиболее вероятной возможности — образование E_1^- , E_2^- центров связано с $f-d$ полосой поглощения Tb^{3+} . Энергия активации E_a образования E_2^- центров при 4,0 эВ порядка кТ (рис. 5.5), т.е. мало зависит от температуры. Исходя из этого мы предполагаем, что образование ЦО происходит

при туннельной ионизации Tb^{3+} в $f-d$ полосе поглощения / I84 - I86 /, однако "край" $f-d$ полосы может быть обусловлен как однородным, так и неоднородным уширением. Для случая однородного уширения нельзя объяснить поведение соотношения s_{E_2}/s_{E_1} , которое, по нашему мнению, в этом случае не должно меняться. Изменение соотношения s_{E_2}/s_{E_1} - объяснимо, если допустить туннельную ионизацию с неоднородно уширенного "края" $f-d$ полосы. Дополнительным аргументом в пользу туннельного перехода электрона из $5d$ состояний активатора на уровни захвата матрицы служит и низкое значение энергии активации процесса образования E_2^- центров при 4,0 эВ - порядка кТ. Тогда соотношение s_{E_2}/s_{E_1} в первом приближении отражает соотношение плотностей состояний уровней захвата для E_1^- и E_2^- центров, на которые изэнергетически (по полным энергиям) попадает электрон. Эти плотности отражены на рис. 5.6 и названы нерелаксированными состояниями E_1^- и E_2^- центров.

5.3. Модель энергетической структуры натриевосиликатного стекла, активированного Tb^{3+}

Взаимное расположение уровней активатора и матрицы представлено в виде энергетической схемы (рис. 5.6) и отличается от одноэлектронных схем / I19, I42 / (см. п. I.2.3), в которых положение ядер фиксированы около положений равновесия, а по оси y отложена энергия одного электрона на различных разрешенных уровнях. В данной схеме учитываются релаксации в ядерной подсистеме после оптического возбуждения или после создания электронного и дырочного центра. Для этого на основное энергетическое состояние принимается основное состояние 7F_6 иона Tb^{3+} в стекле без ЦО, а по оси y откладывается полная энергия всей

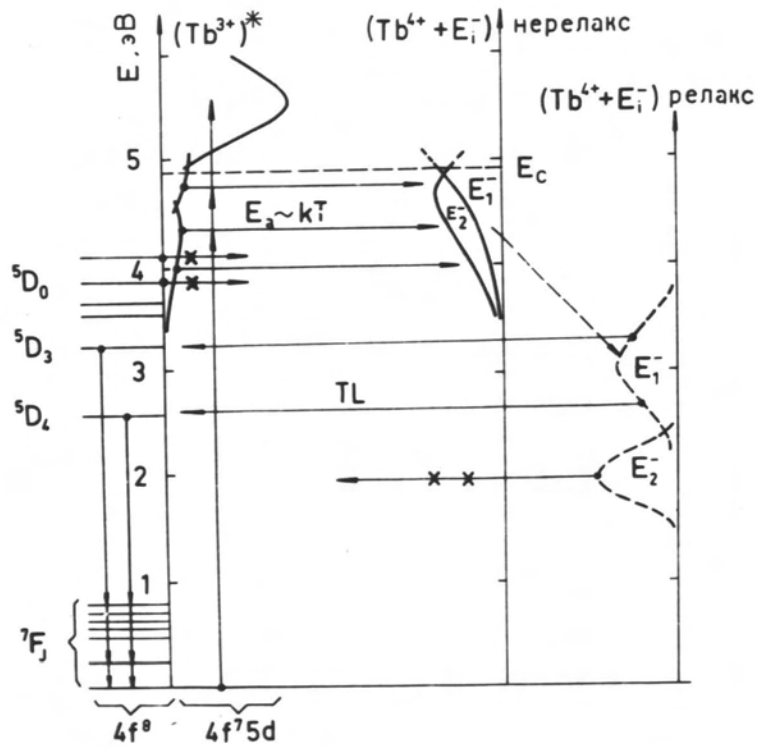


Рис. 5.6. Модель энергетической схемы натриевосиликатного стекла, активированного Tb^{3+} . Показаны оптические переходы в $4f^8$ и $4f^75d$ оболочках иона Tb^{3+} , процесс ионизации $(Tb^{3+})^*$, нерелаксированные и релаксированные состояния $E_{1,2}^-$, туннельные рекомбинационные переходы (TL)

системы над основным состоянием (принимается $E_{0\text{сн}} = 0$) в данном нерелаксированном или релаксированном состоянии. Для пары электронного и дырочного центра откладывается суммарная энергия над основным состоянием и под релаксацией понимается суммарная релаксация ядер как вокруг электронного, так и дырочного центра. Кулоновское и др. взаимодействия между центрами не учитываются.

Слева на схеме (рис. 5.6) показаны оптические переходы в экранированной $4f^8$ оболочке иона Tb^{3+} (излучение с 5D_3 и 5D_4 уровней) и поглощение в смешанную $4f^7 5d$ конфигурацию (широкая центральная полоса 5,5 эВ с подполосами с максимумами 4,8 эВ и 4,5 эВ / 186 /). Показано, что ионизация тербия с последующим образованием электронных центров окраски происходит, в основном, из наружной смешанной $4f^7 5d$ конфигурации; ионизация с экранированной $4f^8$ конфигурации экспериментально не наблюдалась (см. подразд. 5.2, рис. 5.3).

Известно / 202 /, что в стекле существует порог подвижности E_c , который отделяет локализованные состояния от нелокализованных. В данной схеме мы помещаем его около 5 эВ выше основного состояния системы исходя от того, что в этом районе наблюдается наиболее резкий скачок в спектре создания E_I^- центров (рис. 5.3, кривая I). На правомочность такого положения E_c указывают также результаты работы / 186 /, в которой установлено, что при преодолении этого уровня наблюдается резкое увеличение эффективности ионизации Tb^{3+} и в области энергии выше этого уровня эффективность ионизации остается постоянной. Кроме того, величина энергии активации процесса ионизации сохраняется в пределах кГ.

По поводу возможной точности определения положения уровня E_c по отношению к основному состоянию системы 7F_6 необходимо

отметить следующее. По данным исследования рентгеноэлектронных спектров / 203 /, имеется некоторый разброс положений основного уровня Tb^{3+} относительно дна валентной зоны вследствие неоднородной структуры стекла, который, однако, не превышает 0,5 эВ. В итоге, если мы хотим отобразить, например, порог подвижности относительно основного состояния Tb^{3+} линией, то схема имеет неточность $< 0,5$ эВ.

Для объяснения роста на порядок отношения образовавшихся центров S_{E_2}/S_{E_1} если энергия кванта ниже ~ 5 эВ (см. рис. 5.3, кр. 3) мы в подразделе 5.2 предлагали / 184, 186 / рассмотреть S_{E_2}/S_{E_1} как соотношение плотностей центров захвата, на которых изоэнергетически (по полным энергиям) попадает электрон в результате преимущественно туннельной ионизации $(Tb^{3+})^+$. Если для E_1^- центров принять убывающую по мере удаления от E_c плотность центров захвата, то вычисленная по соотношению S_{E_2}/S_{E_1} плотность центров захвата имеет максимум ниже E_c на рис. 5.6. Так как туннельный механизм имеет место и при излучательной аннигиляции E_1^- центров / 119 /, то возможно восстановить также энергетическую структуру релаксированных состояний электронных центров (учитывая и релаксацию Tb^{4+}). Справа на схеме показаны плотности состояний полностью релаксированных электронных центров. По соотношению интенсивностей туннельной люминесценции / 137 / синей (с $5D_3$ уровня) и зеленой групп (с $5D_4$) излучение иона Tb^{3+} следует, что максимум плотности состояний E_1^- центров находится между уровнями $5D_4$ и $5D_3$ иона Tb^{3+} . Так как состояния E_2^- центров не принимают участие в туннельной люминесценции, то эти состояния расположены ниже $5D_4$ уровня. Плотность состояний релаксированных E_2^- центров отображена качественно на основе

данных по фракционному термовывечиванию / 204 /.

Необходимо отметить, что прежде чем происходит ионизация из смешанной $4f^7 5d$ конфигурации возможна некоторая релаксация ядер вокруг $(Tb^{3+})^{\#}$, величина которой нам не известна. В таком случае относительное положение оси $(Tb^{4+} + E_1^-)$ (нерелаксирован) по вертикали может быть уточнено по мере получения новой экспериментальной информации.

Ранее / 205 / обсуждался вопрос об участии ионного процесса при образовании центров окраски в натриевосиликатных стеклах. Однако в интервале квантов света $3,6 \div 5,0$ эВ, где ионизация $(Tb^{3+})^+$ с образованием E_2^- центров происходит с малой энергией активации (порядка кГ), вероятность ионного процесса, по нашему мнению, мала и E_2^- центры образуются захватом электронов на существующих центрах захвата.

Изложенный выше подход с изображением процессов образования центров окраски, релаксации и рекомбинации в полных энергиях всей системы в принципе может быть продолжен и для рассмотрения других электронных центров, комплементарных с Tb^{4+} . Допустимо рассмотрение и ионного процесса - перехода иона между двумя дефектами - суммарное число ионов и электронов в системе не изменится.

Возможен и переход к рассмотрению неактивированного стекла, если постоянное слагаемое - дырочный центр Tb^{4+} заменить дырочным центром матрицы, которой комплементарен с E_1^- и E_2^- центрами. Это приведет к другому положению основного состояния чистого стекла. Сопоставление схем активированного и чистого стекла может быть произведен совмещением уровня E_c - уровня, выше которого электрон делокализован.

В натриево-силикатном кристалле E_c соответствует дну зоны проводимости.

За основное состояние чистого стекла (кристалла) удобнее принять не верхние заполненные состояния (которые локализованы), а на уровне границы, разделяющей локализованные состояния от нелокализованных (верхние уровни валентной зоны в кристалле) E_V . Ширина щели подвижности (в кристалле - ширина запрещенной зоны) натриевосиликатного стекла по данным спектров фотопроводимости / 196 /, а также по измерениям спектров возбуждения люминесценции и создания E_I^- центров / 135, 201 / находится в пределах $\sim 7,5$ эВ. Тогда основное состояние чистого стекла (кристалла) находится примерно на 2,5 эВ ниже основного состояния 7F_6 иона Tb^{3+} .

Аналогичное рассмотрение может быть в дальнейшем продолжено для определения энергетического расположения не только центров $E_{I,2}^-$, но и других радиационных дефектов.

5.4. Выводы.

1. Показано, что температурная зависимость туннельной люминесценции стекла $Na_2O \cdot 3SiO_2$ в интервале $40 \div 90$ К после возбуждения при 120 К с энергией активации порядка $2 \div 3$ кТ обусловлена термоактивированным туннельным переносом электронов под порогом подвижности по центрам захвата, который предшествует излучательной туннельной рекомбинации.
2. В натриевосиликатном стекле, активированном Tb^{3+} , в области энергий квантов меньше 4,7 эВ ионизация активатора с образованием E_2^- центров происходит с энергиями активации порядка кТ и сходна с термоактивированным переносом при туннельной рекомбинации и связывается с преимущественно туннельной ионизацией при возбуждении в неоднородно уширенный длинноволновый край f-d полосы поглощения Tb^{3+} .
3. Построена диаграмма энергетических уровней Tb^{3+} относитель-

но собственных уровней матрицы натриевосиликатного стекла и найдено, что основное состояние 7F_6 ионов Tb^{3+} находится в среднем на 5 эВ ниже порога подвижности E_c .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ И ВЫВОДЫ

На основе систематического исследования влияния температуры на туннельную люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов и туннельные процессы переноса электрона в натриевосиликатных стеклах в температурном диапазоне 4,2+250 К установлен общий характер изменения параметров спектров и кинетик этих процессов. Наблюдаемые явления интерпретированы температурной зависимостью вероятности элементарных актов оптических переходов и туннельного переноса электрона. Основные выводы работы:

1. Полуширина полос туннельной люминесценции кристаллов KCl-чистых и активированных Ag, Na, Tl - в видимой области спектра увеличивается с ростом температуры. Для $\{Ag^0-Ag^{2+}\}$ пар увеличение полуширины полосы туннельной люминесценции с ростом температуры соответствует закону, характерному для внутрицентровых многофононных полос в одноосцилляторной модели, а суммарная площадь полосы уменьшается. Зависимость этих параметров полосы от температуры согласуются с моделью туннельного перехода электрона с образованием состояния автолокализованного экситона около Ag^+ с последующим его излучением.

2. Критерием для экспериментального выбора между двумя механизмами влияния температуры на туннельную люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов, обусловленных: а) переориентацией одного из партнеров и б) термостимулированной диффузией одного из партнеров, служит изменение тангенса угла наклона кинетики затухания туннельной люминесценции $\alpha = -\frac{d(\lg I)}{d(\lg t)}$ в момент замораживания процессов: для переориентации $\Delta\alpha < 0,2$, для диффузии $\Delta\alpha > 0,5$.

3. В натриевосиликатных стеклах осуществляется термоактивированная туннельная миграция электронов под порогом подвижности с аномально низкой энергией активации порядка кТ. Доказательс-

твом тому является специфическое поведение кинетик туннельной люминесценции натриевосиликатного стекла с Tb^{3+} , измеренных в циклах скачкообразного повышения-понижения температуры.

4. Оптическая ионизация Tb^{3+} в натриевосиликатных стеклах с переносом электронов на близлежащие центры захвата осуществляется автоионизационным механизмом при энергии квантов выше 5 эВ и туннельным (под порогом подвижности) ниже 4,7 эВ. Доказательством указанного является изменение соотношения числа образовавшихся E_2^- и E_1^- центров от энергии возбуждающих квантов света в области 4,7+5,2 эВ в пределах неоднородно уширенной $f-d$ полосы поглощения Tb^{3+} . Отсюда следует, что основное состояние $7F_6$ иона Tb^{3+} находится на 5 эВ ниже порога подвижности электронов в стекле.

Работы, опубликованные по теме диссертации, входят в список литературы под номерами /143, 144, 182-186, 201, 204/.

Полученные в настоящей работе научные результаты позволяют сделать некоторые практические выводы и рекомендации, а также предложить возможные направления дальнейших исследований.

Определенные из увеличения полуширины спектров ТЛ ШГК средние эффективные частоты могут быть использованы при развитии теоретических расчетов вероятностей излучательных туннельных переходов. Выясненные закономерности поведения кинетик ТЛ при скачкообразных изменениях температуры и предложенный критерий отличия процессов реориентации центра от процесса диффузии может быть использован при выяснении процессов, определяющих влияние температуры на ТЛ и в других, менее изученных материалах.

Методические приемы использования туннельных процессов ионизации активатора (с последующей туннельной рекомбинацией) для определения относительного расположения энергетически вырожденных уровней активатора и матрицы стекла могут быть развиты и применены для исследования других, в том числе дырочных центров, других активаторов. Для предотвращения эффектов образования центров окраски при возбуждении в неоднородно уширенных длинноволновых краях $f-d$ полос поглощения активаторов следует избегать энергетического наложения возбужденных уровней неэкранизированных электронных оболочек на собственные энергетические уровни матрицы стекла.

В этих направлениях могут быть продолжены дальнейшие исследования.

В заключение приношу глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору И.К. Витолу за предложение темы, руководство, обсуждение полученных результатов, воспитание навыков творческого и самостоятельного подхода к экспериментальным исследованиям.

Я глубоко благодарен В.Я. Грабовскому за постоянное внимание к работе, моральную поддержку, помощь при освоении экспериментальной техники и ценные дискуссии, А.Р. Кангро, В.Г. Плеханову, А.Э. Лыхмусу за помощь при освоении гелиевой техники, М.Н. Толстому, А.Л. Шлюгеру, Е.А. Котомину, Д.Э. Аболтыню, И.А. Тале за обсуждение результатов отдельных экспериментов, А.А. Гайлитису за обсуждение результатов расчетов.

Искренне благодарю Д.И. Брициса и Я.Я. Боканса за помощь при работе, а также В.Д. Гороха за помощь при проведении отдельных экспериментов.

Сердечно благодарю М.В. Коссович, Л.Т. Рогуле, Б.Я. Тупуле, И.Л. Бутлере, Э.А. Слоцениеце и особенно С.Э. Аболтынь за помощь при оформлении работы.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Витол И.К. Туннельная люминесценция ионных кристаллов. - В кн.: XX сов.по лум. (кристаллофосфоры). Тез.докл. Львов, 1978, с. 20 - 22.
2. Аболтынь Я.Э., Карисс Я.Э., Плеханов В.Г. Экспериментальное проявление роли фононов в образовании и движении точечных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах.- Физ.твердого тела, 1980, т.22, вып. 3, с. 875 - 877.
3. Аболтынь Я.Э. Низкотемпературная туннельная люминесценция и фотолиз в щелочно-галогидных кристаллах типа NaCl .- Дис. канд.физ.-мат.наук, Рига, 1981, с. 243.
4. Витол И.К., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Особенности туннельной люминесценции неупорядоченной матрицы на примере стекла $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$.- В кн.: 27-е Всес.совещ.по люминесценции (кристаллофосфоры). Эзерниеки. Тез.докл. Рига, 1980, с. 68.
5. Кангро А.Р. Туннельная люминесценция $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекол. Автореф.дис.канд.физ.-мат.наук. Рига, 1980, с.16.
6. Витол И.К., Толстой М.Н. Туннельная люминесценция ионных кристаллов и стекла.- В кн.: 27-е Всес.совещ.по люминесценции (кристаллофосфоры). Эзерниеки. Тез.докл. Рига, 1980, с. 7 - 8.
7. Замираев К.И. Туннелирование электрона в химии.- Хим.физика, 1982, № 2, с. 156 - 176.
8. Туннельные явления в твердых телах, п.ред. Бурштейна Э. и Лундквиста С., М., "Мир", 1973 , 421 с.
9. Adkins C.J., Phillips W.A. Inelastic electron tunnelling spectroscopy.- J.Phys.C.: Solid State Phys., 1985, vol. 18, p. 1313 - 1346.

10. Иванов Г.К., Кокушнер М.А. Туннельный перенос электрона. Эффекты взаимосвязи электронного и ядерного движений. - Хим.физика, 1982, № 8, с. 1039 - 1054.
11. Rice S.A., Pilling M.J. Tunneling reactions of solvated electrons in liquids and glasses.- Progress in reaction kinetics, 1978, v. 9, p. 93 - 194.
12. Засуха В.А., Волков С.В. К теории переноса электрона в донорно-акцепторных парах.- Теор. и эксп.химия, 1982, № 4, с. 392 - 397.
13. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода между пространственно-разделенными локализованными состояниями.- Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с. 26 - 41.
14. Zapol B. P. New expressions for the overlap integral of two linear harmonic oscillator wavefunctions.- Chem.Phys. Lett., 1982, vol. 93, Nr. 6, p. 549 - 552.
15. Медведев Е.С. Квазиклассические факторы Франка-Кондона для туннельных безизлучательных переходов в модели гармонических осцилляторов.- Хим.физика, 1982, т. I, с. 32 - 43.
16. Jortner J. Temperature dependent activation energy for electron transfer between biological molecules. - J.Chem. Phys., 1976, vol. 64, p. 4860 - 4867.
17. Alexandrov I.V., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I. Electron tunneling in solid phase redox reactions. Experimental values of parameters characterizing the rate of tunneling and theoretical models for long range electron transfer. Chem.Phys., 1978, vol. 32, p. 123 - 141.
18. Иванов Г.К., Кокушнер М.А. Теория межпримесного туннелирования электронов в твердых телах.- Физ.твердого тела, 1978, т. 20, № 1, с. 9 - 16.

19. Бурштейн А.И., Иванов Г.К., Кожушнер М.А. Эффективная проницаемость барьера в квазиклассической теории переноса электрона.- Хим.физика, 1982, № 7, с. 195 - 201.
20. Овчинников А.А., Овчинникова М.Я. К теории электронных реакций электронного переноса в полярной жидкости.- Ж.эксп. и теор.физ., 1969, т. 56, вып. 4, с. 1278 - 1289.
21. De Vault D., Parkes J.H., Chance B. Electron tunneling in cytochromes.- Nature, 1967, vol. 215, p. 642 - 644.
22. Григоров Л.Н., Чернавский Д.С. Квантово-механическая модель переноса электрона от цитохрома к хлорофиллу в фотосинтезе.- Биофизика, 1972, т. 17, с. 195 - 202.
23. Brickenstein E. Kh., Ivanov G.K., Kozhushner M.A., Khairutdinov R.F. Photostimulated electron tunnel transfer in solid matrices. - Chem. Phys., 1984, vol. 91, p. 133 - 140.
24. Осадько И.С. Исследование электронно-колебательного взаимодействия по структурным оптическим спектрам примесных центров.- Успехи физ.наук, 1979, т. 128, с. 31 - 67.
25. Ребане К.К. Элементарная теория колебательной структуры спектров примесных центров кристаллов.- М., "Наука", 1968, с. 231.
26. Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С. Эффекты электронно-колебательного взаимодействия в оптических спектрах примесных парамагнитных ионов. Кишинев, 1974, с. 368.
27. Кристофель Н.Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974, с. 335.
28. Hughes A.E. Optical techniques and an introduction to the symmetry properties of point defects.- In: Defects and their structure in nonmetallic solids. ed. by B. Henderson and A.E. Hughes, New York, 1976, p. 133 - 154.

29. Иванов Г.К., Кожушнер М.А., Шлюгер А.Д. Механизм и кинетика радиационно-туннельных переходов.- Хим.физика, 1982, № 1, с. 907 - 923.
30. William F. Donor - acceptor pairs in semiconductors. - Phys. status solidi, b, 1968, v. 25, p. 439 - 512.
31. Williams F.E. Theory of the energy levels of donor - acceptors pairs. - J. Phys. Chem. Solids, 1960, vol. 12, p. 265 - 275.
32. Dean P.I. Inter - impurity recombinations in semiconductors.- In: "Progress in Solid state chemistry", ed. by J.O. Mc. Caldin, G. Somorjai, 1973, v. 8, p. 1 - 26.
33. Prener J.S., Williams F.E. Activator systems in zinc sulfide phosphors. - J. Electrochem. Soc., 1956, vol. 103, Nr. 6, p. 342 - 346.
34. Prener J.S., Williams F.E. Associated donor - acceptor luminescent centres. - Phys. Rev., 1956, vol. 101, Nr. 4, p.1427.
35. Dean P.J. Isoelectronic traps in semiconductors (experimental). - J. Luminescence, 1973, vol. 7, p. 51 - 78.
36. Гросс Е.Ф., Недзвецкий Д.С. Тонкая структура времен затухания полос краевого излучения в кристаллах GaP .- Докл. АН СССР, 1963, т.152, № 2, с. 309 - 312.
37. Гросс Е.Ф., Сафонов В.И., Седов В.Е. Люминесценция донорно-акцепторных пар в кристаллах GaAs , легированных Cd .- Физ.твердых тел, 1965, т. 7, вып. 7, с. 2217 - 2219.
38. Vink A.T. The dependence of the radiative transition probability of donor - acceptor pairs on pair separation. - J. Luminescence, 1974, vol. 9, p. 159 - 179.
39. Yamazaki S., Goto T. Stokes and anti-stokes donor - acceptor pair luminescences in PbJ_2 . - J. Phys. Soc. Japan, 1982, vol. 51, Nr. 10, p. 3228 - 3235.

40. Chouke W.J., Patrik L. Luminescence of donor - acceptor pairs in Cubic SiC. - Phys. Rev. B: Solid State, 1970, vol. 2, Nr. 12, p. 4959 - 4965.
41. Швотцер Г., Кётитц Г., Гёрлих П. Донорно-акцепторные пары в ионных кристаллах.- Изв. АН.СССР, Сер.физ., 1973, т. 37, № 4, с. 810 - 817.
42. Dean P.J. Bound excitons and donor - acceptor pairs in Natural and synthetic diamond.- Phys.Rev., 1965, vol. 139, p. A 588 - 602.
43. Hagston W.E. A unified treatment of the theory of D - A pair recombination emission. - J. Luminescence, 1972, vol. 5, p. 285 - 296.
44. Thomas D.G., Gershenson M., Trumbore F.A. Pair spectra and "edge" emission in Gallium phosphide. - Phep. Rev., 1964, vol. 133, Nr. 1 A , p. 269 - 279.
45. Roepke G., Zehe A., Januzzi N., Juarez A. Electron - phonon coupling with donor - acceptor pair recombination in polar semiconductors. - Solid. State Commun., 1982, vol. 43, Nr. 7, p. 495 - 498.
46. Kartheuser E., Babenco A., Evrard R. Electron - role correlation effects on donor - acceptor pairs. - Phys. States Solidi, 6, 1982, vol. 109, p. 375 - 386.
47. Jefferson J.H., Hagston W.E., Sutherland H.H. Theory of the transition energies and radiative lifetimes of isolated near - neighbour donor - acceptor pairs. - J. Phys.C: Solid State Phys., 1975, vol. 8, p. 3457 - 3467.

48. Merkhham L., Williams F. Configuration interaction in donor - acceptor pairs. - *Phys. Rev. B: Solid State*, 1972, vol. 6, Nr. 10, p. 3753 - 3756.
49. Patrick L. Polarization of the Luminescence of donor - acceptor pairs. - *Phys. Rev.*, 1960, vol. 117, Nr. 6, p. 1439 - 1441.
50. Ивченко Е.Л., Такунов Л.В. Поляризация излучения донорно-акцепторных пар при оптической ориентации в полупроводниках. - *Физ. и техн. полупроводников*, 1976, т. 10, в. 7, с. 1334 - 1341.
51. Senske W., Street R.A. Excitation spectroscopy on donor - acceptor pair luminescence in GaP. - *Phys. Rev. B: Solid State*, 1979, vol. 20, p. 3267 - 3277.
52. Maeda K. Temperature dependence of pair band luminescence in GaP. - *J. Phys. Chem. Solids*, 1965, vol. 26, p. 595-605.
53. Эварестов Р.А., Котомин Е.А., Ермошкин А.Н. Молекулярные модели точечных дефектов в широкощелевых твердых телах. Рига, "Зинатне", 1983, с. 285.
54. Shluger A., Kotomin E., Kantorovich L. Calculation of energies of radiative tunneling transitions between defects in alkali halides. *Solid State Commun.*, 1982, vol. 42, Nr. 10, p. 749 - 752.
55. Канторович Л.Н., Шлюгер А.Л. Эффекты поляризации кристалла дефектами в расчетах потенциальных поверхностей термоактивированных процессов. - В кн.: *Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах*. Рига, 1983, с.23-38.

56. Delbecq C.J., Dexter D.L., Yuster P.H. Tunneling recombination luminescence between Ag^0 - and Ag^{2+} - in KCl-Ag . - Phys. Rev. B: Solid State, 1978, vol 17, p. 4765 - 4774.
57. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of trapped electrons and hole in KCl - AgCl and KCl - TlCl . - Phys. Rev. B: Solid State, 1974, vol. 9, p. 4497 - 4505.
58. Ghormley J.A., Levy H.A., Some observation of luminescence of alkali halide crystal subjected to ionizing radiations. - J. Phys. Chem., 1952, vol. 56, p. 548 - 554.
59. Грабовскис В.Я., Витол И.К., Туннельная люминесценция в KBr - KJ . Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т. 208, с.31-35.
60. Аболтынь Д.Э., Плеханов В.Г. Туннельная и термостимулированная люминесценция NaJ и NaCl . - Оптика и спектроскопия, 1981, т. 50, с. 1147 - 1155.
61. Аболтынь Д.Э. Туннельная люминесценция NaCl при возбуждении рентгеновскими лучами. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып. 7, с.57-68.
62. Кандерс У.К. Излучательная туннельная рекомбинация дефектов в ионных кристаллах. Автореф.дис.канд.физ.-мат.наук. Рига, 1980, с.23.
63. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв.АН Латв. ССР. Сер.физ. и техн.наук, 1969, № 3, с. 57 - 62.
64. Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh N. Luminescence induced by tunneling recombination between neutral silver atoms and Vk - centers in alkali halides. - Phys. Status Solidi,b, 1979, vol. 92, p. 611 - 618.

65. Витол И.К. Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице $A^I - B^{VII}$. Автореф. дис. докт. физ.-мат. наук, Тарту, 1975, с. 32.
66. Кинк М.Ф., Яек И.В. Туннельные переходы с возбужденных T_1^0 - центров в кристаллах KCl . - ТрИн-та физ. и астрон. АН Эст.ССР, 1972, № 39, с. 316 - 319.
67. Кандерс У.К. Кинетика затухания туннельной люминесценции в генетических парах и количественная оценка эффекта запоминания длительности возбуждения. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980, вып. 8, с. 91 - 104.
68. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между компонентами. В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1974, вып. 2, с. 16 - 30.
69. Кандерс У.К. Роль туннельной люминесценции при определении пространственного расположения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т. 254, с. 57-75.
70. Витол И.К., Грабовскис В.Я., Кангро А.Р. Применение метода парциальных светосумм для оценки расстояния смещения V_K центров. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып. 6, с. 82 - 90.
71. Витол И.К. Метод парциальных светосумм для оценки расстояния миграции e, V_K, H дефектов от места их рождения. - АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук, 1973, в. 4, с. 119.
72. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. -

Учен.зап. Латв.ун-та, 1974, т.208, с. 16 - 30.

73. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Исследование распределения туннелирующих пар по расстояниям в KBr при оптической возбуждении.- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ. и тех.наук, 1973, в. 4, с. II9.
74. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Расстояния между генетическими партнерами радиационных дефектов в KBr , определяемое методом парциальных светосумм.- Изв. АН СССР, сер. физ., 1974, т.38, с. I223 - I224.
75. Jalk I., Kink M. Tl° , Ga° and In° Centres in KCl Crystals.- Phys. States Solidi, 1973, vol. 56, p. 375 - 381.
76. Грабовский В.Я. Туннельная рекомбинационная люминесценция KBr и KCl .- Автореф.дис.канд.физ.-мат.наук, Рига, 1979, с. I6.
77. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов.- Изв. АН Латв. ССР, сер.физ. и техн.наук, 1969, в. 3, с. 58 - 62.
78. Боган Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1973, т. 37, с. 74I - 746.
79. Грабовский В.Я. Туннельная рекомбинационная люминесценция KBr и KCl .- Дис.канд.физ.-мат.наук. Рига, 1979, с. I85.
80. Аболтынь Д.Э. Низкотемпературная туннельная люминесценция и фотолиз в щелочно-галогидных кристаллах типа $NaCl$ Автореферат дисс.канд.физ.-мат.наук. Рига, 1981, с. I6.

81. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К. Туннельная люминесценция KCl - Tl и NaCl - Ag .- Учен.зап.Лат. ун-та, 1973, т. 193, с. 4 - 16.
82. Берзин А.А. К теории радиационно-туннельной релаксации электронного возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах с F^+ и α центрами.- Оптика и спектроскопия, 1978, т. 44, вып. 2, с. 261 - 263.
83. Delbecq C.J., Yuster P.H. Spin polarization quenching of tunneling recombination luminescence in KCl : AgCl crystals. - Phys. Status Solidi, 6, 1975, vol. 68, p. K 21 - 23.
84. Thiebaud O., Pilloud J.J., Aegerter M.A., Jaccard C. Magnetic effects of tunneling recombination luminescence in CsJ and KCl doped crystal. - J. de Physique, 1976, tome 37, C 7, p. 169 - 173.
85. Баранов П.Г. Оптическое детектирование ЭПР по люминесценции дефектов в кристаллах.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1982, т.46, № 3, с. 433 - 439.
86. Romanov N.G., Veshchunov Y.P., Vetrov V.A., Baranov P.G. Application of tunneling recombination afterglow for EPR optical detection of recombining centres in Ionic Crystals.- Phys. Status solidi, b, 1981, vol. 107, p. K 119 - 124.
87. Грабовскис В.Я., Витол И.К., Кангро А.Р. Наведенная поляризация туннельной люминесценции в кристаллах KCl и KBr В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып. 6, с. 73-81.
88. Imanaka K., Kayal A.H., Mezger A.C., Rossel J. Self - trapped exciton luminescence after tunneling of V_K and Na⁰ center in CsJ : Na Crystals. - Phys. Status Solidi, b,

1981, vol. 108, p. 449 - 458.

89. Аболтынь Д.Э., Гринфелдс А.У., Кривадс Э.А., Плеханов В.Г. Поляризация низкотемпературного послесвечения кристаллов NaI .- В кн.: γ Всес.сов. по рад.физ. и хим.ионных кристаллов. Тез.докл. Рига, 1983, с. 229.
90. Аболтынь Д.Э., Витол И.К., Гринфелдс А.У. Туннельная люминесценция KCl .- В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1980, вып. 8, с. 132 - 142.
91. Grabovskis V.J., Vitols I.K. Tunneling recombination luminescence in KBr and KCl. - J. Luminescence, 1979, vol. 20, p. 337 - 341.
92. Луцкич Ч.Б., Васильченко Е.А., Либлик Н.К., Луцкич А.Ч., Луцкич Н.Е. Люминесценция, автолокализация и распад на дефекты экситонов в ионных кристаллах (CsBr).- Изв. АН СССР, сер.физ., 1982, т. 44, № 2, с. 343 - 348.
93. Баранов П.Г., Вещунов Ю.М., Романов Н.Г. Регистрация ЭПР электронных и дырочных центров по туннельному рекомбинационному послесвечению облученных кристаллов.- физ.твердого тела, 1980, т.22, вып.12, с. 3732 - 3735.
94. Miller J.R. Reactions of trapped electrons by quantum mechanical tunneling observed by pulse radiolysis of an aqueous glass. - J. Phys. Chem., 1975, vol. 79, Nr. 11, p. 1070 - 1078.
95. Miller J.R. Tunneling reactions of trapped electrons with added electron acceptors in alcohol glasses at 77 K.- J.Phys.Chem., 1976, vol. 82, p. 757 - 775.

96. Миллерс Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации.- В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 1974, вып. 2, с. 36-42.
97. Хайрудинов Р.Ф. Кинетические уравнения для туннельных реакций в условиях диффузии реагентов. Туннельная диффузия и диффузия электронов, индуцированная светом.- Докл. АН СССР, 1976, т.228, № 1, с. 149-152.
98. Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Температурно-зависимые туннельные реакции переноса электрона.- Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, № 10, с. 2207 - 2214.
99. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в кинетических реакциях.- Успехи химии, 1978, т. 47, с. 992 - 1018.
100. Ершов Б.Г., Гирина Е.Л., Пикаев А.К. Исследование методом импульсного радиолиза реакций туннельного переноса электрона в полярных системах при низких температурах.- Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, т.41, № 2, с. 300 - 305.
101. Ершов Б.Г., Бяков В.М., Сухов Н.Л. О характере туннельного механизма низкотемпературной рекомбинационной люминесценции χ - облученных органических стекол. Докл. АН СССР, 1976, т. 226, № 5, с.1097 - 1100.
102. Витол И.К., Гайлитис А.А., Аболтынь Д.Э., Грабовскис В.Я., Кангро А.Р., Чугунов Л.А. Интерпретация и применение закона Беккереля.- В кн.: 23-е Всес. совещ. по люминесценции, тезисы докладов, Кишинев, 1976, с.8.
103. Тале И.А., Миллер Д.К., Гайлитис А.А. Туннельная люминесценция в неактивированном KBr .- В кн.: XIX Собрание по люминесценции (I, кристаллофосфоры). Тезисы докладов, Рига, 1970, с. 179 - 182.

- I04. Döhler G.H. The kinetics of D - A transitions^d in ZnS type phosphors.- Phys. States Solidi, b, 1971, vol. 45, p. 705-719.
- I05. Гайлитис А.А. кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: Две модели.- Учен.зап. Латв.ун-та, 1975, т.234, с. 42 - 58.
- I06. Dainton F.S., Pilling M.J., Rice S.A. Theoretical model of electron scavenging in irradiated glassy media based on a tunneling mechanism.- J. Chem. Soc. Faraday Trans, 1975, vol. 71, p. 1311 - 1321.
- I07. Hagston W.E. Tunnel luminescence. - J. Phys. C.: Solid State Phys., 1973, vol. 6, p. 797 - 800.
- I08. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of radiative recombination at randomly distributed donors and acceptors. - Phys. Rev., 1965, vol. 110, Nr. 1, p. A 202 - 220.
- I09. Marcus R.A. Theory of electron - transfer reaction rates of solvated electrons. - J. Chem. Phys., 1965, vol. 43, Nr. 10, p. 3477 - 3489.
- I10. Fiksel A.I., Zhdanov V.P., Parmon V.N., Kinetics of tunneling electron transfer in the presence of scatter in the parameters of the tunneling rate constant. - Chem. Phys. Lett., 1985, vol. 113, Nr. 5, p. 467 - 470.

- III. Doktorov A.B., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.T., Analysis of kinetic models for the tunnel electron transfer reactions. Reaction kinetics for various radical and angular dependences of the tunneling probability. - Chem. Phys., 1981, vol. 61, p. 351 - 364.
- II2. Фабрикант И., Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемой рекомбинации донорно-акцепторных пар.- Учен.зап.Латв. ун-та, 1974, т. 208, с. 78 - 122.
- II3. Vilemski G., Fixman M. General theory of diffusion - controlled reactions. - J. Chem. Phys., 1973, vol. 58, Nr. 9, p. 4009 - 4019.
- II4. Doktorov A.B., Kotomin E.A. Theory of tunneling recombination of defects stimulated by their motion. - Phys. States Solidi, b, 1982, vol. 114, p. 9 - 34, 287 - 318.
- II5. Döhler G.H. The kinetics of donor - acceptors transitions in ZnS type phosphors. - Phys. States Solidi, b, 1971, vol. 45, p. 705 - 719.
- II6. Kuzovkov V., Kotomin E., Generalized theory of diffusion - controlled defect annealing. - J. Phys. C.: Solid State Phys., 1980, vol. 13, Nr. 21, p. L 499 - 502.
- II7. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах.- Физ.твердого тела, 1974, т.16, № 9, с.2572-2677.
- II8. Кангро А.Р. Туннельная люминесценция $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекол.- Дис.канд.физ.-мат.наук, Рига, 1980, с. 138.

- I19. Арбузов В.И., Витол И.К., Кангро А.Р., Попова Л.Б., Толстой М.Н. Туннельная рекомбинационная люминесценция стекла состава $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$, активированного Tb^{3+} . - Физ.и химия стекла, 1982, т. 8, № 1, с. 82 - 87.
- I20. Hagston W.E. Interpretation of electrophotoluminescence in terms of electron tunneling. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1976, vol. 9, p. 647 - 661.
- I21. Антонов-Романовский В.В. Некоторые результаты по диффузионной кинетике.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1976, т. 40, № 9, с. 1801 - 1811.
- I22. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. Вариационные оценки квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации с учетом аннигиляции и кулоновского взаимодействия.- В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып. 6, с. 39 - 56.
- I23. Котомин Е.А., Фабрикант И.И. Оценка квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой рекомбинации дефектов с учетом туннелирования и упругого взаимодействия.- Изв. АН Латв.ССР, сер.физ.и техн.наук, 1979, № 3, с. 76 - 83.
- I24. Канунников Л.А. Порядок реакции термостимулированной рекомбинации.- Ж.прикл.спектроскопии, 1978, т. 28, вып. 5, с. 877 - 880.
- I25. Гайлитис А.А., Витол И.К. Моделирование рекомбинационных явлений и научного эксперимента.- Изв. АН СССР, сер.физ., 1971, т. 35, с. 1301 - 1304.
- I26. Тале И.А., Гайлитис А.А. Излучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неизотермическими методами.- Изв.АН СССР, сер. физ., 1971, т. 35, № 7, с. 1336 - 1339.

127. Fabrikant I., Kotomin E. The theory of diffusion - limited recombination of donor - acceptor pairs. - J. Luminescence, 1975, vol. 9, p. 502 - 513.
128. Jonscher A.K., de Polignac A. The time dependence of luminescence in solids. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1984, vol. 17, p. 6493 - 6519.
129. Арбузов В.И. Неоднородная структура спектров и эффективность свечения редкоземельных ионов в стекле.- Дисс. канд. физ.-мат. наук, Ленинград, 1982, с. 255.
130. Арбузов В.И., Витол И.К., Кангро А.Р., Толстой М.Н., Элертс М.А. Спектры рекомбинационной люминесценции ионов Eu^{2+} и Ce^{3+} в стекле.- Физ. и химия стекла, 1984, т. 10, № 4, с. 478 - 482.
131. Аболтынь Д.Э., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Гриффелдс А.У., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Кинетика туннельной люминесценции в щелочногаллоидных кристаллах и $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стеклах.- В кн. XXV Собрание по люминесценции (кристаллофосфоры). Тезисы докладов, Львов, 1978, с. 70.
132. Кангро А.Р., Толстой М.Н., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Карисс Я.Э. Туннельная люминесценция в силикатных стеклах особой чистоты.- Физ. и химия стекла, 1978, т. 4, № 6, с. 717 - 722.
133. Kangro A.R., Tolstoy M.N., Vitols I.K. Tunneling recombinations luminescence in $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ glass. - J. Luminescence, 1979, vol. 20, p. 349 - 353.
134. Трухин А.Н., Интенберг Л.Е., Савельев В.Л., Глебов Л.Б.,

- Толстой М.Н. Модель электронной структуры локализованных состояний стеклообразного трисиликата натрия.- Физ.твёрдого тела, 1985, т.27, вып. 10, с. 3101 - 3104.
135. Трухин А.Н., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Возбуждение собственной люминесценции чистых натриевосиликатных стекол.- Физ.и химия стекла, 1979, т.5, № 6, с.702-706.
136. Савельев В.Л. Миграция элементарных электронных возбуждений в натриевосиликатных стеклах.- Дисс.канд.физ.-мат.наук, Рига, 1982, с. 180.
137. Исследование радиационной устойчивости активированных стекол методом туннельной люминесценции (заключительный отчет), № гос.регистрации 80074480, Латвийский Государственный университет им. П.Стучки: рук. Витол И.К., Рига, 1981, с. 45.
138. Тале И.А., Закис Ю.Р., Гурдзиела А.С. Механизмы электронных термоактивационных процессов в натриевосиликатном стекле.- В кн.: Электронные процессы и структура дефектов в стеклообразующих системах, Рига, ЛГУ, 1982, с. 94-115.
139. Гиндина Р.И., Зантов Ф.Н., Исмаилов Ш.И., Луцкич Ч.Б., Плоот Л.А. Термическая диссоциация $(Cl_3^-)^0$ аса в облученных кристаллах KCl .- Тр.ин-та физ.АН Эст.ССР, 1980, т.51, с. 125 - 142.
140. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты.- Физ.и химия стекла, 1976, т.2, № 6, с. 569-571.
141. Delbecq C.J., Hayes W., O'Brien M.C., Yuster P.H. Paramagnetic resonance and optical absorption of trapped holes and electrons in irradiated $KCl : Ag$. - Proc. Roy. Soc., A (Mathem. and Phys. Sci.), 1963, vol. 271, p. 243 - 267.

- I42. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical studies in X - irradiated high purity sodium silicate glasses. - J. Phys. Chem. Solids, 1966, vol. 27, Nr. 11, p. 1759 - 1772.
- I43. Витол И.К., Рогулис У.Т. Влияние температуры на туннельную люминесценцию KCl - Ag⁰ .- В кн.: Термоактивационная спектроскопия дефектов в ионных кристаллах. Рига, 1983, с. 83 - 96.
- I44. Рогулис У.Т., Витол И.К. Влияние температуры на туннельную люминесценцию щелочно-галогидных кристаллов.- В кн.: Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. Рига, 1985, с. 23 - 33.
- I45. Kushwaha M.S., Kushwaha S.S. Lattice dynamics of potassium halides (KCl, KBr and KI). - J. Phys. Soc. Japan, 1980, vol. 48, p. 377 - 383.
- I46. Goovaerts E., Schoemaker D. Inelastic light scattering of the Vk - centers in the alkali halides. - Phys. Status solidi, b, 1978, vol. 88, p. 615 - 621.
- I47. Осминин В.С. Фотоионизация Ag⁰ - центров в KCl - Ag⁰ . Физ. твердого тела, 1973, т. 15, № 8, с. 2386 - 2391.
- I48. Нечаев А.Ф., Авдонин В.П., Плаченков Б.Т., Околоактиваторные центры в галогенидах калия, легированных серебром.- Оптика и спектроскопия, 1975, т.38, вып. 4, с. 816-817.
- I49. Purdy A.E., Murray R.B., Song K.S., Stoneham A.M. Studies of Self-trapped exciton luminescence in KCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1977, vol. 15, p. 1897 - 1907.

- I50. Swank R.K., Brown F.C. Lifetime of the excited F^* center. - Phys. Rev., 1963, vol. 130, Nr. 1, p.34 - 41.
- I51. Ziraps V., Blumbergs J., Kruminsh I. X - ray induced electrical conductivity and recombination luminescence in alkali halides. - Internat. Conf. Colour Centres in Ionic Crystals, Reading, 1971, Abstr. Nr. 188.
- I52. Зирав В.Э. Электропроводность ионных кристаллов.- В кн.: XIX совещание по люминесценции (кристаллофосфоры). Тезисы докладов, Рига, 1970, с. 94 - 95.
- I53. Лейман В.И., Денкс В.П., Дудельзак А.Э. Термополевая ионизация электронных ловушек в люминесцирующих кристаллах $KCl-In,Na$.- Физ.твёрдого тела, 1973, т. 25, с. 2454 - 2459.
- I54. Delbecq C.J., Kolopus J.L., Yasaitis E.L., Yuster P.H. Correlation of the optical and electron - spin - resonance absorptions of the H center in KCl.- Phys. Rev., 1967, vol. 154, p. 866 - 871.
- I55. Delbecq C.I., Hutchinson E., Schoemaker D., Yasaitis E.L., Yuster P.H. ESR and optical - absorption study of the V_1 center in KCl : NaCl. - Phys. Rev., 1969, vol. 187, p. 1103 - 1119.
- I56. Aboltin D.E., Zirap V.E. Recombination of radiation defects in alkali halide crystals at low temperatures. - Salaspils, 1981 - 23 p. (Preprint / Inst. Phys. Latvian SSR Academy of Sciences.: LAFI - 027).

- I57. Aboltin D.E., Grabovskis V.J., Kangro A.R., Luschnik Ch.B., O'Connell - Bronin A.A., Vitol I.K., Zirap V.E. Thermally stimulated and tunneling luminescence and frenkel defect recombination in KCl and KBr at 4,2 K to 77 K. - Phys. Status Solidi, a, 1978, vol. 47, p. 667 - 675.
- I58. Ziraps V. Ionic and electronic process during frenkel defect annealing in KBr crystals above LHeT. - Phys. Status Solidi, b, vol. 119, p. 49 - 59.
- I59. Коля Ю.В. Низкотемпературное создание и преобразование радиационных парамагнитных дефектов в кристаллах KCl и RbCl .- Автореф.дисс.физ.-мат.наук. Тарту, 1984, с. 15.
- I60. Луцкий А.Ч., Коля Ю.В., Халдре Ю.Ю. Рекомбинационный и экситонный механизм создания френкелевских дефектов в KCl и KCl - Ag при 4,2 К.- Тр.Ин-та Физ.АН Эст.ССР, 1982, т.53, с. 193 - 217.
- I61. Sierro J. Paramagnetic resonance of the Ag^{2+} ion in irradiated alkali chlorides.- J. Phys. Chem. Sol., 1967, vol. 28, p. 417 - 422.
- I62. Ikeya M., Crawford J.H. Recombination luminescence in alkali halides doped with monovalent cations. - Phys. Status Solidi, b, 1977, vol. 79, p. 559 - 566.
- I63. Нечаев А.Ф., Плаченков Б.Т. Излучательная рекомбинация локализованных экситонов в кристаллах KBr - Li .- Оптика и спектроскопия, 1977, т. 43, № 3, с. 494 - 499.

- I64. Hirano Y., Itoh N. Self - trapped excitons perturbed by Na^+ in KCl crystal. - Phys. Lett., vol. 60 A, Nr. 5, p. 465 - 467.
- I65. Toyoda K., Nakamura K., Nakai Y. Luminescence from self-trapped excitons in KBr : Na. - J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 41, p. 1981 - 1990.
- I66. Tanimura K., Okada T. Formation of the self - trapped exciton via thermally induced defect reactions in alkali halides. - Phys. Rev. B : Solid State, 1980, vol. 21, p. 1690 - 1697.
- I67. Аболтынь Д.Э., Гриффелдс А.У., Плеханов В.Г. Низкотемпературное послесвечение чистых кристаллов типа NaCl.- В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск: Наука, 1985, с. 14 - 17.
- I68. Pooley D., Runciman W.A. Recombination luminescence in alkali - halides. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1970, vol. 3, p. 1815 - 1824.
- I69. Song K.S., Stoneham A.M. Luminescence of the self - trapped exciton in KCl. - Solid State Commun., 1976, vol. 18, p. 367 - 369.
- I70. Karasawa T., Hirai M. Intrinsic luminescence in KBr crystals between 1,8 K and 80 K. - J. Phys. Soc. Japan, 1976, vol. 40, Nr. 1, p. 128 - 133.
- I71. Kabler M.N., Patterson P.A. Evidence for a triplet state of the self - trapped exciton in alkali halide crystals. -

Phys. Rev. Lett., 1967, vol. 19, Nr. 11, p. 652 - 654.

- I72. Kristoffel N., Liidja G. Some molecular aspects of impurity and inhomogeneous excitations in alkali halides. Pure and Appl. Chem., 1974, vol. 37, Nr. 1 - 2, p. 97 - 110.
- I73. Tanimura K., Murakami T., Itoh N. Restoration of fluorescence from the lowest singlet state in the self - trapped exciton by perturbation with monovalent cation impurities in alkali halides. - J. Phys. Soc. Japan, 1982, vol. 51, p. 888 - 897.
- I74. Fuller R.G., Williams R.T., Kabler M.N. Transient optical absorption by self - trapped excitons in alkali halide crystals. - Phys. Rev. Lett., 1975, vol. 25, p. 446 - 449.
- I75. Song K.S., Stoneham A.M. Luminescence of the self - trapped exciton in KCl . - Sol. St. Comm., 1976, vol. 18, Nr.3, p. 367 - 370.
- I76. Kabler M.N. Low Temperature recombination luminescence in alkali halide crystals. - Phys. Rev., 1964, vol. 136, Nr. 5, p. A 1296 - 1302.
- I77. Cade P.E., Stoneham A.M., Tasker P.W. Self - trapped hole (V_K center) in NaCl - type alkali halides. Lattice relaxation and optical properties for $MX : X_2$ systems. - Phys. Rev. B: Solid State, 1984, vol. 30, Nr. 8, p. 4621 - 4639.
- I78. Wood R.F. Luminescence from exciton and V_K - plus - electron states in alkali halide crystals. - Phys. Rev., 1966, vol. 151, p. 629 - 641.

179. Schoemaker D. Electron - paramagnetic - resonance study of the structure and motions of H_{AA} and $H_{A'A}$ centers in Na^+ - and Li^+ - doped KCl. - Phys. Rev. B: Solid State, 1971, vol. 3, p. 3516 - 3531.
180. Brocklehurst B. Electron Tunneling in Molecular Solids. An Orbital overlap Model.- J. Phys. Chem., 1979, vol.83, p. 536 - 545.
181. Клиггер М.И. Динамическая модель квазимолекулярной дырки типа V_K центра, ее диффузии в неметаллах.- Письма в ХЭТФ, 1978, т. 27, с. 366 - 369.
182. Витол И.К., Бруненикес Я.Г., Рогулис У.Т. Спектроскопия туннельных переходов в широкощелевых кристаллах и стеклах.- В кн.: Всесоюзн.совещание по люминесценции, посв. 90-летию со дня рожд. акад. С.И.Вавилова. Тезисы докладов, Ленинград, 1981, с. 142.
183. Арбузов В.И., Витол И.К., Кангро А.Р., Рогулис У.Т., Толстой М.Н. Влияние температуры на туннельную люминесценцию чистого и активированного Tb^{3+} стекла $Na_2O \cdot 3 SiO_2$ - Физ.и химия стекла, 1986, т.12, № 1, с. 75 - 80.
184. Арбузов В.И., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Рогулис У.Т., Толстой М.Н. Преобразование ионизирующего излучения в стеклах натрия.- В кн.: V -й Всесоюзный симпозиум по люминесцентным приемникам и преобразователям ионизирующего излучения. Тезисы докладов. Таллин, 1985, с. 25.
185. Арбузов В.И., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Николаев Ю.П., Рогулис У.Т., Толстой М.Н., Элертс М.А. Энергетическое вырождение уровней активатора и собственных состояний матрицы стекла.- В кн.: VII -й Всесоюзный феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тезисы докладов.

Свердловск, 1985, с. 126.

186. Arbuzov V.I., Vitol I.K., Grabovskis V.J., Nikolaev J.P., Rogulis U.T., Tolstoi M.N., Elerts M.A. Degeneracy of activator energy levels with glassy matrix intrinsic states. - *Phys. Status solidi, a*, 1985, vol. 91, p. 199 - 203.
187. Каралетян Г.О. Люминесценция стекол с редкоземельными активаторами.- *Изв. АН СССР, сер. физ.*, 1963, т. XXVII, № 6, с. 799 - 802.
188. Каралетян Г.О., Лунтер С.Г. Люминесценция стекол, активированных тербием.- *Ж. прикл. спектроскопии*, 1966, т. 5, № 3, с. 310 - 315.
189. Взаимодействие ионов Tb^{3+} с другими редкоземельными активаторами в оксидных стеклах.- *Ж. прикл. спектроскопии*, 1969, т. XI, вып. 6, с. 1090 - 1096.
190. Shulgin B.V., Taylor K.N., Hoaksey A., Hunt R.P. Optical characteristics of Tb^{3+} ions in soda glasses. - *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 1972, vol. 5, Nr. 13, p. 1716 - 1726.
191. Hoaksey A., Woods J., Taylor K.N.R. Luminescence Tb^{3+} ions in silicate glasses. - *J. Luminescence*, 1978, vol. 17, p. 385 - 400.
192. Арбузов В.И., Толстой М.Н., Элертс М.А. Влияние тербия на образование центров окраски в стекле $Na_2O \cdot 3 SiO_2$ под действием УФ излучения.- *Физ. и химия стекла*, 1985, т. II, № 4, с. 461 - 471.
193. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Спектры образования центров окраски в лазерных стеклах.- *Квантовая электроника*, 1974, № 1, с. 119 - 123.

194. Глебов Л.Б., Губин А.А., Толстой М.Н. О природе спектра образования центров окраски в силикатном стекле.- Физ. и химия стекла, 1975, т. I, № 4, с. 313 - 318.
195. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Образование центров окраски в силикатном стекле при УФ облучении.- Физ.и химия стекла, 1976, т.2, № 4, с. 346 - 351.
196. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Исследование процесса образования центров окраски и внутреннего фотоэффекта натриевосиликатных стекол при возбуждении в области фундаментального поглощения.- В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Рига, 1979, с.20-29.
197. Захаров В.К., Пивоваров С.С., Халилов В.Х. Спектры поглощения иона Fe^{2+} в поляризованном свете и его структурное положение в монокристалле кварца и кварцевом стекле.- Физ. и химия стекла, 1977, т.3, № 4, с. 316 - 319.
198. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петров М.А., Петровский Г.Т. Спектроскопические свойства Fe^{2+} в силикатных стеклах.- В кн.: VIII-й Всесоюзный феофиловский симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тезисы докладов. Свердловск, 1985, с. 116.
199. Николаев Ю.П. Спектрально-кинетическая селекция валентных форм при фотоперезарядке ионов железа.- В кн.: V III-й Всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тезисы докладов. Свердловск, 1985, с. 139.
200. Глебов Л.Б., Докучаев В.Г., Петровский Г.Т., Толстой М.Н. Влияние окислительных условий синтеза на соотношение

Fe^{2+} / Fe^{3+} и поглощение в ближайшей инфракрасной области спектра в силикатных стеклах высокой чистоты.- Физ. и химия стекла, 1984, т. 10, № 1, с. 90 - 93.

201. Арбузов В.И., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Рогулис У.Т., Толстой М.Н. Люминесценция кристаллов и стекол силиката натрия.- В кн.: XXX-е Всесоюзное совещание по люминесценции (неорганические кристаллы). Тезисы докладов. Ровно, 1984, с. 138.
202. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах.- М., "Мир", 1974, с. 472.
203. Исследование элементарных процессов образования радиационных дефектов в стекле (промежуточный отчет), № гос. регистрации 01820090310, Латвийский Гос. университет им. П. Стучки: рук. Витол И.К., Рига, 1983.
204. Арбузов В.И., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Рогулис У.Т., Толстой М.Н. Термическая стабильность электронных радиационных дефектов в $Na_2O \cdot 3 SiO_2$ стекле.- В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по радиац. физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Рига, 1983, с. 330 - 331.
205. Арбузов В.И., Боканс Я.Я., Большаков Н.В., Витол И.К., Толстой М.Н. О влиянии ионных процессов на генерацию радиационных дефектов в стеклах.- В кн.: 5-е Всесоюзное совещание по радиац. физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Рига, 1983, с. 332 - 333.