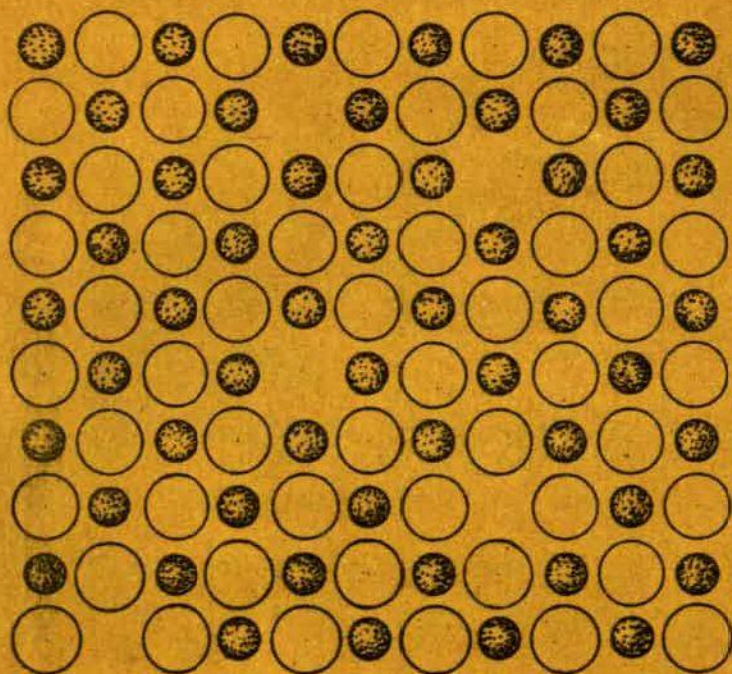


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ
**ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ
ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ**

1



1973

501
Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики полупроводников

Ученые записки

Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 193

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск I



Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

1973-08-18
BIBLIOTEKA

175
193

УДК (535 + 537) : 548.736.32

Сборник содержит 21 работу по механизмам генерации и аннигиляции радиационных дефектов, электрооптическим явлениям, миграции дефектов, структуре центров люминесценции, передаче энергии и другим вопросам физики щелочно-галогидных кристаллов. Материал предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, интересующихся физикой ионных кристаллов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

Я.Боган, Я.Валбис, И.Витол (главный редактор), Ю.Закис, В.Зирап, А.Силинь.

© Редакционно-издательский отдел ЛГУ им.П.Стучки, 1973 г.

э 0-2-3-4-090у 419-73
М 812(II)-73

LVU ZINATNISKA
BIBLIOTEKA
1924-20-73
200024019

ПРЕДИСЛОВИЕ

Во время подготовки настоящего сборника к печати были собраны данные за девять лет о том, как меняется в год общее число включенных в Реферативный журнал ("Физика") публикаций по физике щелочно-галлоидных кристаллов:

1961 г. - 474	1966 г. - 726
1962 г. - 428	1967 г. - 798
1963 г. - 437	1968 г. - 829
1964 г. - 470	1969 г. - 851
1965 г. - 625	

Как видно, в 1964-1966 годах число публикаций значительно возросло. В среднем за весь приведенный период времени оно увеличилось 1,8 раза. Анализ содержания опубликованных работ пока не сделан, поэтому трудно сказать, вызваны они лишь появлением новых идей или свое влияние оказали непрекращающиеся надежды найти практическое применение сделанным открытиям. Во всяком случае приведенные данные наглядно показывают растущий интерес физиков к щелочно-галлоидным кристаллам.

Решающее значение, разумеется, имели возникшие новые проблемы, которые частично обсуждаются и в настоящем сборнике.

18 статей, вошедших в сборник, написаны сотрудниками Латвийского государственного университета им. П.Стучки и 3 работы получены из Тарту, Иркутска и Москвы.

— ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ —

Я. Р. Боганс, И. Ф. Лейнерте-Нейланде, У. К. Кандеро

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KCl-Tl и NaCl-Ag

В щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) температурно-независимое послесвечение, называемое также туннельной люминесценцией (ТЛ), исследовалось в ряде работ [1-13]. В активированных щелочно-галогидных кристаллах туннельные переходы между атомарными центрами активатора (A^0 -центрами) и V_K -центрами играют важную роль в процессах фосфоресценции при температурах жидкого азота и интенсивно стимулируются при термической диффузии V_K -центров. При термическом разрушении V_K -центров дырки автолокализуются на гомологических примесях аниона [29,30], происходит захват дырок на ионы активатора A^+ , на анионных вакансиях и других дефектах решетки [24]. По всей вероятности, между этими дырочными центрами, термически более стабильными, чем V_K -центр, и A^0 -центрами также происходят туннельные переходы. Нам казалось интересным обнаружение соответствующих полос ТЛ.

Меняя температуру рентгенизации и используя фотостимуляцию, нами обнаружено, что ТЛ кристаллов KCl-Tl и NaCl-Ag имеет несколько полос, соотношение которых в зависимости от условий возбуждения меняется. Цель настоящей работы:

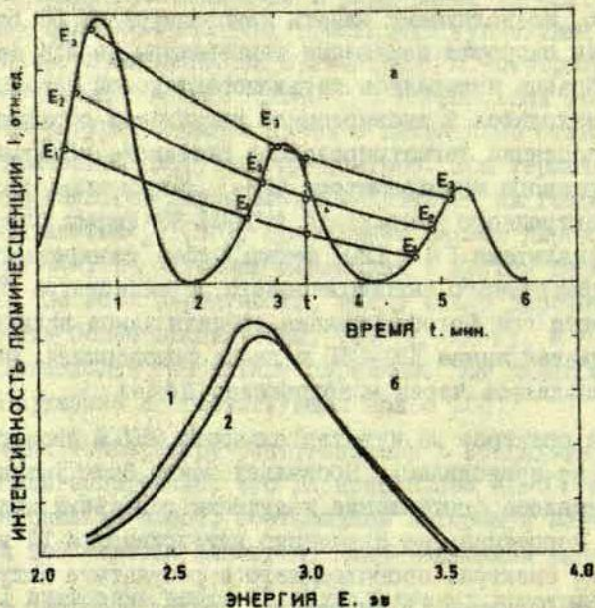
- 1) выделение полос ТЛ в исследуемых кристаллах;
- 2) изучение температурной зависимости эффективности аккумуляции туннельной люминесценции (ЭТЛ) отдельных полос для определения центров, участвующих в ТЛ.

Объекты исследования и методики эксперимента

Исследовались монокристаллы $KCl-Tl$ и $NaCl-Ag$, выращенные методом Киропулоса. Концентрация добавленной в расплав активатора — 1 мол.%. По данным эмиссионного спектрального анализа концентрации активатора 0,15 мол.% Ag в $NaCl-Ag$ и 0,2 мол.% Tl в $KCl-Tl$. Для экспериментов выкальвивались образцы размерами $6 \times 9 \times 0,4 \text{ мм}^3$. Измерения проводились в металлическом криостате. Источником возбуждения служила рентгеновская лампа БОВ2-W. Режим облучения — 50 кв, 10 ма. Образец крепился к термически малоинерционному держателю, позволяющему менять температуру от 80 до $500^\circ K$ и достичь скорости изменения температуры до $2^\circ K \text{ сек}^{-1}$. Температура образца измерялась медьконстантановой термопарой, спай которой находился в высверленном углублении образца. Спектры люминесценции регистрировались системой, которая состояла из кварцевого монохроматора SPM-1 фирмы "Carl Zeiss Jena", фотоэлектронного умножителя M12FQS 35 фирмы "Carl Zeiss Jena", усилителя TR-120I фирмы "Orion" синхронного детектора и электронного автоматического потенциометра ЭПИ-09. Источниками света при фотостимуляции служили лампы накаливания KI2/90, дейтериевая лампа ДДС-250 и лампа фотовспышки. Фотостимуляция проводилась через монохроматор SPM-1.

Коррекция спектров на чувствительность ФЭУ и дисперсию монохроматора не проводилась. Поскольку важно было установить, как изменялось соотношение излучения отдельных полос, производилась коррекция на изменение интенсивности ТЛ во время измерения спектра, происходящего в результате затухания ТЛ (рис. 1). Спектры ТЛ измерялись последовательно три раза. Регистрировалась интенсивность ТЛ для точек спектра E_1 и соответствующие моменты времени каждого измерения. По этим данным можно при каждом E_1 конструировать кривую кинетики ТЛ из трех точек. Сечением семейства кинетик в момент t' получаем спектр ТЛ с коррекцией на влияние затухания. С целью определения центров, участвующих в ТЛ отдельных полос,

изучалась эффективность аккумуляции туннельной люминесценции в зависимости от температуры рентгенизации [12]. Кристалл рентгенировался 1 минуту при заданной температуре и охлаждался до 80°K со скоростью $2^{\circ}\text{K сек}^{-1}$. Перед каждой рентгенизацией кристалл нагревался до 460°K . При 80°K измерялась серия спектров, проводилась коррекция спектра на влияние затухания (см. рис. 1) и определялись интенсивности отдельных полос в один и тот же момент времени. Зависимость интенсивности отдельной полосы от температуры рентгенизации дает ЭТЛ для этой полосы.



Р и с. 1. Коррекция спектров ТЛ кристалла KCl-Tl при 80°K на влияние кинетики затухания ТЛ во время измерения. а - метод коррекции спектров ТЛ; б - спектр без коррекции (1) и с коррекцией (2).

Все измерения ТЛ, независимо от температуры рентгенизации, а также фотостимуляция проведены при 80°К. Во всех случаях делался проверочный эксперимент на температурную независимость кинетики люминесценции, так как это является достаточным условием для исключения рекомбинационных процессов и доказательством возникновения люминесценции в результате туннельных переходов [1].

Спектры туннельной люминесценции

Как видно из рис. 2,б (кривая 1) и 3,а (кривая 2), спектры ТЛ кристаллов KCl-Tl и NaCl-Ag, рентгенизированных выше температур делокализации V_K -центров, имеют несколько полос. Для выделения элементарных полос применялся метод вариации условий возбуждения и метод разложения спектров на независимые компоненты разработанный Цирулисом [14]. Наиболее эффективными методами вариации условий возбуждения оказались:

- 1) изменения температуры рентгенизации (T_p);
- 2) применение метода фотостимуляции предварительно рентгенизированных кристаллов.

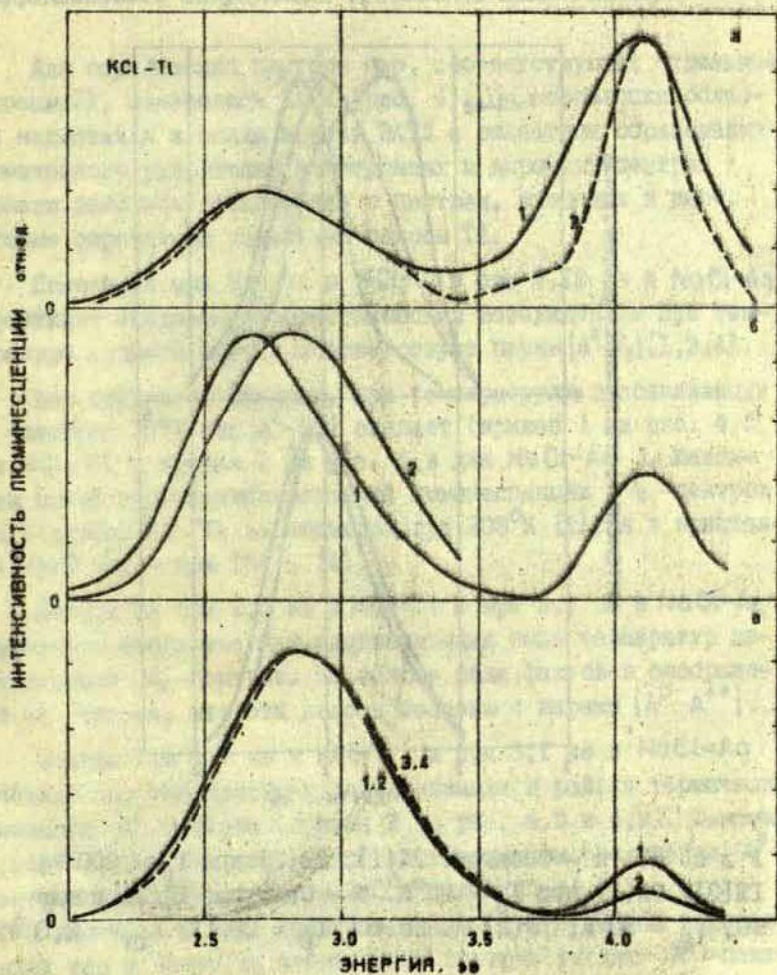
Сильные изменения спектров при фотостимуляции связаны с тем, что различные виды пар имеют отличающиеся эффективности генерации и разрушения (см. также [27]).

Кроме изменений соотношения излучения отдельных типов пар, возможны и другие факторы, влияющие изменения спектров люминесценции. Известно, что спектры люминесценции зависят от температуры. Поскольку все измерения спектров проводились при 80°К, изменения, связанные с термическим сдвигом положения максимумов и расширения полос, отсутствуют. Известны также изменения спектров излучения отдельных типов пар как результат изменения распределения по расстоянию между центрами в парах. Изменение распределения наблюдается при разгорании и затухании ТЛ [7, 11, 15, 16], при изменении интенсивности воз-

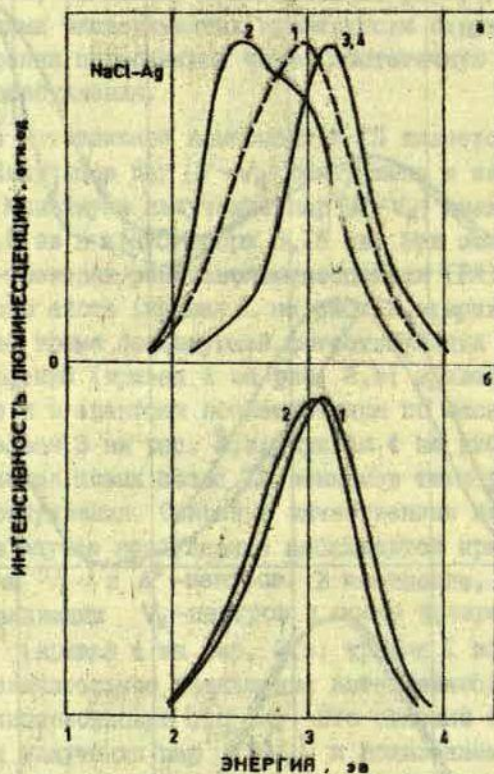
буждения в стационарном режиме [17]. Изменение распределения пар, в состав которых входят V_K -центры, происходит также при температурах медленной диффузии V_K -центров [7-9,13]. Сдвиги спектров, связанные с изменениями распределения, в проведенных нами экспериментах практически отсутствуют, поскольку измерения проводились через достаточную паузу после прекращения возбуждения.

Наиболее интенсивной компонентой ТЛ является излучение пар $\{A^0-V_K\}$. Излучение пар $\{A^0-V_K\}$ обнаружено и изучено в работах [1-9]. Максимумы излучения пар $\{A^0-V_K\}$ имеются в KCl-Tl при 2,9 эв и в NaCl-Ag при 3,15 эв. Эти полосы наблюдаются как в спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) при температурах жидкого азота (кривая I на рис. 2, в; кривая 3 на рис. 3, а) и во время последующей фотостимуляции в F- и A^0 -полосах поглощения (кривая 4 на рис. 2, в; кривая I на рис. 3, б), а также и в спектрах послесвечения по окончании рентгенизации (кривая 3 на рис. 2, в; кривая 4 на рис. 3, а). С целью обнаружения новых полос ТЛ менялись температуры рентгеновского возбуждения. Основные качественные изменения спектров ТЛ в случае возбуждения наблюдаются при температурах разрушения V_K - и A^0 -центров. В частности, при температуре делокализации V_K -центров и после прекращения фотостимуляции (кривая 4 на рис. 2, в; кривая I на рис. 3, б) наблюдается значительное уменьшение интенсивности ТЛ и сдвиг спектров в длинноволновую сторону. Это связано с уменьшением интенсивности излучения пар $\{A^0-V_K\}$ и появлением новых полос излучения. При рентгенизации выше температур делокализации V_K -центров наблюдается излучение при 2,7 эв в KCl-Tl (кривая I на рис. 2, б) и при 3,1 эв в NaCl-Ag (кривая 2 на рис. 3, а). Эти полосы люминесценции также эффективно создаются фотостимуляцией при 80°K в полосах поглощения A^0 - и F-центров для образцов, предварительно рентгенизированных выше температур делокализации V_K -центров.

В NaCl-Ag наблюдается также полоса ТЛ при 2,6 эв (кривая 2 на рис. 3, а), которая практически не стимулируется и не разрушается оптически в районе от 1,6 до 4,0 эв.



Р и с. 2. а - $T_p = 235^\circ\text{K}$; спектры: РЛ(1), ФСЛ(2); б - $T_p = 235^\circ\text{K}$; спектры: ТЛ(1), ТЛ после ФС(2); в - $T_p = 80^\circ\text{K}$; спектры: РЛ(1), ФСЛ(2), ТЛ(3), ТЛ после ФС(4). При ФС $E_{от} = 1,9$ эв.



Р и с. 3. а - Спектры: РЛ(1), ТЛ(2) при $T_p = 200^\circ\text{K}$; РЛ(3), ТЛ(4) при $T_p = 80^\circ\text{K}$. б - Спектры: ТЛ(1) после ФС, $T_p = 80^\circ\text{K}$; ТЛ(2) после ФС, $T_p = 200^\circ\text{K}$; $E_{\text{СТ}} = 2,0$ эв.

Эффективность аккумуляции туннельной люминесценции

Для определения центров пар, соответствующих отдельным полосам ТЛ, измерялась ЗАТЛ (рис. 4). По корреляции областей нарастания и спада кривых ЗАТЛ с областями образования термического разрушения электронных и дырочных центров окраски делались предположения о центрах, входящих в пары, которые определяют отдельные полосы ТЛ.

Полосы ТЛ при 2,9 эв в KCl-Tl и при 3,15 эв в NaCl-Ag эффективно создаваемые рентгеновским возбуждением при температуре жидкого азота, соответствуют парам $\{A^0-V_K\}$ [1, 3, 4].

Как следовало ожидать, при температурах делокализации V_K -центров ЗАТЛ пар $\{A^0-V_K\}$ опадает (кривая I на рис. 4, б для KCl-Tl ; кривая I на рис. 4, в для NaCl-Ag). Максимум пиков термостимулированной люминесценции V_K -центров в кристаллах KCl-Tl наблюдаются при 208°K [1], а в кристаллах NaCl-Ag - при 164°K [4].

Полосы ТЛ при 2,7 эв в KCl-Tl и при 3,1 эв в NaCl-Ag эффективно создаются при рентгенизации выше температур делокализации V_K -центров. На основе ряда фактов и соображений мы считаем, что эти полосы связаны с парами $\{A^0-A^{++}\}$.

Полосы при 2,7 эв в KCl-Tl и при 3,1 эв в NaCl-Ag исчезают при температурах рентгенизации в районе термической ионизации A^0 -центров (кривая 2 на рис. 4, б и 4, в). Максимумы пиков термостимулированной люминесценции разрушения A^0 -центров наблюдаются около 240°K для NaCl-Ag [4] и около 300°K для KCl-Tl [1]. Предполагается, что в состав вышеописанных пар в качестве электронных центров входят A^0 -центры. Незначительный сдвиг спектров, а также нарастание интенсивности ТЛ этих пар в районе термического разрушения V_K -центров указывают, что происходит захват подвижных V_K центров дефектами вблизи A^0 -центров. Наиболее вероятно,

что таким дефектом является либо ион активатора, либо гомологическая примесь анионов.

В кристалле KCl в районе спада ЭАТЛ полосы при 2,7 эв происходит разрушение некоторых дырочных центров: V_F -центры разрушаются при 250°K [4], Cl^- -центры — при 250°K [28], $BrCl^-$ -центры — при 270°K. При рентгенизации в интервале от 290 до 320°K, где еще создается полоса при 2,7 эв, в KCl-Tl из дырочных центров создается A^{++} -центр. Положение максимума полосы при 2,7 эв в этом температурном интервале не меняется, поэтому есть основание предполагать, что из дырочных центров в соответствующих парах участвуют в основном A^{++} -центры.

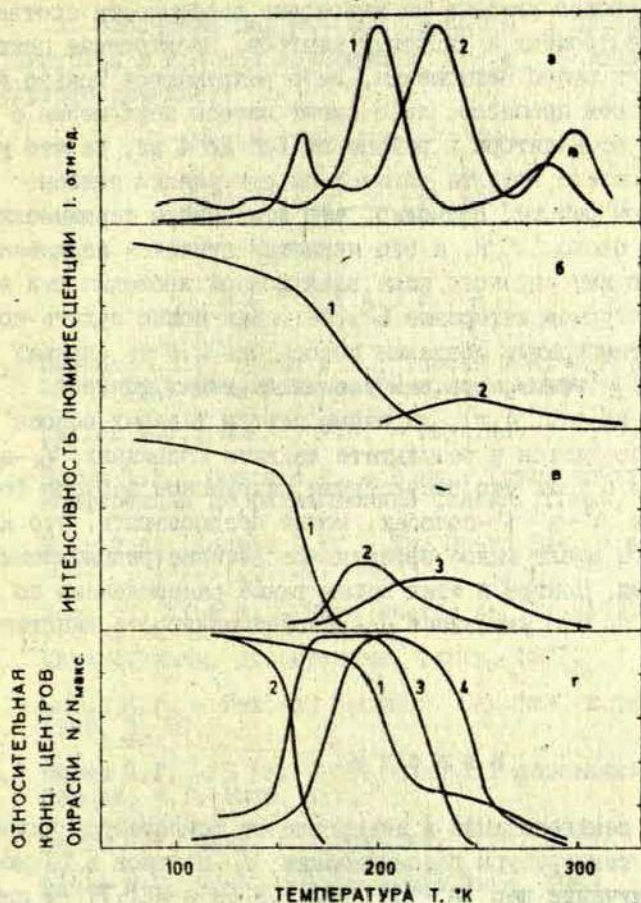
В кристалле NaCl-Ag $BrCl^-$ -центры исчезают при более низких температурах (кривая 2 на рис. 4, в), нежели ЭАТЛ полосы при 3,1 эв (кривая 3 на рис. 4, г). При рентгенизации в температурном интервале от 250 до 265°K, когда еще создается полоса при 3,1 эв, термически стабильны A^{++} -центры [4]. Соответствие полосы при 3,1 эв парам $\{A^0-A^{++}\}$ доказанвается и фотостимуляцией.

В NaCl-Ag излучение пар $\{A^0-A^{++}\}$ создается фотостимуляцией при 80°K в F -полосе поглощения после рентгенизации при температурах до 300°K. Около 300°K разрушаются A^{++} -центры в результате электронного термостимулированного процесса [24]. В этом случае под влиянием фотостимуляции происходит реакция:



Пары $\{A^0-BrCl^-\}$ не могут иметь обнаруженное свойство, так как $BrCl^-$ -центры разрушаются уже при температурах до 250°K [24] (кривая 3 на рис. 4, г) и генерация этих центров при освещении в F -полосе поглощения маловероятна.

Обнаруженная в NaCl-Ag полоса ТЛ с максимумом при 2,6 эв наблюдается от температур делокализации V_K -центров до 300°K. Структура центров, входящих в пары, пока не уста-



Р и с. 4. а - Интегральные кривые ТСЛ КСI-ТI (1), NaCl-Ag (2). б - КСI-ТI. Зависимость ЭАТЛ от T_p полос при 2,9 эв (1), 2,7 эв (2). в - NaCl-Ag. Зависимость ЭАТЛ от T_p полос при 3,15 эв (1), 3,1 эв (2), 2,6 эв (3). г - Относительная концентрация центров окраски в зависимости от температуры (по данным ЭПР) [24]: V_K -центров в КСI-ТI (1); V_K - (2), $BrCl^-$ (3), Ag^{++} -центров (4) в NaCl-Ag.

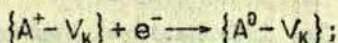
новлена, но можно указать на некоторые особенности соответствующих электронных и дырочных центров. Электронные центры либо не имеют полос поглощения, либо разрушаются только в фототермическом процессе, либо имеют полосы поглощения с малой силой осциллятора в районе от 1,6 до 4 эв, на что указывает отсутствие эффекта оптической стимуляции полосы 2,6 эв в этом районе. Возможно, что эти центры термически разрушаются около 300°K , а это является причиной появления сравнительно интенсивного пика электронной проводимости в этом температурном интервале [25,26]. Как можно судить по корреляции температур создания полосы при 2,6 эв (кривая 3 на рис. 4,в) и температур разрушения дырочных центров (кривые 2,3 на рис. 4,г), дырочные центры в парах полосы при 2,6 эв создаются в результате захвата подвижных V_K -центров. В связи с тем, что отсутствует разрушение пар при фотостимуляции в A^0 -и F -полосах, можно предполагать, что дырочные центры имеют малое эффективное сечение рекомбинации с электронами. Центры в этих парах также распределены по расстоянию, на что указывает неэкспоненциальность кинетики затухания.

Выводы

1. При рентгенизации в интервале от температуры жидкого азота до температуры делокализации V_K -центров в ТЛ доминирует излучение пар $\{A^0 - V_K\}$ при 2,9 эв в KCl-Tl и при 3,15 эв в NaCl-Ag .

2. Обнаружены полосы излучения пар $\{A^0 - A^{++}\}$ в KCl-Tl при 2,7 эв и в NaCl-Ag при 3,1 эв. В ТЛ излучение пар $\{A^0 - A^{++}\}$ доминирует при рентгеновском возбуждении в температурном интервале от делокализации V_K -центров до разрушения атомарных центров (в пределах исследованных концентраций активатора и приведенных дозах облучения).

3. Излучение пар $\{A^0 - V_k\}$ и $\{A^0 - A^{++}\}$ эффективно стимулируется в полосах поглощения A^0 - и F -центров в результате реакций:



ЛИТЕРАТУРА

1. Delbecq С. J., Ghosh A. K., Yuster P. H. - Phys. Rev., 1966, 151, 599; Bull. Am. Phys. Soc., 1964, 6, 269.
2. Keller F. J., Murray R. B. - Phys. Rev., 1966, 150, 670.
3. Боган Я. Р., Витол И. К. - В кн.: Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, 120.
4. Пунг Л. А., Халдре Ю. Ю. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1970, 38, 50.
5. Jack I., Kink M. - Phys. status solidi, 1969, 32, 905.
6. Кинк М. Канд. диссертация. Тарту, 1971.
7. Боган Я. Р. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, 3, 57.
8. Боган Я. Р. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции, ч. I. Рига, 1970, 43.
9. Боган Я. Р. Канд. диссертация. Рига, 1969.
10. Витол И. К. Канд. диссертация. Рига, 1969.
11. Гайлитис А. А., Витол И. К. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, 35, 1301.
12. Тале И. А., Миллер Д. К., Гайлитис А. А. - Материалы XIX совещания по люминесценции, ч. I. Рига, 1970, 179.
13. Тале И. А., Гайлитис А. А. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, 35, 1336.
14. Цирулис Я. П. Вычислительные системы, вып. 6. Новосибирск, 1968, 84.

15. Shionoya S., Era K., Washizawa Y. - In: International Conference on Luminescence. Budapest, 1965, 06, 82.
16. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K. - In: Radiative Recombination in Semiconductors, Dunod. Paris, 1964, 67.
17. C.Z. van Doorn - In: International Conference on Luminescence. Budapest, 1966, 6b, 196.
18. Johnson D., Williams F.E. - J.Chem.Phys., 1952, 20, 124.
19. Patterson D.A., Klick C.C. - Phys.Rev., 1957, 105, 401.
20. Etzel H.W., Schulman J.H., Ginther R.J., Claffy E.W. - Phys.Rev., 1952, 85, 1063.
21. Etzel H., Schulman J. - J.Chem.Phys., 1954, 22, 1549.
22. Абдусалыков Т.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР , 1959, 10, 97.
23. Ребане Л.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР , 1960, 11, 193; 1960, 12, 49.
24. Пунг Л.А., Халдре Ю.Ю. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, 30, 1443 и 1446.
25. Зирап В.Э. Канд. диссертация, Рига, 1968.
26. Пипинис П.А., Григас Б.П. - Оптика и спектроскопия, 1965, 18, 85.
27. См. настоящий сборник, стр. 138.
28. Goldberg L.S., Mahr H. - Bull.Amer.Phys.Soc., 1966, 11, 246.
29. Wilkins J.W., Gabriel J.R. - Phys.Rev., 1963, 132, 1950.
30. Dreybrodt W., Silber D. - Phys.status solidi, 1966, 16, 215.

ЗАВИСИМОСТЬ КИНЕТИКИ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
ОТ ВЗАИМНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И
ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ

Взаимное расположение ионизированных центров свечения и захваченных электронов играет существенную роль в рекомбинационных процессах. При возбуждении кристалла часть электронов локализуется на центрах захвата, расположенных в непосредственной окрестности центров излучения, и при термическом разрушении центров захвата значительная часть образований "ионизированный центр свечения-захваченный электрон" прорекомбинирует мономолекулярно. Согласно работе [1] мономолекулярность обеспечена такими параметрами, для которых величина взаимного разлета элементов r меньше радиуса захвата R :

$$r \leq R = \frac{e^2}{\epsilon_0 k T} \quad (1)$$

Однако решение нестационарной задачи с учетом диффузии де-локализованных электронов и их дрейфа в поле заряженного центра чрезвычайно сложно.

Если из всего множества мономолекулярно рекомбинирующих пар выделить класс таких, элементы которых при $t=0$ расположены на одном и том же расстоянии, то разные пары этого класса прорекомбинируют в разное время [2]. Следовательно, для детального описания кинетики распада ансамбля пар необходимо определить плотность вероятности распределения времени жизни пар этого класса $p(r,t)$ при условии, что рекомбинация будет мономолекулярной. Задача очень



сложна. В то же время легко реализовать режимы исследований, при которых термоактивированные процессы "замораживаются", но существенными являются только спонтанные переходы между пространственно близко расположенными состояниями — туннельная (межпримесная) рекомбинация. Этим подчеркнута только то, что с момента локализации до квантового перехода носители не пребывают в зонных состояниях. В общем случае — при изотермических режимах или в режиме линейного нагрева кристалла туннельная (межпримесная) рекомбинация неотделима от рекомбинации между подвижными зарядами и локализованными центрами излучения. Ряд следующих одна за другой делокализаций электрона часто завершается значительно задержанным во времени квантовым переходом между рядом расположенными дефектами.

Далее рассмотрим только кинетику спонтанной аннигиляции пространственно разделенных локализованных электронных и дырочных центров — высвечивание кристалла в режиме, когда термоактивированными процессами можно пренебречь.

Пусть из множества электронно-дырочных пар можно выделить класс таких, элементы которых разделены на расстоянии r , и взаимодействием между элементами, принадлежащими к различным парам, можно пренебречь. Тогда распад пар этого класса следует экспоненциальному закону и в силе соотношения

$$\frac{dn(r,t)}{dt} = -\frac{1}{\tau(r)} n(r,t), \quad (2)$$

где обратная величина среднего времени жизни пары $\tau(r)$ равна вероятности спонтанного перехода в единицу времени:

$$\frac{1}{\tau(r)} = W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right). \quad (3)$$

Соотношение (3) получено в результате приближенного расчета [3,4] для излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар в полупроводниках. Распространение его на произ-

волное распределение электронных и дырочных центров по кристаллу, вообще говоря, следует строго обосновать, хотя такое распространение хорошо объясняет кинетику туннельной люминесценции.

Основным доказательством наличия излучательной аннигиляции электрона и дырки в донорно-акцепторной паре в полупроводниках является квазилинейчатый спектр излучения, созданный группированием пар по дискретному набору расстояний в решетке [5]. Если перед квантовым переходом оба элемента пары нейтральны, энергия излучаемого кванта света зависит от пространственного разделения элементов пар [3,4]:

$$\hbar\omega = \Delta E - \mathcal{E}_D - \mathcal{E}_A + \frac{e^2}{\epsilon_0 r}, \quad (4)$$

где ΔE - ширина запрещенной зоны; $\mathcal{E}_D, \mathcal{E}_A$ - энергия ионизации донора и акцептора; ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость кристалла.

В далеких стадиях процесса аннигиляции пар спектральное разделение становится невозможным. В силу постепенного обеднения множества пар парами с близко расположенными элементами наблюдается интегральный эффект - сдвиг спектра излучения со временем по частоте. Для интерпретации сдвигов необходимо заранее знать зарядовые состояния центров до и после перехода.

Более удобным является анализ интегральных кривых затухания люминесценции, форма которых позволяет судить о взаимном распределении электронных и дырочных центров. В работе [3] подробно рассмотрена статистическая модель, учитывающая хаотическое распределение партнеров по кристаллу и возможность потери донором электрона разными путями. Если в момент включения возбуждения концентрация акцепторов, захватывающих дырки, равна n^+ и вероятность того, что окруженный акцепторами донор к моменту времени t еще не потерял электрон, равна $Q(t)$, то в [3] получено

$$\langle Q(t) \rangle = \exp \left\{ 4\pi n^+ \int_0^{\infty} \left[\exp(-w(r)t) - 1 \right] r^2 dr \right\}, \quad (5)$$

и интенсивность люминесценции равна

$$I(t) = - \frac{d}{dt} \langle Q(t) \rangle. \quad (6)$$

Непосредственные заключения о виде кинетики из формул (5,6) получить трудно. Статистическая модель в силе для полупроводников. В щелочно-галлоидных кристаллах состояния гораздо более локализованы, и можно рассмотреть предел низких концентраций. Хотя электронные и дырочные центры предполагаются распределенными хаотически, за практически интересующие нас интервалы времени распадаются только близкие пары. Легко проверить, что для $t \gg 1/w_0$ в силе

$$I(t) \sim \frac{\ln^2(w_0 t)}{t}, \quad (7)$$

т.е. закон затухания туннельной люминесценции получается менее крутым по сравнению с $I \sim 1/t$. Тот же результат можно получить, если рассмотреть распад такого ансамбля пар, в котором распределение элементов по расстояниям определяется плотностью ближайшего соседа:

$$p(r) = 4\pi n^+ r^2 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi n^+ r^3\right). \quad (8)$$

В литературе нередко встречаются сообщения, что реализуется неэкспоненциальный закон затухания туннельной люминесценции, допускающий аппроксимацию соотношением $I \sim 1/t$ на далеких стадиях затухания [3,6,7], что не получило объяснения.

Высказываются предположения, что количество близко расположенных электронных и дырочных центров значительно выше уровня, определяемого хаотическим распределением [9,10]. В действительности, даже в случае донорно-акцепторных пар не следует ожидать хаотического распределения:

при температуре изготовления кристалла донор и акцептор ионизированы и существует некоторое равновесное распределение, приводящее к завышению числа пар с близко расположенными элементами. Рассмотрим модельную задачу. Пусть при возбуждении кристаллофосфора последует ионизация центра излучения, после чего дырка остается на месте, но электрон захватывается в конце прямолинейного пробега. Такая возможность рассмотрена в работе [11].

В предельном случае, учитывая, что распределение ближайшего соседа - центра захвата на прямой экспоненциально, распределение пар по расстояниям между их элементами также экспоненциально. Если при возбуждении кристалла в единице объема за время dt при интенсивности возбуждения E образуется $CE dt$ электронно-дырочных пар, то число пар, элементы которых разделены расстояниями $r, r+dr$, равно:

$$n(r)dr = CE \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right) dr, \quad (9)$$

где R_0 - среднее по ансамблю расстояние между элементами пар. Процесс образования и распада пар во время возбуждения описывается уравнением

$$\begin{cases} \frac{dn(r,t)}{dt} = CE \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right) - n(r,t)W_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right) \\ n(r,0) = 0 \end{cases} \quad (10)$$

В момент $t=t_0$ возбуждение прекращается, тогда решение имеет вид:

$$n(r,t_0) = CE \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right) \frac{1 - \exp\left[-W_0 t_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right)\right]}{W_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right)}. \quad (11)$$

Выберем этот момент за начало отсчета, тогда распад пар определяется уравнением

$$\begin{cases} \frac{dn(r,t)}{dt} = -n(r,t)W_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right), \\ n(r,0) = n(r,t_0) \end{cases} \quad (12)$$

решением которого является

$$n(r,t) = \frac{CE}{R_0 W_0} \exp\left(\frac{r}{R_0} - \frac{r}{R_0}\right) \left\{ 1 - \exp\left[-W_0 t_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right)\right] \right\} \times \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right)\right]. \quad (13)$$

Для интенсивности люминесценции имеем

$$I(t) = - \int_0^{\infty} \frac{dn(r,t,t_0)}{dt} dr = CE \frac{r_0}{R_0} \int_0^{\infty} \exp\left(-x \frac{r_0}{R_0}\right) \times \left\{ 1 - \exp\left[-W_0 t_0 \exp(-x)\right] \right\} \exp\left[-W_0 t \exp(-x)\right] dx. \quad (14)$$

Последнее соотношение содержит три параметра.

В пределах малых времен возбуждения имеем

$$I(t) = I(0) \frac{1}{(W_0 t)^{1 + \frac{r_0}{R_0}}} \int_0^{W_0 t} \exp(-x) x^{\frac{r_0}{R_0}} dx, \quad (15)$$

откуда следует, что при больших t

$$I(t) \sim t^{-\left(1 + \frac{r_0}{R_0}\right)}. \quad (16)$$

В действительности часто выполняется неравенство $r_0 \ll R_0$, что приводит к наблюдаемому на опыте закону $I \sim 1/t$.

Соотношение (14) при сравнении с экспериментальными данными дало хорошее совпадение [12]. Для определения параметра W_0 требуется выполнить чрезвычайно кратковременное возбуждение кристалла: $t_0 \ll 1/W_0$. Для определения r_0/R_0 необходимо измерить кривые затухания туннельной люминесценции в широком интервале времен и интенсивностей. Если эти два требования не выполнены, форма кинетики зависит только от времени возбуждения t_0 — кинетика "запоминает" время возбуждения. На более продолжительное возбуждение кристалл отвечает более пологим начальным участком кривой затухания в течение примерно трехкратного времени возбуждения.

На основе полученных результатов следует считать, что затухание туннельной люминесценции по закону (16) является одним из доказательств того, что количество близко расположенных электронных и дырочных центров выше уровня, определяемого хаотическим распределением.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Антонов-Романовский В.В. - Физ.тверд.тела, 1969, II, 10, 2827.
2. Антонов-Романовский В.В. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1971, 35, 7, 1920.
3. Thomas D.G., Hopfield I.I., Augustyniak W.M. - Phys. Rev.A, 1965, 140, 202.
4. Curie D. - Journal de Physique, 1967, 28, 03-105.
5. Thomas D.G., Hopfield I.I., Colbow K. - Radiative Recombination in Semiconductors. Dunod. Paris, 1964, 67.
6. Dean P.J., Cuthbert I.D., Lurch R.T. - Phys.Rev., 1969, 179, 3, 754.
7. Era K., Shionoya S., Washiszawa Y., Ohmatsu H. - J.Phys.Chem.Solids, 1968, 29, 1843.
8. Dingle C. - Phys.Rev., 1969, 184, 3, 788.
9. Kaufman R.G., Hadley W.B. - J. Chem.Phys., 1967, 47, 1.
10. Luchner H.M., Kallmann H.P., Kramer B., Wachter P. - Phys.Rev., 1963, 129, 2, 593.
- II. Antonov-Romanovskii V.V. - Phys.status solidi, 1967, 19, 417.
12. Тале И.А., Гайлитис А.А. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1971, 35, 1336.

ОБ ОДНОЙ ИНТЕРПРЕТАЦИИ ЭНЕРГИИ ТЕРМИЧЕСКОЙ
АКТИВАЦИИ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Как в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) [1, 2], так и в других материалах [3, 4] в отдельных случаях наблюдаются два различных механизма туннельной рекомбинации для одного и того же типа пар.

Так, например, предположено для KCl-Tl [1], что в паре $\{Tl^0 - V_K\}$ конкурирует туннельный переход, дающий полосу 410 нм, и туннельный переход, требующий энергии термической активации, в результате которого образуется возбужденное состояние $(Tl^+)^*$ с излучением при 298 нм.

Рассмотрим случай, когда для i -того класса пар с расстоянием между центрами r_i возможны две полосы излучения с вероятностями туннельного перехода w_{1i} или w_{2i} . Вероятности туннельных переходов зависят от степени перекрытия волновых функций [5]:

$$w_{1i} = w_{01} \exp\left(-\frac{r_i}{r_{01}}\right), \quad (1)$$

$$w_{2i} = w_{02} \exp\left(-\frac{r_i}{r_{02}}\right), \quad (2)$$

где w_{01} и w_{02} — соответствующие постоянные,
 r_{01} и r_{02} — половина радиуса Бора для более диффузного центра пары.

Если концентрацию пар с расстоянием r_i между центрами обозначить n_i , то интенсивности туннельной люминесценции (ТЛ) соответствующих полос выражаются:

$$I_{11} = c_1 \Gamma_1 w_{01} \exp \frac{\Gamma_1}{r_{01}}, \quad (3)$$

$$I_{21} = c_2 \Gamma_1 w_{02} \exp \frac{\Gamma_1}{r_{02}}, \quad (4)$$

где c_1, c_2 - постоянные.

Из формул (3) и (4) следует соотношение:

$$\frac{I_{11}}{I_{21}} = \frac{c_1 w_{01}}{c_2 w_{02}} \exp \frac{r_1}{r'_0}, \quad (5)$$

$$\text{где } r'_0 = \frac{r_{01} r_{02}}{r_{01} - r_{02}}. \quad (6)$$

Рассмотрим случай, когда ТЛ связана с диффузией V_K -центров. Примем, что $w_{11} > w_{21}$. При температурах, при которых наблюдается интенсивная термическая диффузия V_K -центров, можно ввести радиус рекомбинации φ ; при этом на данном расстоянии вероятность туннельного перехода между электронным и V_K -центром ($w_{1\varphi} = w_{01} \exp(-\varphi/r_{01})$) равна вероятности одного термического перескока V_K -центра $w = w_0 \exp(-E_T/kT)$ [6]. Приравнивая $w = w_{1\varphi}$, получаем:

$$w_0 \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) = w_{01} \exp\left(-\frac{\varphi}{r_{01}}\right), \quad (7)$$

отсюда

$$\varphi = r_{01} \left(\ln \frac{w_{01}}{w_0} + \frac{E_T}{kT} \right). \quad (8)$$

Основная часть туннельных переходов совершается около $\Gamma_1 \approx \varphi$. Это можно понять, так как при расстояниях $\Gamma_1 > \varphi$ вероятность туннельной рекомбинации мала по сравнению с вероятностью термического перескока, а вероятность наход-

дения V_K -центра внутри сферы рекомбинации мала.

Для установления радиуса рекомбинации в нестационарном режиме требуется определенное время. Приближенный расчет с применением радиуса рекомбинации в неизотермическом режиме может быть применен для тех областей диффузии V_K -центров, при которых фронт носителей заряда успеет проследить за изменениями радиуса рекомбинации, определенными выражением (7).

На основе вышеизложенных предположений и из формул (8) и (5) можно составить соотношение для интегральных интенсивностей:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{w_{01}}{w_{02}} \exp \frac{Q}{r_0} = \text{const.} \exp \frac{r_{01} E_T}{r_0 kT} = \text{const.} \exp \frac{E_T'}{kT}, \quad (9)$$

$$\text{где } E_T' = \frac{r_{01}}{r_{02}} E_T. \quad (10)$$

Получена термическая активационная энергия E_T' для отношения обеих полос ПЛ. Интересно отметить, что для кристалла KCl-Tl в работе [1] получено соотношение полос 410 нм к 298 нм с энергией термической активации 0,31 эв в интервале температур от 180 до 220°К. Наши соображения и подсчеты позволяют объяснить этот результат при помощи формулы (9).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Delbecq С.Д., Ghosh А.К., Yuster P.H. - Phys.Rev., 1966, 151, 599.
2. См. настоящий сборник, стр. 27.
3. Доброго В.П., Рывкин С.М., Шлимак И.С. - Физ. твердого тела, 1967, 9, 1451.
4. Доброго В.П., Шлимак И.С. - Физ. и техн. полупроводников, 1968, 2, 552.
5. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K. Radiative Recombination in Semiconductors, Dunod, Paris, 1964, 67.
6. Гайлитис А.А. Канц. диссертация. Рига, 1972.

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛЕ КJ-Тl

Рекомбинационное излучение в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) возникает:

а) в результате захвата подвижных электронных возбуждений структурными дефектами, на которых локализованы возбуждения противоположного типа, и последующих "внутрицентровых" электронных переходов из возбужденного состояния в основное состояние центра;

б) при спонтанных электронных переходах между пространственно разделенными электронными и дырочными центрами окраски.

Последний вид рекомбинации проявляется в виде так называемой туннельной люминесценции (ТЛ) [1-8].

Изучением кристаллов KCl [1-5], KBr [5, 6], KJ [7] и NaCl [3, 5] показано, что в активированных ЩГК доминирующей является туннельная рекомбинация между V_K -центрами и атомарными центрами активатора (A^0 -центры) [1-3, 5-7]. В неактивированных ЩГК обнаружены туннельные переходы между V_K - и F-центрами [5].

ТЛ играет существенную роль в процессах рекомбинации V_K -центров. При этом во всех изученных ЩГК обнаружено три характерных интервала температур:

а) ниже температуры автолокализации V_K -центров наблюдается инерционная ТЛ, обусловленная спонтанными электронными переходами в локализованных парах {F- V_K } или { A^0 - V_K } (см. выше). Кинетика ТЛ в этом случае не зависит от температуры образца;

б) в интервале температур делокализации V_K -центров имеет место диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация, т.е. диффузионный перенос V_K -центров заканчивается образованием и ТЛ пар $\{F-V_K\}$ или $\{A^0-V_K\}$ [9];

в) выше температуры автолокализации (после делокализации от структурных дефектов) V_K -центры рекомбинируют с электронными центрами окраски и вероятным представляется появление соответствующей ТЛ.

Можно ожидать, что в ШГК имеют место туннельные электронные переходы также между другими близкорасположенными парами электронны и дырочных центров окраски, стабильных при температурах выше температуры автолокализации V_K -центров. Однако соответствующая ТЛ может быть эффективной лишь при достаточно большой концентрации центров или в случае, когда концентрация близкорасположенных электронных и дырочных центров окраски превышает концентрацию, определяемую равновероятным распределением структурных дефектов по расстояниям. ТЛ при этом должна проявляться как температурно-независимое послесвечение подобно рекомбинации автолокализованных V_K -центров с электронными центрами окраски.

Цель настоящей работы - выявить туннельные переходы между различными электронными и дырочными центрами окраски и определить приросту структурных дефектов, которые входят в состав электронной и дырочной компонент туннелирующих пар центров. Для изучения ТЛ термически стабильных центров окраски выбраны кристаллы КJ, которые имеют низкую температуру автолокализации V_K -центров. Кроме того, ТЛ в КJ исследована относительно мало: обнаружено наличие температурно-независимого излучения ниже температуры автолокализации V_K -центров [7].

В работе сопоставлены результаты измерения относительной концентрации центров окраски и интенсивности ТЛ при разных температурах возбуждения, а также изучены спектры ТЛ и фотолюминесценции.

Методика эксперимента

Образцы КJ-T₁ размером 6 x 6 x 0,5 мм с концентрацией активатора 10^{-2} мол.% и 1 мол.% при помощи силиконового каучука клеились к медному держателю малоинерционного азотного криостата. Кристаллы возбуждались рентгеновским излучением трубки БСВ2 - W через алюминиевое окно толщиной 1 мм. Все измерения проведены на научно-исследовательской системе с УВМ в контуре, которая описана в работе [10]. Датчиком температуры образца служила медь-константановая термопара, измерительный спай которой помещался в просверленное углубление в центре образца. Воспроизводимость измерений температуры составила 0,1°K. Для измерения интенсивности люминесценции использован ФЭУ MI2 FQS 35. Спектральные измерения производились через монохроматор SPM-1 фирмы "Carl Zeiss Jena" со стеклянной призмой. Представленные спектры излучения не корректированы на спектральную чувствительность ФЭУ и дисперсию монохроматора. Для выделения отдельных районов спектра при измерении кинетики затухания ТЛ в некоторых случаях использовались селективные светофильтры (2,25 эв:ЖС-18+СЗ-22; 2,9 эв:ФС-6).

Для "замораживания" термоактивационных процессов и выделения ТЛ образец после возбуждения охлаждался со скоростью $\sim 5^{\circ}\text{K}/\text{сек}$ до температуры жидкого азота, после чего производилось измерение кинетики затухания или спектров излучения. Признаком наличия ТЛ служила температурная независимость свечения и характерная для ТЛ зависимость начальных стадий кинетик затухания от времени возбуждения [9].

Учет затухания люминесценции во время измерения спектров ТЛ проводился двумя способами.

1. Интенсивность люминесценции измерялась при заранее заданных положениях лимба монохроматора через одинаковые промежутки времени: сначала в порядке возрастания, а затем

уменьшения энергии квантов света. Интенсивность ТЛ рассчитывалась как среднее арифметическое между двумя (четырьмя) измерениями при одинаковых положениях лимба.

2. Для определения полного спектра ТЛ проводилось несколько серий измерений кинетики люминесценции. В каждой серии измерений периодически определялась интенсивность люминесценции при нескольких заранее заданных энергиях квантов света. При этом для учета непостоянства условий возбуждения во всех сериях включались измерения кинетики люминесценции при одной, общей для всех серий длине волны. Результаты измерений строились в двойных логарифмических координатах, в которых кинетика затухания в конечных стадиях представляется прямой, проводилась интерполяция прямыми по наименьшим среднеквадратическим отклонениям и вычислялась зависимость интенсивности ТЛ от энергии квантов света, отнесенная к заданному моменту времени после прекращения возбуждения.

При изучении природы компонент туннелирующих пар оценивалась зависимость суммарной концентрации всех туннелирующих пар от температуры возбуждения, которую ниже будем называть эффективностью аккумуляции туннельной люминесценции (ЭАТЛ). Для этого образец возбуждался при разных температурах в течение одной минуты и скачком охлаждался до температуры жидкого азота. Затем по измерениям кинетик ТЛ определялись соответствующие интенсивности ТЛ через одинаковое время после прекращения возбуждения, которые пропорциональны концентрации туннелирующих пар.

Кривые термовысвечивания измерялись в режиме линейного нагрева со скоростью, равной $0,1^{\circ}\text{K}/\text{сек}$.

Результаты измерений

На рис. I представлено семейство спектров ТЛ при разных температурах возбуждения (кривые 1, 2, 3), а также спектр фотолюминесценции при возбуждении светом $h\nu = 5,5 \text{ эВ}$

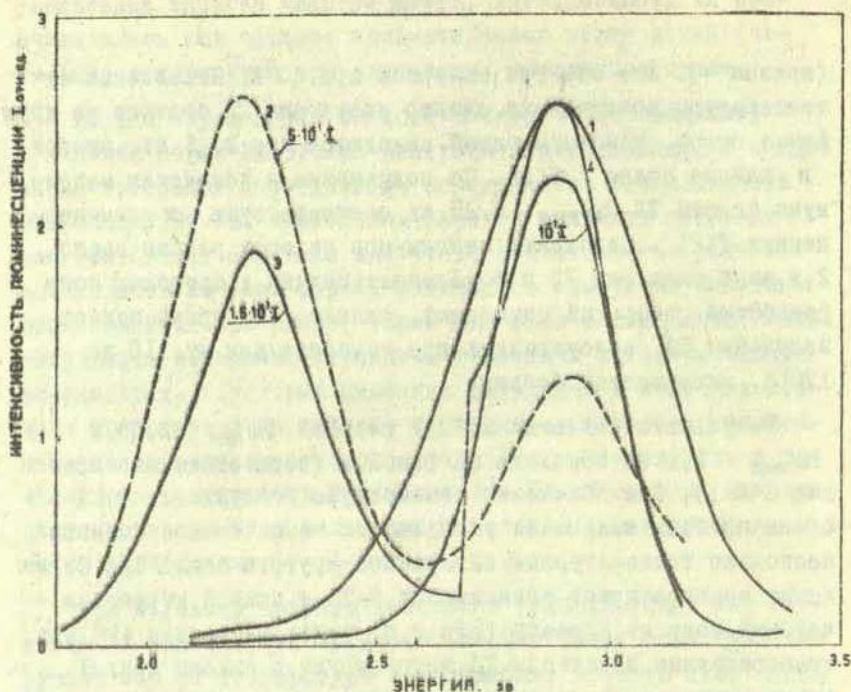
(кривая 4). Все спектры измерены при 80°K. Независимо от температуры возбуждения спектр излучения ТЛ состоит из двух явных полос. Максимум одной находится при 2,25 эв, второй — в районе около 2,9 эв. По полуширине и положению максимума полоса ТЛ $h\nu_{\text{max}}$ 2,25 эв соответствует α -люминесценции [12]. Положение максимумов полос в районе около 2,9 эв в спектрах ТЛ и фотолюминесценции в пределах погрешностей измерений совпадают, однако полуширина полосы излучения ТЛ, возбужденная при температурах от 110 до 170°K, оказывается больше.

Результаты изучения ЭАТЛ в полосах $h\nu_{\text{max}}$ 2,25 и $h\nu_{\text{max}}$ 2,9 эв показаны на рис. 2, а (соответственно кривые 2 и 1). При повышении температуры возбуждения ЭАТЛ в обеих полосах излучения уменьшается немонотонно. Имеется несколько температурных интервалов крутого спада ТЛ. Сравнение температурной зависимости ЭАТЛ и кривой термовысвечивания того же образца (рис. 2, б) показывает, что все эти температурные интервалы ТЛ коррелируют с пиками кривой термовысвечивания (температура пика, как правило, несколько выше температуры в начале спада ЭАТЛ). Соответствие спадов ЭАТЛ и пиков термовысвечивания в общем случае может быть обусловлено следующими причинами:

- а) пик термовысвечивания обусловлен тепловым разрушением одной из компонент, входящих в туннелирующую пару;
- б) при температурах пика термовысвечивания уменьшается локализация возбуждений на других, термически стабильных центрах захвата, которые являются одной из компонент туннелирующих пар.

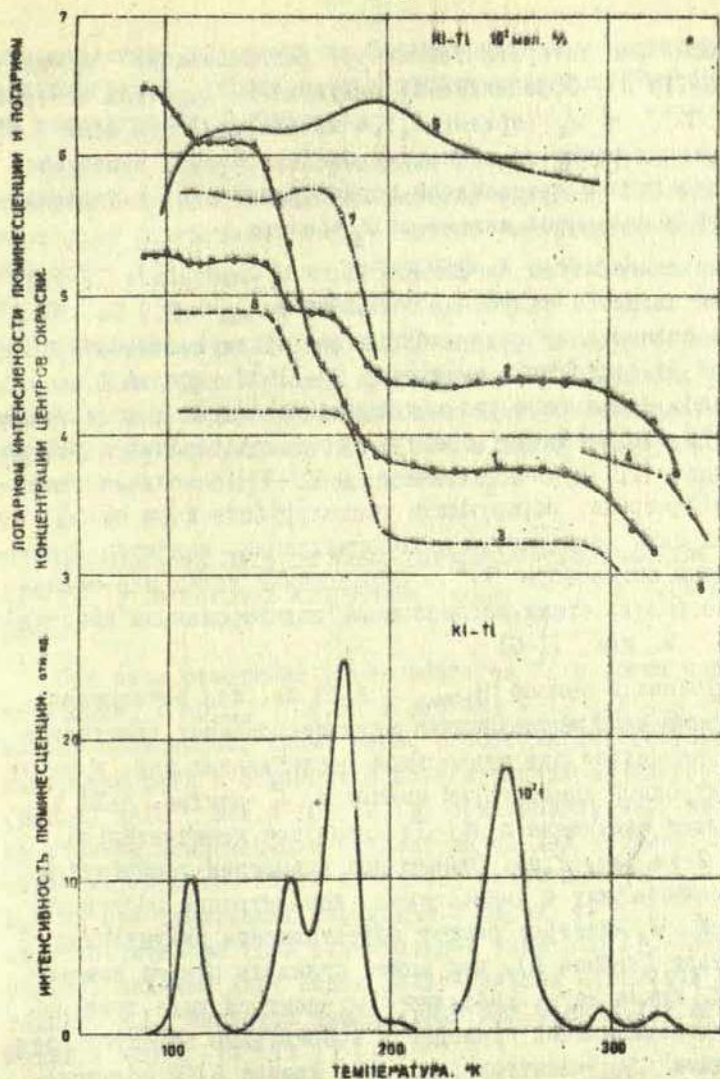
Тип опустошающихся центров захвата в разных пиках термовысвечивания представлен в таблице [12].

Дефект	V_R	V_{KA}	T_1^0	T_1^{++}	V_2
$T_{\text{max}}, ^\circ K$	110	150	180	295	325



Р и с. 1. Спектр туннельной люминесценции $KJ-Tl$ (10^{-2} мол.%) при температурах рентгенизации: $110^{\circ}K$ (1), $170^{\circ}K$ (2), $200^{\circ}K$ (3) и фотолюминесценции $KJ-Tl$ (10^{-2} мол.%) при возбуждении в D-полосе (5,5 эВ) (4). Спектры измерены при $80^{\circ}K$.

Для определения компонент туннелирующих пар были оценены также эффективности аккумуляции V_K -, V_{KA} -, Tl^0 -, Tl^{++} - и V_2 -центров в зависимости от температуры возбуждения (рис. 2, а). Относительная концентрация этих центров определялась по высвеченной светосумме в соответствующих пиках термовысвечивания. Кривые термовысвечивания снимались после рентгенизации при различных температурах и последующего охлаждения до $80^{\circ}K$. Температурная зависимость эффективности аккумуляции F-центров, измеренная абсорбционным методом (кривая 5 на рис. 2, а) приведена по данным работы [13].



Р и с. 2. а - ЭАТЛ КJ-Tl (10^{-2} мол. %), измеренная через светофильтры ФС-6 (1), ЖС-18 (2); эффективность аккумуляции центров окраски Tl^{++} (3), V_2 (4), F (5), V_{KA} (6), Tl^0 (7) в зависимости от температуры возбуждения рентгеновскими лучами; б - кривая термолюминесценции кристалла КJ-Tl после рентгенолиза при $80^\circ K$.

Рассмотрим интервал температур делокализации V_K -центров ($90-115^\circ\text{K}$). Эффективность аккумуляции дырочных центров- V_{KA} , Tl^{++} и V_2 (кривые 6,3,4 на рис.2,а) при этих температурах резко не меняется. Следовательно, изменение ЭАТЛ обусловлено изменениями концентрации пар, в которых дырочной компонентой являются V_K -центры.

Ниже температуры автолокализации V_K -центров в ТЛ доминирующим является излучение в полосе $h\nu_{\text{max}} 2,9$ эв. В этой же полосе излучения наблюдается преимущественный спад ЭАТЛ при возбуждении в интервале $90-115^\circ\text{K}$ (кривая 1 на рис. 2,а). Кроме того, по положению максимума и полуширине спектр ТЛ соответствует спектру термовысвечивания в районе V_K -пика [II]. Следовательно, в КJ-Tl основными электронными центрами, образующими туннелирующие пары с V_K -центрами ниже температуры автолокализации, являются атомарные центры активатора Tl^0 . Образование таких пар согласуется с результатами исследований активированных кристаллов KCl и KBr [I-6].

Излучение в полосе $h\nu_{\text{max}} 2,25$ эв, как показывают проведенные нами исследования неактивированных кристаллов KJ, появляется при туннельной рекомбинации пар, в которых электронной компонентой являются F-центры. ЭАТЛ в этой полосе излучения в КJ-Tl меняется незначительно (кривая 2 на рис. 2,а). Однако при повышении температуры возбуждения наряду с уменьшением концентрации созданных радиацией V_K -центров растет эффективность аккумуляции F-центров (кривая 5), что может сгладить резкие изменения ЭАТЛ. Кроме того, диффузия V_K -центров выше температуры их делокализации приводит к возрастанию эффективности аккумуляции V_{KA} -центров (рис.2,а, кривая 6) и образованию пар $\{F-V_{KA}\}$ (см.ниже), по-видимому, имеющих тот же спектр излучения. Таким образом, ТЛ пар $\{F-V_K\}$ на кривой ЭАТЛ не проявляется, хотя, вероятно, пары при возбуждении образуются (образование пар $\{F-V_K\}$ нами обнаружено в неактивированных КJ). Существование пар, в которых электронной компонентой являются агрегаты F-центров

маловероятно, поскольку их концентрация при кратковременной генерации центров рентгеновским излучением много меньше концентрации F-центров.

Подобным образом из сравнения кривых ЗАТЛ с эффективностями аккумуляции центров окраски следует, что при температурах разрушения V_{KA} -центров уменьшается концентрация пар $\{Ti^0 - V_{KA}\}$, излучающих в полосу $h\nu_{max}$ 2,9 эв, и пар $\{F - V_{KA}\}$, излучающих в полосу $h\nu_{max}$ 2,25 эв.

В интервале от 270 до 320°K спад ЗАТЛ коррелирует с изменениями эффективности аккумуляции Ti^{++} -центров (кривая 3 на рис. 2, а). Доминирующими электронными центрами окраски при возбуждении KJ-Ti при таких температурах являются F-центры. Следовательно, в KJ-Ti имеет место ТЛ пар $\{F - Ti^{++}\}$.

Зависимость ЗАТЛ от температуры возбуждения для пар $\{F - Ti^{++}\}$ в полосах излучения $h\nu_{max}$ 2,9 и 2,25 эв одинакова.

При этом отношение интенсивностей ТЛ в обеих полосах излучения ($h\nu_{max}$ 2,25 и 2,9 эв) — $I_{2,25}/I_{2,9}$ сохраняется постоянным. Кроме того, сопоставление результатов измерений ЗАТЛ в образцах с концентрацией активатора 1 мол.% (рис. 4) и 10^{-2} мол.% (рис. 2, а) показывает, что, несмотря на отличие концентраций активатора на два порядка, отношение интенсивностей ТЛ в полосах излучения $h\nu_{max}$ 2,25 и 2,9 эв при туннельных переходах в парах $\{F - Ti^{++}\}$ меняется незначительно (при температурах выше 200°K). Следовательно, наличие двух видов излучательных переходов в кристаллах KJ является характерным при туннельной рекомбинации в парах $\{F - Ti^{++}\}$.

Рассмотрим температурный интервал тепловой ионизации Ti^0 (165–200°K). При понижении температуры возбуждения увеличивается эффективность аккумуляции Ti^{++} -центров (кривая 3 на рис. 2, а). Изменения ЗАТЛ в полосе излучения $h\nu_{max}$ 2,25 эв (кривая 2, рис. 2, а) можно объяснить изменениями исключительно концентрации пар $\{F - Ti^{++}\}$.

Поскольку отношение интенсивностей ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ в обеих полосах излучения сохраняется при температурах возбуждения выше $200^{\circ}K$, можно ожидать, что изменение ЭАТЛ, обусловленное изменением эффективности аккумуляции Tl^{++} -центров, в обеих полосах излучения будет одинаковой. На рис.3 представлен анализ ЭАТЛ в полосе излучения $h\nu_{max}$ 2,9 эв при температурах тепловой ионизации Tl^0 -центров. Интенсивность ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ в полосе $h\nu_{max}$ 2,9 эв оценена из соотношения $I_{2,25}/I_{2,9} = const$. Видно, что суммарная кривая 5, учитывающая вклад пар $\{F-Tl^{++}\}$ (кривая 4), $\{Tl^0-V_{KA}\}$ и $\{Tl^0-V_K\}$ (кривая 3) в общую ЭАТЛ не совпадает с экспериментальной кривой (кривая 1). Эта разность показана штрихованной областью на рис.3 и обусловлена излучением пар $\{Tl^0-Tl^{++}\}$. Результаты анализа ЭАТЛ, в частности, показывают, что ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ по интенсивности сравнима с ТЛ пар $\{Tl^0-Tl^{++}\}$, хотя эффективность аккумуляции Tl^0 -центров в кристаллах КJ с высокой концентрацией активатора при возбуждении рентгеновскими лучами, как правило, много больше эффективности аккумуляции F-центров.

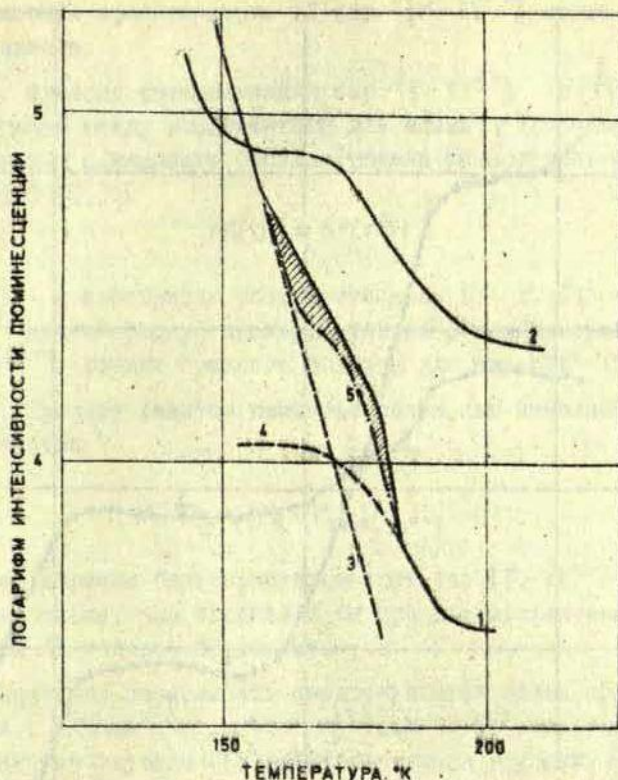
Рассмотрим возможные причины разной эффективности ТЛ. При заданных общих концентрациях электронных и дырочных центров интенсивность ТЛ зависит от вида функции распределения соответствующих пар по расстоянию r между компонентами $h(r)$ и вероятности рекомбинации $\omega(r)$. Вероятность рекомбинации определяется интегралом перекрытия волновых функций. Приближенный расчет для излучательной рекомбинации донорно-акцепторных пар в полупроводниках приводит к соотношению [14].

$$\omega \approx \omega_0 \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right), \quad (I)$$

где ω_0 - частотный фактор вероятности перехода, зависящий от природы обеих компонент пары;

R_0 - половина радиуса Бора для более диффузной (в данном случае электронной) компоненты пары.

Если учитываются туннельные переходы только между бли-

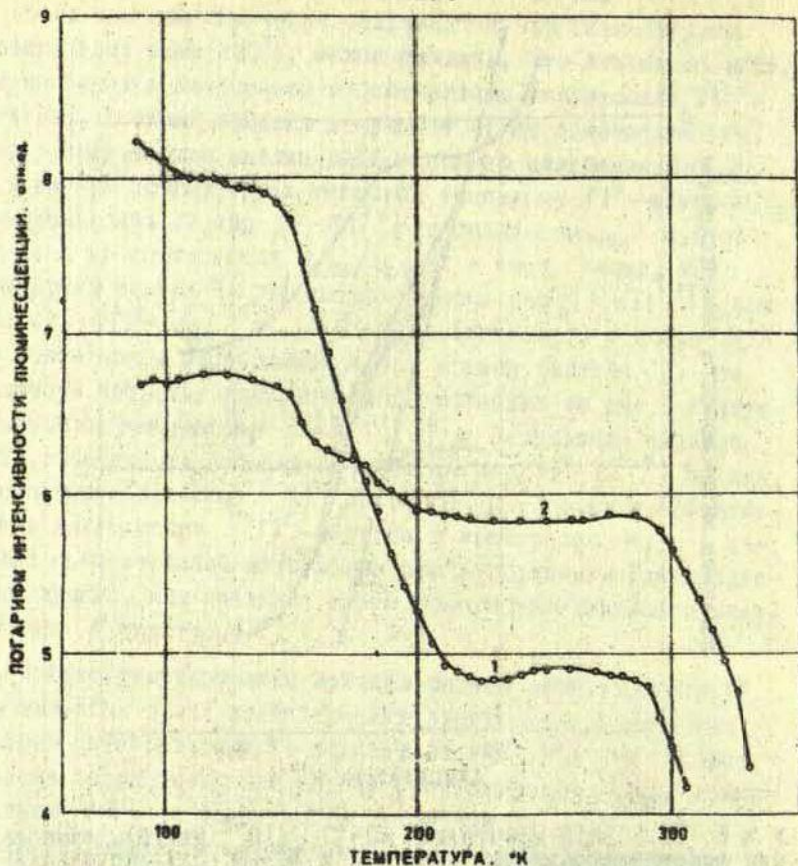


Р и с. 3. ЭАТЛ кристалла $KJ-Tl$ (10^{-2} мол.%), измеренная через светофильтры ФС-6 (1) и ЖС-1В (2): экстраполяция ЭАТЛ пар $\{Ti^{IV}-V_{KA}\}$ (3) и пар $\{F-Tl^{++}\}$ (4) в полосе излучения $h\nu_{max}$ 2,9 эв по температурной зависимости ЭАТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ в полосе излучения $h\nu_{max}$ 2,25 эв.

жайшими соседями (предел малых концентраций), кинетика распада пар, имеющих расстояние r между компонентами, является экспоненциальной [9, 15]

$$n(r,t) = n(r,t_0) \exp(-\omega t). \quad (2)$$

В момент времени t после прекращения возбуждения основной вклад в ТЛ дают пары с некоторым средним расстоянием между компонентами \bar{r} , которое приблизительно можно оценить



Р и с. 4. ЗАТЛ КJ-TI (1 мол.%) , измеренная через светофильтры ФС-6 (1) и ЖС-18 (2)

из соотношения [9]

$$\exp\left[-\omega_0 t \exp\left(-\frac{F}{r_0}\right)\right] = \frac{1}{2} . \quad (3)$$

Пренебрегая $\ln \ln 2$

$$F = r_0 \ln \omega_0 t . \quad (4)$$

Высокую эффективность ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ можно объяснить двойко.

1. Функции распределения пар $\{F-Tl^{++}\}$ и $\{Tl^0-Tl^{++}\}$ по расстоянию между компонентами для малых r определяются плотностью ближайшего соседа (модель равновероятного распределения) [9,15]

$$n(r, t_0) = 4\pi r^2 N, \quad (5)$$

где N - концентрация соответственно F - и Tl^0 -центров, но средний радиус преимущественно рекомбинирующих пар $\{F-Tl^{++}\}$ больше среднего радиуса для пар $\{Tl^0-Tl^{++}\}$.

2. Средние радиусы примерно равны, или выполняется неравенство

$$\bar{r}_{\{F-Tl^{++}\}} < \bar{r}_{\{Tl^0-Tl^{++}\}} \quad (6)$$

но концентрация близкорасположенных пар $\{F-Tl^{++}\}$ значительно больше, чем следовало бы при равновероятном распределении F -центров по объему.

Последняя возможность представляется более правдоподобной. Ожидается, что r_0 для Tl^0 -центров больше, так как глубина Tl^0 -центров меньше глубины F -центров. Согласно (4) средний радиус, кроме r_0 , определяется неизвестным в настоящее время параметром ω_0 , для оценки которого необходимы измерения кинетики ТЛ при импульсном возбуждении [9, 16]. Поэтому однозначно оценить соотношения между средними радиусами для рассматриваемых пар в настоящее время не представляется возможным.

Кинетика ТЛ, однако, явно зависит от вида функции распределения пар по расстоянию. Для выбора между рассмотренными возможностями нами сопоставлены кинетики затухания ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ и $\{Tl^0-Tl^{++}\}$ с результатами теоретических расчетов [9,15,16].

Результаты измерений показывают, что при возбуждении выше $200^\circ K$ (образуются только пары $\{F-Tl^{++}\}$) затуха-

ние ТЛ в конечных стадиях следует закону $I \sim 1/t$, который соответствует случаю пар ассоциированных компонент. Затухание ТЛ пар $\{Tl^0 - Tl^{++}\}$ (возбуждение при $170^\circ K$) получается менее крутым по сравнению с $I \sim 1/t$ и хорошо аппроксимирует с выражением, полученным в предположении равномерного распределения [2, 3, 5]

$$I \sim \frac{\ln^2 \omega_0 t}{t} . \quad (7)$$

Из приведенных результатов следует, что в изученных нами кристаллах КJ распределение Tl^+ хаотично, а часть образованных F-центров расположена преимущественно в окрестности активатора.

Результаты измерения ЗАТЛ в зависимости от температуры возбуждения в образцах с различной концентрацией активатора показывают, что во всех изученных кристаллах КJ-Tl образуются одни и те же туннелирующие пары, но меняется соотношение интенсивностей ТЛ различных пар.

Рассмотрим спектральный состав ТЛ в районе 2,9 эв при туннельной рекомбинации пар $\{F - Tl^{++}\}$ (кривая 3 на рис.1). Видно, что полуширина полосы излучения ТЛ и фотослиминесценции при возбуждении в D-полосе поглощения $h\nu$ 5,5 эв в пределах погрешностей измерений совпадает, однако максимум ТЛ сдвинут на 0,01 эв в ультрафиолетовую область. Сдвиг, очевидно, обусловлен влиянием близкорасположенной вакансии на энергию излучательного перехода. Таким образом в результате туннельного перехода электрона с F-центра образуется возбужденное состояние, связанное с активатором. При фотовозбуждении активатора в D-полосе предложено два механизма электронных переходов. Согласно [18, 19] излучение $h\nu_{\max}$ 2,9 эв в КJ интерпретируется как результат перехода электрона с расщепленного 3p_1 уровня на основной 1s_0 уровень в ионе Tl^+ . Согласно [20, 21] при возбуждении в D-полосе поглощения предполагается образование релаксированного экситоноподобного состояния около активатора, излучательная аннигиляция которого при-

водит к излучению в полосе $h\nu_{\max}$ 2,9 эв. До туннельного перехода дырочной компонентой является ион активатора Tl^{++} , поэтому образование релаксированного экситоноподобного состояния в результате туннельного перехода представляется маловероятным.

Туннельные переходы в парах $\{F-Tl^{++}\}$ помимо активаторной люминесценции приводят к излучению в α -полосе ($h\nu_{\max}$ 2,25 эв). α -излучение в KJ наблюдается также при рекомбинации пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$. В отличие от ТЛ пар $\{F-V_K\}$ в KBr [5] нами не обнаружено смещение полосы излучения ТЛ этих пар относительно α -полосы при фотозвозбуждении KJ.

Спектральный состав ТЛ пар $\{F-Tl^{++}\}$ в KJ-Tl указывает на то, что в результате туннельных переходов образуются два вида возбужденных состояний: возбужденное состояние, генетически связанное с ионом Tl^+ (дырочная компонента пары), и возбужденное состояние, генетически связанное с анионной вакансией (электронная компонента пары). Кванты света излучаются при электронных переходах из возбужденного на основное состояние в соответствующей компоненте пары.

Как уже отмечалось выше, полоса ТЛ $h\nu_{\max}$ 2,9 эв при температурах возбуждения 110-170°K уширена относительно активаторной фотолуминесценции. В этой полосе наблюдается излучение при туннельной рекомбинации пар $\{Tl^0-Tl^{++}\}$ и $\{Tl^0-V_{KA}\}$ и $\{Tl^0-V_K\}$. Уширение полосы может быть обусловлено двумя причинами.

1. Полоса элементарна и представляет суперпозицию излучения пар разных центров. В этом случае должны происходить изменения в спектре ТЛ при повышении температуры возбуждения от 110 до 170°K, так как усиливается вклад ТЛ сначала пар $\{Tl^0-V_K\}$, затем пар $\{Tl^0-V_{KA}\}$. Однако за пределами ошибки эксперимента такой эффект не обнаружен.

2. Во всех трех видах пар центров происходит туннельный переход электрона с основного состояния Tl^0 -центра на основное состояние дырочного центра, образующегося в

результате туннельной рекомбинации. Максимумы полос излучения этих пар центров совпадают случайно.

В а к л ю ч е н и е

В туннельной люминесценции активированных таллием кристаллах KJ участвуют следующие пары центров: $\{F-V_K\}$; $\{F-V_{KA}\}$; $\{F-Tl^{++}\}$; $\{Tl^0-V_K\}$; $\{Tl^0-V_{KA}\}$ и $\{Tl^0-Tl^{++}\}$.

Распределение F- и Tl^{++} -центров в рентгенизированных кристаллах KJ-Tl неравновероятное. Вероятность аккумуляции пар близкорасположенных центров $\{F-Tl^{++}\}$ больше, нежели следует из равновероятного распределения по объему.

В парах $\{F-Tl^{++}\}$ при туннельной рекомбинации обнаружено два вида излучательных переходов. Одним из них являются излучательные внутрицентровые переходы в ионе Tl^+ . Второй излучательный переход осуществляется между возбужденным и основным состояниями, генетически связанными с анионной вакансией. Излучательные переходы, генетически связанные с анионной вакансией, обнаружены также в парах $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$.

В заключение авторы приносят благодарность П.Я.Гурдзиелу за любезное предоставление результатов исследования эффективности аккумуляции центров окраски в KJ-Tl, а также Я.А.Валбису за полезную дискуссию.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Bull.Amer. Phys.Soc., 1964, 6, 629.
2. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Phys.Rev., 1966, 151, 599.
3. Jaek I., Kink M. - Phys.status solidi, 1969, 33, 905.
4. Halperin A., Kristianpoller N. - J.Opt.Soc.Amer., 1958, 48, 996.

5. Боган Я.Р. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1969, 3, 57; Канд.диссертация. Рига, 1969.
6. Ghormley J.A., Levy H.A. - J.Phys.Chem., 1952, 56, 548.
7. Keller F.J., Murray R.V. - Phys.Rev., 1966, 150, 670.
8. Мурадов С.М., Зланго М.А. Физ. твердого тела, 1968, 10, 3218.
9. Гайлитис А.А. - Автореферат канд.диссертации. Рига, 1972.
10. Плаудис А.Э., Тале И.А. - Уч.зеп.ЛГУ, т.170. Кибернетизация научного эксперимента, вып.4. Рига, 1972.
11. Hadley W.B., Poliek S., Kaufman R.G., Hersh H.N. - Energy Storage and Luminescence in KI-Tl at low Temperatures. Chicago, 1966.
12. Кинк Р.А. - Канд.диссертация. Тарту, 1968.
13. Гринфелдс Я.К. Дипломная работа, ЛГУ, Рига, 1969.
14. Thomas D.G., Hopfield I.I., Augustiniak W.M.- Phys. Rev., 1965, 140, A202.
15. См.настоящий сборник, стр. 17.
16. Гайлитис А.А., Тале И.А. - Материалы XIX съезда по люминесценции, ч.1. Рига, 1970, 64.
17. Döhler G.H. - Phys.status solidi (6), 1971, 45, 705.
18. Fukuda A. - Phys.Rev., 1970, B1, 4161.
19. Trinkler M.F., Plyavin J.K. - Phys. status solidi, 1965, 11, 277.
20. Illingworth R. - Phys.Rev., 1964, 136, A508.
21. Donahue J.M., Teegarden K. - J.Phys.Chem.Sol., 1968, 29, 2141.

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

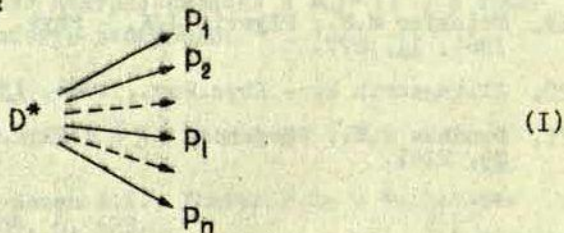
И.К.Витсл, В.Я.Грабовский

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ И АННИГИЛЯЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ^{x)}

После того, как в течение последних двух десятилетий удалось обнаружить и изучить в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) энергетически выгодную молекулярную связь в анионной подрешетке, стало очевидным, что микропроцессы в ЩГК должны быть мало похожи на аналогичные в полупроводниках. В настоящей работе отмечены некоторые возникшие проблемы образования и распада радиационных дефектов, которые пока мало исследованы и представляют теоретический и практический интерес.

Определение вероятностей разных механизмов распада элементарных возбуждений

В общем случае любое низкоэнергетическое возбужденное состояние D^* может распадаться на несколько результирующих состояний P_i :



^{x)} Излагается краткое содержание доклада, прочитанного на Прибалтийском семинаре по физике ионных кристаллов (Сигулда, сентябрь 1971 года).

Разные каналы распада рассмотрены, например, для экситонов e^0 [1], когда результирующими состояниями P_1 могут быть квант света, пакет фононов, ионизированный центр D^+ в паре с электроном e^- или $D^* \rightarrow D^- + e^+$ (дырка), дефект с анионной вакансией плюс междоузельный ион, т.е. $Dv_a^+ + i_a^0$ то же с междоузельным атомом галогена, т.е. $D^-v_a^+ + i_a^0$ и подобные реакции в катионной подрешетке, например $Dv_c^- + i_c^+$, $D^+v_c^- + i_c^0$ и др.

Классическая постановка опыта сводится к определению наиболее вероятного механизма из всех возможных. Другие конкурирующие каналы распада при этом рассматриваются с целью доказать их малой вероятности. Однако это оправдано только на первом этапе решения задачи: теоретически одинаково интересны все каналы распада, включая самые маловероятные.

Важность определения маловероятных процессов в распаде возбуждения D^* очевидна также для решения ряда практических задач. Можно привести несколько примеров: старение лазерных материалов, фото- и катодолминофоров. Особую важность маловероятные процессы приобретают при поиске материалов для запоминающих устройств, в которых помимо рождения основных дефектов "памяти" с небольшой вероятностью рождаются побочные продукты. Очевидно, что в этом случае при многократных воздействиях запись-стирание, например, в 10^6 раз, небольшой выход побочных продуктов с вероятностью 10^{-6} (которым обычно пренебрегают) может играть важную роль.

Перечислим некоторые направления и методы изучения маловероятных процессов.

1. Длительное возбуждение кристалла светом, в котором с наибольшей вероятностью происходит излучательные переходы и постепенно накапливаются радиационные дефекты, без особого труда поддающиеся исследованию (см., например, [2-4]).

2. Многократное возбуждение и обесцвечивание дефектов А с последующим исследованием "фоновых" дефектов Б.

3. Постановка весьма точных опытов по определению теплового тушения люминесценции $\eta(T)$ или кинетики затухания люминесценции при разных температурах $T(T)$.

Этот случай заслуживает более подробного пояснения.

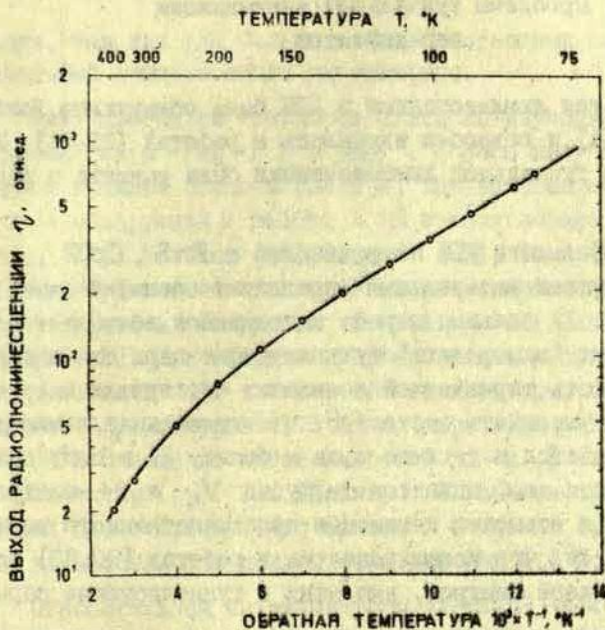
Допустим, что D^* распадается с разной вероятностью на квант света и несколько результирующих состояний P_i . Общеизвестная формула Мотта в более обобщенном виде имеет более сложный вид, используя которую (или любую точную формализацию) из экспериментально определяемой температурной зависимости квантового выхода люминесценции $\eta(T)$ в принципе можно определить вероятности разных каналов распада D^* .

Попытка такого определения двух энергий тушения люминесценции экситонов нами была применена для KBr [5,6]. На рис. 1 приведена зависимость интенсивности ультрафиолетовой полосы излучения e^0 от температуры в широком интервале температур - от 65 до 400°K. Очевидна неэлементарность тушения, откуда удалось определить два значения энергии активации двух механизмов тушения люминесценции экситонов в KBr .

Оставляя в стороне интерпретацию упомянутого опыта, следует отметить, что подобная методика требует значительного увеличения точности измерения $\eta(T)$.

Маловероятные процессы электронной рекомбинационной люминесценции

Эмпирически наиболее вероятными процессами электронной рекомбинации являются взаимодействия электронов с положительными заряженными дырочными центрами. Реакции типа $e + Tl^{++}$ и $e + V_K$ подробно изучались в ряде работ (см., например, [7-12]). С вероятностью, более чем 10^3 раз меньшую при оп-



Р и с. 1. Зависимость интенсивности ультрафиолетовой полосы излучения от температуры в КВГ при рентгеновском возбуждении.

тической стимуляции в F-полосе, идет реакция $e + V_1$ и другие, в которых участвуют нейтральные по отношению к решетке V-центры. Спектральные и кинетические свойства таких возбуждений практически никем не исследовались, хотя после предварительного обесцвечивания положительно заряженных центров и увеличения интенсивности F-девозбуждения такие опыты не должны быть трудными. Рекомбинация электрона с H-центром должна, например, дать возбужденное состояние I-центра, обнаруженное по специфической полосе излучения [13].

Проблемы туннельной аннигиляции пар дефектов

Туннельная люминесценция в ШГК была обнаружена Далбеком и др. [14] и подробно изучалась в работах [15-21]. Теория кинетики туннельной люминесценции была развита в работах [22-25].

Две особенности ШГК по сравнению с ZnS , CdS , $GaAs$ и другими материалами определяют специфические свойства ШГК: 1) большая ширина запрещенной зоны дает возможность легко "заморозить" туннелирующие пары охлаждением, т.е. вероятность термической ионизации образующих пару дефектов можно уменьшить настолько, что туннельная люминесценция наблюдается в течение часа и более; 2) в силу сильной зависимости коэффициентов диффузии V_K и H -центров от температуры возможно изменение пространственного распределения центров, что использовалось в работах [20,27] для определения типов центров, входящих в туннелирующие пары.

Рассмотрим некоторые аспекты выяснения закономерностей туннельных переходов электронов в парных центрах.

1. Одним из центральных вопросов физики внутрицентральной люминесценции является теоретическое и экспериментальное определение вероятности безызлучательных переходов. Пока практически нет экспериментальных исследований для определения абсолютных величин и температурной зависимости вероятности безызлучательных переходов в туннелирующих парах и теоретически такие переходы никем не рассматривались.

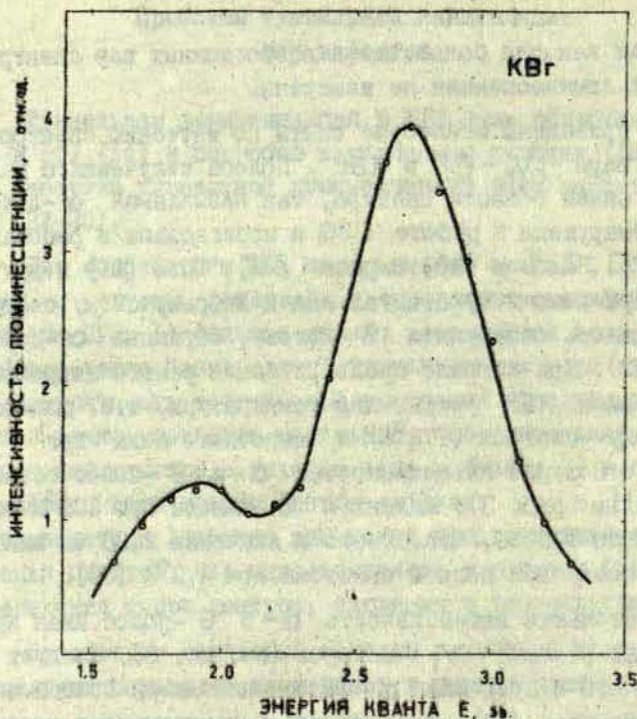
2. Допустим, что акцепторный центр имеет один или несколько возбужденных уровней и энергетически выгодны туннельные переходы на несколько уровней акцептора. Представляется интересным теоретически и экспериментально определить соотношение вероятностей излучательных и безызлучательных туннельных переходов. Экспериментальные исследования в этой области пока находятся в начальной

стадии, так как для большинства возможных пар спектры туннельной люминесценции не измерены.

Ниже приведены некоторые опыты по изучению спектров излучения пары $\{V_K - F\}$ в KBr . Полоса излучения с максимумом в синей области спектра, так называемая α -полоса была обнаружена в работе [26] и исследована в работах Богана [27], Валбиса [28], Зирапа [29], Тале [21] и других авторов. При помощи чувствительных к инфракрасному свету ФЭУ нам удалось обнаружить β -полосу, спутника α -полосы (см. рис. 2). При нагреве предварительно рентгенизированного кристалла KBr через две температуры, т.е. делокализации V_K -центров ($175^\circ K$) и "дырочного пика" при $T = 250^\circ K$ отношение интенсивностей α -и β -полос остается постоянным (рис. 3). Максимум β -полосы при $100^\circ K$ обнаружен около 1,9 эв, что близко к значению 2,28 эв максимума длинноволновой полосы экситона при $4,2^\circ K$ [30].

Относительная интенсивность α -и β -полос иная при температурах распада V_I -центров (см. рис. 3). Следует напомнить, что в пределах α -полосы находится полоса излучения I -центров [13], которая может появляться в рекомбинации электрона с H -центром (последнее пока экспериментально не подтверждено).

Изложенные выше экспериментальные факты интерпретированы на рис. 4. Согласно этой интерпретации полоса 2,6 эв соответствует "прямому" переходу электрона от F -центра на основное состояние V_K -центра. Полоса 1,9 эв возникает в результате перехода электрона на нижнее возбужденное состояние экситона с последующей излучательной аннигиляцией. Существует иная альтернатива интерпретации двух полос при делокализации H -центров. Помимо рождения новых близких пар $\{V_K - F\}$ в результате $H + \alpha \rightarrow V_K$ взаимодействие $\{H - F\}$ может дать $I^* \rightarrow I + h\nu_1$ и $e^0 \rightarrow h\nu_2$.

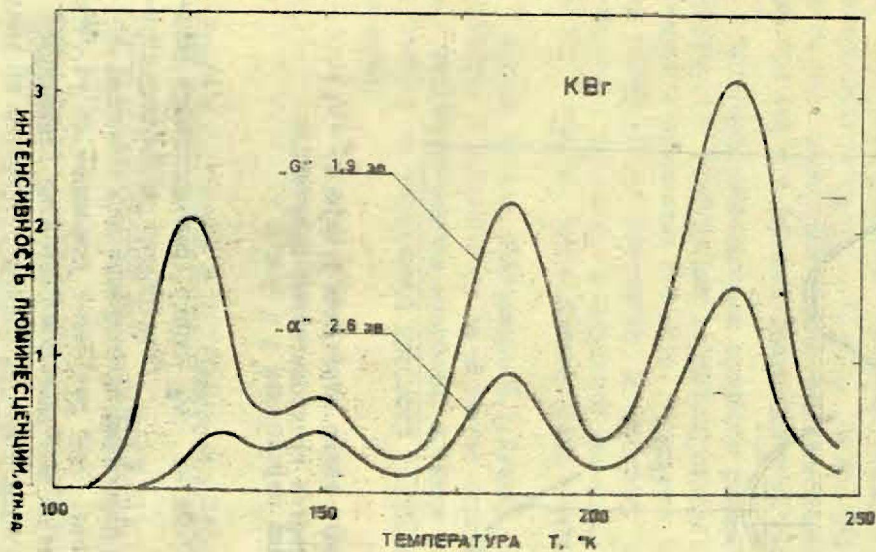


Р и с. 2. Спектр рентгенолюминесценции KBr при 80°K.

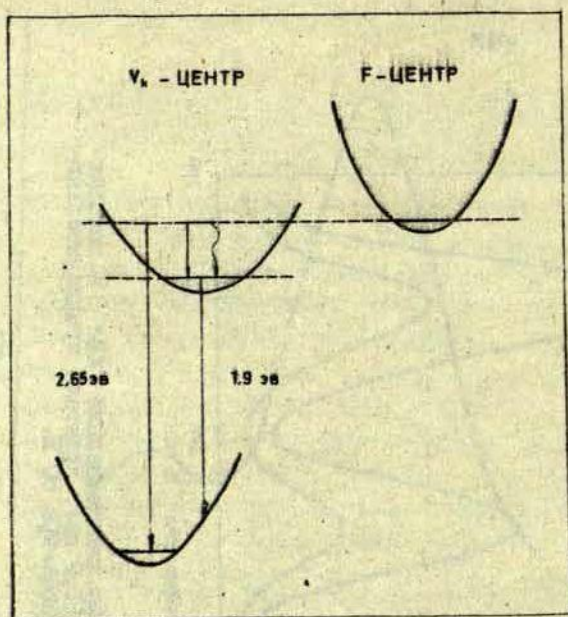
Некоторые проблемы создания радиационных дефектов

В течение последних двух-трех лет опубликованы работы Уэга и сотрудников [31,25], результаты которых, по-видимому, будут стимулировать новые исследования механизмов образования радиационных дефектов.

Установлено, что термализованный экситон не распадается на пары $\{H-F\}$ [31]. Рождение этой пары происходит при оптическом возбуждении экситона (нерелаксирован) [32] или



Р и с. 3. Термостимулированная люминесценция KBr в полях излучения α (2,6 эв) и β (1,9 эв). Кристаллы предварительно рентгенизированы при 80°K .



Р и с. 4. Схема двух типов переходов в паре $\{F-V_K\}$. Цифрами указаны энергии предполагаемых излучательных переходов.

рекомбинации электрона на V_K -центр (релаксировано только "ядро") [33]. Образование нерелаксированного возбужденного состояния существенно для смещения H-центра от F-центра. Этот результат указывает на то, что появление электрона на возбужденном состоянии стимулирует сильные аксиальные колебания V_K -центра. Известно по аналогии, что оптическое возбуждение V_K - или H-центров стимулирует их диффузию [34,35]. В связи с этим можно выдвинуть некоторые предположения.

Одной из фундаментальных реакций в ШПК является образование $H + v_a^+ \rightarrow V_K$. При этом должна высвободиться энергия на возбуждение колебаний в V_K -центре. В таком состоянии V_K -центр ниже температуры автолокализации может переместиться на некоторое расстояние от места рождения. Подобное "горячее" состояние может образоваться при взаимодействии $V_K + v_c^-$, $I_c^+ + V_T$ и др. Делокализация дефектов за счет локальных аксиальных колебаний должна быть учтена при анализе реакций взаимодействия дефектов.

Пока мало исследованы процессы рождения радиационных дефектов при возбуждении нерелаксированных состояний собственных и примесных дефектов. Среди них интересными могут быть возбужденные состояния O^- -центров, e^0 вблизи изоэлектронных катионных и анионных примесей, примесных центров Hg^0 группы, около активаторных возбуждений и др.

Авторы весьма благодарны Ч.Б.Луцику, М.А.Зланго, Я.Р.Богану и Д.К.Миллеру за полезные дискуссии по затронутым в настоящей работе вопросам, а также Е.Р.Закису и Я.А.Валбису за тщательный просмотр рукописи и критические замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Луцик Ч.Б., Витол И.К., Зланго М.А. - Физ. твердого тела, 1968, 9, 2753.
2. Луцик Ч.Б., Кязембе Х.Ф., Луцик Н.Е., Тийслер Э.С., Яэк И.В. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1969, 35, 5.
3. Тийслер Э.С. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1969, 35, 39.
4. Луканцевер Н.Л. Канд.диссертация. Тарту, 1971.
5. Vitols I., Valbis J., Bogars J., Millers D. - In: Proc. Inter.Symp. on Color Centers in Alkali Halides. Rome, September, 1968.

6. Витол И.К. Канд. диссертация. Рига, 1969.
7. Золотарев Г.К. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1963, 23, 175.
8. Лушик Ч.Б. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1955, 3.
9. Золотарев Г.К., Лушик Ч.Б., Соовик Т.А., Яэк И.В., Гланго М.А. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, 29, 36.
10. Kabler M.N. - Phys.Rev., 1964, 136A, 1296.
11. Wood R.F. - Phys.Rev., 1966, 151, 629.
12. Murray R.B., Koller F.J. - Phys.Rev., 1965, 137A, 942.
13. Itoh N., Saidoh M., Tahahashi M. - In: International Conference on Colour Centres in Ionic Crystals, Reading, 1971, 127.
14. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Phys.Rev., 1966, 151, 599.
15. Keller F.J., Murray R.B. - Phys.Rev., 1966, 150, 670.
16. Ueta M. - J. Phys.Soc.Japan, 1967, 23, 1265.
17. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Bull.Am.Phys.Soc., 1964, 6, 629.
18. Gormley J.A., Levy H.A. - J. Phys.Chem, 1952, 56, 548.
19. Halperin A., Kristianpoller N. - J. Opt.Soc.Amer., 1952, 48, 996.
20. Боган Я.Р. Канд.диссертация, Рига, 1969
21. Тале И.А., Миллер Д.К., Гайлитис А.А. - Материалы XIX совещания по люминесценции, ч.1. Рига, 179.
22. Williams F.E. - J. Phys.Chem.Sol. 1960, 12, 265.
23. Williams F.E. - Phys.stat.sol., 1968, 25, 493.
24. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.N. - Phys. Rev., 1965, 140, A202.
25. Гайлитис А.А. Канд.диссертация, Рига, 1971.
26. Витол И.К., Боган Я.Р., Портнов А.А. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, 30, 1441;
Vitol I. - Prepr.Int.Conf. on Luminescence. Budapest, 1966, 5/2, 142.

27. Боган Я.Р. - Изв. АН ЛатвССР Сер.Физ. и техн.наук, 1969, 3, 57;
Bogans J., Vitols I. - In: Proc.Int.Conf.Luminescence, Hung.Acad.Science, 1966, 812.
28. Валбис Я.А. - Оптика и спектроскопия, 1963, 15, 282.
29. Зирап В.Э. Канд. диссертация. Рига, 1967.
30. Kabler M.N. - Phys.Rev., 1964, 136A, 1296.
31. Hirai M., Kondo J., Joshinari T., Ueta M. - J. Phys. Soc. Japan, 1971, 30, 440.
32. Lushchik Ch., Liidja G., Jaek I. - Proc.Intern. Conf.Semiconductor Physics, Prague, 1960, 717.
33. Keller F.J., Patten F.W. - Solid State Comm., 1969, 7, 1603.
34. Murray R.B., Bethes P.G. - Phys.Rev., 1969, 177, 1269.
35. Delbecq C.J. - Phys.Rev., 1967, 154, 866.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННЫХ НЕРАВНОВЕСНЫХ ПРОЦЕССОВ
В КРИСТАЛЛАХ CsJ-Tl ЭЛЕКТРИЧЕСКИМИ И
ОПТИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ

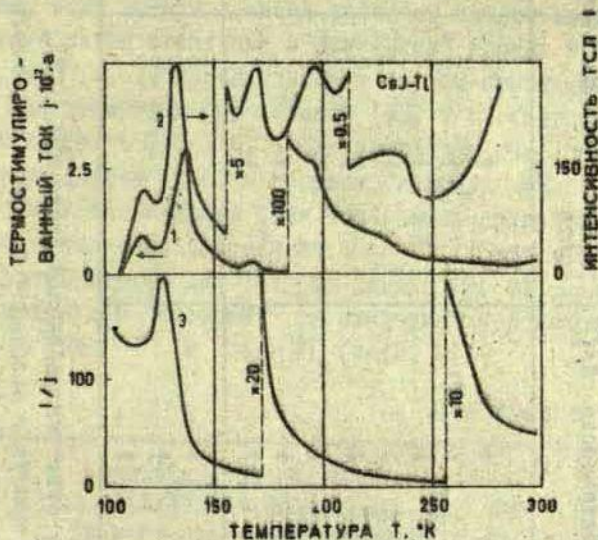
Среди иодидов щелочных металлов выделяются (особенно с практической точки зрения) системы, обладающие хорошими сцинтилляционными свойствами при комнатных (NaJ-Tl , CsJ-Tl , CsJ-Na), а также при низких температурах (NaJ , LiJ). Можно считать доказанным (напр., [1-4]), что параметры радиoluminesценции этих систем в импульсном режиме измерения (выход, время высвечивания) в значительной степени определяются электронно-дырочными процессами. Показано, что выход и кинетика быстрой компоненты радиoluminesценции ухудшаются, если часть энергии возбуждения тратится на создание стабильных радиационных дефектов. Поэтому исследование механизма электронно-дырочных процессов представляет интерес с точки зрения улучшения спектрометрических параметров сцинтилляционных кристаллов.

В течение ряда последних лет нами была выполнена серия исследований с целью изучения механизма электронно-дырочных процессов в системах KBr и KCl (см. напр., [5, 6]).

В настоящей работе приводятся результаты исследования кристалла CsJ-Tl (10^{-2} мол.%). Как и в предыдущих экспериментальных опытах, применялись методы термостимулированного тока (ТСТ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ), фотостимулированного тока (ФСТ) и фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), а также рентгенопроводимости и рентгенолюминесценции (рис. 1 и 2).

Основные данные по изучению CsJ-Tl сводятся к следующему:

1. Активаторная ТСЛ (в полосе ~ 550 нм) тесно коррелирует с ТСТ (ср. кривые 2 и 1 на рис. 1; кривые 1 и 2 на рис. 2): каждому пику ТСЛ явно соответствует пик ТСТ. При этом (аналогично как для $KBr-Tl$ и др.) температуры максимумов (T_{max}) пиков ТСЛ (T_{max}^I) практически совпадают или бывают несколько меньше температуры соответствующих пиков ТСТ (T_{max}^C) (см. табл. 1). Коррелируют также кривые ФСЛ и ФСТ.



Р и с. 1. Кривые активаторной ТСЛ (2), ТСТ (1) и их отношения (3) для кристалла $CsJ-Tl$; возбужденного рентгеновскими лучами при $1000^{\circ}K$.

Следовательно, активаторная ТСЛ $CsJ-Tl$ возникает в результате пространственного переноса зарядов и последующей их излучательной рекомбинации.

2. Природа центров захвата, ответственных за отдельные пики ТСТ и ТСЛ, мало изучена.^{*)} Тем не менее определенный

^{*)} Кристаллы типа CsJ слабо изучены абсорбционными методами и методами ЭПР.

Таблица I

$T_{max}^c, ^\circ K$	$T_{max}^i, ^\circ K$	При нагреве растет (\uparrow) или падает (\downarrow)		Вероятный локальный уровень
		эффективность I/j	рентгенопроводимость	
II7 I37 ⁺)	II7 I33 ⁺⁺⁺⁾	\downarrow	\uparrow	Na ⁰ [4]
I52	I48	\downarrow	\uparrow	
I70	I67	\downarrow	\uparrow	Ti ⁰
I97 ⁺⁺⁾	I95	\downarrow	\uparrow	
220 ⁺⁺⁾	220	\downarrow	\uparrow	} Ti ⁰ + дефект
240 ⁺⁺⁾	240	\downarrow	\uparrow	
280		?	\uparrow	?
100 - 140, ⁰ K		\uparrow		V _K V _{FA} [4] } V _K + дефект
~ 160		\uparrow		
~ 180		\uparrow		

+) Пик ТСТ самый интенсивный, если рентгеновозбуждение при 100⁰K;

++) Пики ТСТ доминируют, если кристалл возбужден во время медленного охлаждения;

+++) Пик ТСЛ доминирует в обоих режимах возбуждения.

интерес могут представить некоторые соображения о вероятной примесной или собственной природе локальных уровней CsJ-Tl (табл. 1).

Для CsJ-Tl, как для других активированных ионных кристаллов, должен эффективно осуществляться захват электронов на активаторных ионах ($Tl^+ + e^- \rightarrow Tl^0$) и ионах неконтролируемых примесей (напр., $Na^+ + e^- \rightarrow Na^0$). Действительно, если катион примеси замещает катион основания, то энергия связи электрона в "атомарном" уровне примеси (Tl^0 , Na^0 , ...) определяется в первом приближении разностью ионизационных потенциалов (ΔE) соответствующих свободных атомов [7, 2-4]. Для некоторых гомологических рядов наблюдается хорошая корреляция между ΔE и положением самых интенсивных (так называемых активаторных) пиков ТСЛ. Исключение составляет CsJ-Tl, для которого основной активаторный пик ТСЛ (по данным [2, 8] около 125-128°К) как будто "выпадает" из ожидаемой корреляции в ряду KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl (табл. 2).

Таблица 2

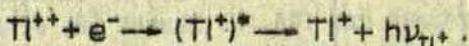
Кристалл	Ионизационные потенциалы катионов, эВ			T_{\max}^+ σ_K	T_{\max}^- σ_K
	примеси	основания	разность, ΔE		
KJ-Tl	6,11	4,34	1,77	180 ⁺)	
RbJ-Tl	6,11	4,18	1,93	185 ⁺)	
CsJ-Tl	6,11	3,89	2,22	195, ...	197, 220; 240
CsJ-Na	5,14	3,89	1,25	{ 134 ⁺⁺) 133	137

+) Данные Кинка [3] ;

+) Данные Пановой, Ширан [4] .

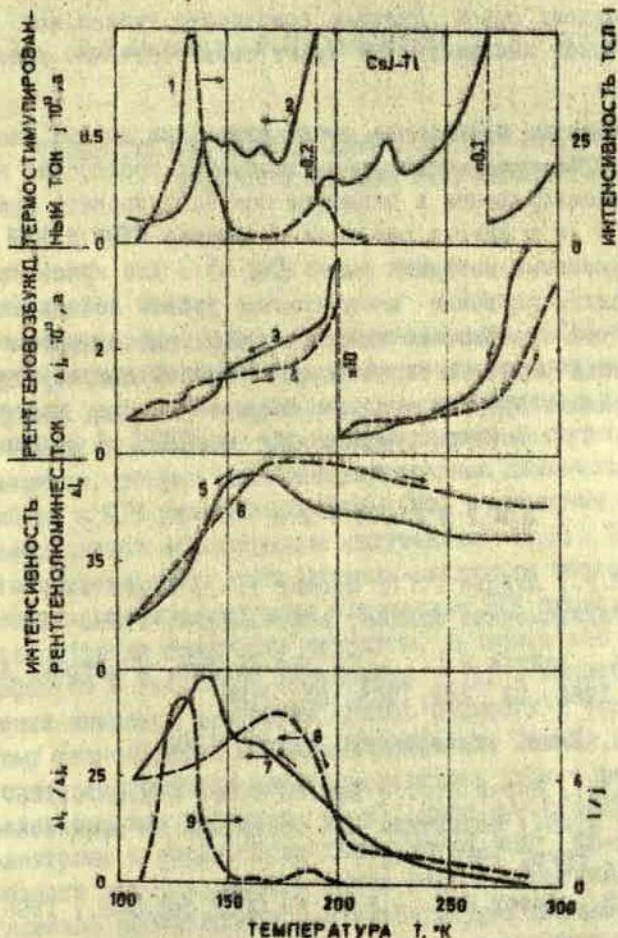
Сопоставляя кривые ТСЛ и ТСТ (рис.1 и 2), приходим к выводу, что активаторными, вероятнее всего, являются пики ТСТ при 197, 220 и 240°К (табл.1), а пик при 137°К, согласно данным [4], может быть обусловлен центрами типа Na^0 . При такой интерпретации корреляция между ΔE и $T_{\text{макс}}^{\text{ст}}$ не нарушается (табл.2). Таким образом, основной пик ТСЛ не всегда соответствует основному пику ТСТ (из-за резкого рекомбинационного уменьшения эффективности I/J) - кривая 3 на рис.1 и кривая 9 на рис.2).

3. Прямые данные о знаке ТСТ CsJ-Tl пока не получены. Ожидается, что для иодидов (как и для бромидов и хлоридов [5, 6]) ТСТ преимущественно определяется электронной компонентой тока. Если это так, то коррелирующий ход кривых ТСЛ и ТСТ (рис.1 и 2) является веским подтверждением электронного механизма рекомбинационной люминесценции ионов таллия CsJ-Tl , т.е.



В таком случае определенный физический смысл имеет эффективность ТСЛ [5, 6] - отношение (I/J) интенсивности ТСЛ (I) активатора и ТСТ (J) (кривая 3 на рис.1; кривая 9 на рис.2). Рост эффективности указывает на дырочный процесс (часть дырок перелокализуются на ионы таллия), а след ее - на термическое освобождение электронов из центра захвата и их рекомбинация с Tl^{++} . Это условно показано в таблице I.

4. Принципиальный интерес представляют одновременные измерения температурной зависимости квазистационарных величин рентгенопроводности (кривые 3 и 4 на рис.2) и рентгенлюминесценции (кривые 5, 6) в комплексе с последующей зависимостью ТСТ (кривая 2) и ТСЛ (кривая 1). Аналогично, как для кристаллов на основе KBr и KCl , рентгенопроводность CsJ-Tl меняется ступенчатообразно с наиболее сильными изменениями в области основных пиков ТСТ (см. также табл.1). Эти изменения (так же как для KBr и KCl [6]) несомненно связаны с процессами локализации (при охлаждении) и делокализации (при нагреве) электронов проводимости при взаимодействии их с локальными уровнями (табл.1).



Р и с. 2. Неизотермические кривые релаксации кристалла CsJ-Tl.

ТСЛ (1) и ТСТ (2), рентгеновозбужденный ток (3,4), люминесценция (5,6) и отношения ТСЛ к ТСТ (9), рентгенолюминесценции к рентгеновозбужденному току (7,8). Кривые 1, 2, 4 и 6 сняты одновременно по ходу линейного нагрева сразу после записи кривых 3 и 5; рентгеновозбуждение - импульсное, длительностью 20 сек через каждые 30 сек. Люминесценция измерена в активаторной полосе излучения.

Заметное влияние на I/j должно оказывать туннельное рекомбинационное излучение, обнаруженное в целом ряде щелочно-галогидных солей. Наличие компоненты туннельной рекомбинационной люминесценции будет соответственно увеличивать I/j .

Таким образом, полученные предварительные данные указывают на аналогию между электронно-дырочными процессами возбуждения и девозбуждения в типичном сцинтилляционном кристалле CsJ-Tl и в других системах на основе KBr и KCl, изученных подобными методами ранее [5, 6]. Для кристалла CsJ-Tl имеются глубокие активаторные уровни локализации электронов, что существенно влияет на его радиолуминесценцию. В явлениях радио- и термостимулированной люминесценции и при аккумуляции энергии важными являются центры, вероятно, типа Tl^0 , Tl^{0+} дефект, Na^0 , V_K , Tl^{++} и другие.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ильмас Э.Р., Лийдья Г.Г., Соовик Т.А., Лушик Ч.Б. - В сб.: Радиационная физика, вып.4. Рига, 1966, 71.
2. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1966, 31, 142; 1963, 23, 109.
3. Кинк Р.А. Канд. диссертация, Тарту, 1968.
4. Панова А.Н., Ширан Н.В. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1967, 31, 859; в сб.: Материалы XIX совещания по люминесценции, ч.1. Рига, 1970, 146.
5. Зирап В.В., Витол И.К. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1966, 30, 675.
6. Ziraps V., Vitols I., Gailitis A., Portnovs A. - In: Proceedings Int.Conf. on Luminescence. Budapest, 1968, 812.
7. Вале Г.К., Золотарев Г.К., Кукетаев Т.А., Лушик Н.Е., Лушик Ч.Б. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1966, 30, 695.
8. Алукер Э.Д. - В сб.: Радиационная физика, вып.5. Рига, "Зинатне", 1967, 7.

Д.К.Миллеро, В.Я.Грбовокио, Я.К.Гринфелдо

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В в е д е н и е

Термостимулированная люминесценция (ТЛ) щелочно-галогидных кристаллов (ШК) при возбуждении ионизирующим излучением изучена довольно подробно - известна природа и расположение основных максимумов термовывечивания. В то же время мало выяснено, почему термостимулированная люминесценция, возбужденная в ШК ультрафиолетовым (УФ) излучением отличается от возбужденной ионизирующим излучением [1,2]. Предполагается, что отличия могут быть вызваны следующим обстоятельством: возбуждение ионизирующим излучением ШК приводит к большому разнообразию созданных дефектов, не исключено даже создание дефектов в катионной подрешетке [3], а селективное возбуждение анионных экситонов должно привести к более ограниченному разнообразию созданных дефектов. Распад экситонов с созданием дефектов может происходить либо с рождением френкелевских пар дефектов [4-6], либо путем диссоциации их на электроны и дырки. Если возбуждение КВг УФ-излучением в области длинноволнового спада первой экситонной полосы поглощения производится при температурах жидкого азота, то диссоциация экситонов должна быть маловероятной, так как в ТСЛ не появляется характерный максимум излучения, соответствующий термической дelokализации V_k -центров [1]. Следовательно, процесс генерации дефектов ограничивается только созданием френкелевских пар. В этом случае доминирующими дефектами собственной кристаллической решетки должны быть

F-центры и центры, включающие в свой состав межузельные галогенные атомы. Низкотемпературные максимумы излучения, проявляющиеся в ТСЛ, при этом могут быть обусловлены термической делокализацией H-центров с различных дефектов.

Эксперименты были проведены для выяснения спектральной области излучения возможной радиоактивной рекомбинации H- и F-центров и для определения возможного механизма рекомбинации.

Методика и результаты экспериментов

Образцы КВГ для исследований выкалывались из больших блоков монокристаллов, выращенных методом Киропулоса из соли марки о.ч. Содержание случайных примесей определялось методом эмиссионного спектрального анализа. Данные анализа приведены в таблице.

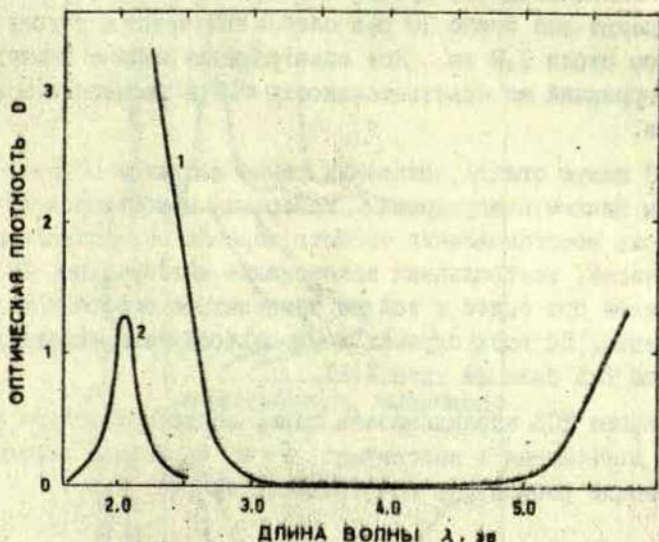
Т а б л и ц а

Концентрация примесей в КВГ

Примесь	Мол. %	Примесь	Мол. %
Na	$25 \cdot 10^{-3}$	Si	$1,3 \cdot 10^{-3}$
Ca	$4,4 \cdot 10^{-5}$	Pb	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Cu	$1,1 \cdot 10^{-4}$	Mg	$1 \cdot 10^{-4}$

Свежевыколотый образец размером $6 \times 6 \times 1 \text{ мм}^3$ помещался в криостат для оптических исследований. Температура образца контролировалась медьконстантановой термспарой, вклеенной в образец. Источником УФ-излучения для возбуждения служила дейтериевая лампа мощностью 250 вт. Возбуждение образцов в области создания электронно-дырочных пар исключалось применением фильтров из KCl и кварцевых окон криостата. В некоторых случаях для предотвращения оптического раз-

рушения F-центров во время возбуждения применялся светофильтр ПС-II. Спектральная характеристика светофильтра ПС-II и положение F-полосы поглощения в КВг изображены на рис. 1.



Р и с. 1. 1 - спектральная характеристика фильтра ПС-II; 2 - F-полоса поглощения в КВг.

Время возбуждения для различных экспериментов составляло от 5 до 30 минут. Спектральный состав ТСЛ определялся при помощи зеркального монохроматора СРМ-1 и ФЭУ типа М12FQS35.

Кривая ТСЛ для обеих режимов возбуждения (с применением светофильтра ПС-II и без него) и ее спектральный состав даны на рис. 2, а. Спектральный состав первого низкотемпературного максимума ТСЛ остается неизменным для обеих

режимов возбуждения. К сожалению, остальные максимумы ТСЛ при возбуждении через светофильтр настолько слабы, что определить их спектральный состав в этом случае не удалось. Излучение наблюдалось также и в α -полосе излучения, хотя оно было очень слабое.

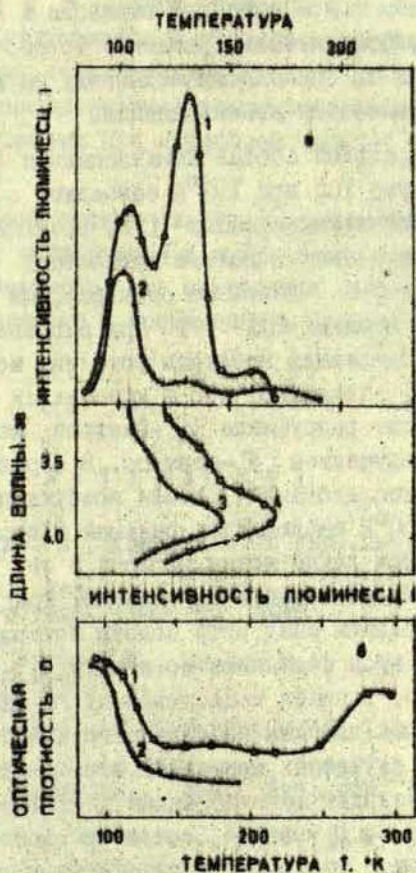
Это удалось выделить лишь применением соответствующих светофильтров. По приблизительной оценке оно около 30 раз слабее излучения в полосе с максимумом около 3,9 эв. Все спектральные кривые приведены без коррекций на чувствительность ФЭУ и дисперсию монохроматора.

С целью отжига созданных ранее дефектов образец перед каждым циклом возбуждения — измерения прогревался до 500°K . Контроль восстановления свойств образца осуществлялся периодически, контрольными измерениями интегральной ТСЛ, возбужденной при одной и той же температуре постоянной дозой излучения. Во всех случаях воспроизводимость кривых интегральной ТСЛ была не хуже $\pm 5\%$.

Кроме ТСЛ, исследовалась также неизотермическая релаксация поглощения в максимумах F - и V_1 -полос поглощения. Полученные результаты представлены на рис. 2,б.

Низкотемпературная рекомбинация дефектов

Спад F - и V_1 -полос поглощения около 100°K (рис. 2,б) дает основание полагать, что в этом температурном интервале происходит разрушение V_1 -центров. Вероятно, что это разрушение приводит к появлению в кристалле подвижных H -центров, которые могут рекомбинировать с F -центрами. Процесс рекомбинации, возможно, происходит следующим образом. При подходе подвижного H -центра достаточно близко к F -центру осуществляется спонтанный переход электрона F -центра на H -центр с образованием новой пары близкорасположенных дефектов — межузельного галогенного иона и анионной вакансии.



Р и с. 2.

а) 1 - ТСЛ КВГ после возбуждения интегральным УФ-излучением; 2 - ТСЛ КВГ после возбуждения через светофильтр ПС-II; 3, 4 - спектральный состав излучения соответственно 103 и 132°K;

б) 1 - неизотермическая релаксация F -полосы поглощения; 2 - неизотермическая релаксация V_1 -полосы поглощения.

В следующей стадии рекомбинации происходит занятие межузельным галогенным ионом анионной вакансии и соответствующая релаксация кристаллической решетки. Осуществление процесса рекомбинации по описанному механизму не исключает возможности возникновения люминесценции.

Однако спектральный состав люминесценции (рис. 2, а) в пределах максимума ТСЛ при 103°K совпадает со спектром фотостимулированной люминесценции [7], возникающей при возбуждении УФ-излучением в полосе поглощения OH^- ионов в кристаллах KBr-OH . Такой же спектральный состав излучения обнаружен в пиках ТСЛ [7] при нагреве кристаллов KBr-OH , содержащих продукты фотолиза ионов OH^- . Другими авторами [8] показано, что в кристаллах KBr-KH при 100°K происходит разрушение U_2 -центров, которое не сопровождается разрушением F -центров. В образцах, использованных в наших исследованиях, после возбуждения их УФ-излучением ниже 100°K наблюдалась сильная полоса поглощения с максимумом при длине волны около 4,5 эв, что соответствует максимуму поглощения U_2 -полосы. При нагреве образцов обнаружен резкий спад этой полосы поглощения около 100°K , что согласуется с данными по отжигу U_2 -центров [8]. Таким образом, в наших исследованиях УФ-излучением в KBr создавались как дефекты собственного вещества, так и продукты фотолиза случайных примесей. В пределах максимума ТСЛ при 103°K происходит делокализация двух дефектов — разрушаются V_1 -центры и U_2 -центры, создавая соответственно подвижные H -центры и подвижные межузельные атомы водорода. Следовательно, за излучение в полосах с максимумами около 3,9 и 3,5 эв должны быть ответственны переходы электронов в ионах OH^- .

Возбужденное состояние иона OH^- может создаваться рекомбинацией межузельного атома водорода с ионом кислорода [7], однако возможно существование и других механизмов возбуждения.

Излучение в α -полосе люминесценции в рекомбинационных процессах связывается с туннельным переходом электрона в паре дефектов, состоящей из V_K - и F -центров [9]. В наших экспериментах возникновение небольшого количества V_K -центров возможно при взаимодействии H -центра и анионной вакансии.

Спектральный состав излучения, аналогичный максимуму ТСД при 103°K , наблюдается и в пределах максимума ТСД при 132°K . Предполагается, что совпадение спектрального состава излучения связано с прохождением близких рекомбинационных процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kristianpoller N., Israeli M. - Phys.Rev., 1970, 2, 2175.
2. Бичевин В.В., Клямбре Х.Ф., Лушак Ч.Б., Тийслер Э.С. - Физ.твёрдого тела, 1970, 12, 2888.
3. Лушак Ч.Б., Витол И.К., Зланго М.А. - Физ.твёрдого тела, 1968, 10, 2753.
4. Витол И.К. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1966, 30, 564.
5. Hersh H.N. - Bull.Am.Phys.Soc., 1965, 11, 582.
Phys.Rev., 1966, 148, 928.
6. Pooley D. - Sol.State Com., 1965, 2, 241.
7. Köstlin H. - Sol.State Com., 1965, 4, 81.
8. Lüty F., Ribeiro S.C., Mascarenhas S., Sverzut V. - Phys.Rev., 1968, 168, 1080.
9. Боган Я.Р. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1969, 3, 57.

К ВОПРОСУ О КИНЕТИКЕ АКТИВАТОРНОГО СВЕЧЕНИЯ,
СТИМУЛИРОВАННОГО СВЕТОМ ИЗ ОБЛАСТИ F-ПОЛОСЫ
ПОГЛОЩЕНИЯ

В активированных щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) под действием ионизирующих излучений образуются центры окраски различных типов, в том числе электронные F-, M-, R-, Ti^0 -центры и дырочные активаторные центры типа Ti^{++} . Простейшим электронным центром окраски является F-центр, представляющий собой электрон, захваченный анионной вакансией. M- и R-центры - это соответственно два и три расположенных рядом F-центра [1]. F-центру соответствует широкая полоса поглощения в видимой области спектра. Установлено, что под F-полосой расположены также полосы поглощения F-агрегатных центров [2,3]. При облучении кристалла светом из области F-полосы (F-подсветке) наблюдается активаторное (Ti^+) свечение, возникающее вследствие рекомбинации освобожденного светом электрона с дырочным активаторным центром [4]. Вопрос о предельно достижимой интенсивности активаторного свечения при F-подсветке и о скорости высвечивания запасенной на электронных центрах светосуммы приобрел в последнее время большой интерес в связи с созданием различных устройств памяти на основе активированных ртуть-подобными ионами ШГК [5].

Всесторонние экспериментальные исследования запасания и высвечивания F-светом светосуммы в активированных ШГК проводятся в группе И.К. Плявинь [6-9]. Было обнаружено, что при импульсном F-возбуждении (длительность импульсов $5 \cdot 10^{-8}$ - 10^{-7} сек) возникают сцинтилляция актива-

торного свечения (F -сцинтилляции), совпадающие по форме со сцинтилляциями при внутрицентровом возбуждении активатора (A -сцинтилляциями). Этот факт позволил сделать вывод, что время передачи хотя бы части энергии от электронных центров к активаторным не превышает времен процессов внутри активаторных (типа Tl^+) центров (10^{-6} - 10^{-7} сек) [6]. При сравнительном исследовании высвечивания светосуммы в кристаллах $KCl-Tl$ стационарным (оптическая вспышка) и импульсным (F -сцинтилляции) F -светом было установлено равенство квантовых выходов для обоих случаев, по крайней мере для начальных стадий высвечивания. Это позволило сделать вывод, что по крайней мере начальные стадии стимулированной в F -полосе активаторной люминесценции характеризуются малоинерционной передачей энергии [7]. В работе [8] было показано, что время затухания τ_a начального компонента оптической вспышки в кристаллах $KJ-Tl$ не зависит от концентрации активатора (10^{-4} - 10^{-2} мол.%) и обратно пропорционально интенсивности высвечиваемого света, в то время как начальный интенсивность люминесценции прямо пропорциональна интенсивности возбуждения. Эти экспериментальные факты приводят авторов [8] к выводу, что начальный компонент светосуммы обусловлен той частью рекомбинирующих центров ($F-Tl^{++}$), которые расположены попарно. При этом экспериментальные данные не противоречат по крайней мере двум предлагаемым в работе [8] механизмам. Механизм 1 - это рекомбинация между парными центрами в результате туннелирования электрона с возбужденного уровня F -центра на активатор. Механизм 2 - рекомбинация оторвавшегося от F -центра в результате фототермической ионизации свободного электрона, перемещающегося диффузионно, со "своим" парным активаторным центром.

В настоящей работе проводится расчет кинетики активаторного свечения при стационарной и импульсной F -подсветке в предположении, что реализуется первый из указанных выше механизмов, то есть, что рекомбинация между пар-

ными центрами происходит без выхода электрона в зону. Выводятся выражения для зависимости амплитуды и времен нарастания и затухания оптической вспышки от интенсивности высвечивающего света, а также амплитуды F - сцинтилляций от числа высвечивающих импульсов, анализируется форма фронтов нарастания сцинтилляций.

Кинетические уравнения

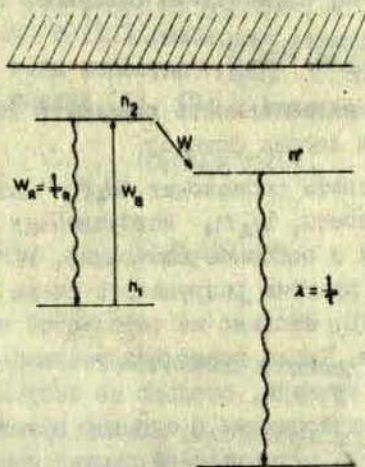
Пусть в кристалле имеется Γ пар электронный центр (ЭЦ) - ионизированный активаторный центр (ИАЦ) ^{x)}. Вероятность в единицу времени перехода под действием света электрона в ЭЦ из основного состояния в возбужденное обозначим W_0 . Электрон из возбужденного состояния может с вероятностью в единицу времени $W_R = 1/\tau_R$ перейти в основное состояние с испусканием инфракрасного кванта (τ_R - радиационное время жизни), либо с вероятностью в единицу времени $W_1 = 1/\tau' \cdot e^{-\frac{h\nu}{kT}}$ оторваться от ЭЦ в результате ионизации центра (здесь $1/\tau' \sim 10^{12} \text{ сек}^{-1}$ - частотный фактор, ΔE - энергетическое расстояние возбужденного уровня ЭЦ от дна зоны проводимости, T - температура [11]), либо, как мы будем считать, с вероятностью в единицу времени $W(r)$ (r - расстояние между ЭЦ и ИАЦ) может протуннелировать с возбужденного уровня ЭЦ на соседний ИАЦ с образованием возбужденного активаторного центра. Последний с вероятностью в единицу времени $\lambda = 1/\tau$ переходит в основное состояние с испусканием кванта активаторной люминесценции (τ - время жизни возбужденного уровня активаторного центра). Число ЭЦ в основном и возбужденном состояниях обозначим соответственно n_1, n_2 ; n^* - число возбужденных активаторных центров типа $(Ti^{++})^*$.

x) Ниже приводится расчет для пар одного сорта, например $F-Ti^{++}$. Надо иметь в виду, что при F -подсветке возбуждаются также M - и R -центры [9], могущие давать вклад в рекомбинационную люминесценцию.

Далее ограничимся случаем, когда выполняется условие

$$W \gg W_1. \quad (1)$$

Тогда можно рассматривать рекомбинации в едином комплексе ЭЦ-ИАЦ, не учитывая выход электронов в зону. Схема рассчитываемого ниже механизма рекомбинации приведена на рис. 1.



Р и с. 1.

Заметим здесь, что вероятность W_0 перехода электрона из основного состояния в возбужденное под действием света определяется выражением [12]

$$W_0 = \int b_\omega u_\omega d\omega, \quad (2)$$

где b_ω - спектральный коэффициент Эйнштейна, u_ω [дж см⁻³ пп⁻¹] - спектральная плотность энергии падающего излучения. Если высвечивающее излучение имеет широкий спектр частот, такой, что $u_\omega \approx \text{const}$ в пределах полосы поглощения, то, как следует из формулы (2), W_0 определяется выражением

$$W_0 = B \omega \omega \quad (3)$$

где $B = \int b_{\omega} d\omega$ - интегральный коэффициент Эйнштейна, пропорциональный площади под полосой поглощения. Если же высвечивание происходит узкой спектральной линией с частотой ω (лазер), то, как легко показать, используя (2) и выражение для эффективного сечения поглощения на частоте ω σ_{ω} [12], для W_0 справедливо следующее соотношение

$$W_0 = \sigma_{\omega} F, \quad (4)$$

где F [$\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$] - интенсивность падающего излучения, выраженная в плотности потока фотонов.

Под действием света происходит $W_0 n_1$ актов возбуждения ЭЦ в единицу времени, $W_R n_2$ возбужденных ЭЦ в единицу времени возвращаются в основное состояние, $W n_2$ возбужденных ЭЦ в единицу времени разрушатся из-за туннелирования электронов на ИАЦ, столько же образуется возбужденных активаторных центров. Число последних уменьшается на величину λn^* в единицу времени, столько же испускается квантов активаторной люминесценции в единицу времени. Таким образом, интенсивность активаторной люминесценции (в числе квантов в единицу времени) дается соотношением

$$I(t) = \lambda n^*(t). \quad (5)$$

Изменение же населенностей уровней описывается следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{dn_1}{dt} = -W_0 n_1 + W_R n_2; \quad (6)$$

$$\frac{dn_2}{dt} = W_0 n_1 - W_0 n_2; \quad (7)$$

$$\frac{dn^*}{dt} = W n_2 - \lambda n^*; \quad (8)$$

где
$$W_0 \equiv \frac{1}{\tau_0} = W + W_R \quad (9)$$

(величина τ_0 имеет смысл времени жизни возбужденного уровня ЭЦ). Решая уравнение (8) с начальным условием

$$n^*(0) = 0, \quad (10)$$

получаем

$$n^*(t) = W e^{-\lambda t} \int_0^t n_2(t') e^{\lambda t'} dt'. \quad (11)$$

Выражения (5) и (11) описывают кинетику активаторной люминесценции, если известно $n_2(t)$. Найдем $n_2(t)$, решая систему уравнений (6), (7) с начальными условиями

$$n_1(0) = n(0), \quad (12)$$

$$n_2(0) = 0. \quad (13)$$

Оптическая вспышка

Рассмотрим сначала постоянную подсветку $W_0 = \text{const}$. В этом случае, решая систему уравнений (6), (7) с начальными условиями (12), (13), получаем для $n_2(t)$ следующее выражение:

$$n_2(t) = \frac{n(0) \lambda_1 \lambda_2}{W(\lambda_2 - \lambda_1)} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}). \quad (14)$$

Здесь λ_1, λ_2 даются формулой:

$$\lambda_{1,2} = \frac{W_0 + W}{2} \left[1 \mp \sqrt{1 - \frac{4W W_0}{(W_0 + W)^2}} \right], \quad (15)$$

где для λ_1 и λ_2 надо взять соответственно верхний и нижний знаки в выражении в квадратных скобках. Используя равенство (9), легко доказать следующее неравенство, справедливое при любых $W, W_0, W_R \geq 0$:

$$0 \leq \frac{4W W_0}{(W_0 + W)^2} \leq 1. \quad (16)$$

Из (16) следует, что λ_1 и λ_2 — действительные величины и что при любых вероятностях W_a, W, W_0 справедливо соотношение

$$\lambda_2 \geq \lambda_1 \geq 0. \quad (17)$$

В случае, если выполняется одно из неравенств

$$W_a \tau_0 \ll 1 \quad (18)$$

или $W_a \tau_0 \gg 1, \quad (19)$

т.е. в предельных случаях малых или больших интенсивностей возбуждения, неравенства (16), (17) переходят в неравенства

$$\frac{4W W_0}{(W_0 + W)^2} \ll 1; \quad (20)$$

$$\lambda_2 \gg \lambda_1. \quad (21)$$

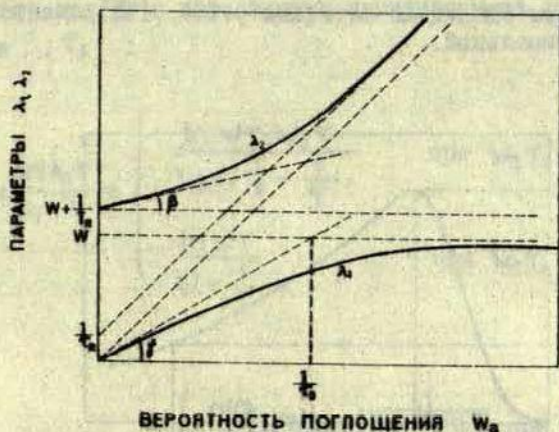
а для λ_1, λ_2 справедливы следующие приближенные выражения:

$$\lambda_1 \approx \begin{cases} W W_a \tau_0 & \text{при } W_a \tau_0 \ll 1 \\ W & \text{при } W_a \tau_0 \gg 1; \end{cases} \quad (22)$$

$$\lambda_2 \approx \begin{cases} W_0 + W_a(1 - W \tau_0) & \text{при } W_a \tau_0 \ll 1 \\ W_R + W_a & \text{при } W_a \tau_0 \gg 1. \end{cases} \quad (23)$$

На рис. 2 показано, как меняются параметры λ_1, λ_2 при изменении W_a . Анализ формул для λ_1, λ_2 показывает, что при любых W_a справедливо неравенство

$$\lambda_2 \geq W_0 > W \geq \lambda_1. \quad (24)$$



Р и с. 2. Зависимость параметров λ_1 и λ_2 в выражении для интенсивности от величины вероятности поглощения.

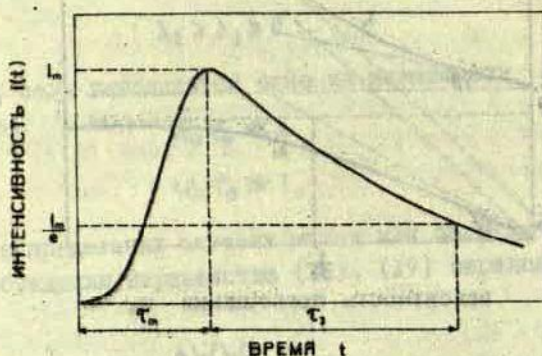
$$\operatorname{tg} \gamma = w\tau_0 = \frac{1}{1 + \frac{1}{w\tau_0}}; \quad \operatorname{tg} \beta = 1 - w\tau_0.$$

Подставляя выражение (I4) в (5), (II) и интегрируя, получаем следующую формулу для интенсивности активаторной люминесценции:

$$I(t) = \frac{n(0)\lambda_1\lambda_2}{\tau(\lambda_2 - \lambda_1)} \left[\frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda} - \frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda} \right]. \quad (25)$$

Анализ выражения (25), описывающего кинетику оптической вспышки, показывает, что $I(t)$ имеет вид кривой с максимумом (рис. 3); начальный участок кривой квадратично зависит от t . Определим время нарастания люминесценции t_m как

время, соответствующее максимальной интенсивности люминесценции I_m , время затухания τ_a — как время, за которое интенсивность люминесценции уменьшается в e раз по сравнению с максимальной.



Р и с. 3. Форма оптической вспышки.

Для t_m , I_m , τ_a при некоторых дополнительных предположениях получаются простые выражения.

Будем далее рассматривать такие пары центров, для которых выполняется неравенство

$$\tau_R \ll \tau. \quad (26)$$

Условию (26) удовлетворяют, например, F-, M-, R-центры в KCl в паре с In^+ -центром^{x)}. Из (26), (24), (9) следует неравенство

$$\lambda_2 \geq W_0 \gg \lambda. \quad (27)$$

x) Радиационные времена для F-, M- и R-центров в KCl таковы [13]:

$$\tau_R(F) = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}, \tau_R(M) = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ сек}, \tau_R(R) = 0,13 \cdot 10^{-6} \text{ сек.}$$

Для In^+ -центра в KCl $\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек [14].

При выполнении условия (26) в предельных случаях малых (18) и больших (19) интенсивностей возбуждения, пользуясь неравенствами (27), (21), получаем следующие выражения для t_m , I_m , τ_3 :

$$t_m \approx \frac{\ln \lambda_1 \tau}{\lambda_1 - \lambda} \approx \begin{cases} \frac{\ln W \tau_0 W_0 \tau}{W_0 W \tau_0 - \frac{1}{\tau}} & \text{при } W_0 \tau_0 \ll 1 \\ \frac{\ln W \tau}{W - \frac{1}{\tau}} & \text{при } W_0 \tau_0 \gg 1; \end{cases} \quad (28)$$

$$I_m \approx \frac{n(0)}{\tau} \left(\frac{1}{\lambda_1 \tau} \right)^{\frac{1}{\lambda_1 \tau - 1}} \approx \begin{cases} \frac{n(0)}{\tau} (W \tau_0 W_0 \tau)^{\frac{1}{1 - W \tau_0 W_0 \tau}} & \text{при } W_0 \tau_0 \ll 1 \\ n(0) W \tau_0 W_0 = \frac{n(0) W_0}{1 + \frac{1}{\tau_0 W}} & \text{при } W_0 \tau \ll 1 \\ \frac{n(0)}{\tau} \left(\frac{1}{W \tau} \right)^{\frac{1}{W \tau - 1}} & \text{при } W_0 \tau_0 \gg 1; \end{cases} \quad (29)$$

$$\tau_3 \approx \begin{cases} \frac{1}{\lambda_1} & \text{при } \lambda_1 \ll \frac{\lambda}{e} \\ \tau & \text{при } \lambda_1 \gg e \lambda. \end{cases} \quad \begin{matrix} (30a) \\ (30b) \end{matrix}$$

В частном случае, когда выполняется дополнительное условие

$$W \tau \ll 1, \quad (31)$$

в силу неравенства (24) при любых интенсивностях возбуждения справедливо соотношение (30а), и, используя выражение (22), для времени затухания получаем

$$\tau_3 \approx \begin{cases} \frac{1}{W\tau_0 W_a} = 1 + \frac{1}{\tau_R W} & \text{при } W_a \tau_0 \ll 1 \\ \frac{1}{W} & \text{при } W_a \tau_0 \gg 1. \end{cases} \quad (32)$$

Если же выполняется обратное неравенство

$$W\tau \gg 1, \quad (33)$$

то, согласно (30 а,б), (22), имеем

$$\tau_3 \approx \begin{cases} \frac{1}{W\tau_0 W_a} & \text{при } W_a \tau_0 \ll \frac{1}{W\tau} \\ \tau & \text{при } W_a \tau_0 \gg \frac{1}{W\tau}. \end{cases} \quad (34)$$

Назовем временем высвечивания светосуммы время τ_g

$$\tau_g = t_m + \tau_3. \quad (35)$$

Используя выражения (28), (32), (34), можно показать, что $t_m \ll \tau_3$, поэтому

$$\tau_g \approx \tau_3. \quad (36)$$

Таким образом, как следует из выражений (29), (32), (34), при малых интенсивностях подсветки амплитуда активаторной люминесценции I_m прямо пропорциональна, а время затухания люминесценции τ_3 (это по существу - время высвечивания светосуммы) - обратно пропорционально интенсивности света.

Время затухания τ_3 при слабой подсветке равно обратной величине вероятности поглощения в ЭЦ, умноженной на величину $(1+1/\tau_R W)$. Если радиационное время жизни τ_R достаточно мало, так что $W\tau_R \ll 1$, то τ_3 значительно больше, чем $1/W_a$. При интенсивной подсветке время нарастания и затухания люминесценции, а также ее амплитуда не зависят от интенсивности высвечивающего света. На рис. 4 показано, как меняются величины I_m , t_m , τ_3 в зависимости от величины W_a , пропорциональной интенсивности подсветки.

Интенсивности возбуждения, при которых наступает насыщение (возьмем для определенности возбуждение узкой спектральной линией), оцениваются, согласно соотношению (4), как

$$F \gg F_0 = \frac{1}{\sigma} \left(W + \frac{1}{\tau_R} \right). \quad (37)$$

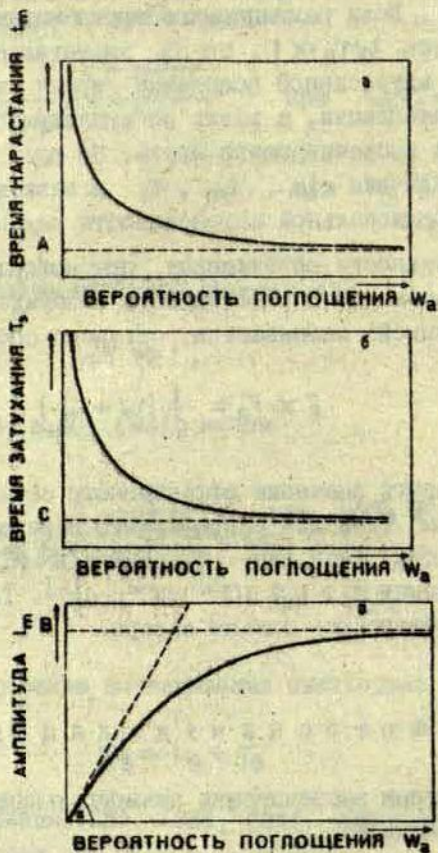
Если взять значение эффективного сечения поглощения $\sigma \sim 10^{-16} \text{ см}^2$ (как для разрешенного перехода), $\tau_R = 0,6 \cdot 10^{-6} \text{ сек}$, (как для F-центра в KCl), то для F_0 получаем оценку $F_0 > 1,7 \cdot 10^{22} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Такие интенсивности могут обеспечить только лазеры.

Фотосцинтилляции

Рассмотрим высвечивание прямоугольными импульсами из области F-полосы

$$W_a = \begin{cases} W_a & \text{при } t \leq t_0 \\ 0 & \text{при } t > t_0 \end{cases}. \quad (38)$$

Подставим (38) в уравнения (6), (7) и решим их с начальными условиями (12), (13). В результате получим



Р и с. 4. Характер изменения времен нарастания (а), затухания (б) и амплитуды оптической вспышки (в) с изменением вероятности поглощения.

$$A = \frac{\ln W \tau}{W - \frac{1}{\tau}}; \quad B = \frac{n(0)}{\tau} \left(\frac{1}{W \tau} \right) \frac{1}{W \tau - 1} \approx \begin{cases} \frac{n(0)}{\tau} & \text{при } W \tau \gg 1, \\ n(0) W & \text{при } W \tau \ll 1; \end{cases}$$

$$C \approx \begin{cases} \tau & \text{при } \tau \gg 1/W, \\ 1/W & \text{при } \tau \ll 1/W; \end{cases} \quad \text{tg} \alpha = \frac{n(0)}{1 + 1/W \tau_R}.$$

$$n_2(t) = \begin{cases} \frac{n(0) \lambda_1 \lambda_2}{W(\lambda_2 - \lambda_1)} (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) & \text{при } t \leq t_0 \\ n_2(t_0) e^{-w_0(t-t_0)} & \text{при } t > t_0 \end{cases} \quad (39)$$

где величины λ_1, λ_2 определяются формулой (15).

Подставляя решение (39) в формулы (5), (11) и интегрируя, получаем следующее выражение для люминесцентной сцинтилляции в ответ на импульс (38):

$$I(t) = \begin{cases} \frac{n(0) \lambda_1 \lambda_2}{\tau(\lambda_2 - \lambda_1)} \left[\frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_1 t}}{\lambda_1 - \lambda} - \frac{e^{-\lambda t} - e^{-\lambda_2 t}}{\lambda_2 - \lambda} \right] & \text{при } t \leq t_0, \end{cases} \quad (40a)$$

$$\begin{cases} I(t_0) e^{-\lambda(t-t_0)} + \frac{W n_2(t_0) \lambda}{W_0 - \lambda} \left[\frac{e^{-\lambda(t-t_0)} - e^{-w_0(t-t_0)}}{\lambda - w_0} \right] & \text{при } t > t_0. \end{cases} \quad (40b)$$

Форма люминесцентной сцинтилляции во время действия прямоугольного возбуждающего импульса совпадает, очевидно, с формой оптической вспышки, соответствующей возбуждению светом постоянной интенсивности, такой, что $W_a = w_a$ (ср. (40a) и (25)). Если длительность возбуждающего импульса t_0 больше, чем время нарастания оптической вспышки t_m при постоянной подсветке такой же интенсивности, то, очевидно, сцинтилляция полностью совпадает с оптической вспышкой, возникающей при интенсивности подсветки такой, что $W_a = w_a$. Так как для времени нарастания оптической вспышки t_m справедливо неравенство

$$t_m \geq \frac{\tau \ln W \tau}{W \tau - 1} \quad (41)$$

(см. (28)), то совпадение сцинтилляции с оптической вспышкой возможно лишь при выполнении неравенства

$$t_0 > \frac{\tau \ln W\tau}{W\tau - 1} \quad (42)$$

При условии (42) найдутся такие интенсивности возбуждения, что $t_0 > t_m$. Время нарастания сцинтилляции в этом случае будет определяться выражениями (28) с заменой W_0 на w_0 . Если же длительность высвечивающего импульса с интенсивностью такой, что вероятность поглощения равна w_0 , меньше, чем время нарастания люминесценции при постоянной подсветке такой же интенсивности ($t_0 < t_m$), то время нарастания сцинтилляции t'_m дается следующим выражением:

$$t'_m = \max \left\{ t_0, t_0 + \frac{1}{w_0 - \lambda} \ln \frac{W_0 \tau}{1 + \frac{w_0 - \lambda}{\lambda_2 - \lambda_1} e^{(\lambda_1 - \lambda)t_0} \frac{\Phi(\lambda_1, \lambda) - \Phi(\lambda_2, \lambda)}{\Phi(\lambda_2, \lambda_1)}} \right\}, \quad (43)$$

где $\Phi(\lambda_i, \lambda_j) \equiv \frac{1 - e^{-(\lambda_i - \lambda_j)t_0}}{(\lambda_i - \lambda_j)t_0}$. Видно, что при лю-

бых λ_i, λ_j справедливо неравенство

$$\Phi(\lambda_i, \lambda_j) \leq 1. \quad (44)$$

Выражение (43) получено без каких-либо допущений относительно величин, входящих в формулу. В дальнейшем проанализируем неравенство (43) при некоторых упрощающих предположениях, а также с помощью (43) получим явные выражения для амплитуды сцинтилляции $I'_m = I(t'_m)$. Однако сначала выведем соотношение для зависимости амплитуды сцинтилляций от номера высвечивающего импульса, получающееся также без каких-либо ограничений на величины $W, w_0, \tau, \tau_R, t_0$.

Пусть кристалл, в котором имелось начальное число $n(0)$ пар ЭЦ-ИИЦ облучается следующими друг за другом через до-

статочны большие промежутки времени импульсами света из по-
лос поглощения ЭЦ. Тогда, как легко видеть из (40 а, б); (43)
или (28), амплитуда $I(k+1)$ $(k+1)$ -ой сцинтилляции пропор-
циональна числу центров $n(k)$, оставшихся после k -ого им-
пульса:

$$I(k+1) = n(k) f(\lambda_1, \lambda_2, \lambda, W_0, t_0) = n(k) \varphi(W, \omega_a, T, \tau_R, t_0). \quad (45)$$

Здесь f и φ — некоторые функции параметров, зависящих от
природы пар центров, условий эксперимента, интенсивности
возбуждающего импульса света. Выражение для $n(t)$ получим
после сложения уравнений (6) и (7), подстановки в сумму вы-
ражения для $n_2(t)$ в виде (39) и интегрирования от нуля до
бесконечности:

$$n(t) = n(0) \frac{\lambda_2(1-\lambda_1\tau_0)e^{-\lambda_1 t_0} - \lambda_1(1-\lambda_2\tau_0)e^{-\lambda_2 t_0}}{\lambda_2 - \lambda_1} \equiv n(0) \psi(\lambda_1, \lambda_2, t_0, \tau_0). \quad (46)$$

Если условия эксперимента и интенсивность высвечивающих им-
пульсов неизменны, то для числа центров, оставшихся после
 k -ого импульса, имеем

$$n(k) = n(0) \psi^k. \quad (47)$$

Согласно формулам (45), (47), зависимости логарифма амплиту-
ды сцинтилляций и логарифма числа центров от числа высвечи-
вающих импульсов имеют в этом случае вид прямых с тангенсом
угла наклона ρ , равным

$$\rho(W, \omega_a, t_0, \tau_R) = \ln \psi \approx \begin{cases} -W\tau_0\omega_a t_0 & \text{при } \omega_a\tau_0 \ll 1; \\ -Wt_0 + \ln(1 - W\tau_0) & \text{при } \omega_a\tau_0 \gg 1, \\ -W(t_0 + \tau_R) & \text{при } \omega_a\tau_0 \gg 1, W\tau_R \ll 1. \end{cases} \quad (48)$$

Величину $|\rho|$ назовем скоростью высвечивания. Исходя из вы-
ражений (45), (47), (48), легко показать, что число импуль-
сов k_3 , после которых амплитуда сцинтилляций уменьшается

в e раз по сравнению с амплитудой первой сцинтилляции, дается формулой

$$k_3 = \frac{1}{|\rho|} \quad (49)$$

Проанализируем теперь явный вид выражений для амплитуды сцинтилляции $I'_m = I(t'_m)$ и времени нарастания t'_m в предположении, что $T_R \ll T$ (26) (в этом случае справедливо неравенство (27)).

При условии (26), если выполняется неравенство (42) и если интенсивность возбуждающего импульса такова, что время нарастания люминесценции t_m при постоянной подсветке такой же интенсивности меньше, чем длительность импульса, следует пользоваться формулами (28), (29), (30 а, б), полагая $t'_m = t_m$, $I'_m = I_m$, $W_0 = W_0$. Если же $t_0 < t_m$, то из (40), (43) при условии (27) следует соотношение

$$I'_m \approx \frac{n(0)\lambda_1\lambda_2 t_0 e^{-\lambda_1 t_0} \Phi(\lambda_2, \lambda_1)}{W_0 T} \left[1 + \frac{W_0 e^{(\lambda_1 - \lambda_2)t_0} \Phi(\lambda_1, \lambda_1) - \Phi(\lambda_2, \lambda_1)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] \quad (50)$$

Время затухания сцинтилляции τ'_3 , определяемое как время, за которое интенсивность спадает в e раз по сравнению с максимальной, в этом случае будет равно внутрицентральному времени для активатора T , что следует из (40 б), (27).

Величину τ_3 , определяемую формулой

$$\tau_3 = k_3 t_0, \quad (51)$$

можно назвать временем импульсного высвечивания светосуммы. Время импульсного высвечивания, так же как время высвечивания светосуммы при постоянной подсветке (35), равно обратной величине вероятности поглощения в ЭЦ, умноженной на величину $(1 + 1/\tau_R W)$, при малых интенсивностях и не зависит от интенсивности при больших интенсивностях возбуждающего света.

Предположим, что выполняется также неравенство

$$\frac{t_0}{\tau} \equiv \lambda t_0 \ll 1 \quad (52)$$

(возбуждение короткими импульсами). Заметим, что в этом случае выполнение условия (42), следовательно, совпадение сцинтилляции с оптической вспышкой, возможно только при $W > 1/\tau$. Если же $W < 1/\tau$, то из (41), (52) следует неравенство $t_m \gg t_0$, справедливое при любых интенсивностях возбуждения.

При условии (52) формулы (43), (50), справедливые для случая, когда длительность импульса t_0 меньше, чем время нарастания люминесценции при постоянной подсветке такой же интенсивности, сводятся к следующим выражениям в предельных случаях малых и больших интенсивностей возбуждающих импульсов:

$$t'_m \approx \begin{cases} t_0 + \tau_0 \ln \frac{1 - e^{-W_0 t_0}}{\lambda t_0} & \text{при } W_0 \tau_0 \ll 1, W_0 t_0 \ll 1, \end{cases} \quad (53a)$$

$$\left\{ \max \left\{ t_0, t_0 + \tau_0 \ln \left(\frac{W_0 \tau}{1 + \frac{W_0 \tau [1 - e^{-(\lambda - W)t_0}]}{1 - W\tau}} \right) \right\} \right\} \quad (53b)$$

при $W_0 \tau_0 \gg 1, W_0 t_0 \gg 1;$

$$I'_m \approx \begin{cases} \frac{n(0) W \tau_0 W_0 t_0}{\tau} & \text{при } W_0 \tau_0 \ll 1, W_0 t_0 \ll 1, \\ \frac{n(0) W \tau_0 e^{-W t_0}}{\tau} \left[1 + \frac{1 - e^{-(\lambda - W)t_0}}{(\lambda - W)\tau_0} \right] & \end{cases} \quad (54)$$

при $W_0 \tau_0 \gg 1, W_0 t_0 \gg 1.$

Выражение (53а) показывает, что при определенных условиях время нарастания сцинтилляции больше длительности возбуждающего импульса. Возьмем для примера In^+ -центры в KCl ($\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек). Если предположить, что $W = W_i$, т.е. вероятность передачи энергии от ЭЦ к ИАЦ равна вероятности термической ионизации ЭЦ, то для случая передачи энергии с Γ -центра ($\tau_R = 0,6 \cdot 10^{-6}$ сек) при возбуждении импульсом длительностью $t_0 \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек при низких температурах ($W_i \ll 1/\tau_R$) для времени нарастания активаторной сцинтилляции получается выражение

$$t'_m \approx t_0 + \tau_R \ln \frac{\tau}{\tau_R} \approx 3 \cdot 10^{-8} + 0,6 \cdot 10^{-6} \ln \frac{4,5}{0,6} \approx 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ сек} \gg t_0.$$

Для пары $\text{M}(\text{KCl}) - \text{In}^+$ в тех же условиях получаем $t'_m \approx 0,15 \cdot 10^{-6}$ сек, для пары $\text{R}(\text{KCl}) - \text{In}^+$ $t'_m \approx 0,4 \cdot 10^{-6}$ сек. Если учесть, что время нарастания In^+ -сцинтилляции при внутрицентровом возбуждении составляет $t'_m = 0,6 \cdot 10^{-6}$ сек, то видно, что в случае передачи энергии с Γ -центра время нарастания Γ -сцинтилляции должно быть примерно вдвое больше. В случае передачи энергии с M - или R -центров удлинение не должно наблюдаться. Таким образом, анализ формы Γ -сцинтилляций может в некоторых случаях дать информацию об ЭЦ, участвующих в рекомбинации.

Выводы и заключение

В работе проведен расчет кинетики активаторного свечения при возбуждении стационарным светом и прямоугольными импульсами в полосе поглощения ЭЦ в предположениях, что 1) ЭЦ и ИАЦ расположены попарно; 2) рекомбинация осуществляется в едином комплексе, без выхода электрона в зону (механизм I). Показано следующее:

1. При малых интенсивностях возбуждения времена стационарного и импульсного высвечивания светосуммы равны обратной величине вероятности поглощения в ЭЦ, умноженной на

величину $(1 + 1/\tau_R W)$. Внутрицентровые переходы в ЭЦ замедляют высвечивание. При больших интенсивностях время высвечивания не зависит от интенсивности возбуждения и в случае оптической вспышки равно большей из величин τ , $1/W$ (при условии, что одна из этих величин много больше второй).

2. Если вызывающий сцинтилляцию активаторного свечения импульс возбуждающего света достаточно интенсивен, а его длительность удовлетворяет неравенству (42), то сцинтилляция совпадает с оптической вспышкой, которая наблюдалась бы при стационарном возбуждении такой же интенсивности. Можно сказать, что в этом случае вся светосумма высвечивается за одну сцинтилляцию.

3. Максимальная интенсивность оптической вспышки, а также амплитуда сцинтилляции пропорциональны интенсивности возбуждения при малых интенсивностях и не зависят от интенсивности при больших интенсивностях возбуждения.

4. Время нарастания сцинтилляции, вообще говоря, больше длительности возбуждающего импульса. В случае, если вероятность передачи энергии на активатор мала, время нарастания больше длительности возбуждающего импульса на величину, приблизительно равную τ_R .

В заключение заметим следующее. Проведенный расчет справедлив, очевидно, и для случая, когда рекомбинация между парными центрами происходит через зону, при условии, что каждый освободившийся с ЭЦ в результате фототермической ионизации электрон мгновенно рекомбинирует со "своим" ИАЦ.

Математические результаты данной работы могут быть непосредственно применены и для расчета кинетики активаторного свечения, возникающего в результате рекомбинации оторвавшегося фототермически от Γ -центра электрона, перемещающегося диффузионно, со "своим" парным ИАЦ (механизм 2), если выполняются некоторые условия. Предположим, что скорость ионизации (температура) столь велика, что справедливы неравенства

$$W_i \gg W, \quad (55)$$

$$W_i \gg W_R, W_a, \quad (56)$$

В этом случае каждый возбужденный ЭЦ практически мгновенно ионизируется. Появившийся тепловой электрон перемещается диффузионно, оставаясь внутри сферы захвата ЭЦ [16], и может либо воссоединиться с ИЭЦ и образовать исходный ЭЦ, либо захватиться ловушкой, либо прорекомбинировать с ИАЦ. Вероятности в единицу времени этих процессов обозначим соответственно Σ_v , Σ_A , Σ .

Предположим, что возбуждение производится короткими импульсами (38) и что можно пренебречь освобождением электронов из ловушек во время действия импульса и во время люминесцентной сцинтилляции. Вклад в активаторную сцинтилляцию дадут электроны, прорекомбинировавшие с ИАЦ до первой локализации.

Кинетика сцинтилляций приблизительно описывается в этом случае следующей системой уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = -w_a n + \Sigma_v n_e, \quad (57)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = w_a n - \Sigma_0 n_e, \quad (58)$$

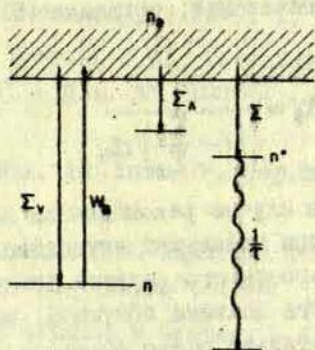
$$\frac{dn^*}{dt} = \Sigma n_e - \lambda n^* \quad (59)$$

$$\text{с начальными условиями} \quad n(0) = n_0, \quad (60)$$

$$n_e(0) = 0, \quad (61)$$

$$\text{где} \quad \Sigma_0 = \Sigma_v + \Sigma_A + \Sigma, \quad (62)$$

Γ_e - число свободных электронов, Γ - число ЭЦ. Условная схема рассматриваемого механизма рекомбинации приведена на рис. 5. Видно, что система уравнений (57)–(59) с начальными условиями (60), (61) полностью аналогична системе (6)–(9) с начальными условиями (12), (13). Поэтому формулы для амплитуды и времени нарастания сцинтилляций при возбуждении импульсом (38) в этом случае могут быть выписаны по аналогии с формулами (40 а,б), (50), (54), (43), (53 а,б).



Р и с. 5.

При нахождении скорости импульсного высвечивания должны быть учтены электроны, возвращающиеся из ловушек. Будем считать, что время между возбуждающими импульсами достаточно велико, так что все электроны, попавшие на ловушки, успевают оттуда освободиться термически. В этом случае и при условии, что выполняются неравенства

$$\omega_0 \ll \Sigma_0, \quad (63)$$

$$\Sigma_A \ll \Sigma, \quad (64)$$

$$\omega_a t_0 \left(1 - \frac{\Sigma_V}{\Sigma_0}\right) \ll 1, \quad (65)$$

расчет дает следующую величину для скорости высвечивания:

$$|p| \approx \left(1 - \frac{\Sigma_V}{\Sigma_0}\right) \omega_a t_0. \quad (66)$$

Величина $1/\Sigma_0$ имеет смысл времени жизни электрона в зоне, которое составляет $10^{-10} - 10^{-12}$ сек. Если длительность импульса $t_0 \sim 10^{-8}$ сек, то условия (63), (65) заведомо выполняются при интенсивностях возбуждения $F \ll 10^{24}$ см⁻² сек⁻¹.

Для времени высвечивания, согласно (51), (49), (66), получаем

$$\tau_B \approx \frac{1}{\left(1 - \frac{\Sigma_V}{\Sigma_0}\right) \omega_a}. \quad (67)$$

Таким образом, в случае рекомбинаций по механизму 2 для высоких температур, при небольших интенсивностях возбуждения и при условии, что вероятность захвата электрона ИАЦ много больше, чем вероятность захвата ловушкой, время импульсного высвечивания приблизительно равно обратной величине вероятности поглощения в ЭЦ, умноженной на величину $1/(1 - \Sigma_V/\Sigma_0)$. Отношение Σ_V/Σ_0 есть доля электронов, вернувшихся после фототермической ионизации обратно на ИАЦ с образованием исходного ЭЦ. Чем больше эта доля, тем медленнее происходит высвечивание.

ЛИТЕРАТУРА

1. Compton W.D. Excess Electron Color Centers in the Alkali Halides. - J. de Physique, Colloque C4, t.28, 1967, p. C4-10.

2. Compton W.D., Rabin H. F-Aggregate Centers in Alkali Halide Crystals.-In: Advances in Solid State Physics. Vol. 16. N. Y., Acad. Press, 1964, 121.
3. Boettler J.L., Compton W.D. - Phys.Rev., 1968, 173, 844.
4. Зирап В.Э.. Автореферат канд.диссертации, Рига, 1968.
5. Плявинь И.К., Обьедков В.П., Черняк В.Г., Баландин Г.Д., Сестрорецкий Б.В. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн. наук, 1969, 5, 67.
6. Черняк В.Г., Плявинь И.К. - В кн.: Радиационная физика, 6. Рига, 1970, 93.
7. Черняк В.Г., Павлова Н.В., Малахов В.Ф. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1970, 4, 90.
8. Калнинь Р.А., Плявинь И.К., Обьедков В.П., Вале Г.К., Заславская Е.Г. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1970, 5, 10.
9. Нагли Л.Е. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1971, 3, 34.
10. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966.
11. Spinolo G. The Relaxed F Center, - J. de Physique, Colloque C4, t.28. 1967, p. C4-23.
12. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., Изд-во физ.-мат. литературы, 1963.
13. Vosi L., Bussolati C., Spinolo G. - Phys.Rev.B, 1970, 1, 890.
14. Тале А.К. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1967, 5, 74.
15. См. наст. сборник, стр.94.
16. Антонов-Романовский В.В. - В сб.: Спектроскопия твердого тела, 4. Л., "Наука", 1969, 40.

МАЛОИНЕРЦИОННАЯ ПЕРЕДАЧА ЭНЕРГИИ В ОБЛУЧЕННЫХ ИНТЕНСИВНЫМ ЛАЗЕРНЫМ СВЕТОМ КРИСТАЛЛАХ KCl-In

1. Под воздействием мощного красного излучения рубинового лазера в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) возникают центры окраски [1-3]. При исследовании зависимости интенсивности внутрицентровых индиевых сцинтилляций, возникающих в кристаллах KCl-In при возбуждении импульсами генерации рубинового лазера при комнатной температуре, от интенсивности возбуждающего света F нами было обнаружено [1], что при превышении интенсивностью возбуждения некоторого значения $F_{кр}$ интенсивность сцинтилляций резко возрастает. При последующем облучении кристалла интенсивностями на 2-4 порядка меньшими, при которых в свежем образце не наблюдалось никакого сигнала, появлялись сцинтилляции с линейной зависимостью амплитуды от интенсивности возбуждения. В спектре возбуждения индиевой люминесценции кристалла, предварительно многократно облученного интенсивным светом генерации лазера ($F > F_{кр}$), появлялась F -полоса. Эти факты свидетельствуют о том, что при облучении интенсивным красным светом ($F > F_{кр}$) в кристаллах KCl-In возникают электронные центры окраски типа F -центров и ионизированные активаторные центры (ИАЦ); при возбуждении в полосах поглощения электронных центров (ЭЦ) происходит малоинерционная передача энергии (МПЭ) на активатор.

2. МПЭ была обнаружена и исследована в работах группы И.К. Лявиль для активированных ртутеподобными ионами ЩГК, окрашенных светом из областей S -полосы поглощения

активатора, экситонного и фундаментального поглощения, рентгеновским излучением, электронами. В работе [4] было показано, что на температурную зависимость квантового выхода активаторных сцинтилляций, возникающих при импульсном возбуждении светом из области F -полосы, (F -сцинтилляций) влияют условия создания центров (вид возбуждения, температура, при которой происходит окрашивание кристалла, концентрация активатора). В работе [5] было выяснено, что при высвечивании светосуммы короткими импульсами света из области F -полосы спадание амплитуды ответных импульсов активаторной люминесценции происходит по-разному для кристаллов, которые были окрашены радиацией из области C -полосы или экситонной полосы или из области фундаментального поглощения [5]. Эти различия авторы [4,5] связывают с различной конфигурацией пар, участвующих в рекомбинационной люминесценции, стимулированной в F -полосе, что является следствием различия механизмов создания центров различными типами радиации.

Так как в области F -полосы имеются также полосы поглощения F -агрегатных центров, в некоторых случаях последние могут участвовать в МПЭ при F -возбуждении [7].

3. Возникает вопрос, какие и как расположенные центры ответственны за МПЭ в случае кристаллов, облученных интенсивным лазерным светом. Это связано с вопросом о механизме создания ЭЦ светом генерации лазера.

Настоящая работа посвящена сравнительному исследованию активаторных сцинтилляций, возбуждаемых лазерными импульсами в кристаллах $KCl-In$, предварительно облученных такими же импульсами с интенсивностью $F > F_{кр}$ или рентгеновизованных. Энергия кванта возбуждающего света $h\nu = 1,79$ эв соответствовала области R -полос поглощения, поэтому возбуждавшиеся активаторные сцинтилляции назовем R -сцинтилляциями. Исследовались высвечивание центров лазерными импульсами с длительностью $t_d \approx 3 \cdot 10^{-8}$ сек и зависимость

амплитуду R-сцинтилляции от температуры, анализировалась форма R-сцинтилляции.

Э к с п е р и м е н т

В опытах исследовались свежевыволотые образцы размером $10 \times 10 \times 5$ мм кристаллов KCl-I η , выращенных по методу Стокбаргера. Концентрация активатора определялась при помощи спектрального анализа и составляла $10^{17} \dots 10^{18}$ см $^{-3}$. Кристаллы помещались в криостат и при комнатной температуре либо рентгенизировались (1/2 часа при напряжении на трубке 55 кв, токе 18 ма), либо многократно облучались гигантскими импульсами рубинового лазера, имевшими интенсивность $F > F_{кр}$. В облученных кристаллах при возбуждении их такими же импульсами лазерного света, но с интенсивностью, меньшей на 4-8 порядков, чем $F_{кр}$, наблюдались сцинтилляции с характерным для внутрицентровых процессов в η^+ временем нарастания $\tau_{н} \approx 0,2 \pm 0,05$ мксек и затухания $\tau \approx 4,5 \pm 0,5$ мксек (см. [6]).

Экспериментальная установка более подробно описана в работе [1].

Кривые высвечивания центров снимались следующим образом. После одного или нескольких лазерных высвечивающих импульсов света регистрировалась амплитуда люминесцентной сцинтилляции при возбуждении таким же импульсом, но со значительно меньшей интенсивностью, когда высвечивания практически не происходят (это проверялось экспериментально). Если считать, что амплитуда такой сцинтилляции пропорциональна числу оставшихся центров, с которых происходит МПЭ на активатор [8], то таким образом получаем зависимость числа этих центров n от числа высвечивающих импульсов света k .

Температурные зависимости. Регистрировались амплитуды R-сцинтилляции при различных температурах в интерва-

ле от 60 до 260°К. Интенсивность возбуждающих импульсов была столь мала, что высвечивание практически не происходило, что специально проверилось. Чтобы исключить возможную нестабильность исследуемых центров в указанном интервале температур, амплитуды β -сцинтилляций регистрировались при повышении, а затем при понижении температуры. Каждая экспериментальная точка получалась в результате усреднения по многим импульсам при данной температуре.

Результаты

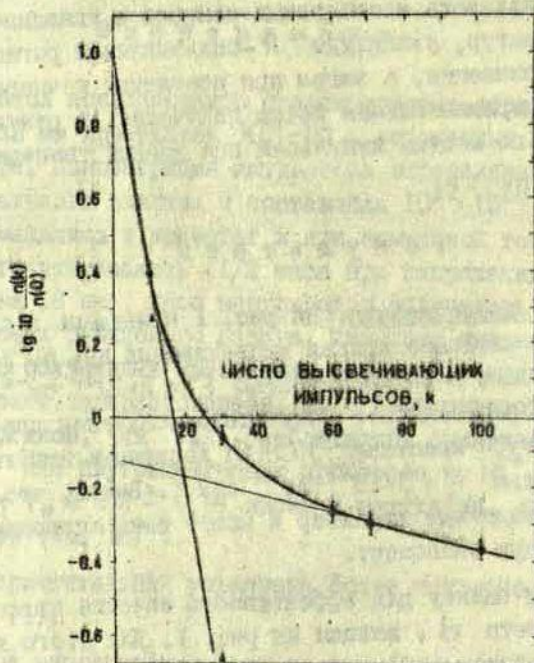
Кривые высвечивания. На рис. 1 приведена в полулогарифмическом масштабе кривая высвечивания при 80°К лазерными импульсами с интенсивностью $F = 2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ светосуммы, запасенной в результате облучения при комнатной температуре кристалла KCl- \ln лазерными импульсами с интенсивностью $F = 3 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$. Видно, что кривая имеет двухстадийный характер и может быть аппроксимирована суммой двух экспонент.

Получим оценку для эффективного сечения поглощения лазерного света σ , исходя из рис. 1. Для этого воспользуемся выражением (48) из работы [8] для тангенса угла наклона p прямой в координатах $\ln I_1, k$, полученным в предположении, что при освобождении электрона с ЭЦ происходит необратимое разрушение последнего. В действительности возможен обратный захват части электронов полем оставшихся вакансий. Такой процесс только уменьшит скорость высвечивания. Исходя из этих соображений, получаем оценку

$$|p| < \sigma F t_0, \quad (1)$$

и для быстро высвечивающейся части ЭЦ на рис. 1, подставляя в (1) значения $|p| = 0,16$, $F = 2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $t_0 = 3 \cdot 10^{-8} \text{ сек}$, имеем оценку для эффективного сечения поглощения σ :

$$\sigma > 2,7 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2, \quad (2)$$



Р и с. 1. Высвечивание лазерными импульсами с интенсивностью $F = 2 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ светосуммы, запасенной в кристалле при облучении лазерными импульсами с интенсивностью $F = 3 \cdot 10^{27} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$.

$n(k)$ - число центров после k высвечивающих импульсов.

Медленно высвечивающаяся часть не может быть определена с достаточной точностью из-за отсутствия экспериментальных данных для больших значений числа импульсов k .

Кривые высвечивания центров, созданных рентгеновским излучением, имеют аналогичный вид.

Температурные зависимости. На рис. 2 приведены зависимости амплитуды R -сцинтилляций от температуры для случая центров, созданных интенсивным лазерным светом (рис. 2,а) и рентгеновским облучением (рис. 2,б). В обоих случаях для быстро высвечивающейся части центров температурная зависимость слабая (кривые 1), в то время как амплитуда сцинтилляций, возникающих в результате МПЭ от медленно высвечивающихся центров, сильно падает при понижении температуры (кривые 2).

На рис. 2,в показан участок температурной зависимости, снятый более подробно в области 60–180°K при попеременном охлаждении и нагревании. Зависимость хорошо воспроизводится при охлаждении и нагревании. При понижении температуры от 80 до 60°K происходит десятипроцентное увеличение амплитуды сцинтилляций.

Фронты нарастания R -сцинтилляций. Форма R -сцинтилляций хорошо аппроксимируется разностью двух экспонент:

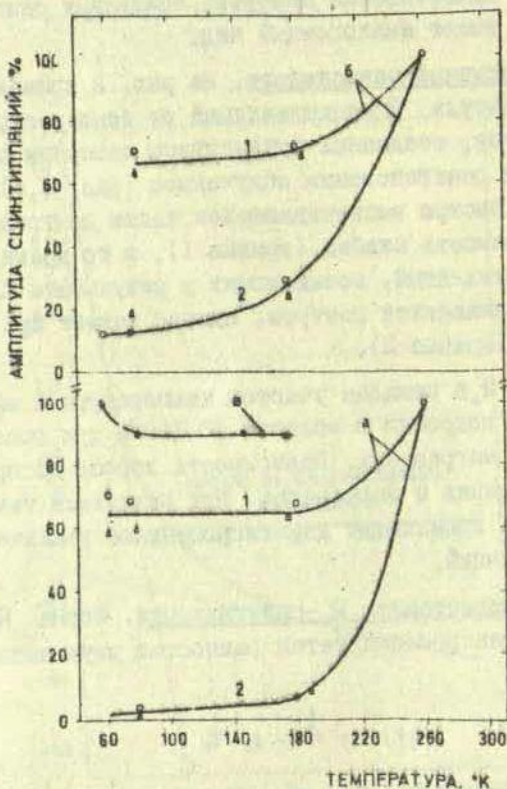
$$I(t) = e^{-\frac{t}{\tau}} - e^{-\frac{t}{\tau_n}}$$

Нами были измерены времена τ , τ_n при различных температурах для импульсов, соответствующих разным стадиям высвечивания центров. Как для быстрой, так и для медленной стадий высвечивания в интервале температур от 60 до 260°K

$\tau = 4,5 \pm 0,5$ мксек, $\tau_n = 0,2 \pm 0,05$ мксек, что согласуется с результатами для сцинтилляций при внутрицентровом возбуждении в KCl-In [9] и для F-сцинтилляций [6].

Обсуждение

I. Кривые высвечивания. Наблюдаемый нами двухстадийный характер высвечивания центров, созданных в кристалле



Р и с. 2. Температурные зависимости амплитуды R-сцинтилляций в кристаллах KCl-10, облученных интенсивным лазерным светом (а) и рентгенизованных (б, в) на быстрой (1) и медленной (2) стадиях высвечивания светосуммы.

- o) - экспериментальные точки, полученные соответственно при нагревании и охлаждении кристалла;
- (в) - зависимость, снятая в температурном интервале от 60 до 180°К.

интенсивным лазерным светом или рентгеновским излучением, свидетельствует, по-видимому, о том, что в обоих случаях в МЛЭ участвуют по крайней мере две группы пар ЭЦ-ИИЦ. Это

могут быть как пары разных центров (например, $R-In^{++}$, $M-In^{++}$, $F-In^{++}$ [7]), для которых отличается величина эффективного сечения поглощения σ в ЭЦ, так и пары, компоненты которых расположены на различных расстояниях друг от друга, что приводит к различной роли повторных захватов в вывечивании.

Оценим величину эффективного сечения поглощения $\sigma(E)$ на лазерной частоте ($E = h\nu = 1,79$ эв) для F^- , M_2^- -центров. В работе [16] было показано, что форма F^- , M_2^- -полос поглощения хорошо аппроксимируется гауссовой кривой при изменении величины $\sigma(E)$ по крайней мере на порядок по сравнению с максимальной величиной $\sigma(E_0)$:

$$\sigma(E) \approx \sigma(E_0) e^{-\frac{(E-E_0)^2}{\gamma}} \quad (3)$$

Из работы [16] возьмем следующие экспериментальные значения, измеренные при $77^\circ K$, соответственно для F^- - и M_2^- -полос: $E_{BF} = 2,3$ эв, $\gamma = 0,123$ эв, $E_{0M_2} = 2,27$ эв, $\gamma_{M_2} = 0,09$ эв. Найдем величины $\sigma(E_0)$ для F^- - и M_2^- -полос с помощью формулы Смакулы ([10], стр. 55), подставляя в нее значения сил осцилляторов $f_F = 0,9$ ([10], стр. 58), $f_{M_2} = f_{M_1} = 0,23$ ([15], стр. 164), экспериментальные значения полуширин W , измеренные при $77^\circ K$ [16], $W_F = 0,22$ эв, $W_{M_2} = 0,152$ эв и значение показателя преломления для KCl $\mu = 1,5$ [17]. Соответствующий расчет дает $\sigma(E_0) = 5,7 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_{M_2}(E_0) = 2,1 \cdot 10^{-16}$ см². С помощью формулы (3) получаем следующую оценку для сечений поглощения в F^- - и M_2^- -полосах на лазерной частоте:

$\sigma_F(1,79 \text{ эв}) \approx 2,1 \cdot 10^{-23}$ см², $\sigma_{M_2}(1,79 \text{ эв}) \approx 3 \cdot 10^{-29}$ см². Для R^- -полос поглощения форма линий, насколько нам известно, не исследовалась. Неизвестны также силы осцилляторов переходов. В работе [15] (стр. 213) приведены следующие

х) Под полушириной линии понимают расстояние между точками, для которых поглощение составляет половину от максимального.

экспериментальные значения положений максимумов и полуширин для R_1 - и R_2 -полос, измеренные при 77°K :

$E_{0R_1} = 1,88$ эв, $E_{0R_2} = 1,70$ эв, $W_{R_1} = 0,1$ эв, $W_{R_2} = 0,06$ эв. Используя эти значения и полагая $f_{R_1} = f_{R_2} = 0,1$, грубо оценим по формуле Смакулы величины эффективного сечения поглощения в максимумах линии: $\sigma_{R_1}(E_0) \approx 1,4 \cdot 10^{-16}$ см², $\sigma_{R_2}(E_0) \approx 2,3 \cdot 10^{-16}$ см². Предполагая, что формула линий гауссова, найдем для сечений поглощения на лазерной частоте: $\sigma_{R_1}(1,79 \text{ эв}) \approx 1,4 \cdot 10^{-17}$ см², $\sigma_{R_2}(1,79 \text{ эв}) \approx 4,6 \cdot 10^{-19}$ см².

Полученное из эксперимента значение (2) не согласуется со значениями $\sigma_f(1,79 \text{ эв})$ или $\sigma_{M_2}(1,79 \text{ эв})$, вычисленными в предположении гауссовых полос, и согласуется с величиной $\sigma_{R_1}(1,79 \text{ эв})$, оцененной в том же предположении. По-видимому, на первой стадии высвечивания МПЭ происходит с R-центров.

2. Температурные зависимости. Кинетические уравнения.

Рассмотрим, чем определяется зависимость амплитуды R-сцинтилляций от температуры при возбуждении светом малой интенсивности.

Пусть в кристалле имеются ЭЦ и ИАЦ. Под действием света из области полосы поглощения ЭЦ последний с вероятностью в единицу времени W_d , равной вероятности поглощения света, переходит в возбужденное состояние. Возбужденный центр возвращается в основное состояние с вероятностью в единицу времени $\lambda_R = 1/\tau_R$ (τ_R - радиационное время жизни ЭЦ), либо ионизируется с вероятностью в единицу времени $W_i = 1/\tau_i \cdot e^{-\Delta E/kT}$ (здесь ΔE - энергетическое расстояние возбужденного уровня ЭЦ от дна зоны проводимости), либо разрушается из-за туннелирования электрона на ИАЦ, которое происходит с вероятностью в единицу времени $W(r)$, где r - расстояние от ЭЦ до ИАЦ. Освободившийся с ЭЦ электрон обладает энергией $\varepsilon \sim kT$ (тепловой электрон) и совершает диффузионное движение [12]. При этом он может: 1) воссоединиться снова с ионизованным электронным центром (ИЭЦ)

с образованием исходного ЭЦ; 2) прорекомбинировать с ИАЦ и вызвать активаторное свечение; 3) захватиться ловушкой. Локализованные на ловушках электроны будут термически освобождаться, а затем снова захватываться согласно механизмам 1-3. За сцинтилляцией активаторного свечения будет, очевидно, ответственна та доля электронов, которая прорекомбинирует с ИАЦ до первой локализации. Можно считать, что тепловой электрон с вероятностью, близкой к единице, не выходит из сферы захвата [13].

Поэтому он с гораздо большей вероятностью прорекомбинирует с ИАЦ, сфера захвата которого перекрывается со сферой захвата ИЭЦ (соединим активаторным центром), чем с удаленным ИАЦ. Следовательно, если в кристалле имеются попарно расположенные ЭЦ-ИАЦ, они должны дать наибольший вклад в интенсивность активаторных сцинтилляций при стимуляции светом в полосе поглощения ЭЦ. Эксперименты по высвечиванию светосуммы F -светом в кристаллах КJ-Тl показали, что начальная стадия высвечивания действительно обусловлена близко расположенными друг от друга F - и Tl^{++} -центрами [14].

Предположим, что и в нашем случае сцинтилляцией обусловлены близко расположенными друг от друга ЭЦ и ИАЦ, по крайней мере на начальной стадии высвечивания. Пусть в кристалле имеется n_0 пар ЭЦ-ИАЦ и пусть возбуждение в полосе поглощения ЭЦ происходит импульсом света столь слабой интенсивности, что можно пренебречь уменьшением числа центров Δn за время импульса, то есть выполняется неравенство

$$\Delta n \ll n_0 \quad (4)$$

В этом случае кинетика активаторных сцинтилляций приближенно описывается следующей системой кинетических уравнений:

$$\frac{dn_2}{dt} = w_0 n_0 - (\lambda_R + w_i + W(r)) n_2, \quad (5)$$

$$\frac{dn_e}{dt} = W_1 n_2 - \Sigma_0 n_e, \quad (6)$$

$$\frac{dn^*}{dt} = W n_2 + \Sigma n_e - \frac{n^*}{\tau} \quad (7)$$

с начальными условиями $n_2(0) = n_e(0) = n^*(0) = 0$ (8)

и соотношением $I(t) = \frac{n^*(t)}{\tau}$ (9)

Здесь n_2 - число ЭЦ в возбужденном состоянии, n^* - число возбужденных активаторных центров $(In^+)^*$, n_e - число свободных электронов, Σ - среднее значение вероятности в единицу времени рекомбинации свободного диффузионно перемещающегося электрона с соседним ИАЦ, Σ_0 - среднее значение суммарной вероятности в единицу времени исчезновения свободного электрона (из-за воссоединения с ИЭЦ, рекомбинации с ИАЦ, захвата ловушкой).

Предположим, что возбуждающий импульс прямоугольный:

$$W_0 = \begin{cases} W_0, & t \leq t_0 \\ 0, & t > t_0 \end{cases} \quad (10)$$

В этом случае решение уравнения (5) с начальным условием (8) имеет вид:

$$n_2(t) = \begin{cases} \frac{W_0 n_0}{\lambda_0} (1 - e^{-\lambda_0 t}) & \text{при } t \leq t_0, \\ n_2(t_0) e^{-\lambda_0 (t - t_0)} & \text{" } t > t_0; \end{cases} \quad (11)$$

где $\lambda_0 = \lambda_R + W + W_1$. (12)

Заметим, что из (12) следует неравенство

$$\frac{1}{\lambda_0} \leq \tau_R. \quad (13)$$

Подстановка (II) в (6) и решение уравнения (6) с начальным условием (8) дает

$$n_e(t) = \begin{cases} \frac{W_1 \omega_a n_0}{\lambda_0} \left[\frac{1 - e^{-\Sigma_0 t}}{\Sigma_0} - \frac{e^{-\lambda_0 t} - e^{-\Sigma_0 t}}{\Sigma_0 - \lambda_0} \right] & \text{при } t < t_0 \\ n_e(t_0) e^{-\Sigma_0(t-t_0)} + \\ + \frac{n_2(t_0) W_1 e^{-\lambda_0(t-t_0)}}{\Sigma_0 - \lambda_0} \left[1 - e^{-(\Sigma_0 - \lambda_0)(t-t_0)} \right] & \text{при } t > t_0 \end{cases} \quad (14)$$

Заметим, что для F-, M-, R-центров в KCl (имеющих радиационные времена жизни соответственно $0,6 \cdot 10^{-6}$ сек, $2,8 \cdot 10^{-6}$ сек, $0,13 \cdot 10^{-6}$ сек [II] в паре с In^+ -центром ($\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек) в силу (13) выполняется неравенство

$$\tau \gg \frac{1}{\lambda_0} \quad (15)$$

При возбуждении гигантскими импульсами с длительностью $t_0 \approx 3 \cdot 10^{-6}$ сек выполняется также неравенство

$$\tau \gg t_0 \quad (16)$$

Так как величина $1/\Sigma_0$ имеет смысл времени жизни электрона в зоне, которое очень мало [12], то справедливо также неравенство

$$\tau \gg \frac{1}{\Sigma_0} \quad (17)$$

Из уравнения (7) с начальным условием (8), соотношения (9), выражений (II) и (14) при условиях (15), (16), (17) следует, что импульс активаторной люминесценции будет иметь время затухания, равное внутрицентровому времени для In^+ ; время нарастания будет определяться наибольшей из величин t_0 , $1/\lambda_0$, $1/\Sigma_0$ (подробнее см. [8]). Амплитуду люминесцентной сцинтилляции приближенно найдем из следующего соотношения:

$$I = \frac{W}{\gamma} \int_0^{\infty} n_2(t) dt + \frac{\Sigma}{\gamma} \int_0^{\infty} n_0 dt . \quad (18)$$

Интегрирование выражения (II) дает

$$\int_0^{\infty} n_2(t) dt = \frac{\omega_a n_0 t_0}{\lambda_0} . \quad (19)$$

Отметим, что убыль числа центров за время импульса можно оценить с помощью соотношения

$$\Delta n < \lambda_0 \int_0^{\infty} n_2(t) dt . \quad (20)$$

Из (20) и (19) следует, что для того, чтобы выполнялось предположение (4), сделанное при написании уравнений (5)–(7), достаточно выполнения для возбуждающего импульса условия

$$\omega_a t_0 \ll 1 . \quad (21)$$

Выпишем второй интеграл в (18):

$$\int_0^{\infty} n_0 dt = \frac{W_i \omega_a n_0 t_0}{\lambda_0 \Sigma_0} \left[1 + f(\lambda_0 t_0) \left[1 - \frac{1}{1 - \frac{\lambda_0}{\Sigma_0}} \right] + \frac{1}{1 - \frac{\lambda_0}{\Sigma_0}} f(\Sigma_0 t_0) e^{-\lambda_0 t_0} f(\Sigma_0 t_0 - \lambda_0 t_0) \right] \quad (22)$$

$$\text{Здесь } f(x) = \frac{1 - e^{-x}}{x} . \quad (23)$$

Так как время жизни электрона в зоне короткое, предположим, что выполняются неравенства

$$\Sigma_0 t_0 \gg 1 , \quad (24)$$

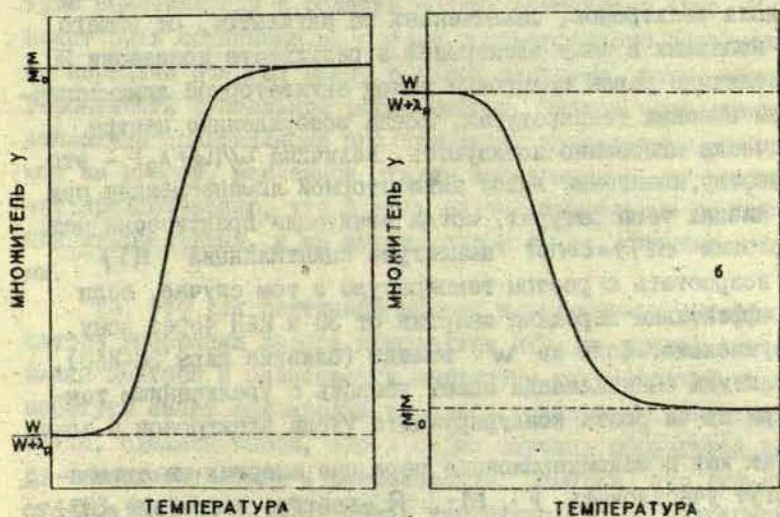
$$\Sigma_0 \gg \lambda_0 . \quad (25)$$

Тогда формулу (22) можно написать следующим образом:

$$\int_0^{\infty} n_0 dt \approx \frac{W_i \omega_a n_0 t_0}{\lambda_0 \Sigma_0} . \quad (26)$$

Для амплитуды люминесцентной сцинтилляции получаем, таким образом, при условиях (I5)–(I7), (24), (25), согласно (I8), (I9), (26), следующее выражение:

$$I \approx \frac{\omega_a n_0 t_0}{\lambda_0 \tau} \left(W + \frac{\sum W_i}{\sum_0} \right) = \frac{n_0 t_0 \omega_a}{\tau} \frac{W + \frac{\sum W_i}{\sum_0}}{W + \frac{1}{\tau_R} + W_i} \quad (27)$$



Р и с. 3. Температурная зависимость множителя.

$$Y = \frac{W + \frac{\sum W_i}{\sum_0}}{W + \lambda_R + W_i}$$

для случаев: а) $\frac{\sum W_i}{\sum_0} > \frac{W}{W+\lambda_R}$; б) $\frac{\sum W_i}{\sum_0} < \frac{W}{W+\lambda_R}$

На рис. 3 показано, как меняется с температурой множитель

$$y(T) \equiv \frac{W + \sum_0 W_i}{W + \lambda_R + W_i} = \frac{W + \sum_0 \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}}{W + \frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_0} e^{-\frac{\Delta E}{kT}}} \quad (28)$$

В случае, если $\Sigma/\Sigma_0 > W/(W + \lambda_R)$, это - возрастающая функция; если же выполняется обратное неравенство, то - убывающая. Такое поведение $y(T)$ имеет ясный физический смысл. Σ/Σ_0 есть доля электронов, захваченных на активатор, от общего числа попавших в зону электронов в результате ионизации ЭЦ. Этой величине равен квантовый выход активаторной люминесценции при высоких температурах, когда возбужденные центры практически мгновенно ионизируются. Величина $W/(W + \lambda_R)$ - это, по существу, квантовый выход активаторной люминесценции при очень низких температурах, когда ионизации практически нет. При условии $\mathcal{G}(T) = \text{const}$ амплитуда сцинтилляций $I(T)$ будет возрастать с ростом температуры в том случае, если более эффективна передача энергии от ЭЦ к ИАЦ через зону, а не туннельно. Если же W велико (близкие пары ЭЦ-ИАЦ), то амплитуда сцинтилляций может убывать с увеличением температуры из-за роста конкурирующего ухода электронов в зону.

Так как в маломерционной передаче энергии на активатор могут участвовать F-, M-, R-центры, выражение (27) следует просуммировать, взяв параметры для соответствующих центров. Если имеются пары центров на различных расстояниях r_k друг от друга, то следует просуммировать также по k . В случае лазерного возбуждения, когда для ω_0 справедливо выражение (4) из работы [1], для амплитуды сцинтилляции получим:

$$I \approx \frac{F t_0}{\tau} \sum_k \sum_{l=F, M, R} n_l(r_k) \sigma_l \frac{W_l(r_k) + \frac{\Sigma_l}{(\Sigma_0)_l} (W_{il})}{W_l(r_k) + \frac{1}{(\tau_{Rk})} + (W_{il})}, \quad (29)$$

где σ_l - сечение поглощения электронного центра на лазерной частоте, зависящее от температуры.

Сравнить экспериментальные температурные зависимости с теоретическими (29), к сожалению, не представляется возможным, так как в области $h\nu = 1,78$ эв не изучены зависимости $\sigma(T)$ как для R_1 -, так и для F -, M_2 -полос поглощения. Однако известно, что при повышении температуры величина эффективного сечения поглощения в этой области частот увеличивается и для F -, и для M_2, R_1 -полос. Поэтому, на наш взгляд, возрастание с понижением температуры амплитуды сцинтилляций в области низких температур (рис. 2, в) может быть объяснено на основе рассмотренного выше механизма передачи энергии между парными центрами, когда велика вероятность туннельной рекомбинации. Резкое возрастание амплитуды сцинтилляций при повышении температуры, наблюдаемое на второй, медленной стадии высвечивания, не противоречит предположению, что в этом случае туннельные рекомбинации неэффективны, и мы имеем дело с более далекими центрами.

То, что для рентгенизованных и облученных интенсивным светом генерации лазера кристаллов $KCl-In$ кривые высвечивания центров и зависимости амплитуды сцинтилляций от температуры имеют одинаковый характер, позволяет, как нам кажется, сделать вывод, что в обоих случаях образуются центры одинакового типа и расположения. Заметим, что для кристаллов $KCl-In$, облученных ультрафиолетовой радиацией из области C -полосы активаторного поглощения, наблюдается, как показали предварительные эксперименты, совсем иная картина. Таким образом, маловероятно, что при облучении кристаллов $KCl-In$ светом генерации с $F > F_{кр}$ (см. [1]) создание ЭИ происходит в результате трехфотонного возбуждения In^+ и его последующей ионизации. Видимо, играют роль четырехфотонное создание экситонов, либо развитие электронной лавины [1].

3. Фронты нарастания R -сцинтилляций. Обсудим теперь наблюдаемые фронты нарастания R -сцинтилляций. То, что эти фронты при всех условиях совпадают с фронтом нарастания

In^+ -сцинтилляций при внутрицентровом возбуждении, определяемом внутрицентровыми процессами, показывает, что время передачи энергии с ЭЦ на активатор $\tau_{\text{н}} \approx 0,2 \pm 0,05$ мксек [6].

Заметим, что если бы в МПЭ участвовал F-центр, для которого $\tau_{\text{R}} = 0,6$ мксек, то при низких температурах следовало бы ожидать $\tau_{\text{н}} \approx \tau_{\text{R}}$, при условии, что W мало и время жизни возбужденного уровня определяется τ_{R} .

Таким образом, можно сделать вывод, что как на быстрой, так и на медленной стадиях высвечивания в МПЭ либо 1) не участвуют F-центры, либо 2) могут участвовать и F-центры, но велика вероятность туннелирования электрона с ЭЦ на ИАЦ.

В заключение авторы выражают благодарность И.К.Плявинь за обсуждения и Д.К.Миллеру за беседы по вопросам центров окраски в ШГК.

ЛИТЕРАТУРА

1. См. настоящий сборник, стр. 243.
2. Бродин М.С., Камуз А.М. - Письма ЖЭТФ, 1971, 13, 170.
3. Асеев Г.И., Кац М.Л. - Оптика и спектроскопия, 1970, 29, 6, 1094.
4. Черняк В.Г., Плявинь И.К. - В кн.: Радиационная физика, 6, Рига, 1970, 93.
5. Калнинь Р.А., Обьедков В.П., Плявинь И.К. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции, I, Рига, 1970, 101.
6. Черняк В.Г. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1968, 1, 16.
7. Нагли Л.К., Шехтман В.А. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1971, 2, 33.
8. См. настоящий сборник, стр. 70.
9. Тале А.К. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1967, 5, 74.

10. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. International Series of Monographs on Solid State Physics. Vol.2. Eds.R.Smoluchovski, N.Kurti. Pergamon Press.
11. Bosi L., Bussolati C., Spinolo G. - Phys.Rev., 1970, 18, 890. 1962.
12. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966.
13. Антонов-Романовский В.В. Диффузионная теория начальных стадий послесвечения кристаллофосфоров при импульсном возбуждении светом. - В сб.: Спектроскопия твердого тела, 4. Л., "Наука", 1969, 40.
14. Калинин Р.А., Плявинь И.К., Обьедков В.П., Вале Г.К., Заславская Е.Г. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1970, 5, 10.
15. Compton W.D., Rabin H. F-Aggregate Centers in Alkali Halide Crystals. - In: Advances in Solid State Physics. Vol. 16. N. Y. Acad. Press, 1964, 121.
16. Boettler J.L., Compton W.D. - Phys.Rev., 1968, 3, 844.
17. Кэй Дж., Лэби Т. Таблица физических и химических постоянных. М., 1962.

— ЭКСИТОНЫ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ —

Е. А. Васильченко, Х. Р.—В. Инги, П. В. Луцки,
Ч. Б. Луцки, А. Ф. Малышева, Э. С. Тийслер

МИГРАЦИЯ И РАСПАД ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ КВГ

При облучении щелочно-галлоидных кристаллов (ЩГК) в области длинноволновых полос фундаментального поглощения возникают бестоковые подвижные электронные возбуждения, интерпретируемые как экситоны [1-3]. Бестоковость этих возбуждений проявляется в отсутствии электронной проводимости при оптическом создании экситонов [4] и в независимости возбужденного экситонами свечения примесных центров от приложенных электрических полей [5]. Подвижность этих возбуждений проявляется в переносе экситонами энергии к примесным центрам свечения в $KJ-Tl$ [6, 7, 8], $CsJ-Tl$ [6, 7], $NaCl-Ag$ [9], $CsBr-In$ [10]. Пока никем не доказано, что движущийся экситон в ЩГК может быть охарактеризован квазимпульсом и является "хорошим" экситоном.

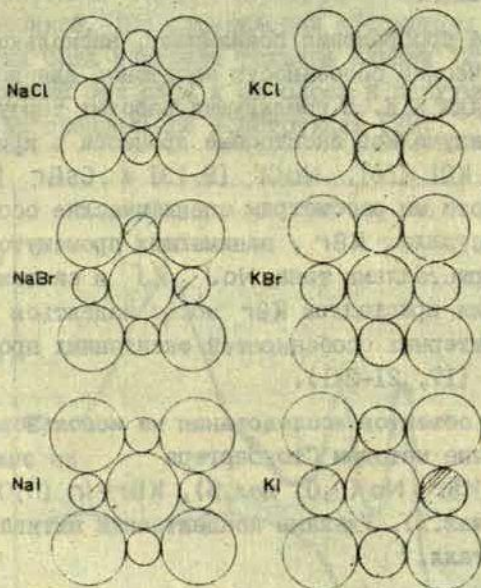
Экситоны в ЩГК имеют специфические особенности, резко отличающие их от экситонов в полупроводниковых кристаллах.

1. При низких температурах экситоны в ЩГК после колебательной релаксации полностью теряют подвижность, автолокализуются [11, 12].

2. Нерелаксированные экситоны в ЩГК даже при температурах ниже температуры автолокализации релаксированных экситонов способны передавать энергию примесным центрам и, вероятно, мигрируют в нерелаксированном (релаксирующемся) состоянии [9, 10].

3. Экситоны в ШГК испытывают необычный распад на структурные дефекты, в частности, на F- и H-центры [13-16].

В гомологическом ряду ШГК эти специфические особенности экситонов меняются закономерным образом. На рис. 1 приведены "шариковые модели шести ШГК, катионы и анионы которых имеют различные ионные радиусы.



Р и с. 1. Шариковые модели щелочно-галогидных кристаллов.

В кристаллах NaJ с большими анионами и малыми катионами анионы почти соприкасаются друг с другом. Как отмечалось в работах [3,18], это должно облегчать миграцию дырок и экситонов по кристаллической решетке. Анионы в кристаллах KCl с близкими по размерам катионами и анионами сильно разделены друг от друга, что должно затруднять миграцию дырок и экситонов по кристаллической решетке.

Для плотноупакованных кристаллов NaJ атомы и ионы иода значительно больше размеров междоузлий. В таких системах распад экситонов на F- и H-центры должен быть маловероятен. В кристаллах KCl атомы и ионы хлора в значительно меньшей степени превышают по размерам междоузлия. В таких системах распад экситонов на F- и H-центры особенно эффективен.

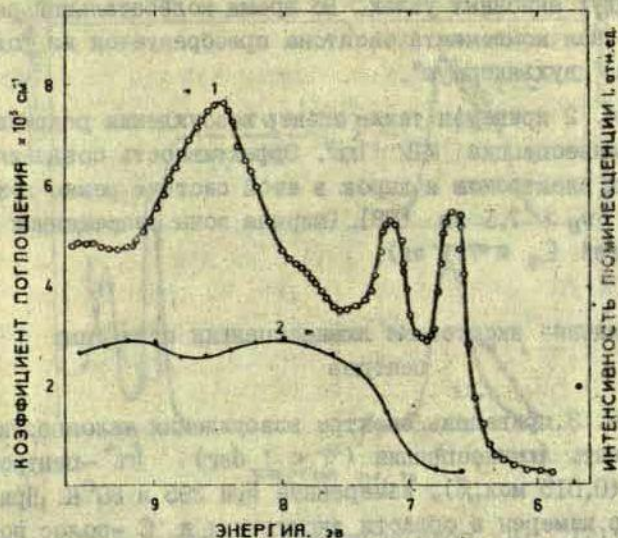
Эти простые соображения показывают, насколько важно изучить специфические особенности экситонов для всего гомологического ряда ШГК. В предыдущих работах тартуских физиков подробно изучались экситонные процессы в кристаллах KJ [3,6,7,8], KCl [16], NaCl [9,19] и CsBr [10,20]. В настоящей работе мы рассмотрим специфические особенности экситонов в кристаллах KBr, занимающих промежуточное положение между кристаллами типа NaJ, KJ и системами типа KCl, RbCl. Для кристаллов KBr можно надеяться на проявление всех характерных особенностей экситонных процессов в ШГК (см. также [17, 21-24]).

В качестве объектов исследования мы использовали кристаллы, выращенные методом Стокбаргера из очищенной соли: KBr, KBr-Na (0,01 мол.%), KBr-In (0,015 мол.%), KBr-In (0,001 мол.%). Указаны концентрации активатора, вошедшие в кристалл.

Спектр создания экситонов

На рис. 2 приведен измеренный при 295°K спектр поглощения тонкой пленки KBr, сублимированной в вакууме 10^{-5} тор на кристаллическую пластинку LiF. Для получения хорошо закристаллизованного слоя температура подложки во время нанесения KBr поддерживалась равной 550°K. При такой температуре, как показали электронно-микроскопические исследования [25], микрочастицы слоя имеют хорошую огранку и размеры 3-5 мкм. Практически не отличающийся

от приведенного на рис. 2 спектр поглощения был получен и для тонкого слоя KBr , нанесенного на пластинку KCl , нагретую до $550^{\circ}K$. Следует думать, что наиболее совершенные тонкие пленки ЦТК могут быть получены на предварительно облученных (для создания центров кристаллизации) и нагретых (для осуществления эффективной поверхностной диффузии) кристаллических подложках, изоморфных с кристаллической пленкой. Для определения абсолютных коэффициентов поглощения была измерена толщина пленки (250 \AA) взвешиванием подложки без слоя и со слоем в вакууме на кварцевых микровесах специальной конструкции [29].



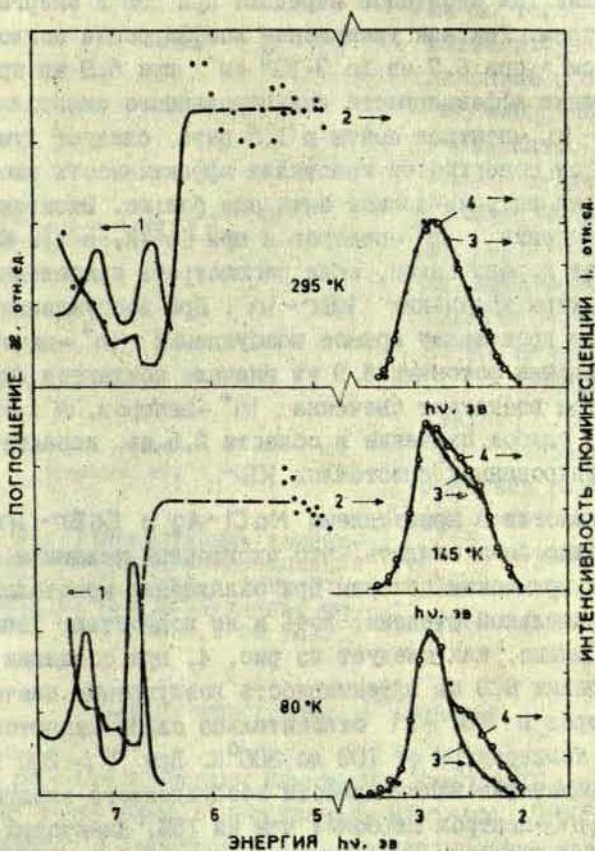
Р и с. 2. 1 - спектр поглощения слоя KBr на LiF ;
2 - спектр возбуждения рекомбинационной люминесценции
кристалла $KBr-In$.

В спектре поглощения KBr хорошо выражены две длинноволновые полосы при 6,7 и 7,2 эв, которые соответствуют по современным представлениям созданию экситонных состояний (Γ -экситонов), спин-орбитальное расщепление для которых хорошо выражено. Из спектров поглощения KBr следует, что в момент создания экситонов ультрафиолетовой радиацией, дырочная компонента экситона локализована на одном ионе галоида. После колебательной релаксации структура дырочной компоненты экситона резко изменяется. По данным работы [26] поглощение на релаксированных экситонах содержит полосу, мало отличающуюся от поглощения V_K -центров, представляющих собой по данным ЭПР [27] квазимолекулы X_2^- в двух анионных узлах. Во время колебательной релаксации дырочная компонента экситона преобразуется из "одноядерной" в "двухядерную".

На рис. 2 приведен также спектр возбуждения рекомбинационной люминесценции $KBr-In$. Эффективность создания разделенных электронов и дырок в этой системе резко возрастает при $h\nu_b > 7,1$ эв [28] (ширина зоны запрещенных при 295°K энергий $E_g \approx 7,1$ эв).

Возбуждение экситонами люминесценции примесных центров

На рис. 3 приведены спектры возбуждения малоинерционной компоненты люминесценции ($\tau < 1$ сек.) In^+ -центров в $KBr-In$ (0,015 мол.%), измеренные при 295 и 80°K. При 80°K спектр измерен в области экситонных и C -полос поглощения $KBr-In$. Возбуждающая радиация выделялась вакуумным монохроматором ВМР-2 с дифракционной решеткой. Оптическая ширина щелей монохроматора составляла $\leq 0,07$ эв. Люминесценция в области 2,8 эв выделялась кварцевым монохроматором ЭМР-3. Кристалл находился в стеклянном кристалле (окно из LiF), откачиваемом угольным адсорбционным насосом.

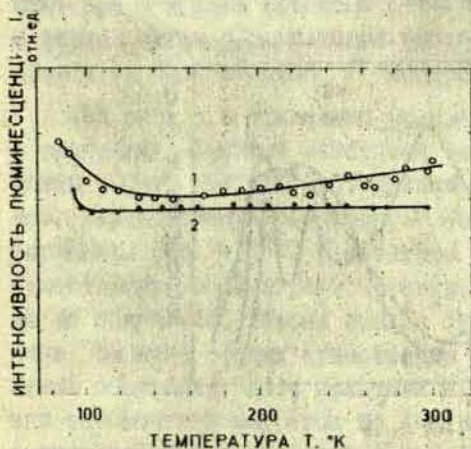


Р и с. 3. 1 - спектр поглощения слоя KBr [2]; 2 - спектры возбуждения люминесценции 2,8 эв для KBr-In (0,015 мол. %); 3,4 - спектры излучения KBr-In (0,015 мол. %) при возбуждении фотонами 5,2 и 6,9 эв соответственно.

Быстрое свечение In^+ -центров с выходом, близким к 1, возбуждается во всех полосах (A, B, C, D) поглощения индиевых центров (4-6,3 эв), а также в области экситонных

полос. Более 15% экситонов передают при 295°K энергию In^{+} -центрам. Так как уменьшение коэффициента поглощения от $6 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при 6,7 эв до $3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ при 6,9 эв приводит к возрастанию эффективности индуцированного экситонами свечения In^{+} -центров почти в 1,5 раза, следует думать, что вдали от поверхности кристалла эффективность экситонной передачи энергии должна быть еще больше. Экситоны возбуждают свечение In^{+} -центров и при 145°K , и при 80°K . Этот эффект хорошо виден, если рассмотреть приведенные на рис. 3 спектры излучения KBr-In . При возбуждении фотонами 5,2 эв происходит прямое возбуждение In^{+} -центров. При возбуждении фотонами 6,9 эв вначале создаются экситоны и лишь потом возникает свечение In^{+} -центров, а также (при 80°K) слабое свечение в области 2,5 эв, характерное и для неактивированных кристаллов KBr .

По аналогии с кристаллами NaCl-Ag и CsBr-In [9,10] можно было ожидать, что экситонный механизм передачи энергии примесным центрам при охлаждении кристаллов будет в значительной степени, хоть и не полностью, "замораживаться". Однако, как следует из рис. 4, при создании экситонов фотонами 6,9 эв эффективность возбуждения свечения In^{+} -центров в KBr-In относительно слабо меняется при изменении температуры от 100 до 300°K . При $T > 200^{\circ}\text{K}$ происходит увеличение интенсивности возбужденного экситонами свечения In^{+} -центров не более чем на 15%. Квантовый выход свечения мало зависит от температуры и при прямом фотовозбуждении In^{+} -центров. Для KBr-In ситуация оказывается такой же, как для KJ-Tl [8]. При прохождении температурного интервала автолокализации релаксированных дырок и экситонов (для $\text{KJ} \sim 120^{\circ}\text{K}$, для $\text{KBr} \sim 200^{\circ}\text{K}$) "замораживается" лишь небольшая часть эффекта передачи энергии примесным центрам. Даже при очень низких температурах значительная часть экситонов в KBr-In возбуждает свечение In^{+} -центров. Низкотемпературная передача энергии примесным центрам, вероятно, осуществляется экситона-



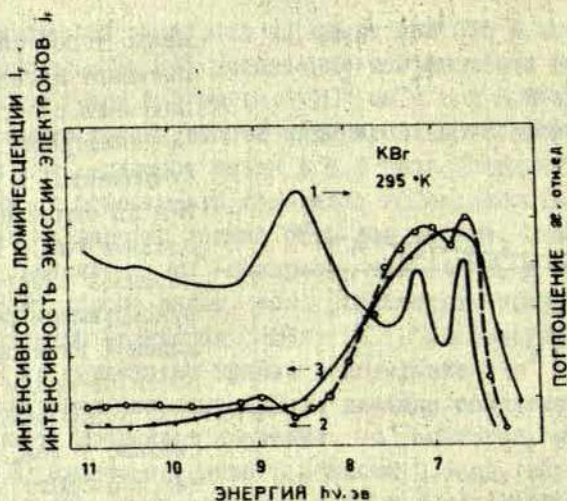
Р и с. 4. Температурные зависимости эффективности люминесценции In^+ -центров (2,8 эв) в KBr-In (0,015 мол.%) при возбуждении фотонами 6,9 эв (1) и 5,2 эв (2).

ми до того, как они испытывают аксиальную релаксацию с образованием "двухъядерной" пирочной компоненты. В кристаллах KBr (в отличие от кристаллов NaCl и CsBr) переноса энергии диффундирующими релаксированными экситонами мы почти не видим.

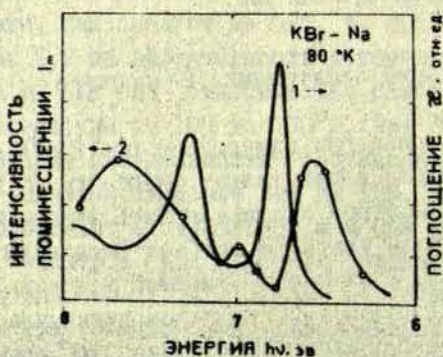
Это может быть, связано с тем, что энергия теплового тушения свечения релаксированных экситонов в KBr низка и уже при 80°K свечение экситонов потушено в 30-50 раз [30].

Создание экситонами F -центров

На рис. 5,а приведены измеренные при 295°K спектры создания F -центров в кристаллах KBr-In (0,005 мол.%). Для создания F -центров использовались равные квантовые интенсивности и дозы ультрафиолетовой радиации, выделяемой монохроматором ВМР-2 из спектра мощной водородной лампы. За меру числа создаваемых F -центров принималась либо интенсивность рекомбинационного свечения In^+ -центров, либо интенсивность эмиссии электронов при стимуляции фотонами 2 эв в области максимума F -полосы. Методика измерения спектров создания F -центров люминесцентным методом описана в работах [30, 31]. Методика измерения спектров создания F -центров эмиссионным методом описана в работах [33, 34].



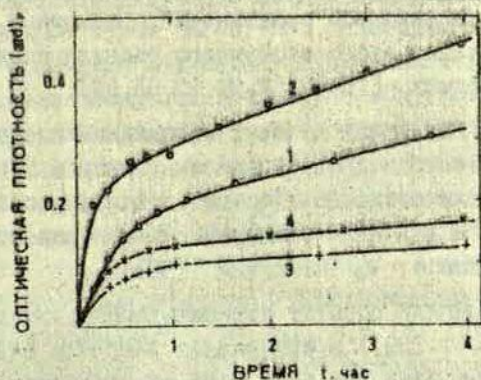
Р и с. 5,а. Спектр поглощения KBr (1) и спектры создания F-центров в KBr-In, измеренные эмиссионным методом (2) и люминесцентным методом (3).



Р и с. 5,б. Спектр возбуждения пиков термостимулированной люминесценции в интервале от 100 до 130°K для KBr-Na (~0,01 мол. %).

Γ -экситоны эффективно создают F -центры в кристаллах KBr . С несколько меньшей эффективностью F -центры возникают при создании фотонами с $h\nu > E_g$ разделенных электронов и дырок. Часть рекомбинаций электронов с дырками осуществляется без создания F -центров.

На рис. 6, а приведены кривые накопления F -центров в кристаллах KBr под действием рентгеновских лучей от установки УРС-70 (W , 50 кв). Кривая 1 состоит из двух участков. Первая стадия создания F -центров быстро достигает насыщения при $\sim 10^{16}$ F -центров на 1 см^3 . На этой стадии существенную роль играют дефекты, существовавшие в кристалле до облучения. Вторая стадия окрашивания линейна во времени. На этой стадии существенны дефекты, создаваемые во время облучения. Если кристалл KBr после облучения термически обесцветить нагревом до $425^\circ K$, то повторное окрашивание осуществляется более эффективно (см. кривую 2).



Р и с. 6, а. Кривые накопления F -центров при первой рентгенизации или облучении ультрафиолетовой радиацией (1, 3) и при повторной рентгенизации или облучении ультрафиолетовой радиацией после нагрева до $425^\circ K$ (2, 4).

Под действием излучения алюминиевой искры 186 и 193 нм, выделяемого фокальным монохроматором, в KBr так-

же создаются F -центры (см. кривую 3). Излучение искры 186 и 193 нм поглощается кристаллом KBr с коэффициентом поглощения $6 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$ и 10^5 см^{-1} соответственно. Накопление F -центров происходит, как и при рентгеновском возбуждении, в две стадии. После термического обесцвечивания KBr нагревом до $425^\circ K$ вторичное окрашивание ультрафиолетовой радиацией осуществляется более эффективно (кривая 4). Облучение ультрафиолетовой радиацией создает новые радиационные дефекты, а не только заполняет электронами уже существовавшие в кристалле до облучения нарушения. К аналогичному выводу пришел Пуули [35].

Создание экситонами H_A -центров

По гипотезе Витола [14] и Херша [13] экситоны могут испытывать распад на F - и H -центры в регулярных участках кристаллической решетки ШТК. Возможные экспериментальные проявления этого необычного распада экситонов рассмотрены в работах [15, 16, 17, 21, 23, 36, 37].

Наиболее наглядным из этих проявлений следует считать создание H -центров при распаде экситонов в ШТК. Для KBr и KCl наблюдали создание H_A -центров при распаде экситонов [16, 21], а для KCl — создание H -центров при рекомбинации электронов с V_K -центрами [38].

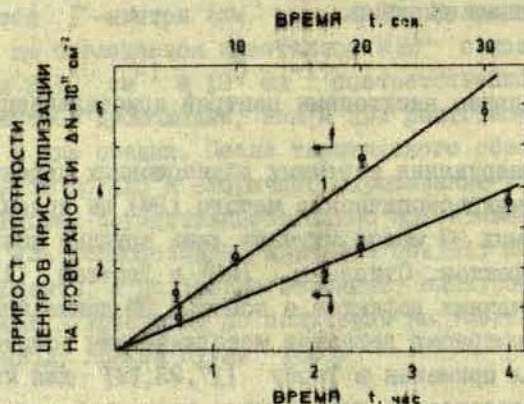
Мы предприняли попытку измерить спектр создания H_A -центров ($H_A \equiv V_1$, [39]) в кристаллах $KBr-Na$. Так как абсорбционные методики для этой цели недостаточно чувствительны, был использован термоллюминесцентный вариант термоактивационной спектроскопии. В облученных кристаллах KBr термическое разрушение H_A -центров в интервале от 100 до $130^\circ K$ сопровождается появлением термостимулированной люминесценции. Если интенсивность этой люминесценции грубо принять за меру числа H_A -центров, то можно измерить их спектр создания (см. рис. 5, б). H_A -центры эффективно создаются как при безызлучательной аннигиляции экситонов,

так и при безызлучательной рекомбинации электронов с авто-локализованными дырками.

Создание экситонами центров кристаллизации

Для обнаружения точечных радиационных дефектов прямые электронно-микроскопические методы (ЭМ) не приемлемы. С помощью прямых ЭМ можно изучать лишь крупные коагуляции точечных дефектов. Стирланд [40] и Дистлер [41] для изучения точечных дефектов с помощью ЭМ применили предварительную декорацию дефектов металлическим золотом. Этот же метод был применен в Тарту [17, 23, 24] для изучения дефектов, создаваемых при распаде экситонов.

Свежий скол кристалла KBr помещался в камеру с вакуумом 10^{-3} тор, в которую через окошко LiF направлялось монохроматическое излучение мощной водородной лампы, выделенное монохроматором ГМР-2. Под действием фотонов на поверхности кристалла возникали радиационные дефекты. После этого кристалл помещался в камеру с вакуумом 10^{-5} тор, где он нагревался до $450^{\circ}K$, на поверхность его при этой температуре наносилось золото и затем угольная реплика. После растворения кристалла в воде угольная реплика изучалась под электронным микроскопом УЭМВ-100В. Эксперименты показали, что после облучения KBr создаваемыми экситонами фотонами 6,9 эв число центров кристаллизации металлического золота увеличивается. На рис. 6,б (2) приведена зависимость числа дополнительных микрокристаллов золота от дозы облучения ультрафиолетовой радиацией. Число центров кристаллизации в первом приближении меняется с дозой линейно. Линейно со временем облучения растет число центров кристаллизации и после облучения кристаллов пучком электронов энергии 2 кэв (см. 1 на рис. 6,б). Центрами кристаллизации служат новые дефекты, создаваемые в кристаллической решетке облучением. Так как декорирование центров кристаллиза-



Р и с. 6,б. Изменение средней плотности микрокристаллов золота на кристаллах КВг при облучении электронами 3 кэв (1) и фотонами 6,9 эв (2).

ции осуществляется при 450°K , когда Γ -центры термически уже разрушены, следует думать, что центрами кристаллизации служат не Γ -центры, а анионные или катионные вакансии или более сложные ассоциации вакансий, которые несомненно сохраняются в облученном кристалле после нагрева до 450°K . Об этом наглядно свидетельствуют приведенные на рис. 6,а результаты для двух последовательных облучений рентгеновскими лучами или ультрафиолетовой радиацией с промежуточным нагревом до 425°K . Существование в частично отожженных кристаллах КВг точечных дефектов подробно изучено по изменениям постоянной решетки и объема [42].

Из рис. 6,б следует, что при распаде экситонов в КВг генерируются новые структурные дефекты.

О микромеханизмах распада экситонов на структурные дефекты

Известно, что люминесценция автолокализованных экситонов при повышении температуры тушится. Можно предположить, что безызлучательные аннигиляции релаксированных экситонов служат причиной распада на структурные дефекты. В этом случае должна быть четкая корреляция между тепловым тушением свечения экситонов и эффективностью создания структурных дефектов, что и предполагалось в работе [43]. Для KBr такой корреляции нет. В интервале температур от 50 до $150^{\circ}K$ интенсивность свечения экситонов ослабляется на три порядка [30], а эффективность создания F- и H-центров при рентгенизации меняется не более чем в два раза. F- и H-центры в KBr эффективно рождаются даже при $5^{\circ}K$, когда зависимость выхода свечения экситонов от температуры явно выходит на плато.

Недавно Уэта изучил кинетику создания F- и H-центров при воздействии на KBr наносекундных импульсов электронного пучка [44]. Если бы F- и H-центры рождались при распаде релаксированных триплетных экситонов, нарастающие числа центров окраски осуществлялось бы в T_H , обладающим с T_C свечения триплетных экситонов. Однако для KBr $T_C = 130$ мксек [45], а $T_H = 80$ нсек [44]. Эксперимент Уэта доказывает, что структурные дефекты рождаются не при распаде релаксированных триплетных экситонов. Число F- и H-центров нарастает (параллельно нарастанию числа триплетных экситонов) при распаде каких-то промежуточных нестабильных экситонных состояний, которые возникают при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками или при оптическом создании экситонов, а затем либо распадаются на дефекты, либо переходят в долгоживущие триплетные состояния релаксированного экситона.

В аксиально релаксированном экситоне существует локальные колебания в квазимолекулярной дырочной компонен-

те (Br_2^-) [46]. Если при электронных переходах возникает концентрация колебательной энергии на этом локальном колебании, то возможна диссоциация дырки на Br^- и Br^0 . Один из продуктов диссоциации может быть выброшен в междоузлие, другой — останется в узле решетки. Если в междоузлие выбрасывается Br^0 (с последующим созданием H-центра), то одновременно образуется F-центр. Если в междоузлие выбрасывается Br^- , то одновременно образуется анионная вакансия. Существование первого процесса для KBr проявляется, как мы видели, в создании F- и H-центров после оптического создания экситонов или после рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Возможность осуществления второго процесса в KBr следует из опытов Кинка и Лийдья при 5°K [47].

Миграция и распад экситонов в кристаллах KBr

Приведенный выше материал свидетельствует, что в кристаллах KBr экситоны могут мигрировать по кристаллической решетке, вызывать люминесценцию примесных центров и распадаться на структурные атомные дефекты. Миграция экситонов становится хорошо измеримой в том случае, если средние расстояния между центрами люминесценции составляют примерно 10 постоянных решетки. Распад экситонов в бездефектных участках кристаллической решетки хорошо выражен в системах, где средние расстояния между дефектами меньше 50 постоянных решетки. В KBr пробеги экситонов по решетке до распада меньше, чем в KJ [8], но больше, чем в KCl [16]. Как следует из наглядной шариковой модели ШГК (см. рис. 1) этого следует ожидать.

При облучении ШГК частицами и квантами большой энергии первоначально в основном рождаются электроны и дырки и в значительно меньшем количестве экситоны. Однако при рекомбинации электронов с дырками может возникать большое

число экситонов, распад которых на структурные дефекты обеспечивает радиационную неустойчивость ШПК. Если вводить в ШПК люминесцирующие примеси, служащие эффективными ловушками для электронов и дырок, то радиационную стойкость ШПК можно, по-видимому, повысить. Если же вводить в ШПК примеси, служащие эффективными ловушками для междоузельных атомов и ионов галогена, то, стабилизируя этим продукты распада экситонов, можно, по-видимому, повысить радиационную чувствительность ШПК.

В кристаллах, где экситоны малоподвижны и испытывают эффективный распад на структурные дефекты, мы имеем дело с "плоскими" экситонами. В предельном случае KCl, где хорошо выражен распад экситонов на дефекты, движение экситонов осуществляется лишь на несколько постоянных решетки и не может быть охарактеризовано квазимпульсом. Сам термин "экситон" применительно к KCl становится условным. Для кристаллов NaJ и KJ миграция экситонов осуществляется на большие расстояния, а существование распада экситонов на дефекты еще требует доказательства. Не исключено, что в этих системах движение экситонов можно охарактеризовать квазимпульсом. Однако это пока не доказано.

В кристаллах KBr реализуется промежуточная ситуация, при которой измеримы и миграция экситонов по кристаллу и распад экситонов на структурные дефекты. В этом смысле кристаллы KBr могут рассматриваться как типичные представители ШПК.

Институт физики и астрономии АН ЭССР

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мотт Н., Герни Р. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. М.-Л., ИЛ, 1951.
2. Eby J., Teegarden K., Dutton D. - Phys.Rev., 1959, 116, 1099.

3. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г., Лушик Ч.Б., Соовик Т.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1969, 36, 3.
4. Nakay M., Teegarden K. - J. Phys. Chem. Solids, 1961, 22, 327.
5. Ленкс В.П., Лушик Ч.Б. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1964, 26, 219.
6. Лушик Ч.Б., Лушик Н.Е., Лийдья Г.Г., Тейсс Л.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1967, 6, 63.
7. Лушик Ч.Б., Лийдья Г.Г. - В кн.: Материалы УП совещания по люминесценции. Тарту, 1969, 101.
8. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г. - Физ. твердого тела, 1969, II, 1641.
9. Васильченко Е.А., Лушик Н.Е., Лушик Ч.Б. - Физ. твердого тела, 1970, 12, 211.
10. Lushchik Ch., Lushchik N., Pung L., Vasilchenko E. - In: Int. Conf. Color Centers in Alkali Halides. Reading, England, 1971, 129.
11. Kabler M.N., Patterson D.A. - Phys. Rev. Lett., 1967, 19, 652.
12. Кинк Р.А., Лийдья Г.Г., Лушик Ч.Б., Соовик Т.А. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1967, 31, 1982.
13. Hersh H. - Phys. Rev., 1966, 148, 928.
14. Витол И.К. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, 30, 564.
15. Витол И.К., Лушик Ч.Б., Зланго М.А. - Физ. твердого тела, 1968, 10, 2753.
16. Бичевин В.В., Кнэмбре Х.Ф., Лушик Ч.Б., Тийслер Э.С. - Физ. твердого тела, 1970, 12, 2889.
17. Ийги Х.Р.-В., Лушик Ч.Б., Малышева А.Ф., Тийслер Э.С. - Физ. твердого тела, 1972, 14, 117.
18. Халдре Ю.Ю., Пунг Л.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1970, 38, 50.
19. Лушик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лушик Н.Е., Пунг Л.А. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1971, 39, 5.
20. Lushchik Ch., Lushchik N., Vasilchenko E. (в печати).
21. Тийслер Э.С., Лушик Ч.Б. - Физ. твердого тела, 1969, II, 3270.

22. Lushchik Ch., Jbgi H., Malysheva A., Tisler E. - Color Centres in Ionic Crystals, 1971 International Conference, Reading, England, 1971, B32.
23. Илги Х.Р.-В., Малышева А.Ф. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1971, 39, 112.
24. Илги Х.Р.-В. - В кн.: VIII Всесоюзная конференция по электронной микроскопии. Тезисы докладов, ч.2. М., 1971, 6.
25. Илги Х.Р.-В., Малышева А.Ф. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1969, 35, 222.
26. Fuller R., Williams R., Kabler M. - Phys.Rev.Lett., 1970, 25, 446.
27. Känzig W., Woodruff T. - Nuovo Cim., Suppl., 1958, 7, 612.
28. Lushchik Ch., Jaek I. - Acta phys.pol., 1964, 26, 3-4, 703.
29. Илги Х.Р.-В. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1964, 30, 57.
30. Ikezawa M., Koujima T. - J.Phys.Soc.Japan, 1969, 27, 1551.
31. Lushchik Ch., Liidja G., Jaek I. - In.: Proc.Intern. Conf.Semiconductor Phys. Prague, 1960, 717.
32. Ильмас Э.Р., Роозе Н.С. - Оптика и спектроскопия, 1967, 22, 768.
33. Кязмбре Х.Ф., Бичевин В.В. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1970, 38, 3.
34. Bichevin V., Käambre H., Lushchik Ch. - Phys.status solidi (a), 1971, 2, 525.
35. Pooley D., Runciman W. - Solid State Commun., 1966, 4, 351.
36. Лушик Ч.Б., Вале Г.К., Эланго М.А. - Изв.АН СССР.Сер. физ., 1967, 31, 820.
37. Лушик Ч.Б., Эланго М.А. - В сб.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Минск, 1970, 195.
38. Keller F., Patten F. - Solid State Commun., 1969, 2, 1603.
39. Delbecq C., Hutchinson E., Schoemaker D., Jasaitis E., Yuster P. - Phys.Rev., 1969, 187, 1103.

40. Stirlanu D. - Appl.Phys.Lett., 1966, 8, 326.
41. Дистлер Г.И., Лебедева В.Н., Москвин В.В. - Физ. твердого тела, 1968, 10, 3489.
42. Fuchs W., Wiegand D. - In: Color Centers in Alkali Halides. Intern.Symp., Rome, 1968, 105.
43. Pooley D., Runciman W. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1970, 3, 1815.
44. Hirai M., Kondo Y., Yoshinary T., Ueta M. - J.Phys. Soc. Japan, 1971, 40, 440.
45. Ikezawa M. - Sci.Rep., 1969, 52, 129.
46. Draybrodt W. - Phys.status solidi, 1967, 21, 99.
47. Kink R., Liidja G. - Phys.status solidi, 1970, 40, 1970.

Д.К.Миллерс, Я.К.Гринфелдс

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Na НА СОЗДАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛЕ KBr

В исследовании щелочно-галогенных кристаллов (ШГК) очень существенным является вопрос о механизмах генерации радиационных дефектов. Экспериментальные данные подтверждают, что более вероятными механизмами генерации радиационных дефектов в ненарушенной кристаллической решетке являются механизмы, предложенные Витолом [1] и Гершем [2] и в несколько другом виде Пули [3]. Согласно этим механизмам в ШГК при безызлучательном распаде экситона возможно создание комплементарной пары радиационных дефектов, причем первичные акты создания этих дефектов могут происходить в регулярных участках кристаллической решетки и быть тождественными как в чистых, так и в активированных кристаллах. Однако концентрации устойчивых конечных радиационных дефектов (в частности F-центров), создаваемые одинаковыми возбуждающими воздействиями, различны для чистых и активированных ШГК [4]. Обычно это явление объясняется уменьшением вероятности уничтожения радиационных дефектов взаимной рекомбинацией, так как часть дефектов, подвижных при температуре опыта, может быть локализована на центрах захвата. В то же время следует отметить, что примесь может создать благоприятные условия для локализации экситона [5]. Локализованный около примесного иона экситон по сравнению с экситоном в идеальной кристаллической решетке может иметь измененные вероятности распада по различным возможным каналам. Следовательно, локализация экситона около примесного иона может

привести к изменению эффективности первичного процесса генерации радиационных дефектов.

Эксперименты проводились с целью выяснить, как локализация экситона около примесного иона влияет на процесс создания радиационных дефектов. Удобной системой для исследований являлась $KBr-Na$, так как известно [6], что в $KBr-Na$ при низких температурах возможно создать $V_1(Na)$ -центры, т.е. на Na^+ происходит захват H -центра. Установлено также [5], что в спектре рентгенолюминесценции наблюдается полоса излучения локализованного около Na^+ экситона. Таким образом, если решающим фактором является локализация H -центров около Na^+ , то ожидается, что с ростом концентрации Na возрастет и концентрация радиационных дефектов, созданных одной и той же дозой возбуждения. Если же происходит преимущественный захват экситона около Na^+ , то в зависимости от соотношения вероятностей распада свободного и локализованного около Na^+ экситона можно ожидать различный исход эксперимента. Нами был осуществлен контроль двух возможных процессов распада экситона — измерялась концентрация созданных радиационных дефектов и интенсивность люминесценции локализованных около Na^+ экситонов.

Методика эксперимента и результаты

Исследуемые образцы кристаллов $KBr-Na$ размером $7 \times 7 \times 0,8$ мм³ выкальчивались из больших блоков монокристаллов, выращенных по методу Киропулоса в воздухе. Содержание примесей определялось методом эмиссионного спектрального анализа. Результаты анализов приведены в таблице.

Образец помещался в криостат для оптических исследований. Температура образца контролировалась вклеенной в него термпарой. Возбуждение продолжительностью 1 минуты осуществлялось рентгеновскими лучами (трубка БСВ-2W, напряжение 50 кВ, ток 5 мА).

Т а б л и ц а

Концентрация примесей в образцах (мол.%)

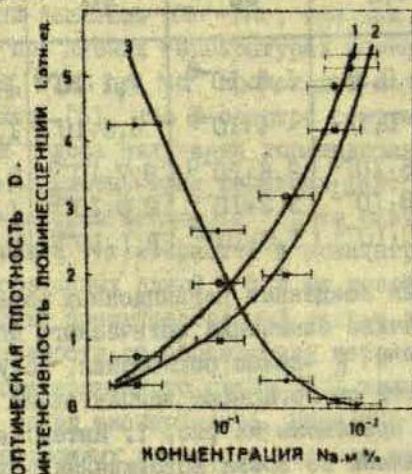
Примесь № образца	Na	Ca	Si	Mg	Fe
1	0,35	$1,3 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
2	0,14	$4 \cdot 10^{-5}$	$8,3 \cdot 10^{-5}$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
3	$0,25 \cdot 10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$8,7 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
4	$0,18 \cdot 10^{-1}$	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$7,9 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
5	$0,10 \cdot 10^{-1}$	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$8,1 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-4}$	10^{-4}

Концентрация созданных радиационных дефектов [7] оценивалась по величине изменения оптического поглощения в максимумах H_A - и F -полос поглощения. Полученные результаты в зависимости от логарифма концентрации Na в исследуемых образцах приведены на рис. 1. Интенсивность люминесценции I измерялась во время возбуждения в полосе излучения с максимумом при $\lambda = 2,75$ эв, которая по [5] соответствует излучению локализованного около Na^+ экситона. Интенсивность люминесценции возрастала с ростом концентрации Na в KBr (кривая 3 на рис. 1).

Исследовалась также эффективность накопления F -центров в зависимости от температуры возбуждения (кривая 1 на рис. 1). С целью отжига радиационных дефектов, созданных во время предыдущего возбуждения, образец перед каждым новым циклом возбуждения-измерения прогревался до $500^\circ K$ и выдерживался при этой температуре несколько минут, затем охлаждался до $86^\circ K$. По величине оптического поглощения в F -полосе оценивалось восстановление первоначальных свойств образца. Во всех случаях восстановление первоначального поглощения в максимуме F -полосы было не хуже $\pm 2\%$. Увеличение поглощения в F -полосе под воздействием рентгеновских лучей

при различных температурах составляло от 15 до 50% по сравнению с поглощением отожженного образца.

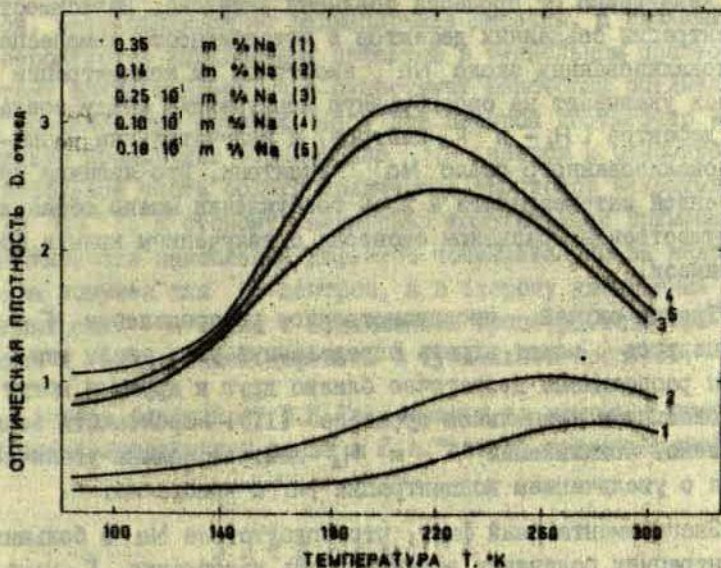
Эффективность накопления F -центров в зависимости от температуры возбуждения для различных концентраций Na^+ показана на рис. 2.



Р и с. 1. Эффективность накопления F -центров (кривая 1), H_A -центров (кривая 2) и интенсивность люминесценции в полосе при 2,75 эВ (кривая 3) в KBr-Na в зависимости от концентрации примеси Na .

Обсуждение результатов

В проведенных опытах увеличение концентрации примеси Na , около которого преимущественно локализируются H -центры при низких температурах, привело к уменьшению создания как H_A , так и F -центров (см. рис. 1). Такое уменьшение общего количества радиационных дефектов, созданных одной и той же дозой облучения, можно объяснить влиянием примеси: 1) на процесс создания экситонов, 2) на процесс распада экситонов, 3) на пространственное распределение дефектов.



Р и с. 2. Зависимость эффективности накопления F-центров в KBr-Na от температуры возбуждения для различных концентраций Na.

Рассмотрим первый случай. Если допустить, что значительная часть экситонов в ШК при облучении рентгеновскими лучами создается рекомбинацией свободных электронов на V_K -центры, то подавление такого создания экситонов может быть осуществлено захватом электронов или V_K -центров на примеси. В этом случае ожидаются изменения на кривой эффективности накопления дефектов в тех температурных районах, где происходит делокализация электронов или дырок. В KBr-Na разрушение атомарных центров Na^0 происходит при температуре около $120^\circ K$ [10], а делокализация V_{KA} -центров — около $220^\circ K$ [9]. Однако при указанных температурах существенные изменения на кривой эффективности накопления F-центров не наблюдаются (см. рис. 2).

Второй случай относится к распаду экситона возле примеси независимо от процесса создания экситона. Зависимости концентрации созданных дефектов и интенсивности люминесценции локализованных около Na^+ экситонов от концентрации примеси указывают на своеобразную конкуренцию между созданием дефектов (H_A - и F -центров) и излучательным распадом локализованного около Na^+ экситона. Это явление при неизменной интенсивности и дозе возбуждения можно объяснить преимущественным распадом экситона с излучением кванта возле примеси.

Третий случай - пространственное распределение F - и H_A -центров может играть определенную роль, если эти центры расположены достаточно близко друг к другу и могут уничтожаться в туннельном процессе [11]. Вероятность взаимно близкой локализации F - и H_A -центров должна увеличиваться с увеличением концентрации Na в кристалле.

Экспериментальный факт, что присутствие Na в больших концентрациях подавляет эффективность накопления F -центров в KBr вплоть до 300°K , возможно, говорит о следующем: либо экситоны в KBr-Na преимущественно создаются около Na^+ , либо даже кратковременное нахождение экситона вблизи Na^+ вызывает в экситоне немедленный излучательный переход. Следовательно, в KBr-Na экситон возле примеси имеет повышенную вероятность излучательного распада и уменьшенную вероятность распада с образованием дефектов по сравнению с экситоном в идеальной кристаллической решетке. Не исключено также, что важную роль в процессе накопления дефектов играет их первоначальное пространственное распределение.

Следует отметить, что эффективность накопления радиационных дефектов при температуре жидкого азота в зависимости от концентрации примеси Na должна представлять кривую с максимумом. Такой вывод можно сделать из следующих соображений. В чистых образцах KBr эффективность накопления дефектов ниже, чем в KBr-Na [8], что можно объяснить

отсутствием ловушек для H -центров. Введение Na создает такие ловушки, но одновременно уменьшает количество экситонов, распадающихся на радиационные дефекты, и увеличивает вероятность уничтожения дефектов в туннельном процессе. Поэтому можно ожидать, что существует некоторая оптимальная концентрация примеси Na , при которой достаточно эффективно происходит образование H_A -центров и относительно небольшая часть общего количества экситонов захватывается на Na^+ . В сторону уменьшения концентрации примеси эффективность накопления дефектов понижается из-за недостатка ловушек для H -центров, а в сторону увеличения концентрации - в связи с подавлением процесса создания дефектов и уничтожением дефектов в туннельном процессе.

Авторы благодарят В.Я.Гребовского за помощь в проведении экспериментальных работ и И.А.Тале за полезные дискуссии.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. Витол И.К. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1966, 30, 564.
2. Hersh H.N. - Phys.Rev., 1966, 148, 928.
3. Pooley D. - Sol.State Com., 1965, 3, 241.
4. Sonder E., Bassignani G., Camagni P. - Phys.Rev., 1969, 180, 882.
5. Валбис Я.А. Канд. диссертация. Рига, 1966.
6. Crawford J.H., Jr., - Adv.Phys., 1968, 17, 93.
7. Smakula A. - Z.Physik, 1930, 59, 603.
8. Giuliani G. - Phys.Rev., 1970, 2, 464.
9. Зирап В.Э. Канд. диссертация. Рига, 1967.
10. Зирап В.Э. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции, ч. I. Рига, 1970 и частное сообщение.
- II. Ueta M., Kondo I., Hirzi M., Ioshinari T. - J.Phys. Soc. Japan, 1969, 26, 1000.

ПРОЦЕССЫ ГЕНЕРАЦИИ И РАЗРУШЕНИЯ ПАР В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОСИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В течение последнего десятилетия разными авторами [I-II] исследовалась спонтанная излучательная рекомбинация пар дефектов (для ШК применяется термин "туннельная люминесценция"). Исследование кинетики спектров и интенсивности туннельной люминесценции (ТЛ) дает ценную информацию об изменении концентрации пар и распределении по расстоянию электронных и дырочных центров в парах [2,9,11]. Но эти характеристики, как показали исследования кинетики ТЛ в различных материалах, прямо связаны с процессами разрушения и генерации близкорасположенных дефектов. В ШК при возбуждении рентгеновскими лучами в процессе генерации и разрушения пар участвуют электронные, дырочные и ионные компоненты.

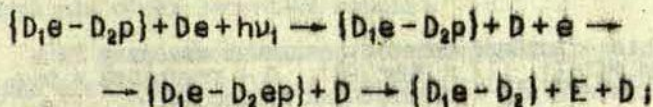
Для исследования процессов генерации и разрушения пар удобными являются методы, позволяющие избирательно стимулировать электронные или дырочные процессы. В проведенных экспериментах применялась фотостимуляция электронной проводимости подсветкой в полосах поглощения F^- , F' и атомарных (A^0) центров активатора и термостимуляция диффузии V_K -центров в интервале температур делокализации V_K -центров. В дальнейшем под фотостимуляцией или термостимуляцией туннельной люминесценции будем понимать соответствующую стимуляцию ТЛ образца, предварительно возбужденного рентгеновскими лучами.

Исследовались кристаллы $KCl-Tl$ (0,2 мол.%), $NaCl-Ag$ (0,15 мол.%) и KBr . Экспериментальная установка и методика в основном описаны в работе [12]. Детальные пояснения приведены в тексте.

Процессы, определяющие кинетику туннельной люминесценции при фотостимуляции

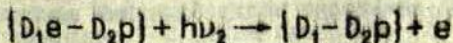
Во время возбуждения или стимуляции возбужденного образца происходит генерация новых пар $\{D_1e - D_2p\}$, а также разрушение имеющихся (D_1 - и D_2 -дефекты кристаллической решетки, захватывающие соответственно электрон e и дырку p). Одной из основных причин разрушения пар $\{D_1e - D_2p\}$ является туннельная рекомбинация [1-8]. При фотостимуляции в полосах поглощения электроточных центров, кроме туннельной рекомбинации, возможны следующие основные реакции разрушения и генерации пар $\{D_1e - D_2p\}$.

1. Ионизация электронного центра De , не входящего в состав данной пары $\{D_1e - D_2p\}$, и рекомбинация освобожденного электрона с дырочным центром пары (схема а на рис. 1,б). De -центр может быть D_1e -центром или электронным центром другого типа.

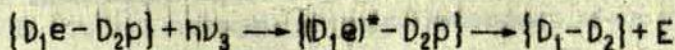


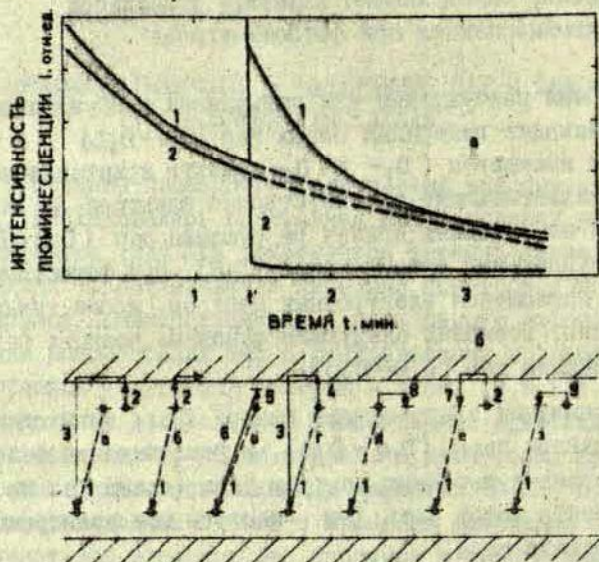
где $h\nu$ - квант возбуждающего света, E - энергия, выделяемая при рекомбинации.

2. Ионизация D_1e -центра, входящего в состав пары $\{D_1e - D_2p\}$ с уходом свободного электрона в зону проводимости (схема б на рис. 1,б)



3. Образование возбужденного состояния D_1e -центра пары $\{D_1e - D_2p\}$ и туннельная рекомбинация с возбужденного состояния (схема в на рис. 1,б) [13,14]:

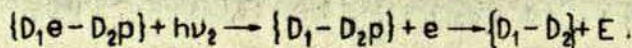




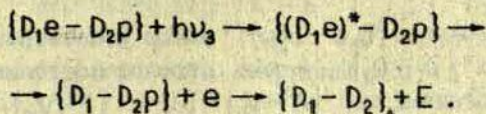
Р и с. 1. а - влияние фотостимуляции на кинетику ТЛ в кристаллах КСl-Тl (1) и КВr (2). б - генерация и разрушение пар в электронных процессах.

1 - прямой туннельный переход между основными состояниями центров пары; 2 - создание свободного электрона e при оптической и термической стимуляции; 3 - рекомбинация e с дырочным центром D_2p ; 4 - оптическое или термическое освобождение электрона из центра пары D_1e ; 5 - образование возбужденного состояния электронного центра при оптической или термической стимуляции; 6 - туннелирование с возбужденного состояния электронного центра; 7 - образование электронного центра пары D_1e захватом свободного e ; 8, 9 - туннелирование электрона между близкими эквивалентными уровнями (8 - разрушая пару, 9 - создавая пару).

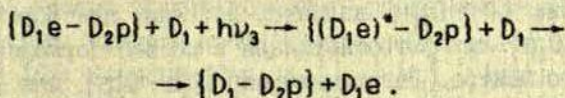
4. Рекомбинация освобожденного с D_1e -центра пары электрона с D_2p -центром "своей" пары (схема г на рис. 1, б). Указанный процесс с большой вероятностью может произойти из-за притяжения электрона дырочным центром [15].



К рассмотренному случаю также можно отнести ионизацию с возбужденного состояния D_1e -центра (термооптическая или термополевая ионизация [16]) с последующей рекомбинацией электрона с D_2p -центром "своей" пары:



5. Уход электрона с возбужденного D_1e -центра пары $\{D_1e - D_2p\}$ в результате туннелирования на близкорасположенный D_1 -центр (схема д на рис. 1,б) [17]:



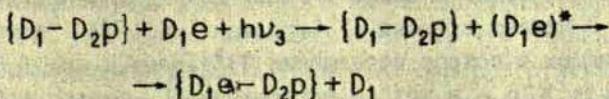
Видно, что все процессы разрушения пар $\{D_1e - D_2p\}$ происходят при одновременном удалении из пары электрона, дырки или обоих носителей заряда.

Как было отмечено, при фотостимуляции в полосах поглощения электронных центров возможны следующие реакции генерации пар.

1. Захват свободного электрона D_1 -центром пары $\{D_1 - D_2p\}$ (схема е на рис. 1,б).



2. Туннелирование электрона с близкорасположенного возбужденного D_1e -центра на D_1 -центр пары $\{D_1 - D_2p\}$ (схема з на рис. 1,б).



Из приведенных реакций следует, что для пар $\{D_1 - D_2\}$ по аналогии с изолированными центрами можно рассматривать

основные и возбужденные состояния. Условно возможны четыре состояния пар $\{D_1 - D_2\}$, наблюдаемые в процессах их генерации и разрушения: $\{D_1e - D_2p\}$, $\{D_1 - D_2p\}$, $\{D_1e - D_2\}$ и $\{D_1 - D_2\}$.

и

Состояние $\{D_1e - D_2p\}$ можно рассматривать как возбужденное, а $\{D_1 - D_2\}$ — как основное состояние пары. Основными состояниями пар $\{A^0 - V_K\}$ [3] и $\{F - V_K\}$ [8] являются одиночные центры A^+ и v_a^+ , так как рекомбинация электрона с V_K -центром ведет к исчезновению дефекта [14] (A^+ — ион активатора, v_a^+ — анионная вакансия). Состояния $\{D_1e - D_2\}$ и $\{D_1 - D_2p\}$ являются частично возбужденными. Состояние $\{D_1 - D_2p\}$ является исходным для образования пары $\{D_1e - D_2p\}$ при фотостимуляции в полосе поглощения электронного центра. Разрушение пар $\{D_1e - D_2p\}$ при фотостимуляции дает состояния $\{D_1e - D_2\}$, $\{D_1 - D_2p\}$, $\{D_1 - D_2\}$.

Влияние фотостимуляции на кинетику туннельной люминесценции

Фотостимуляция ШПК в полосах поглощения электронных центров эффективно изменяет интенсивность и характер кинетики ТЛ. Это связано с процессами разрушения и создания пар $\{D_1e - D_2p\}$. Иногда изменение кинетики указывает на преобладание одного из этих процессов. На рис. 1, а показаны кинетики ТЛ после фотостимуляции при 30°K для пар $\{Ti^0 - V_K\}$ в кристалле KCl-Tl (кривая 1) и для пар $\{F - V_K\}$ в кристалле KBr (кривая 2). Кристаллы возбуждались при 80°K рентгеновскими лучами из трубки БСВ2-W продолжительностью 2 минут. Режим облучения — 50 кв, 10 ма. В момент времени t' кристалл KCl-Tl возбуждался светом в полосе поглощения Ti^0 -центра при 1,8 эв, а кристалл KBr — в полосе поглощения F-центра при 1,98 эв.

Для кристаллов $KCl-Tl$ и $NaCl-Ag$, возбужденных рентгеновскими лучами при $80^{\circ}K$, доминирующим видом ТЛ является излучение пар $\{A^0-V_K\}$ [3,7,8], а при рентгеновском возбуждении выше температуры делокализации V_K -центров - излучение пар $\{A^0-A^{++}\}$ [12]. При фотостимуляции в полосах поглощения F - и A^0 -центров наблюдается увеличение интенсивности излучения пар $\{A^0-V_K\}$ и $\{A^0-A^{++}\}$.

Это объясняется наличием в кристалле пар $\{A^+-V_K\}$ или $\{A^+-A^{++}\}$, которые эффективно захватывают электроны на A^+ -центры.

Для чистых кристаллов KBr после рентгенизации при температурах жидкого азота доминирующим видом пар является $\{F-V_K\}$ [8]. Концентрация пар $\{V_D-V_K\}$ мала, а V_K -центры являются эффективными центрами рекомбинации для свободных электронов. Поэтому при стимуляции в F - и F' -полосах поглощения эффективно разрушаются пары $\{F-V_K\}$ и интенсивность ТЛ в результате стимуляции уменьшается.

В активированных кристаллах кинетика ТЛ при фотостимуляции имеет некоторые общие закономерности с кинетикой ТЛ после возбуждения рентгеновскими лучами:

а) кинетика ТЛ зависит от длительности стимуляции; с нарастанием длительности стимуляции происходит перераспределение в пользу пар с большими временами жизни;

б) ТЛ пар $\{A^0-V_K\}$ [19] и $\{A^0-A^{++}\}$ во время стимуляции нарастает инерционно; ультрафиолетовое излучение активатора разгорается малоинерционно [19].

В стационарном режиме фотостимуляции после нарастания наблюдается уменьшение интенсивности ТЛ, что связано с уменьшением концентрации электронных центров стимуляции D_e , а также пар типа $\{D_1-D_2p\}$. Вариация интенсивности и длительности фотостимуляции, а также времени выдержки после рентгеновского возбуждения позволяет менять соотноше-

ния генерации и разрушения пар, что оказывает влияние на кинетику ТЛ при фотостимуляции. Характеристики кинетики ее при фотостимуляции в различных режимах могут быть использованы для изучения эффективных сечений захвата и рекомбинации центров, входящих в пары.

О соотношении светосумм туннельной и термостимулированной люминесценции

Для получения больших концентраций свободных электронов применяется метод фотостимуляции в полосах поглощения электронных центров. Однако для получения больших концентраций подвижных дырок удобной является термостимуляция диффузии V_K -центров, в результате чего меняется распределение центров по расстоянию в парах типа $\{D_1e - V_K\}$. Приближение V_K -центров к D_1e -центрам вызывает уменьшение времени жизни пар, поэтому наблюдается прирост интенсивности ТЛ. Концентрация пар i -того класса с расстоянием Γ_i между центрами пары, меняется в результате удаления и приближения V_K -центров к центрам D_1e и туннельной рекомбинации. По аналогии с электронными процессами такие процессы можно условно рассмотреть как генерацию и разрушение пар данного класса.

Наблюдается тесная связь между ТЛ пар $\{A^0 - V_K\}$ при $80^\circ K$ и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) при диффузии V_K -центров. Спектры ТЛ и спектры в V_K -пике ТСЛ практически совпадают [3]. Это объясняется тем, что при диффузии V_K -центров в окрестности A^0 -центра заключительной стадией является спонтанный излучательный переход в паре $\{A^0 - V_K\}$, который происходит быстрее, чем V_K -центр успевает подойти к A^0 -центру [8]. После термостимуляции в районе V_K -пика и быстрого охлаждения наблюдается

нарастание интенсивности ТЛ, причем увеличение температуры термостимуляции вызывает перераспределение в пользу пар с малым расстоянием r_1 . Таким образом, термостимуляция подвижности V_K -центров позволяет не только управлять концентрацией близких пар, но также изучить процессы движения дырок.

Распределение центров по расстоянию в парах меняется и при выдержке образца при температурах жидкого азота, так как происходит туннельная рекомбинация пар с относительно малым r_1 . Рассмотрим влияние температуры и продолжительности рентгеновского возбуждения на соотношение светосуммы V_K -пика ТСЛ и светосуммы ТЛ, измеряемой во время выдержки при 80°K после рентгеновского возбуждения.

Можно указать три основных вида участия V_K -центров в процессах реализации энергии, запасенной во время рентгенизации:

- 1) ТЛ при низких температурах;
- 2) ТСЛ - диффузия V_K -центров и последующая ТЛ;
- 3) процессы захвата V_K -центров и связанная с этим ТСЛ при более высоких температурах.

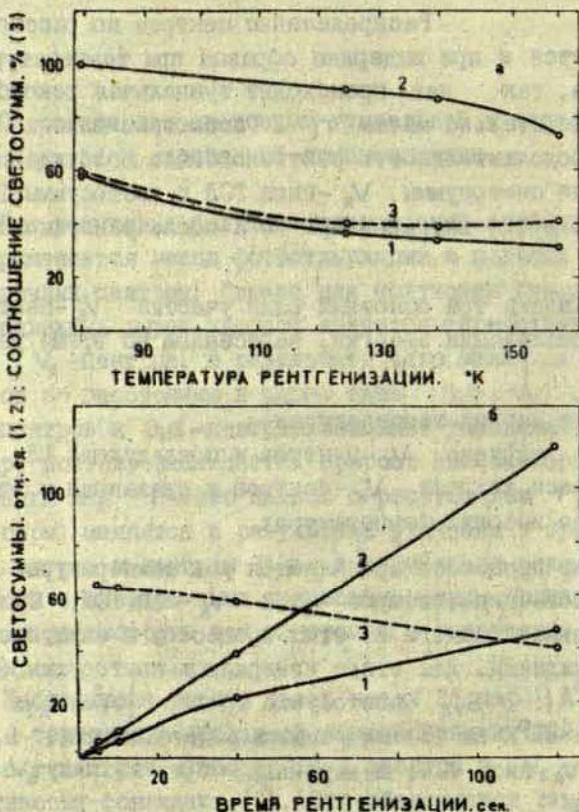
Первый из процессов проявляется как температурно независимое послесвечение, второй - как V_K -пик ТСЛ. Сравнивая удельный вклад каждого из этих процессов в зависимости от условий возбуждения. Для этого измерялись светосуммы (кристалл КСl-Тl : $S_{ТЛ}$ - светосумма ТЛ пар $\{A^0 - V_K\}$, высвеченная при 80°K за 15 минут после рентгенизации, S_{V_K} - светосумма V_K -пика ТСЛ, измеренная через 15 минут после рентгенизации).

Обнаружены следующие закономерности (рис. 2).

- 1) $S_{ТЛ}/S_{V_K}$ больше при коротких временах рентгеновского возбуждения (минимальное время облучения 5 сек);

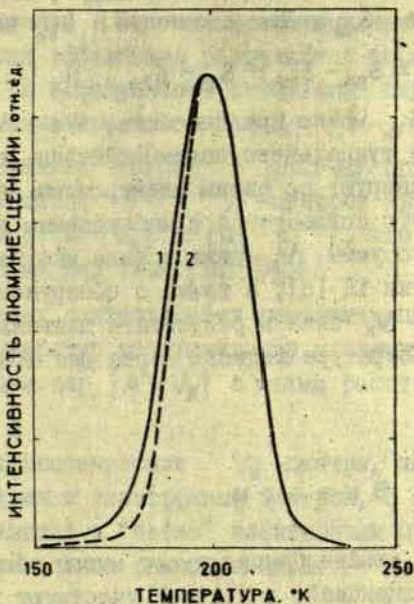
2) S_{TA}/S_{VK} больше, если температура рентгенизации ниже;

3) светосуммы V_M -пика ТСД кристаллов $KBr-Ag$ [17] и $KCl-Tl$ уменьшаются с увеличением выдержки образца после прекращения рентгенизации.



Р и с. 2. S_{TA} (1), S_{VK} (2), S_{TA}/S_{VK} (3) в кристаллах $KCl-Tl$ (0,2 мол.%)

а - в зависимости от температуры рентгенизации, время рентгенизации 40 сек; б - в зависимости от времени рентгенизации при 800К.



Р и с. 3. ТСЛ V_K -пика кристалла КСl-Тl (0,2 мол.%).
 1 - после рентгенизации 10 сек при 80°K; 2 - после рентгенизации в том же режиме и 15-минутной выдержки при 80°K.
 Скорость нагрева 0,15 град/сек.

Полученные экспериментальные данные показывают, что при малых длительностях рентгенизации, а также с понижением температуры рентгенизации увеличивается относительная концентрация близкорасположенных пар $\{A^0-V_K\}$ и, следовательно, вклад близких пар в светосумму, запасенную кристаллом.

Будем считать, что при двух одинаковых облучениях энергии, запасенные V_K -центрами, одинаковы ($S_1 = S_2$)

$$S_1 = S_{1Tl} + S_{1V_K} + S_{13},$$

$$S_2 = S_{2Tl} + S_{2V_K} + S_{23},$$

S_3 - характеризует процессы захвата V_K -центров (главным образом в районе V_K -пика). Меняя время выдержки после прекращения возбуждения, меняем S_{TL} , следовательно, меняются и S_3 и S_{VK} . Для изменения S_{VK} получаем:

$$S_{1TL} - S_{2TL} = S_{1VK} - S_{2VK} + S_{13} - S_{23}.$$

При $\Delta S_{TL} \approx \Delta S_{VK}$ можно предположить, что V_K -центры, находящиеся в зоне туннельного взаимодействия, с большой вероятностью рекомбинируют со своим электронным центром при термостимуляции. Это согласуется с наблюдаемым в $KBr-Ag$ высвечиванием светосуммы V_K -пика в виде многих термостимулированных кинетик ТЛ [8], а также с обнаруженным уменьшением светосуммы V_K -пика в результате длительного высвечивания ТЛ при температуре жидкого азота для $KBr-Ag$ [8] и $KCl-Tl$ (рис. 3).

Выводы

1. Туннельная люминесценция имеет много общего с рекомбинационной люминесценцией, в которой участвуют изолированные центры излучения и свободные носители заряда. В обоих случаях наблюдается оптическая вспышка и тушение люминесценции, поляризация люминесценции [16, 18, 20-22]. Для пар $\{D_1 - D_2\}$, также как для изолированных центров, можно рассматривать возбужденные и основные состояния. Описанные в работе пары $\{A^0 - A^{++}\}$, $\{A^0 - V_K\}$ и $\{F - V_K\}$ являются возбужденными. Основным состоянием пар $\{A^0 - V_K\}$ и $\{F - V_K\}$ являются одиночные A^+ - и V_K^+ -центры, так как туннельная рекомбинация электрона с V_K -центром ведет к исчезновению дефекта.

2. В случае слабого взаимодействия центров в парах $\{D_1e - D_2p\}$ достигаются такие длительности времени жизни (минуты, часы), какие не наблюдаются для возбужденных состояний изолированных центров. Это позволит применять режим

быстрого охлаждения для охлаждения ТЛ от рекомбинативной люминесценции.

3. В кристалле КВг при фотостимуляции в F- и F'-полосах поглощения эффективно разрушаются пары $\{F-V_K\}$ и интенсивность ТЛ в результате стимуляции падает. Это объясняется малой концентрацией пар $\{V_a-V_K\}$.

4. В кристаллах KCl-Tl и NaCl-Ag при фотостимуляции в полосах поглощения F- и A⁰-центров эффективно создается излучение пар $\{A^0-V_K\}$ и $\{A^0-A^{++}\}$, что связано с большой концентрацией пар типа $\{D_1-D_2p\}$.

5. При малых длительностях рентгенизации, а также с понижением температур рентгенизации увеличивается относительная концентрация пар $\{A^0-V_K\}$ с малым расстоянием между центрами.

6. При термостимуляции V_K-центры, находящиеся в зоне взаимодействия с электронным центром, с большой вероятностью приближаются к "своим" электронным центрам, что заключается туннельной рекомбинацией.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Williams F. - Phys. status solidi, 1968, 25, 493.
2. Thomas D.C., Hopfield T.I., Augustyniak W.M. - Phys. Rev., 1965, 140, A202.
3. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Bull. Am. Phys. Soc., 1964, 9, 629; Phys. Rev. - 1966, 151, 599.
4. Доброго В.П., Шлимак И.С. - Физ. твердого тела, 1967, 1, 1478; 1968, 2, 552.
5. Доброго В.П., Рывкин С.М., Шлимак И.С. - Физ. твердого тела, 1967, 9, 1451.
6. Лонг Н.Н., Недзвецкий Д.С., Прокофьева Н.К., Рейфман М.Б. - Оптика и спектроскопия, 1971, 30, 306.

7. Боган Я.Р., Витол И.К. - В кн.: Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, 120.
8. Боган Я.Р. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, 3, 57.
9. Гайлитис А.А., Тале И.А. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции, ч. I. Рига, 1970, 64.
10. Riehl N. - Festkörprrerprobleme, 1968, 8, 232.
11. Боган Я.Р. Канд. диссертация. Рига, 1969.
12. См. настоящий сборник, стр. 4.
13. Нагли Л.Е., Рот М.Л. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1970, 3, 52.
14. Калмынь Р.А., Плявинь И.К., Обьедков В.П., Вале Г.К., Заславская Е.Г. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1970, 5, 10.
15. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966.
16. Парфианович И.А., Мартынович Е.Ф. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1972, 1, 38.
17. Кинк М.Ф. Канд. диссертация. Тарту, 1971.
18. Kabler M.N. - Phys.Rev., 1964, 136, A1296.
19. Jaek I., Kink M. - Phys.status solidi, 1969, 33, 905.
20. Антонов-Романовский В.В. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1949, 13, 91; 1951, 15, 637.
21. Лушник Г.Б., Зайтов Ф.Н., Карп В.Я., Тейс Л.А., Яек И.В. - В кн.: Материалы У совещания по люминесценции. Тарту, 1957, 75.
22. Парфианович И.А. - В кн.: Материалы VII совещания по люминесценции. Тарту, 1959, 137.

В.А. Григорьев, И.М. Ободовский

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ДЛЯ
ИССЛЕДОВАНИЯ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

(Доклад на УП Прибалтийском семинаре по
физике ионных кристаллов в сентябре 1971
года)

Настоящий доклад посвящен методическим возможностям применения эффектов сильных электрических полей для изучения различных сторон рекомбинационного процесса в щелочно-галогенидных кристаллах (ШГК). При этом наше рассмотрение ограничивается сравнительно узким диапазоном напряженностей электрических полей (единиц на 10^4 до единиц на 10^5 в/см). Этот диапазон интересен тем, что, начиная с $\sim 10^4$ в/см электрическое поле существенным образом влияет на основные процессы, проходящие в возбужденном кристаллофосфоре, и является, таким образом, дополнительным варьируемым параметром, характеризующим рекомбинационный процесс. Кроме того, в этом диапазоне напряженностей, как показывает опыт, набор элементарных полевых механизмов сравнительно невелик (например, отсутствует "разогрев" носителей), что облегчает анализ наблюдаемых эффектов.

Предыдущие годы были потрачены в основном на то, чтобы изучить сами механизмы действия поля указанного диапазона на рекомбинационный процесс. В настоящее время метод электрического поля начинает понемногу внедряться в практику физического эксперимента. Однако попытки эти малочисленны, и пока что рано говорить о какой-либо сформировавшейся методике.

Связано это, как нам кажется, с двумя обстоятельствами:

1) во-первых, с незавершенностью теории микро- и макромеханизмов действия поля на рекомбинационный процесс. Это положение усугубляется незнанием в ряде случаев микро-механизмов процессов и в отсутствие поля;

2) во-вторых, неизбирательностью действия электрического поля на рекомбинационный процесс (в процессе люминесценции происходит рекомбинация носителей на активаторе, центрах тушения, захват, освобождение и т.п., а электрическое поле действует на все процессы одновременно). Это приводит к необходимости особо тщательно следить за чистотой экспериментальных условий или хотя бы за их определенностью с тем, чтобы все стороны явления можно было учесть.

Нам кажется целесообразным обсудить эти две оговорки подробнее. Прежде всего, что нам известно (а также - что неизвестно) на сегодняшний день об элементарных механизмах.

Электрическое поле в принципе может изменять как вероятность рекомбинации и локализации свободных или квазисвободных носителей.

Микромеханизмы влияния поля на делокализацию в общем случае нам уже более или менее известны. Это туннельный эффект, термополевой эффект Френкеля и эффект Келдыша, представляющий собой комбинацию термического и туннельного процессов. Все три эффекта оказываются чувствительными к зарядовому состоянию ловушки, но в разной степени. Литературные данные (теоретического характера) и проведенные нами расчеты показывают, что в случае ШГК при температурах выше 50 - 100°K для кулоновских ловушек доминирующим является эффект Френкеля. Для нейтральных ловушек в этом температурном интервале наряду с эффектом Френкеля может быть существенным и эффект Келдыша (по нашим расчетам они одного порядка). При прочих равных условиях действие поля на кулоновские ловушки должно быть, как минимум, на порядок сильнее, чем на нейтральные.

Какие есть экспериментальные данные в пользу этих выводов?

1. Спиноло и Фаулером исследовалась ионизация возбужденных F^* -центров в $KCl-Tl$ электрическим полем в интервале температур от 4 до $100^\circ K$. Ими показано, что при $t > 70^\circ K$ данные хорошо согласуются с механизмом Френкеля [1].

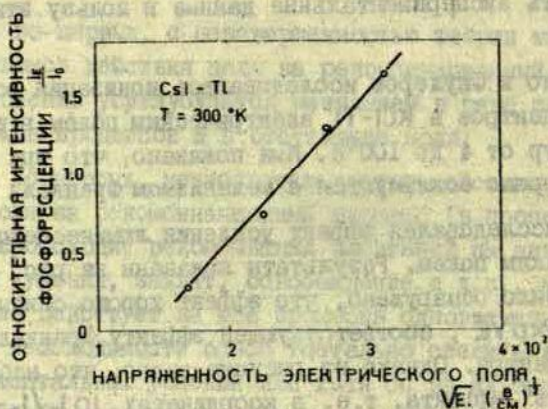
2. Нами исследовался эффект усиления люминесценции ШГК электрическим полем. Результаты показаны на рис. 1. В ряде случаев было обнаружено, что эффект хорошо описывается формулой $\exp \sqrt{E}$, соответствующей эффекту Френкеля для кулоновского центра. Однако из рисунка видно, что наблюдается "пороговость" эффекта, т.е. в координатах $\ln I_E/I_0 \sim \sqrt{E}$ прямая смотрит не в нуль, а пересекает ось справа от нуля, что формуле Френкеля не соответствует. Это, как нам кажется, связано с тем, что ни формула Френкеля, ни формулы, введенные Спиноло и Фаулером, не учитывают изменения (уменьшения) в электрическом поле предэкспоненциального фактора. Физический смысл этого уменьшения состоит в том, что в случае поля потенциальный барьер ловушки понижается на теоретическую величину, строго говоря, в одной точке, а не по всей сфере.

Это уменьшение предэкспоненциального фактора в случае CSJ нами было непосредственно измерено экспериментально.

3. Для Tl^{++} -центра, который является нейтральным по отношению к освобожденной дырке, величина эффекта поля при комнатной температуре нами была непосредственно измерена методом "темновой паузы" [2]. Она оказалась малой и близкой к расчетному значению эффекта для нейтрального центра.

Таким образом имеющиеся на сегодняшний день экспериментальные данные не противоречат нашим оценкам. Несмотря на относительную ясность ситуации в этом случае, в реальном кристаллофосфоре учесть эти эффекты зачастую очень нелегко.

Прежде всего потому, что роль тех или иных ловушек в присутствии поля неадекватна их роли в отсутствие поля.



Р и с. 1. Зависимость относительного увеличения интенсивности фосфоресценции от напряженности электрического поля.

Так ловушки, которые при данной температуре опыта можно считать мелкими, не запасаящими светосуммы, при приложении поля могут давать нестационарные эффекты, забываящие все остальные. С другой стороны, и глубокие заряженные ловушки, даже если их концентрация очень мала, могут давать очень большие полевые эффекты, причем нестационарность таких эффектов трудно обнаружить. Например, в CsI-Tl глубокие ловушки дают увеличение фосфоресценции в электрическом поле до нескольких сотен процентов и даже тысяч процентов с весьма сложной кинетикой. Подобные побочные эффекты, если они не изучаются специально, могут сильно исказить ожидаемые результаты.

Менее изученными являются микромеханизмы действия поля на свободные носители, т.е. непосредственно на рекомбинационный процесс.

Наиболее понятным является механизм "сдувания", т.е. разобщения генетически связанных партнеров, что должно

приводить к уменьшению числа мономолекулярных рекомбинации. Хотя из общих соображений возможность такого механизма не вызывает сомнений, его определяющая роль, строго говоря, не может считаться доказанной ни в одной из известных нам экспериментальных ситуаций.

Несколько лет назад нами был предложен альтернативный механизм действия поля, который, однако, в определенных условиях должен уменьшить вероятность как мономолекулярных, так и бимолекулярных рекомбинаций [2]. Для самой простейшей модели этот механизм выглядит следующим образом: если рекомбинация электрона с локализованной дыркой осуществляется через возбужденный уровень, то электрон может быть выброшен с этого уровня тепловыми флуктуациями и электрическое поле должно этому способствовать. Это, естественно, приведет к уменьшению сечения рекомбинации на данном центре.

Реальность этого механизма в частном случае α - и γ -сцинтилляций в CsJ в интервале температур 100-200°K нами была подтверждена экспериментально [3]. Однако в случае CsJ, а также, возможно, и NaJ имеем дело с реальным возбужденным уровнем, расположенным неглубоко под зоной проводимости. Естественно возникает вопрос: а что, если такого "удобного" уровня нет? Будет ли в этом случае "спувание" единственным или по крайней мере определяющим механизмом действия поля? Сколько-нибудь определенного ответа на этот вопрос нет, поэтому можем лишь поделиться своими соображениями.

Прежде всего - еще нет определенного мнения относительно микрокартины рекомбинационного процесса в ШПК.

Для полупроводников наиболее общепринятой является каскадная модель Лакса - однофононный многоступенчатый спуск электрона по водородоподобным орбитам. В этом случае из общих соображений очевидно, что механизм действия поля принципиально не будет отличаться от случая одноуровневой модели, т.е. будет термополевым. Эти соображения подтверждаются

и сравнительно недавней теоретической работой Дюсселя и Боера [4], в которой рассчитано уменьшение сечения рекомбинации в электрическом поле электронно-дырочных пар на основе каскадной модели Лэкса. Для полупроводников имеются и экспериментальные данные, свидетельствующие о таком уменьшении (ссылки см. в работе Дюсселя и Боера).

Альтернативной является диффузионно-дрейфовая модель Антонова-Романовского, которая близка к модели Лэкса, но отрицает существование стационарных орбит больших радиусов [5]. Однако и для этой модели, как нам кажется, термополевой механизм должен работать, так как рекомбинация осуществляется в условиях теплового равновесия электрона с окружающей решеткой. Количественная сторона явления для той или другой модели, впрочем, может быть разной.

Иначе говоря, то силовое рассмотрение, которое было проведено Антоновым-Романовским для расчета эффекта "сдувания", оправдливо лишь для нетермолизированных носителей, а для термолизированных должен учитываться термополевой эффект.

При таком подходе необходимо учесть и еще одно обстоятельство. Поскольку обычно неизвестно, какие возбужденные состояния проходит центр излучения в процессе рекомбинации до тех пор, пока не придет в наименее возбужденное состояние, не исключено существование реальных возбужденных уровней недалеко от дна зоны проводимости и связанных с этими уровнями эффектов поля аналогично одноуровневой модели.

Таким образом, вся эта проблема пока остается открытой. Существующие экспериментальные данные не могут дать однозначного ответа на поставленные вопросы. Можно лишь отметить, что ряд косвенных данных заставляет усомниться в решающей роли мономолекулярности и, стало быть, механизма "сдувания" в эффектах тушения активаторной люминесценции электрическим полем.

Несмотря на указанные выше трудности и проблемы, все же, по нашему мнению, метод электрического поля может быть

полезен для решения целого ряда проблем.

Во-первых, возвращаясь к только что затронутому вопросу, можно сказать следующее. Нам кажется, что механизм действия поля на рекомбинационный процесс самым непосредственным образом связан с микромеханизмом этого процесса. Поэтому подобные исследования могут быть весьма перспективными и дать ответ на следующие вопросы:

- 1) какая модель рекомбинационного процесса (диффузионная или каскадная) применима для ШПК;
- 2) какие возбужденные состояния проходит центр люминесценции в процессе рекомбинации "сверху";
- 3) каков механизм переноса энергии от основного вещества к активатору.

О первых двух пунктах уже более или менее подробно говорилось. Надо немного остановиться на третьем пункте.

Обычно во многих работах полагают, что наличие полевого тушения люминесценции говорит об электронно-дырочном характере процесса, а его отсутствие — об экситонном. Возникает вопрос: всегда ли можно делать столь однозначные выводы. Что касается экситонов как таковых, то действительно кажется маловероятным, что электрическое поле могло развалить столь сильно связанную систему. Однако следует учесть, что электрическое поле может воздействовать не на экситон, а на возбужденный им центр, ионизируя его и вызывая тушение люминесценции. Такие явления хорошо известны, скажем, из опытов Денкса [6], когда тушение наблюдалось при внутрицентровом, существенно бестоковом возбуждении.

Однако, если тушения не наблюдаются, можно ли говорить, что перенос энергии имеет экситонный характер? Нам кажется, что и в этом случае нужно быть очень осторожным. Прежде всего хорошо известно, что для наблюдения эффекта тушения нужно соблюсти ряд экспериментальных условий, в частности то, что эффект пропадает при высокой ин-

тенсивности возбуждения. А указать критерии - высокая интенсивность возбуждения или нет - в общем виде очень трудно. Во-вторых, эффект тушения может маскироваться конкурирующим с ним эффектом усиления.

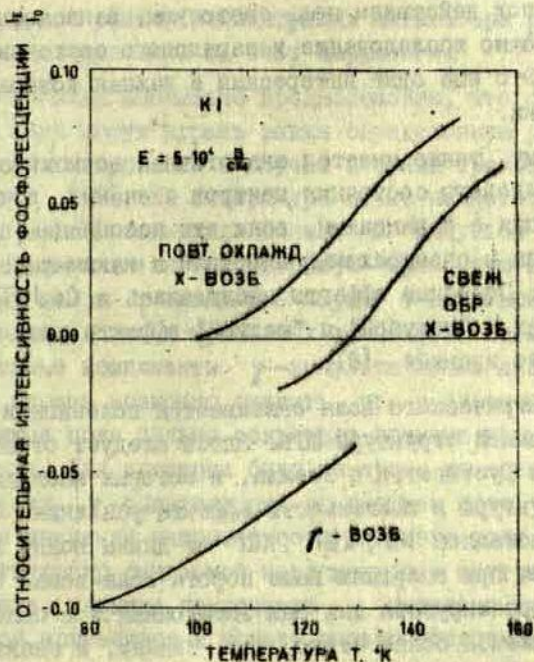
В качестве примера можно привести результаты, полученные нами в неактивированном КJ (рис. 2). При низкой температуре (80 - 150°K) при γ -возбуждении приложение электрического поля приводит к тушению. С повышением температуры этот эффект переходит в усиление. При рентгеновском возбуждении(х)тушение удается наблюдать в еще более узком интервале температур и только на свежеприготовленном образце. При повторном охлаждении тушения вообще наблюдать не удается; имеется только усиление. В кристаллах KCl, KBr при рентгеновском возбуждении тушения наблюдать не удалось, хотя электронно-дырочная компонента несомненно присутствует.

В подобных случаях наличие эффекта тушения иногда можно определить косвенно, по интегральному эффекту, как это было нами сделано на пике термовысвечивания 98°K в CsJ-Tl [2]. Аналогичным способом был обнаружен эффект на F-подсветке KJ-Tl.

В связи с этими данными хотелось бы заметить, что, очевидно, во многих случаях наблюдение и измерение примых эффектов (усиление или тушение) мало информативно.

Гораздо более однозначную информацию позволяют получить кинетические методы, использованные Спиноло и Фаулером [1] и в экспериментах с CsJ [3], когда изменение кинетики процесса позволяло получить однозначные и легко интерпретируемые результаты. В этих опытах эффект поля наблюдался непосредственно.

В ряде случаев весьма эффективным является исследование действия поля по изменению запасенных светосумм. Так, для исследования действия поля на Tl^{++} -центры применялся метод, который состоит в том, что поле прикладывалось на



Р и с. 2. Зависимость относительного изменения интенсивности свечения от температуры при стационарном возбуждении.

нелюминесцирующий кристалл, когда происходит преимущественный термический распад центров одного сорта (в нашем случае Tl^{++} -центров), эффект оценивался после снятия поля с помощью оптического зонда [2].

Аналогичная по идее методика используется в настоящее время Денкоом и Лейманом. Они изучают изменение загашенной светосуммы после действия поля методом термовысвечивания [7].

Эти эксперименты, по-видимому, дают возможность исследования не только микротопографии процесса. Благодаря пере-

распределению под действием поля светосумм, запасаемых в ловушках, возможно исследование и зарядового состояния этих ловушек. Это еще одна интересная и важная возможность полевой методики.

По-видимому, также имеется аналогичная возможность исследования зарядового состояния центров свечения, в частности, их ассоциации с вакансиями, если эти ассоциации приводят к изменениям в спектрах излучения или к каким-либо другим изменениям. Подобные эффекты наблюдались в CsJ-Tl . В разных полосах — "голубой" и "желтой"—эффекты поля по-разному меняются во времени [8].

Метод электрического поля оказывается полезным и при исследовании зонной структуры ШГК. Здесь следует отметить недавние работы Густинетти и Сталла, в которых наблюдалась отчетливая структура в зависимости эффекта усиления α -люминесценции кристаллов KJ , KBr , KCl от длины волны возбуждающего света при энергиях выше порога зона-зона. Эта структура интерпретируется ими как экситонная и в полевых эффектах проявляется более четко, чем, скажем, в спектрах возбуждения α -люминесценции.

Наконец, нужно отметить еще одну, поистине уникальную возможность полевой методики. Это — моделирование эффектов внутренних полей при помощи внешних.

В настоящее время при исследовании многих тонких эффектов обращается внимание на важную роль этих внутренних полей. В качестве примера можно привести исследование Нагли по малоинерциальной передаче энергии [9]. При исследовании внецентровых сцинтилляций в кристаллах KCl-Tl , KBr-Tl , KJ-Tl Нагли обратил внимание на то, что с ростом концентрации активатора полевые эффекты ослабевают. Кроме того, рост концентрации активатора приводит к таким же изменениям различных зависимостей, например, зависимости квантового выхода фотосцинтилляций от температуры, что и приложение электрического поля. Эти аналогии позволили Нагли сделать

вывод, что с ростом концентрации активатора растут внутренние поля в кристалле за счет заряженных Tl^{++} -центров.

Нами было высказано предположение, что сильные внутренние поля могут играть также определенную роль в сцинтилляционном процессе в случае плотных треков, например, α -треков [10]. Из литературы давно известно, что, например, в CsJ-Tl сцинтилляционные α -импульсы имеют лишь одну короткую (\sim внутрицентровую) временную компоненту, в то время как в γ -импульсе наряду с короткой присутствует и несколько длинных временных компонент. Если предположить, что длинные компоненты γ -импульса имеют доушечную природу, то вполне возможно ожидать, что в плотном α -треке внутренние поля сильно сокращают времена промежуточной локализации. Для проверки было измерено изменение длительной компоненты γ -сцинтилляции во внешнем поле. Оказалось, что при значении напряженности внешнего поля, примерно соответствующего ожидаемой напряженности внутренних полей в α -треке, длинные компоненты γ -импульса пропадают, что является аргументом в пользу нашего предположения.

В общем же случае, как нам кажется, подобные аналогии в эффектах внешних и внутренних полей могут быть весьма продуктивны для изучения всякого рода туннельных рекомбинаций, где электрические силы между парными центрами, по видимому, играют решающую роль.

ЛИТЕРАТУРА

1. Spinolo C., Fowler W.B. - Phys.Rev. A, 1965, 138, 661.
2. Григорьев В.А., Ляпидевский В.К., Оболюсовский И.М. - Физ.твёрдого тела, 1969, II, 2996 и 1042.
3. Григорьев В.А., Оболюсовский И.М., Рунцо М.Ф. - Изв. АН СССР. Сер.Физ., 1971, 36, 1344.
4. Dussel G.A., Böer K.W. - Phys.status solidi, 1970, 39, 375.

5. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966.
6. Денк В.П. - Ж. прикл. спектроскопии, 1968, 8, 91.
7. Денк В.П., Лейман В.И. Доклад на УП Прибалтийском семинаре (Сигулда, 1971).
8. Григорьев В.А., Ляпидевский В.К., Обоцовский И.М., Симонов Б.Л. - В сб.: Монокристаллы, ориентилляторы и органические люминофоры, вып. 5, ч.1. Харьков, 1969.
9. Нагли Л.Е. Канд. диссертация. Рига, 1971.
10. Григорьев В.А., Обоцовский И.М., Рунцо М.Ф. Доклад на Всесоюзной конференции по ориентилляторам (в печати).

Я. Э. Блумберг, В. Е. Гравер,
В. Э. Зирап, И. Я. Круминьш

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТОКИ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Основная информация в процессе исследований щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) получена оптическими методами. Однако не меньше дополнительной информации может быть получено использованием электрических методов, а также сочетанием электрических и оптических методов [1-5].

Цель настоящей работы — оценить применимость метода термостимулированных токов деполяризации (ТСТД) для изучения ЩГК. Первые попытки измерения токов деполяризации сделаны уже в конце 20-х годов [6]. В последнее время этому методу снова уделяется внимание [7-12]. Метод ТСТД можно считать аналогом метода термостимулированных токов (ТСТ), поэтому одна из задач проведенных нами исследований — показать преимущества и недостатки метода ТСТД по сравнению с методом ТСТ на примере ЩГК. Таким образом этой работой дополняется ранее опубликованное по исследованиям ТСТ и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [1,2]. В отличие от метода ТСТ, когда (после предварительного возбуждения) при нагревании ток измеряется через образец под действием внешнего электрического поля, в методе ТСТД внешнее поле налагается уже во время возбуждения с целью создания электрически поляризованного состояния образца; после возбуждения при выключенном внешнем электрическом поле, линейно нагревая образец, измерятся токи деполяризации.

Исследуемый образец помещался в высоковакуумный криостат и при наложенном внешнем электрическом поле возбуждался рентгеновски и лучами (W -антиматод, 50 кв, 10 ма) или стимулировался светом в F -полосе поглощения при температуре жидкого азота. Напряженность электрического поля выбиралась в диапазоне от -7 до $+7$ кв.см⁻¹. Ток деполяризации при скорости нагревания $0,1$ град/сек измерялся электрометром VA-J-52. С помощью ФЭУ-29 одновременно регистрировалась интенсивность ТСЛ. На том же образце измерялся ТСТ. Образцы ШПК выращивались из расплава соли марки ос.ч. методом Киропулоса. Стандартные размеры образца $7 \times 5 \times 1,5$ мм³, контакты и охранное кольцо наносились серебряной пастой.

В ряде случаев [10] метод ТСТД может дать лучшее разрешение пиков токов, чем метод ТСТ, так как в методе ТСТД внутренние поля поляризации меняются в ходе термостимулированной деполяризации. Однако, если делокализация электронов и их рекомбинация имеют мономолекулярный характер, то при наличии большой концентрации сильно поляризованной системы зарядов, локализованных на глубоких уровнях, повышенная разрешающая способность может не иметь места до начала опустошения этих глубоких уровней [12].

При измерении ТСТД меньше сказываются контактные явления, поскольку понижаются требования к омическим контактам [9], а также наблюдается меньше шумов [13]. В наших измерениях ТСТД также наблюдалось относительно меньше шумов и случайных выбросов, чем при измерениях ТСТ. Это обстоятельство раскрывает новые возможности повышения чувствительности измерений.

Существенное преимущество метода ТСТД перед методом ТСТ проявляется при исследовании кристаллов с повышенной темновой проводимостью, в частности ионных кристаллов в высокотемпературной области, где сильная поная проводимость препятствует измерениям ТСТ. Метод ТСТД позволяет выявить локальные уровни в области ионной проводимости (см.рис.

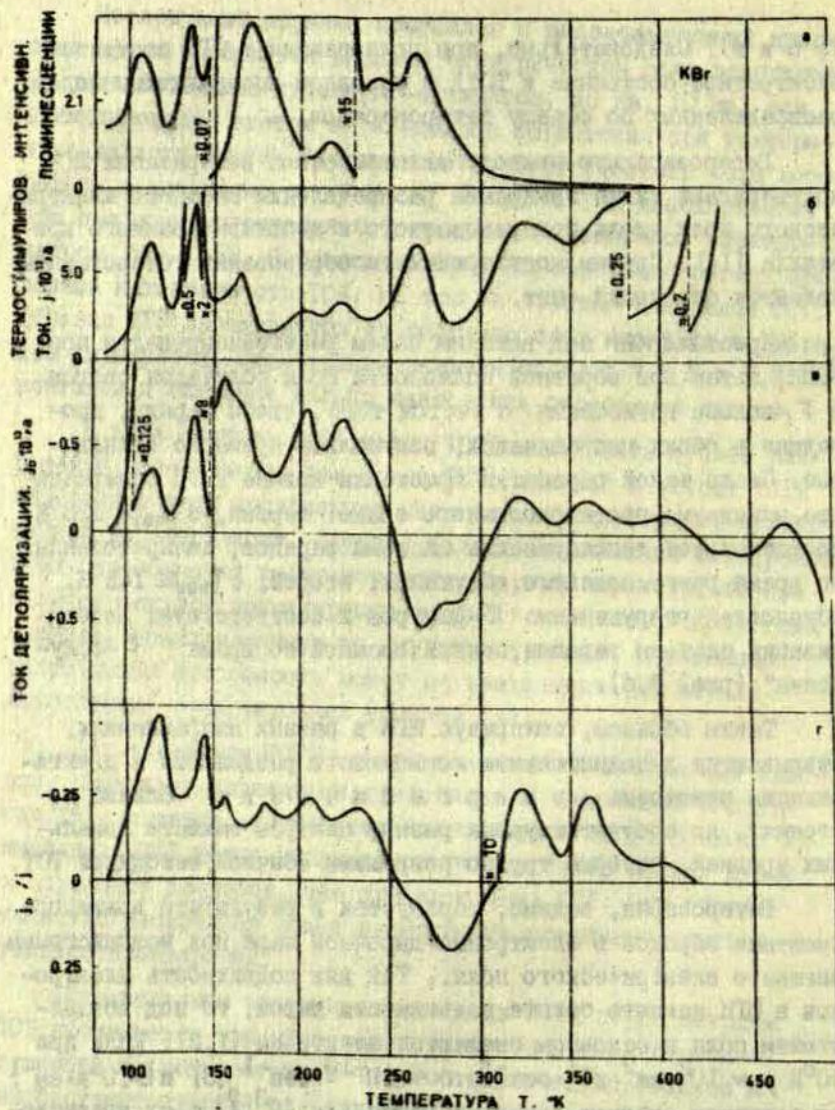
г, б и в). Следовательно, при поляризации в ШПК создается электретоное состояние и ТСТД в основном определяются полем распределенных по объему гетерозарядов.

Гетерозарядную природу электрической поляризации ШПК подтверждают также измерения распределения внешнего электрического поля вдоль поляризованного и деполяризованного кристалла [14]. Другим подтверждением образования гетерозаряда является следующий опыт.

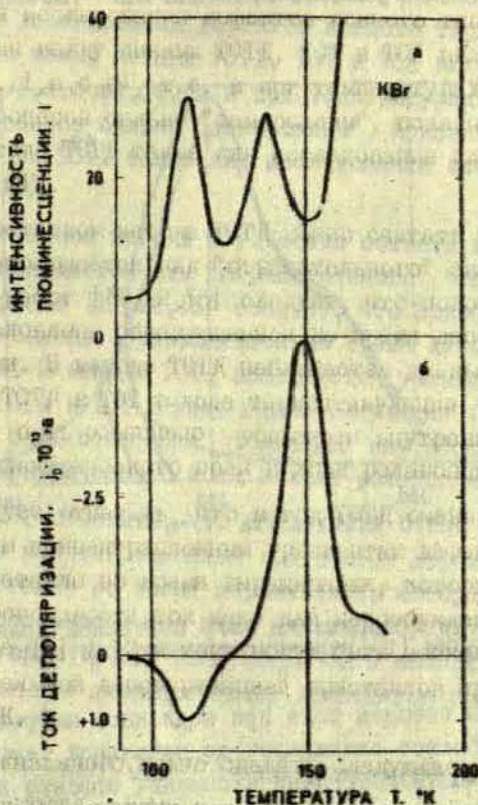
Кристалл КВг под внешним полем рентгенизировался при 90°K , затем при обратной полярности поля облучался светом в F-полосе поглощения с учетом того, чтобы заряды, прошедшие в обоих направлениях, получались примерно одинаковые. После такой обработки кристалла кривые ТСТД содержали два максимума противоположного знака: первый, с $T_{\text{max}} \approx 120^{\circ}\text{K}$, соответствует деполяризации системы зарядов, поляризованных во время рентгеновского облучения; второй, с $T_{\text{max}} \approx 145^{\circ}\text{K}$, обусловлен разрушением F'-центров и соответствует деполяризации системы зарядов, поляризованной во время "F-облучения" (рис. 2, б).

Таким образом, поляризуя ШПК в разных направлениях, открываются дополнительные возможности разделения и идентификации некоторых энергетически близких, но соответствующих разным центрам захвата локальных уровней, которые трудно разрешимы обычной методикой ТСТ.

Гетерозаряд, видимо, образуется в результате взаимного смещения зарядов в электронно-дырочной паре под воздействием внешнего электрического поля. Так как подвижность электронов в ШПК намного больше подвижности дырок, то под воздействием поля в основном смещаются электроны [1, 2]. Если при 90°K $\mu \approx 10^2 \text{ см}^2 \cdot \text{в}^{-1} \cdot \text{сек}^{-1}$, $\tau \approx 10^{-10} \text{ сек}^{-1}$ [3] и $E=10^3 \text{ в} \cdot \text{см}^{-1}$ то получаем среднюю длину смещения $l \approx 10^3 \text{ \AA}$, т.е. квазисвободные электроны под влиянием внешнего поля при температуре 90°K смещаются в среднем на несколько сот постоянных решетки.



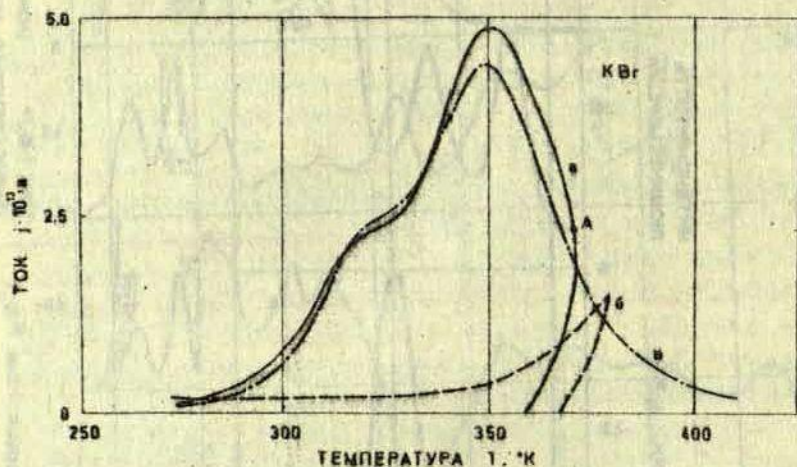
Р и с. 1. ТЛ(а), ТСТ(б), ТСТД(в) и отношение токов $i_{\text{ТСТД}}/i_{\text{ТСТ}}$ (г) в кристалле КBr, рентгенизированного 10 мин. при 90°K.



Р и с. 2. ТСД(а) и ТСТД(б) кристалла КВг, рентгенизированного при 90°К ($E = -5$ кв.см⁻¹) и стимулированного светом в F-полосе поглощения при 90°К ($E = +5$ кв.см⁻¹).

При более высоких температурах в области ионных процессов поляризация ШК возникает также при ориентации во внешнем поле электрических диполей типа бивакансия или вакансия + примесь [7,8]. При этом эффективность аккумуляции энергии поляризации в кристал-

де и "полезная отдача" этой энергии при деполяризации в этих эффектах дипольной релаксации очень высокая. Об этом свидетельствуют данные на рис. 3. Кристалл KBr (невозбужденный)



Р и с. 3. Кривые поляризации (а), повторной поляризации (б) и деполяризации (в) невозбужденного кристалла KBr .

поляризовался во внешнем поле при медленном нагреве его до точки А, затем быстро охлаждался до начальной температуры (рис. 3,а). Для оценки степени насыщения эффекта дипольной поляризации и "замораживания" его при охлаждении подобный цикл опыта повторялся (рис. 3,б). При первой поляризации получено полное насыщение, и термическая релаксация (деориентация) диполей после охлаждения незначительна. Потом, медленно нагревая, измерялись ТСТД (рис. 3,в). Видно, что площади под кривыми тока поляризации (рис. 3,а) и деполяризации (рис. 3,в) приблизительно одинаковы, следовательно, одинаковы и смещенные заряды.

Эти явления ионной поляризации успешно использованы [7,8] для исследования дефектов ионного типа. Но хорошая корреляция между пиками ТСТД, ТСТ и ТСЛ вплоть до 90°K (см. рис. I, а, б, в), т.е. и при температурах, при которых ионные процессы сильно "заморожены", показывает перспективность метода ТСТД также для исследования электронных процессов в ШПК.

Недостатком метода ТСТД можно считать то, что в ряде случаев наблюдается пик "отрицательного" знака (см. рис. I, в). Из работ [11,12,15] следует, что подобные пики могут быть обусловлены образующимися во время деполяризации гомозарядами. В методе ТСТД наблюдается уменьшение отношения величины ТСТД к ТСТ в ходе термостимуляции (см. рис. I, г). Это может быть объяснено убыванием внутреннего макроскопического электрического поля в ходе релаксации.

Следует отметить, что метод ТСТД очень чувствителен к малейшим концентрационным градиентам дефектов, возникающим в кристалле во время выращивания, которые дают в области ионной проводимости ток даже для невозбужденного кристалла (см. также [5]). Эти токи могут быть несколько уменьшены продолжительной деполяризацией кристаллов при температурах выше 500°K .

Из сказанного можно сделать следующие основные выводы.

Метод ТСТД наряду и в сочетании с методами ТСТ и ТСЛ является перспективным методом для изучения центров захвата и рекомбинации в ШПК.

Метод ТСТД по сравнению с методом ТСТ имеет преимущество именно при исследовании глубоких уровней захвата в области ионной проводимости. В случае изученных ШПК метод ТСТД практически не дает улучшения разрешающей способности термоактивационных спектров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зирап В.Э., Елумберг Я.Э., Круминьш И.Я. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, 35, 1340.
2. Зирап В.Э. Автореферат канд. диссертации. Рига, 1968.
3. Ленко В.П., Лейман В.И. - Физ. твердого тела, 1968, 10, 1812.
4. Григорьев В.А., Ободовский И.М., Рунцо М.Ф. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, 35, 1344.
5. Шибаев В.А., Авдонин В.П., Васильев И.А., Михальченко Г.А. - В кн.: Тр. межузвонской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, 248.
6. Tartakowsky P. - Z.Phys., 1930, 66, 830.
7. Vucsi C. - Phys.Rev., 1967, 164, 1200.
8. Vucsi C., Fieschi R., Guidi G. - Phys.Rev., 1966, 148, 816.
9. Семак Д.Г., Золотарев В.Ф., Чепур Д.В. - Изв. высш. учебн. заведений. Физика. 1968, II, 148.
10. Семак Д.Г., Чепур Д.В., Золотарев В.Ф. - Физ. твердого тела, 1967, 9, 1242.
11. Бордовский В.А., Бордовский Г.А., Извозчиков В.А. - Физ. и техн. полупроводников, 1970, 4, 2011.
12. Гороховатский Д.А. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1972, 3, 15.
13. Gordon A.M. - Phys.Rev., 1961, 122, 748.
14. Тале И.А. - В сб.: Физика щелочно-галогидных кристаллов. Рига, 1962, 381.
15. Фридкин В.М., Желудев И.С. Фотоэлектронны и электрофотографический процесс. М., 1960.

В.В.Пологрудов, Е.Н.Карнаухов, И.А.Парфианович

О МЕХАНИЗМЕ СТАЦИОНАРНЫХ ПОЛЕВЫХ ЭФФЕКТОВ
В ЛУМИНОСИРУЮЩИХ КРИСТАЛЛАХ

Для объяснения стационарных эффектов тушения и усиления рекомбинационной люминесценции внешним электрическим полем предложено несколько механизмов, ни один из которых в настоящее время не является общепризнанным. При этом зачастую тушение и усиление считаются обусловленными различными физическими явлениями. В работах [1] при исследовании фотостимулированной и термостимулированной люминесценции (ФСЛ и ТСЛ) кристалла $KJ-Tl$ сделан вывод, что оба эффекта связаны с одним процессом: с потерей ионизацией возбужденных излучательных и безизлучательных центров. Согласно предложенной в [1] схеме взаимодействия носителей заряда дырочный центр рекомбинации, имеющий сложную структуру, обладает набором водородоподобных электронных орбит, аналогичных орбитам Лэкса [2]. Следует учитывать только те из них, энергия связи электрона на которых больше его тепловой энергии. Таким образом, размер центра достаточно велик для того, чтобы в его состав могли входить электронные ловушки различных орбит. Уровни таких ловушек можно считать метастабильными уровнями центра рекомбинации.

Рассмотрим вначале с позиций изложенной модели полевые эффекты, наблюдаемые в релаксационной люминесценции. В результате воздействия ионизирующей радиации в кристалле создаются излучательные и безизлучательные центры, находящиеся в метастабильном состоянии, и одиночные локализованные электроны и дырки. Последующая релаксационная люминесценция состоит из внутрицентровой и рекомбинационной составляющих.

Действительно, оптическая или термическая стимуляция, освобождающая электрон из ловушки, принадлежащей центру, переводит его на один из уровней возбуждения центра. Этим обеспечивается наличие внутрицентрального компонента. Рекомбинировать с излучательным центром может как электрон, покинувший одиночную ловушку, так и электрон, освободившийся под действием внешних факторов (температуры, электрического поля и т.д.) с уровня возбуждения какого-либо центра. Соотношение внутрицентрального и рекомбинационного компонентов зависит от условий опыта. Наложение поля на люминесцирующий кристалл приводит к освобождению электронов с уровней возбуждения центров, т.е. к увеличению числа рекомбинаций. Если основной вклад в свечение вносят внутрицентровые процессы, действие поля вызывает эффект тушения. Усиление люминесценции обусловлено полевой ионизацией возбужденных безизлучательных центров, т.е. оно наблюдается в том случае, когда люминесценция является преимущественно рекомбинационной. Информацию о механизме полевой ионизации центров, находящихся в возбужденном состоянии, можно получить из анализа зависимостей полевого коэффициента ^{x)} от напряженности внешнего электрического поля.

Эксперименты проводились на KJ-Tl с концентрацией 0,1 мол. % Tl в кристалле. Образец в виде пластинки толщиной 0,65 мм помещался в вакуумный криостат. Электродами служили бериллиевая пластинка и металлическая сетка. Предварительное возбуждение осуществлялось с помощью рентгеновского аппарата УРС-60 (трубка БСВ2-Cu, 38 кв, 10 ма). Свечение Tl⁺-центров выделялось интерференционным фильтром. Электрическое поле, накладываемое на кристалл, имело частоту 50 гц. Изменения величины полевого коэффициента с напряжением V приведены на рис. 1,а (тушение ФСЛ и ТСЛ) и

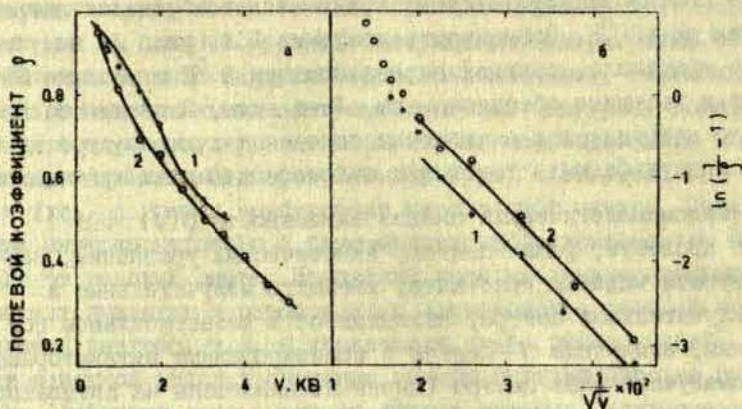
^{x)} Полевой коэффициент $\rho = I_E / I$, где I_E и I - интенсивности люминесценции с полем и без поля.

рис. 2,а (усиление ФСЛ). Зависимости, изображенные на рис. 1, снимались на кристалле, возбужденном в течение 1 сек. После снятия каждого отчета кристалл деэлектризуется нагреванием до 420°K. Зависимость усиления ФСЛ (рис. 2) получена на кристалле, рентгенизированном при 90°K в течение 20 минут и частично обесцвеченном Γ -светом. Зависимости полевого коэффициента аналогичны описанным в литературе как для цинксulfидных, так и для щелочно-галогидных кристаллов.

Феноменологический анализ зависимости $\rho(V)$ ФСЛ^{х)} можно провести, решая систему кинетических уравнений. Воспользуемся моделью кристалла, имеющего излучательные и безызлучательные центры, находящиеся в метастабильном состоянии, одиночные Γ -центры и ионизированные активаторные и безызлучательные центры (дырки локализованы на активаторе и на безызлучательных центрах). Метастабильные состояния обусловлены электронами, захваченными анионными вакансиями, входящими в состав центров.

Рассмотрим область температур, в которой вероятность термического освобождения электрона с $2p$ -уровня Γ -центра, находящегося как внутри центра рекомбинации, так и вне его, равна единице и в которой возбужденные центры рекомбинации термически не ионизируются. Свободные электроны, возникшие при полевой ионизации возбужденных центров и в результате разрушения светом одиночных Γ -центров, рекомбинируют с ионизированными активаторными и безызлучательными центрами. В условиях квазистационарности концентраций Γ -центров и ионизированных центров рекомбинации система уравнений кинетики имеет вид:

х) Для ТСЛ, как можно легко убедиться из дальнейшего, рассмотрение полностью аналогично и приводит к аналитическим зависимостям, подобным полученным.

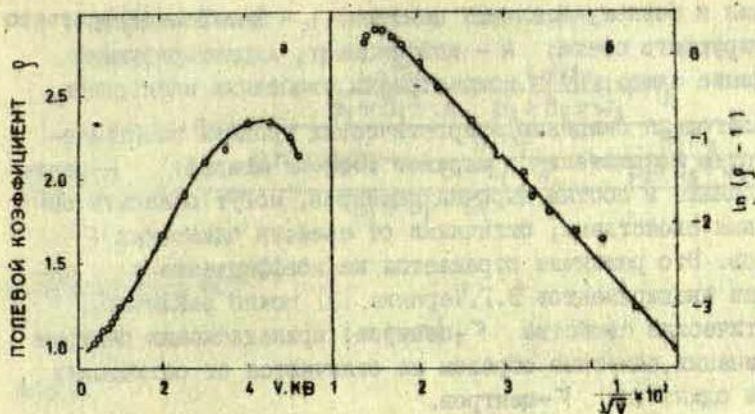


Р и с. 1. Зависимость полевого коэффициента тушения люминесценции КЛ-Тl (0,1 мол.% Тl) от напряжения (а), (б) - то же в преобразованных координатах.

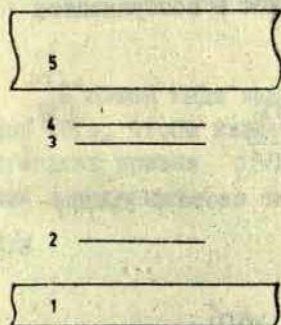
1 - ФСЛ, возбуждение в течение 1 сек при 260°К, измерение при 200°К; 2 - ТСЛ, возбуждение в течение 1 сек при 157°К, измерение в максимуме пика ТСЛ, обусловленного разрушением Тl-центров.

$$\begin{cases} \frac{dn'_1}{dt} = I_c kn_{F_1} + \beta_1 n_1 N^- - p_1 n'_1 - \delta_1 n'_1, \\ \frac{dn'_2}{dt} = I_c kn_{F_2} + \beta_2 n_2 N^- - p_2 n'_2 - \delta_2 n'_2, \\ \frac{dN^-}{dt} = I_c kn_{F_3} - \beta_1 n_1 N^- - \beta_2 n_2 N^-, \end{cases} \quad (I)$$

где n'_1 и n'_2 - соответственно концентрации центров свечения и безызлучательных центров, находящихся в возбужденном состоянии (4 на рис. 3); n_1 и n_2 - концентрации ионизированных центров свечения и безызлучательных центров соответственно; n_{F_1} , n_{F_2} и n_{F_3} - концентрации F-центров,



Р и с. 2. Зависимость полевого коэффициента усиления ФСЛ КЖ-Т1 (0,1 мол.% Т1) от напряжения (а), (б) - то же в преобразованных координатах.



Р и с. 3. Энергетический спектр центра рекомбинации.

1 - валентная зона; 2 - основной уровень; 3 - метастабильный уровень; 4 - уровень возбуждения; 5 - зона проводимости.

входящих в состав излучательных и безызлучательных центров, и концентрация одиночных F-центров соответственно; β_1 и β_2 - коэффициенты рекомбинации свободного электрона с ионизированными излучательными и безызлучательными центрами; δ_1 и δ_2 - вероятности заполнения электронами, находящимися на уровнях возбуждения 4, анионных вакансий, принадлежащих центрам свечения и безызлучательным центрам; ρ_1 и ρ_2 - вероятности девозбуждения центров

свечения и безызлучательных центров; I_c - интенсивность стимулирующего света; k - коэффициент, характеризующий поглощение света; N^- - концентрация свободных электронов.

Благодаря смещению энергетических уровней электрическим полем положительных зарядов (эффект Штарка) F-центры, входящие в состав дырочных центров, могут обладать оптическими свойствами, отличными от свойств одиночных F-центров. Это различие отражается на коэффициенте k , однако из экспериментов В.Г.Черняка [3] можно заключить, что оптические свойства F-центров, принадлежащих центрам рекомбинации, заметным образом не отличаются от оптических свойств одиночных F-центров.

При решении системы уравнений (I) следует иметь в виду, что время жизни электронов в свободном состоянии и на уровнях возбуждения достаточно мало, так что

$$\frac{dN^-}{dt} = 0, \quad \frac{dn_1'}{dt} = 0, \quad \frac{dn_2'}{dt} = 0. \quad (2)$$

Концентрация центров свечения, находящихся в возбужденном состоянии определяется выражением

$$n_1' = \frac{I_c k n_{f_1} + \frac{\beta_1 n_1}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2} I_c k n_{f_2}}{p_1 + \delta_1}. \quad (3)$$

При наложенном внешнем электрическом поле система уравнений (I) принимает вид

$$\begin{cases} \frac{dn_1'}{dt} = I_c k n_{f_1} + \beta_1 n_1 N^- - p_1 n_1' - \delta_1 n_1' - w_1 n_1', \\ \frac{dn_2'}{dt} = I_c k n_{f_2} + \beta_2 n_2 N^- - p_2 n_2' - \delta_2 n_2' - w_2 n_2', \\ \frac{dN^-}{dt} = I_c k n_{f_3} + w_1 n_1' + w_2 n_2' - \beta_1 n_1 N^- - \beta_2 n_2 N^-, \end{cases} \quad (4)$$

где w_1 и w_2 - вероятности ионизации электрическим полем возбужденных излучательных и безызлучательных центров со-

ответственно. Тогда

$$n'_1 = I_c k \frac{n_{F_1} + \beta_1 n_1 \frac{w_1 n_{F_1}}{\rho_1 + \delta_1 + w_1} + \frac{w_2 n_{F_2}}{\rho_2 + \delta_2 + w_2} + n_{F_3}}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 - w_1 \frac{\beta_1 n_1}{\rho_1 + \delta_1 + w_1} - w_2 \frac{\beta_2 n_2}{\rho_2 + \delta_2 + w_2}} \quad (5)$$

Интенсивность ФЛ

$$I = \rho_1 n'_1, \quad (6)$$

откуда

$$\varphi = \frac{n_{F_1} + \beta_1 n_1 \frac{w_1 n_{F_1}}{\rho_1 + \delta_1 + w_1} + \frac{w_2 n_{F_2}}{\rho_2 + \delta_2 + w_2} + n_{F_3}}{\left(1 + \frac{w_1}{\rho_1 + \delta_1}\right) \left(n_{F_1} + \frac{\beta_1 n_1}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2} n_{F_3}\right)} \quad (7)$$

В общем виде зависимость $\varphi(V)$ оказывается сложной. Для того, чтобы извлечь информацию из экспериментально полученных кривых $\varphi(V)$, рассмотрим порознь эффекты тушения и усиления.

При

$$n_1 = 0 \quad (8)$$

получаем выражение, описывающее тушение люминесценции:

$$\varphi = \frac{1}{1 + \frac{w_1}{\rho_1 + \delta_1}} \quad (9)$$

Поскольку исходные уравнения (1) и (4) составлены для квазистационарного случая концентраций ионизированных

центров рекомбинации, принимая условие (8), мы не можем учесть появление ионизированных центров свечения при наложении электрического поля. Таким образом, для выполнения соотношения (9), кроме условия (8), необходимы слабые поля, чтобы можно было пренебречь рекомбинациями электронов с ионизированными излучательными центрами, возникающими в результате полевой ионизации возбужденных центров.

Обратимся к эффекту усиления. Рассмотрим область слабого поля, где

$$\begin{aligned} \rho_1 + \delta_1 &\gg w_1, \\ \rho_2 + \delta_2 &\gg w_2. \end{aligned} \quad (10)$$

Членами $w_1 \beta_1 n_1 / (\rho_1 + \delta_1 + w_1)$ и $w_2 \beta_2 n_2 / (\rho_2 + \delta_2 + w_2)$ в (7) учитывается пополнение концентрации свободных электронов за счет полевого выброса тех электронов, которые оказались на уровнях возбуждения в результате рекомбинации. Очевидно, что в слабых полях вклад от этого процесса в суммарный эффект ничтожно мал и

$$\begin{aligned} w_1 \frac{\beta_1 n_1}{\rho_1 + \delta_1 + w_1} &= 0, \\ w_2 \frac{\beta_2 n_2}{\rho_2 + \delta_2 + w_2} &= 0. \end{aligned} \quad (11)$$

Поскольку усиление люминесценции наблюдается в рекомбинационном процессе, внутрицентральной составляющей в общем свечении можно пренебречь ($n_{F1} = 0$). Тогда

$$q = 1 - \frac{n_{F2}}{n_{F3}} \frac{w_2}{\rho_2 + \delta_2}. \quad (12)$$

Характер зависимостей $q(V)$ определяется видом функции $w(V)$. Процессы ионизации возбужденных центров рекомбинации могут быть аналогичными процессам ионизации атомов электрическим полем: С. Зинер [4] предложил механизм перевода электрона в зону проводимости путем туннель-

ного проникновения через потенциальный барьер. Вероятность такого перехода

$$w \sim \exp\left(-\frac{b_0}{E}\right), \quad (13)$$

где b_0 - коэффициент, зависящий от высоты потенциального барьера.

Туннельный переход, облегченный тепловыми колебаниями решетки (термотуннельный переход), также описывается выражением (13); лишь предэкспоненциальный множитель пропорционален вероятности термического перехода электрона на уровень, с которого осуществляется туннелирование.

Л.В.Келдыш [5] рассмотрел туннельный переход с участием многих фононов. В этом случае

$$w \sim \exp\left[-\frac{\epsilon}{kT} + \frac{1}{24m} \frac{(\epsilon\hbar E)^2}{(kT)^3}\right]. \quad (14)$$

По термополювому механизму ионизации Я.И.Френкеля [6] (понижение поля высоты потенциального барьера)

$$w \sim \exp\left(-\frac{\epsilon - 2\sqrt{\frac{e^3 E}{\epsilon_0}}}{kT}\right). \quad (15)$$

Серьезным аргументом против последних двух механизмов является постоянство величины тушения в широком интервале температур [7]. Кроме того, в области не очень сильных полей зависимость $\varphi(V)$ эффекта усиления хорошо спрямляется в координатах $\ln(\varphi - 1)$; $V^{-1/2}$ (рис. 2, б), эффекта тушения - в координатах $\ln(1/\varphi - 1)$; $V^{-1/2}$ (рис. 1, б). Следовательно, функция $w(V)$ может быть представлена в виде

$$w = w_0 \exp\left(-\frac{b}{\sqrt{V}}\right), \quad (16)$$

х) В аналогичных координатах спрямляется зависимость от напряжения величины усиления ФСЛ кристалла КВг-Т1 [8].

где w_1 и b - величины, не зависящие от напряжения. Это выражение совпадает с выражением, описывающим ионизацию с участием туннельного процесса, когда внешнее поле концентрируется в кристалле благодаря наличию барьера Шоттки (напряженность поля в барьере пропорциональна квадратному корню из приложенного напряжения).

Нетрудно убедиться в том, что использованные полулогарифмические координаты пригодны для спрямления начальных участков зависимостей $\rho(V)$ стационарной люминесценции. Воспользуемся, как и прежде, моделью кристалла с двумя типами центров рекомбинации. Во время возбуждения ионизирующей радиацией в единице объема в секунду рождается α электронно-дырочных пар. Стационарная люминесценция характеризуется постоянством концентраций ионизированных центров рекомбинации. Интересующими нас кинетическими уравнениями являются

$$\begin{cases} \frac{dn_1'}{dt} = \beta_1 n_1 N^- - p_1 n_1' - \delta_1 n_1' , \\ \frac{dN^-}{dt} = \alpha - \beta_1 n_1 N^- - \beta_2 n_2 N^- - \delta N^- , \end{cases} \quad (17)$$

где δ - вероятность захвата электронов ловушками, не связанными с центрами рекомбинации. Решение уравнений (17)

$$n_1' = \frac{\alpha}{p_1 + \delta_1} \frac{\beta_1 n_1}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta} . \quad (18)$$

Во внешнем электрическом поле система уравнений кинетики представляется следующим образом

$$\begin{cases} \frac{dn_1'}{dt} = \beta_1 n_1 N^- - p_1 n_1' - \delta_1 n_1' - w_1 n_1' , \\ \frac{dn_2'}{dt} = \beta_2 n_2 N^- - p_2 n_2' - \delta_2 n_2' - w_2 n_2' , \\ \frac{dN^-}{dt} = \alpha + w_1 n_1' + w_2 n_2' - \beta_1 n_1 N^- - \beta_2 n_2 N^- - \delta N^- ; \end{cases} \quad (19)$$

следовательно, в общем виде

$$\rho = \frac{1 + \frac{n_2'}{\alpha} w_2}{1 + \frac{\beta_2 n_2 + \delta}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta)(\rho_1 + \delta_1)} w_1} \quad (20)$$

Тушение люминесценции имеет место при

$$w_1 \frac{\beta_2 n_2 + \delta}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta)(\rho_1 + \delta_1)} > \frac{n_2'}{\alpha} w_2 \quad (21)$$

При обратном неравенстве наблюдается усиление.

В случае малых рекомбинационных потерь, когда

$$\alpha \gg w_2 n_2', \quad (22)$$

что наиболее вероятно в слабых полях, тушение люминесценции описывается выражением

$$\rho = \frac{1}{1 + A \exp\left(-\frac{b_1}{\sqrt{V}}\right)}, \quad (23)$$

$$A = \frac{\beta_2 n_2 + \delta}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta)(\rho_1 + \delta_1)} w_{01}.$$

В условиях сильного решетного тушения количество рекомбинаций на излучательных центрах незначительно, то есть $\alpha \gg w_1 n_1'$ и

$$n_2' = \frac{\alpha \beta_2 n_2}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta) \left(\rho_2 + \delta_2 + w_2 \frac{\beta_1 n_1 + \delta}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta} \right)} \quad (24)$$

Из (20) и (24) для усиления люминесценции получаем

$$\rho = \frac{1 + \frac{\beta_2 n_2}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta) \left(\rho_2 + \delta_2 + w_2 \frac{\beta_1 n_1 + \delta}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta} \right)} w_2}{1 + \frac{\beta_2 n_2 + \delta}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta) (\rho_1 + \delta_1)} w_1} \quad (25)$$

Выражение (25) описывает зависимость, возрастающую в слабых полях (условие (10)) по закону

$$\rho = 1 + B \exp\left(-\frac{b_2}{\sqrt{V}}\right), \quad (26)$$

$$B = \frac{\beta_2 n_2}{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta) (\rho_2 + \delta_2)} w_{02}$$

и спадающую в высоких. В предельном случае, когда

$$w_2 \frac{\beta_1 n_1 + \delta}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta} \gg \rho_2 + \delta_2,$$

$$w_1 \frac{\beta_2 n_2 + \delta}{\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta} \gg \rho_1 + \delta_1,$$

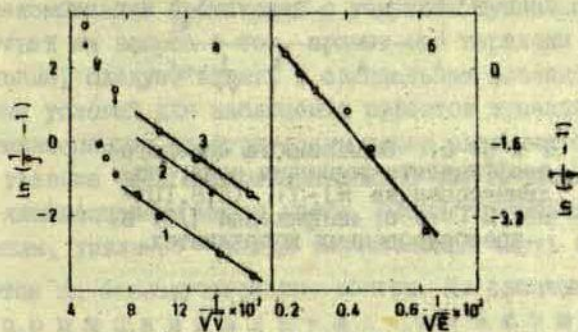
усиление с ростом напряжения уменьшается согласно

$$\rho = C \exp\left(\frac{b_1}{\sqrt{V}}\right), \quad (28)$$

$$C = \frac{(\beta_1 n_1 + \beta_2 n_2 + \delta) (\rho_1 + \delta_1)}{(\beta_1 n_1 + \delta) (\beta_2 n_2 + \delta) w_{01}}.$$

Авторы работы [9] исследовали тушение электрическим полем α -сцинтилляций ZnS-Ag. Результаты их экспериментов (рис. 2, в [9]) в координатах $\ln(\rho/\rho_0)$; $V^{-1/2}$ приведе-

ны на рис. 4, а. Начальные участки зависимостей спрямляются в полулוגарифмических координатах. х) О наличии барьера Шоттки, кроме $V^{-1/2}$, говорит также тот факт, что тушение оцинтилляций наблюдается, когда α -частицы входят через отрицательный электрод. При возбуждении со стороны положительного электрода поле не влияет на амплитуду оцинтилляций. Прослеженное В.П. Денкоом [12] тушение фотолуминесценции $KBr-In$, возбуждаемой в С-полосе поглощения, в преобразованных координатах представлено на рис. 4, б.

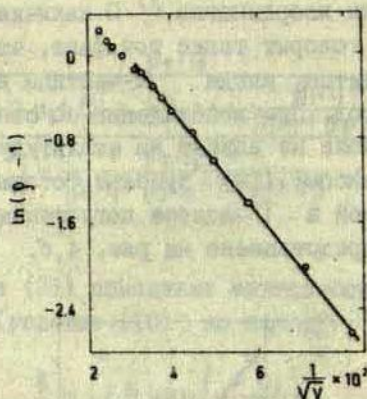


Р и с. 4. Зависимости полевого коэффициента тушения люминесценции от напряжения в преобразованных координатах.

а - тушение постоянным электрическим полем α -оцинтилляций в монокристалле $ZnS-Ag$ для различных энергий α -частиц: 1-8,77 Мэв, 2-5,15 Мэв, 3-3 Мэв [9]; б - тушение постоянным электрическим полем фотолуминесценции $KBr-In$, возбуждаемой в С-полосе поглощения [12]

($E=V/d$, где d - толщина кристалла).

х) Полученные результаты интерпретируются авторами [9] с точки зрения туннелирования дырок с центров свечения в валентную зону (механизм, обсужденный [10]). Исследования, проведенные в работе [11] на $KJ-Tl$, показали, что в области термической нестабильности Tl^{++} -центров уход дырок под действием поля действительно имеет место, но этот эффект слишком мал для того, чтобы объяснить наблюдаемое тушение.



Р и с. 5. Зависимости полевого коэффициента усиления рентгенолюминесценции КJ-Tl ($3,5 \cdot 10^{-5}$ мол. % Tl) от напряжения [13] в преобразованных координатах.

На рис. 5 в координатах $\ln(\varphi - 1)$; $V^{-1/2}$ изображена полученная нами [13] зависимость $\varphi(V)$ эффекта усиления рентгенолюминесценции КJ-Tl ($3,5 \cdot 10^{-5}$ мол. % Tl). Подобные координаты использованы в работе [14] для анализа зависимости величины усиления рентгенолюминесценции ZnS-Mn от напряжения. Автор [14] исходил из механизма ударной ионизации безызлучательных центров электронами, ускоренными электрическим полем. При этом безызлучательные рекомбинации постулировались дырочно-электронными. Одинаковый характер зависимостей $\varphi(V)$ для стационарной люминесценции и ФСЛ (рис. 5 и 2) исключает из рассмотрения ударную ионизацию. Уменьшение полевого коэффициента после прохождения зависимости $\varphi(V)$ через максимум (рис. 2, а, см. также [15, 16]) с позиций рассмотренной схемы объясняется тем, что переходы, вызванные электрическим полем (ионизация), успешно конкурируют с внутрицентровыми (см. формулы 7, 20, 25, 28).

Обобщая результаты, можно отметить, что экспериментальные зависимости величин полевых эффектов от напряжения служат подтверждением развитых в [1] представлений о характере взаимодействия носителей заряда в кристаллах. Не менее важным является вывод о концентрации электрического поля в объеме щелочно-галогидного кристалла, т.е. об образовании барьера Шоттки. Из анализа зависимостей $\rho(V)$ следует, что ионизация электрическим полем возбужденного центра рекомбинации происходит с участием туннельного процесса. Ответ на вопрос о том, прямые это переходы или термотуннельные, следует искать в специальных исследованиях. Критериями условий для наблюдения эффектов тушения и усиления люминесценции электрическим полем являются соответственно условие (21) и противоположное ему неравенство. Тушение люминесценции имеет место, когда рекомбинационные потери малы, усиление — когда значительная часть энергии отвлекается на безызлучательные центры. Из сказанного очевидно принципиальная невозможность повышения электрическим полем выхода люминесценции кристаллов с низкими рекомбинационными потерями.

Научно-исследовательский институт
прикладной физики при Иркутском
государственном университете им.

А.А. Жданова

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1971, 35, 1320; Пологрудов В.В. Диссертация. Иркутск, 1971; Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. Материалы VIII физической междузювской научной конференции Дальнего Востока. Хабаровск, 1971, 247.
2. Lax M. - Phys.Rev., 1960, 119, 1502.
3. Черняк В.Г. Диссертация. Рига, 1968.
4. Zener C. - Proc.Roy.Soc., 1934, A145, 523.
5. Келдыш Л.В. - Ж. эксперим. и теор. физ., 1958, 34, 962.
6. Френкель Я.И. Собрание избранных трудов. М., -Л., Изд-во АН СССР, 1958, 2, 217.
7. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. Материалы VIII физической междузювской научной конференции Дальнего Востока. Хабаровск, 1971, 256.
8. Денкс В.П. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, 29, 486.
9. Панов В.П., Гаврилов Ф.Ф., Безаль В.С. - Изв. высш. учебн. заведений. Физика. 1968, 5, 60.
10. Taylor K.N.R. - J. Phys.Chem.Solids, 1962, 23, 1689.
11. Григорьев В.А., Ляпиковский В.К., Осодовский И.М. - Физ. твердого тела, 1969, 11, 2996.
12. Денкс В.П. Диссертация. Тарту, 1969.
13. Parfianovich I.A., Pologrudov V.V., Karnaukhov E.N. - In: Proceedings of the Internat.Conf. on Luminescence. Budapest, 1966, 751.
14. Marti G. - Acta phys.pol., 1964, 25, 34, 727.
15. Destriau G., Mattler J., Destriau M., Gumlich H.E. - J. Electrochem.Soc., 1955, 102, 682.
16. Wendel G. - Acta phys.acad.sci. Hungaricae, 1962, 14, 255.

Ю.Р. Забло, В.П. Зейкаго

О МИГРАЦИИ И ЗАХВАТЕ АНИОННЫХ ВАКАНСИЙ В КРИСТАЛЛАХ KCl И KBr

Миграция анионных вакансий в щелочных галогенидах изучалась в течение многих лет, в основном методами электропроводности и диффузии. Показано, что во всех этих экспериментах необходимо учитывать захват вакансий другими дефектами (образование пар вакансий, тривакансий, комплексов вакансия-примесь) [1,2]. Нет хороших методов прямого исследования процессов захвата вакансий и образования комплексных дефектов.

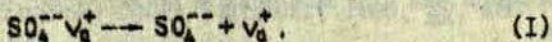
В настоящей работе рассматривается оригинальный метод изучения миграции и захвата анионных вакансий в щелочных галогенидах, в качестве детекторов используя примеси молекулярных анионов. В методе использована чувствительность внутренних колебаний молекулярных примесей к присутствию в ближайшем окружении других дефектов [3,4].

В качестве молекулярных примесей взяты сульфат-ионы. Кристаллы KCl и KBr с сульфат-ионами выращены из расплава, содержащего растворенный сульфат калия. Концентрация анионов сульфата в кристалле определялась по инфракрасному поглощению примесей в районе внутренних валентных колебаний ($1000-1300 \text{ см}^{-1}$). Верхний предел концентраций обусловлен началом образования кластеров и в большинстве случаев равнялся примерно 10^{-5} мол. %.

При малых концентрациях основная часть сульфат-ионов занимает анионные узлы решетки щелочного галогенида [3]. Если в ближайшем окружении сульфат-иона нет других дефектов,

симметрия примесного центра совпадает с симметрией оvoidного иона, т.е. T_d . В этом случае трехкратно вырожденное валентное колебание сульфат-иона дает одну полосу поглощения в инфракрасном спектре. Свежевыращенные кристаллы имеют три полосы в инфракрасном спектре поглощения. Все эти полосы связаны с центрами сульфат-ион-анионная вакансия [4]. Присутствие анионной вакансии в позиции (IIО) понижает симметрию дефекта от T_d до C_1 . В действительности симметрия этого комплекса близка к C_{3v} , поэтому в инфракрасном спектре поглощения имеются две основные полосы, одна из которых расщеплена на две компоненты (рис. 1).

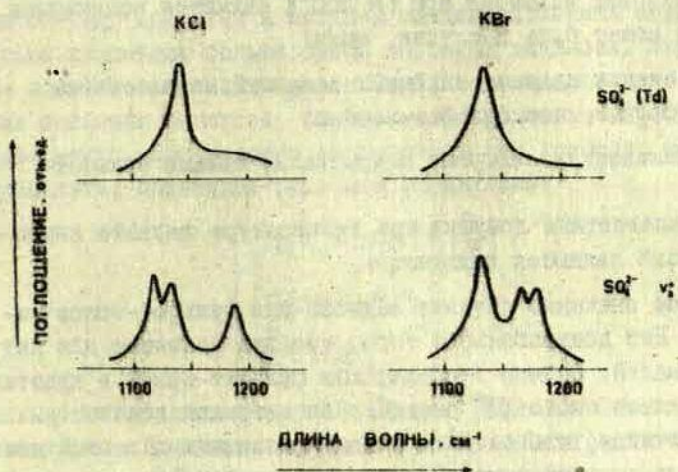
При повышенных температурах (выше комнатной температуры) эти полосы исчезают и в инфракрасном спектре поглощения наблюдается только одна полоса (рис. 1 и 2). Это, по-видимому, связано с термическим разрушением комплексов сульфат-ион-анионная вакансия согласно реакции



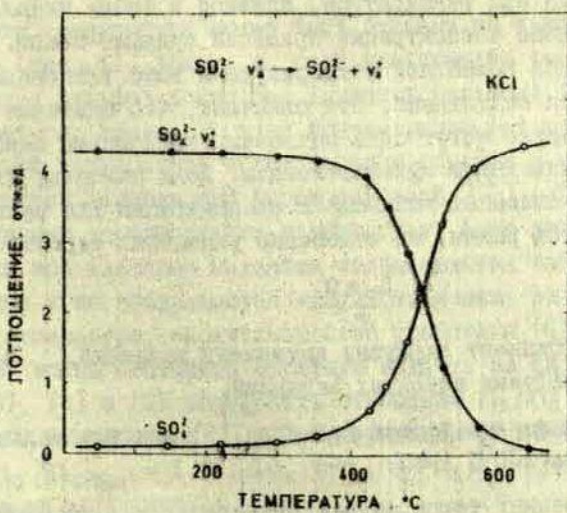
Последующей закалкой до комнатной температуры возможно получить кристаллы с сульфат-ионом без локальной компенсации заряда (без анионных вакансий рядом с сульфат-ионами). Возможны два пути образования в закаленных кристаллах комплексов сульфат-ион-анионная вакансия: 1) нагрев выше комнатной температуры; 2) облучение при комнатной температуре (при этом фотоны должны иметь энергию, достаточную для стимуляции ионных процессов).

При нагреве скоростью менее 2 град/мин на кривой зависимости поглощения от температуры имеются два температурных интервала (рис. 3): в первом (от комнатной до примерно 400°C) имеет место образование комплексов сульфат-ион-анионная вакансия, а во втором (выше 400°C) — термическое разрушение комплексов сульфат-ион-анионная вакансия (I).

Возможность получения в кристаллах изолированных анионных вакансий в результате закалки указывает на большую эффективность



Р и с. 1.



Р и с. 2.

захвата анионных вакансий неизвестными ловушками (изолированные анионные вакансии при $t > 200^\circ\text{C}$ являются подвижными [5]). Это может быть в случае, если:

- 1) сечение захвата анионных вакансий неизвестными центрами больше, чем сульфат-ионами;
- 2) неизвестных ловушек в кристалле больше сульфат-ионов;
- 3) неизвестные ловушки при температуре захвата анионных вакансий являются подвижными.

Точное значение сечения захвата для сульфат-ионов неизвестно. Нет доказательств того, что эта величина для них является малой. Обычно концентрация сульфат-ионов в кристаллах составляет около 10^{-5} мол.%. Концентрация неизвестных ловушек (считая, что сечения захвата анионных вакансий для неизвестных ловушек и сульфат-ионов одинаковы) должна быть на порядок больше этого, т.е. около 10^{-4} мол.%. В кристаллах нет других примесей с концентрацией выше 10^{-5} мол.%. Допустим, что неизвестными ловушками являются катионные вакансии. Их концентрация при температуре, близкой к точке плавления кристалла, больше концентрации примесей сульфат-ионов. С другой стороны, при комнатной температуре и выше катионные вакансии являются подвижными. Это означает, что анионные вакансии более вероятно могут быть захвачены катионными вакансиями, нежели неподвижными сульфат-ионами. Если считать, что сечение захвата анионных вакансий и концентрации для сульфат-ионов и катионов равны, то отношение указанных вероятностей равно:

$$A = \frac{D_c + D_a}{D_a} \quad (2)$$

где D_c - коэффициент диффузии катионных вакансий, D_a - коэффициент диффузии анионных вакансий.

Используя данные теории Лидьярда [6] для кристалла KCl при температуре 300°C $A=40$.

При повышенных температурах происходит термическая генерация новых катионных и анионных вакансий. Во время после-

дущей закалки все анионные вакансии (созданные термически и освобожденные от сульфат-ионов) захватываются катионными вакансиями. При этом в среднем каждая катионная вакансия должна захватить больше одной анионной вакансии. Минимальное количество катионных вакансий, необходимое для захвата всех анионных вакансий, определяется условием $n_a \geq 2n_c$. Температуру, при которой выполняется это условие, можно определить, пользуясь системой уравнений:

$$\begin{cases} n_a n_c = \exp\left(-\frac{g}{kT}\right), & (3) \end{cases}$$

$$\begin{cases} n_a = n_c + n_i, & (4) \end{cases}$$

$$\begin{cases} \frac{n_a}{n_c} \geq 2, & (5) \end{cases}$$

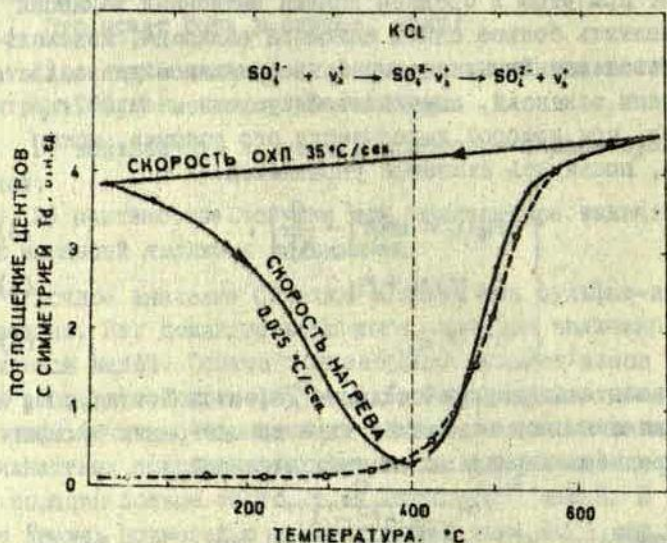
где g - свободная энергия создания дефектов Шоттки, n_a - концентрация анионных вакансий, n_i - концентрация сульфат-ионов, n_c - концентрация катионных вакансий.

Тогда

$$T \geq \frac{g}{-k \ln(2n_i^2)}$$

Для кристалла KCl по Лидьярду [6] при $n_i = 3 \cdot 10^{-7}$
 $T \geq 500^\circ\text{C}$.

Эта температура может быть оценена по экспериментальной кривой (рис. 4). Кривые а дают зависимость равновесной концентрации сульфат-ионов без анионных вакансий ($n_i - n_{oi}$) от температуры. Кривые б дают концентрации тех же центров при комнатной температуре после закалки образца в зависимости температуры нагрева его перед закалкой (T_q). Точка T_{qm} приближенно характеризует температуру, выше которой после закалки все анионные вакансии захватываются катионными вакансиями и не возвращаются к сульфат-ионам. Видно, что T_{qm} выше температуры, определяемой из уравнения (6). Следовательно, можно поставить обратную задачу: из системы уравнений (3), (4) и (5) определить отношение n_a/n_c , соответствующее температуре T_{qm} . Из приведенных данных следует, что $(n_a/n_c)_{T_{qm}} = 1,02$. То, что $(n_a/n_c)_{T_{qm}} < 2$, может быть объяснено следующим:



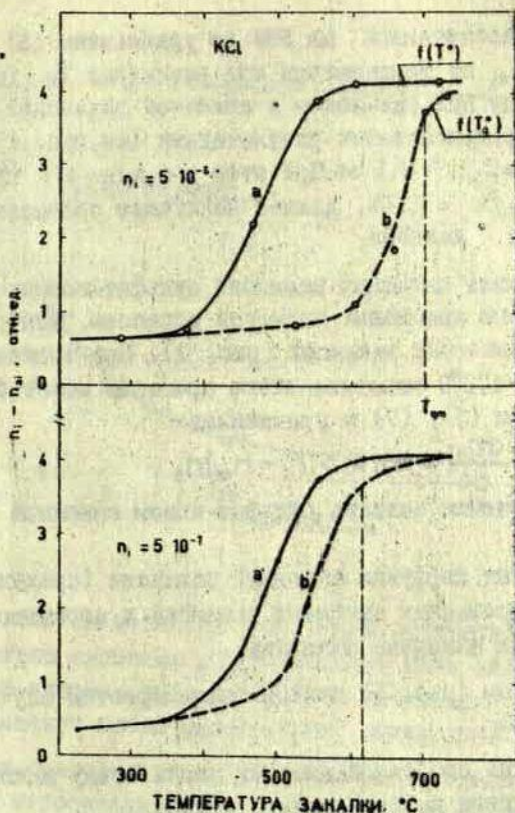
Р и с. 3.

1) только часть равновесных дефектов по Шоттки, образованных при температуре T_q , "замораживается" при закалке;

2) при T_q необходимо иметь $n_c \geq n_i$ для получения $n_{ai} = 0$ (n_{ai} - концентрация центров, состоящих из сульфат-иона и анионной вакансии) при комнатной температуре;

3) во время закалки из вакансий образуются большие линейные центры с анионными вакансиями на концах (для центров из пяти вакансий $n_a/n_c = 1.5$, из семи вакансий - $n_a/n_c = 1.3, \dots$).

В области температур, при которых часть анионных вакансий захвачена сульфат-ионами, равновесная концентрация комплексов из сульфат-ионов с анионными вакансиями может быть рассчитана по уравнению (3) и приведенным уравнениям



Р и с. 4.

$$n_{ai} = 12n_a(n_i - n_{ai}) \exp\left(\frac{g_i}{kT}\right); \quad (6)$$

$$n_c + n_i = n_{ai} + n_a, \quad (7)$$

где g_i — свободная энергия связи сульфат-иона с анионной вакансией в комплексе,

n_{01} - концентрация комплексов сульфат-ионов с анионной вакансией,

Сравнением рассчитанной на ЭВМ по уравнениям (3), (6), (7) зависимости n_{01} от температуры при различных h_1 (энергетия связи между сульфат-ионом и анионной вакансией) с полученными экспериментальными результатами (см. рис. 2) было определено $h_1 = 1,1 \pm 0,1$ эв. При этом в $q_1 = h_1 + s_1 T$ принялось значение $s_1/k = 31 \pm 9$, дающее наилучшее согласие с экспериментальными данными.

Повторный захват анионных вакансий сульфат-ионами при нагреве закаленного кристалла является процессом, контролируемым диффузией анионных вакансий (рис. 3). При постоянной температуре около 400°C кинетика этого процесса может быть описана уравнениями (3), (7) и уравнением

$$\frac{dn_{01}}{dt} = 4\pi R_1 D (n_1 - n_{01})/n_a, \quad (8)$$

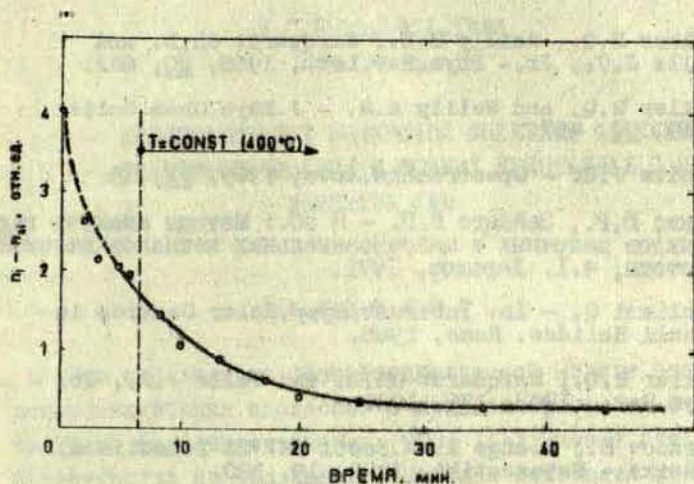
где R_1 - радиус сечения захвата сульфат-ионом анионной вакансии;

D - коэффициент диффузии анионной вакансии (средний для изолированных анионных вакансий и агрегатов, содержащих анионные вакансии).

По нашим данным (рис. 5), даже в таком простом случае трудно определить R_1 .

Точное значение свободной энергии связи между анионной и катионной вакансиями не определено.

Как указано выше, другим вариантом образования комплексов сульфат-ион-анионная вакансия в закаленном кристалле при комнатной температуре является облучение его фотонами с достаточно высокой энергией. Наблюдалось образование этих комплексов при облучении рентгеновскими лучами и светом (в F -полосе поглощения). Механизм этого процесса следующий. Рентгеновские лучи образуют F -центры главным образом в анионных вакансиях, созданных путем радиационного разрушения



Р и с. 5.

комплексов из вакансий [7]. После оптического разрушения F-центров анионные вакансии могут быть захвачены либо сульфат-ионами, либо катионными вакансиями. Этот процесс представляет собой радиационный отжиг кристалла.

Из приведенных результатов можно сделать некоторые выводы относительно ионных процессов в щелочных галогенидах:

1) в интервале температур примерно от 400°K до точки плавления идет процесс отжига вакансий;

2) в интервале температур примерно от 200 до 400°K поливакансии могут быть "заморожены" закалкой от температур выше 400°K ; в связи с подвижностью моновакансий возможен отжиг кристалла путем радиационного разрушения поливакансий;

3) при температурах ниже 200°K отжиг вакансий невозможен.

ЛИТЕРАТУРА

1. Fuller R.Q., Reilly M.H., Marquardt Ch.L. and Wells J.C., Jr. - Phys.Rev.Lett., 1968, 20, 662.
2. Fuller R.Q. and Reilly M.H. - J.Phys.Chem.Solids, 1969, 30, 457.
3. Decius J.C. - Spectrochim.Acta, 1965, 21, 15.
4. Закис Ю.Р., Зейкац В.П. - В сб.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч.I. Харьков, 1971.
5. Qinliani Q. - In: Internat.Symp.Color Centres in Alkali Halides. Rome, 1968.
6. Fuller R.Q., Marquardt Ch.L. and Wells J.C., Jr. - Phys.Rev., 1968, 176, 1036.
7. Muradov S., Elango M. - Eesti NSV TA Toimetised. Füüsika - Matemaatika, 1970, 19, 320.

ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА И ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

В.Г.Була, И.А.Тале

АЛГОРИТМИЗАЦИЯ ИЗМЕРЕНИЙ СПЕКТРОВ ФРАКЦИОННОГО ТЕРМОВЫСВЕЧИВАНИЯ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ С ПРИ- МЕНЕНИЕМ УВМ

В в е д е н и е

При определении феноменологической модели электронных рекомбинационных процессов в кристаллофосфорах метод фракционного термовысвечивания (ФТВ) [1-3] имеет существенные преимущества по сравнению с методом измерения кривых термовысвечивания и кинетики послесвечения [4, 5]. Помимо более высокого разрешения и точности метод ФТВ позволяет непосредственно оценить спектр энергий тепловой ионизации центров захвата (ЦЗ) и функцию начального распределения электронных возбуждений ЦЗ разного сорта без предварительных предположений о моноэнергетичности последних и знания частотных факторов. Метод применим в случае одновременного опустошения ЦЗ равной глубины, когда интерпретация кривых термовысвечивания становится малоэффективной.

Идея метода заключается в измерении высвеченной светосуммы как неубывающей функции средней энергии тепловой ионизации преимущественно опустошающихся ЦЗ. Первая производная этой функции представляет собой спектр ФТВ, который по размерности соответствует плотности локальных состояний [6]. Ключевыми проблемами метода таким образом являются: а) измерение средних энергий тепловой ионизации преимущественно опустошающихся ЦЗ и соответствующих этим энергиям парциальных высвеченных светосумм независимо от меха-

низма и кинетики рекомбинационных процессов; б) интерпретация спектров ФТВ с учетом кинетики рекомбинационных процессов, т.е. оценка энергетического спектра ЦЗ и функции начального распределения электронных возбуждений по ЦЗ разной глубины.

Теория метода ФТВ развита в приближении зонных рекомбинационных процессов. Предполагается, что временем переноса делокализованных возбуждений по сравнению с продолжительностью пребывания последних на ЦЗ и постоянной времени измерительной аппаратуры можно пренебречь [1, 4, 6]. Следовательно, интенсивность рекомбинационной люминесценции безынерционно следует изменениям скорости делокализации электронных возбуждений. Тогда среднюю энергию тепловой ионизации преимущественно опустошающегося ЦЗ (\bar{E}) можно вычислить из температурной зависимости интенсивности рекомбинационной люминесценции $I(T)$ по соотношению

$$\bar{E} = - \left. \frac{d(\ln I)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \right|_{n_1 = \text{const.}} \quad (1)$$

где T - абсолютная температура, k - постоянная Больцмана, n_1 - концентрация электронных возбуждений на ЦЗ 1-го сорта. Для учета непостоянства n_1 зависимость $I(T)$ измеряется при нагреве и последующем охлаждении образца, т.е. медленный нагрев модулируется относительно небольшими осцилляциями температуры (фракционный режим) [1].

Однако в ионных кристаллах помимо термоактивационных процессов с участием зонных состояний существенную роль играет инерционная спонтанная излучательная рекомбинация возбуждений между пространственно разделенными электронными и дырочными центрами (межпримесная рекомбинация) [7-11]. Показано также, что перенос возбуждений от мест делокализации к окрестности центров рекомбинации (ЦР) может быть инерционным вследствие диффузионного характера случайного блуждания возбуждений. Характерным процессом диффузии в щелочно-галогидных кристаллах является перенос V_K -центров выше температуры автолокализации [8, 12].

В статье обсуждается алгоритмизация измерения средних энергий тепловой ионизации ЦВ и высвеченных парциальных светосумм в ионных кристаллах при помощи научно-исследовательской системы (НИС) управляющей вычислительной машиной (УВМ) в контуре. В частности, рассматривается учет диффузионно-контролируемых реакций и туннельной люминесценции при определении спектров ФТВ.

Перенос и рекомбинация электронных возбуждений

Кинетика люминесценции в общем случае определяется процессами делокализации, повторного захвата, переноса и рекомбинации возбуждений. Перенос в зависимости от длины свободного пробега возбуждений и среднего расстояния между ЦР описывается либо с использованием зонной модели, либо на основе диффузионной теории [4]. С другой стороны, вероятность аннигиляции возбуждений в общем случае является непрерывной функцией от расстояния между возбуждениями противоположного типа и определяется перекрытием волновых функций этих возбуждений. Поэтому в рамках феноменологического подхода не существует четко определенной границы между маломассерционной рекомбинацией подвижных возбуждений с локализованными возбуждениями противоположного типа (характеризуемый концентрационными параметрами и постоянным сечением рекомбинации) и относительно инерционной туннельной рекомбинацией между пространственно разделенными локализованными состояниями. При малой длине свободного пробега изменения взаимных корреляций носителей и заряженных центров могут привести к изменению эффективных сечений рекомбинации во времени [13].

Для выбора режима фракционного нагрева при измерении спектров ФТВ в ионных кристаллах предварительно обсудим некоторые упрощенные случаи переноса рекомбинации возбуждений.

Перенос зонных возбуждений с последующим захватом и туннельной рекомбинацией в ассоциированных парах дефектов с различным расстоянием между компонентами пар [14]. Ассоциированную пару дефектов формально можно рассматривать как ЦР, имеющий возбужденное состояние. В исходном неравновесном состоянии электронные возбуждения одного типа локализованы на одной из компонент ассоциированных дефектов, образуя "ионизированные" пары. Возбуждения противоположного типа захвачены на ЦЗ, которые не входят в состав ассоциированных пар. При тепловом опустошении ЦЗ возбуждения захватываются на вторую компонентой ассоциированных дефектов и образуются "возбужденные" пары. Затем осуществляются излучательные электронные переходы в "возбужденных" парах, вероятность которых зависит от взаимного удаления компонент. Согласно [9, 15] вероятность туннельного перехода в изолированной паре, компоненты которой расположены на расстоянии r , имеет вид:

$$\omega_d(r) = \omega_0 \exp \frac{r}{r_0}, \quad (2)$$

где r_0 - половина радиуса Бора для более диффузной компоненты пары. Строго говоря, справедливость (2) для вероятности перехода в единицу времени между глубоко локализованными дефектами теоретически не показана. В рамках феноменологического подхода описание рекомбинационных процессов при туннельной рекомбинации можно свести к общеизвестным кинетическим уравнениям. Рассмотрим случай малых концентраций дефектов, когда среднее расстояние между компонентами пар много меньше расстояния между ЦЗ. Тогда можно ввести функцию распределения "ионизированных" ($n_p(r_1)$) и "возбужденных" ($n_p^*(r_1)$) пар по расстоянию r между компонентами. В кристалле с объемом V см³ соответствующие концентрации определяются соотношениями:

$$n_p = \int_0^R n_p(r) dr; \quad n_p^* = \int_0^R n_p^*(r) dr, \quad (3)$$

где R - некоторое максимальное расстояние, на котором могут находиться компоненты пар. Если тепловым выбросом возбуждений из "возбужденных" пар можно пренебречь, имеем кинетическое уравнение

$$\frac{dn_p^*(r)}{dt} = -\omega_u(r)n_p^*(r) + \sigma_p n_p(r) u N, \quad (4)$$

где u, N - соответственно средняя скорость и концентрация подвижных возбуждений. Следуя [4], u, N можно определить из уравнения

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^n \omega_i n_i - \sigma_p \left[\int_0^R n_p(r) dr \right] u N - \sum_{i=1}^n \sigma_i (v_i - n_i) u N = 0, \quad (5)$$

где v_i, n_i - концентрации ЦЗ и локализованных на ЦЗ возбуждений, σ_i - сечение захвата, ω_i - вероятность тепловой делокализации возбуждений из ЦЗ. Для интенсивности люминесценции справедливо соотношение

$$I = \eta \int_0^R \omega_u(r) n_p^*(r) dr, \quad (6)$$

где η - квантовый выход.

При произвольной зависимости температуры от времени кинетические уравнения не решаются. Рассмотрим в упрощенном варианте характерные особенности кинетики люминесценции, обусловленные рекомбинацией в ассоциированных парах дефектов.

Если (а) рекомбинация "выключается" мгновенно (например, скачкообразным повышением температуры), (б) вероятность повторного захвата по сравнению с вероятностью рекомбинации мала, (в) изменениями концентраций ЦЗ и

"ионизированных" пар можно пренебречь, т.е. $(n_1, n_p(r)) =$ const, I и (r) $n_p^*(r) = 0$ при $t = 0$, то из формул (4), (5) и (6) имеем

$$I = \frac{\rho \sum \omega_i n_i}{\int_0^R n_p(r) dr} \int_0^R n_p(r) [1 - \exp(-\omega_u(r)t)] dr. \quad (7)$$

Кинетика нарастающей люминесценции при постоянной скорости дефокализации возбуждений ($\omega_i = \text{const.}$) выражается суммой от бесконечного множества экспонент с разными постоянными времени ($1/\omega_u(r)$), вес которых определяется функцией распределения "ионизированных" пар. Численным решением кинетических уравнений на ЭВМ можно убедиться, что при повышении температуры с постоянной скоростью интенсивность люминесценции отстает от изменений скорости дефокализации возбуждений, но при понижении температуры вследствие рекомбинации ранее образованных "возбужденных" пар интенсивность ее стабилизируется выше уровня, определяемого скоростью дефокализация возбуждений при соответствующей температуре. В конечном счете флуоресцентный режим с непрерывными социализируемыми температурами [1] становится малоприменимым для определения E .

Более перспективными представляются измерения с использованием ступенчатого режима нагрева. Учитывая, что исследовательская аппаратура имеет конечную постоянную времени, измерения интенсивности люминесценции в этом случае, как правило, проводятся, спустя некоторое время t_u после

X) Учет кинетики опустошения ЦЗ и изменений концентрации "ионизируемых" пар в случае одного типа ЦЗ приводит к соотношению

$$n_p^*(r) = \frac{\omega_i}{\omega_u(r) - \omega_i} n_{p0}(r) \exp(-\omega_i t) \{1 - \exp[\omega_i - \omega_u(r)]t\}. \quad (8)$$

В этом случае проявляются два кинетических процесса: инертное накопление "возбужденных" пар и опустошение ЦЗ.

повышения температуры. Тогда ансамбль "возбужденных" пар в зависимости от вероятности излучательных переходов условно можно разделить на три группы, которые разграничиваются неравенством:

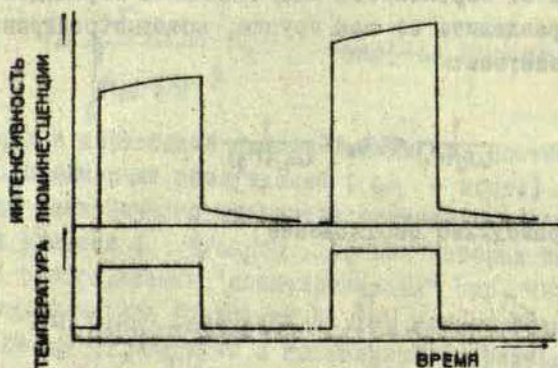
$$\frac{1}{\omega_u(r_1)} \ll t_u \ll \frac{1}{\omega_u(r_2)} \quad (9)$$

При t_u справедливо соотношение

$$I \approx \frac{\nu \sum_{i=1}^n \omega_i n_i}{\int_0^{\infty} n_p(r) dr} \left[\int_0^{r_1} n_p(r) dr + \int_{r_1}^{r_2} n_p(r) \{1 - \exp[-\omega_u(r)t]\} dr + \int_{r_2}^{\infty} n_p(r) \omega_u(r) dr \right] \quad (10)$$

В первой группе пар с малым расстоянием между компонентами ($r < r_1$) за время t_u устанавливается стационарная скорость рекомбинации, вторая группа пар $r_1 \leq r \leq r_2$ определяет основное нарастание интенсивности люминесценции в течение времени измерения ($t_u + t_u + \Delta t_u$), наличие третьей группы приводит к медленному накоплению туннелирующих пар при многократном "включении" рекомбинации. Минимальное время жизни в ионных кристаллах может составлять порядка 10^{-6} сек¹ [16, 17]; тогда при t_u порядка секунд значительная часть суммарной интенсивности люминесценции будет определяться рекомбинацией в парах с малым расстоянием между компонентами. Соответствующая кинетика люминесценции при ступенчатом нагреве схематически представлена на рис. 1.

Из формул (7), (8) следует, что кинетика нарастания люминесценции при одинаковых начальных условиях не зависит от температуры. Поэтому среднюю энергию тепловой ионизации ЦЗ можно вычислить также и из нестационарных значений интенсивности люминесценции, если измерения при разных температурах проведены через одинаковые промежутки времени после скачкообразного нагрева.



Р и с. 1.

Диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация.

Если длина свободного пробега возбуждений мала по сравнению с расстоянием между дефектами решетки и рекомбинация происходит при первой встрече подвижных возбуждений с ЦР, для описания рекомбинационных процессов применимы результаты теории диффузионно-контролируемых реакций [18, 19]. В работе [18] рассмотрена кинетика диффузионно-контролируемых реакций в предположении явно выраженного радиуса рекомбинации φ . При сближении на расстоянии φ частицы вступают в реакцию и дальнейшего участия в рассматриваемом процессе не принимают. Скорость рекомбинации частиц противоположного сорта (n_q, n_p) описывается выражением

$$1 \sim -\frac{dn_q}{dt} = -\frac{dn_p}{dt} = 4\pi\varphi D \left(1 + \frac{\varphi}{\sqrt{\pi D t}}\right) n_q n_p, \quad (II)$$

где n_q - концентрация диффундирующих частиц, D - коэффициент диффузии, определяемый соотношением:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{kT}\right), \quad (12)$$

D_0 - постоянная диффузии; E_0 - энергия активации диффузии. Переходный член $\rho/\sqrt{\pi Dt}$ учитывает вклад в процесс от тех частиц, которые в исходный момент времени расположены в непосредственной окрестности сфер рекомбинации. После начала рекомбинации устанавливается квазистационарная функция распределения частиц по расстояниям, которая впоследствии не зависит от температуры и переходный член в (II) равен нулю.

Таким образом, в случае постоянного радиуса рекомбинации интенсивность диффузионно-контролируемой люминесценции безынерционно следует за изменениями температуры. Легко показать, что по результатам измерений $I(t)$ в фракционном режиме нагрева непосредственно определяется энергия тепловой активации диффузии E_0 .

В случае диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции явно выраженной сферы рекомбинации, строго говоря, не существует. Однако, согласно работе [17], можно ввести эффективный радиус рекомбинации (ρ_e), и тогда приближенный расчет кинетики диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции сводится к дополнительному учету в (II) изменений ρ_e от температуры и времени.

Рассмотрим стационарную скорость рекомбинации. Эффективный радиус рекомбинации оценивается из равенства времени жизни туннелирующей пары, в которую входит диффундирующая частица, и среднего времени между двумя перескоками [17]:

$$\frac{1}{\omega_{u0} \exp\left(-\frac{\rho_e}{r_0}\right)} = \frac{l^2}{6D_0 \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right)}, \quad (13)$$

где l - длина перескока диффундирующей частицы. Следовательно

$$\rho_e = r_0 \left(\frac{E_0}{kT} - \ln \frac{6D_0}{l\omega_{u0}} \right). \quad (14)$$

Согласно оценке, приведенной для ионных кристаллов [17], в температурном интервале пика термовысвечивания второй член в (14) значительно меньше E_D/kT , и подставляя (14), (11) в (1), получаем

$$\hat{E} = E_D - kT. \quad (15)$$

Для оценки энергии тепловой активации диффузии E_D в случае диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации необходимо измерить стационарные значения люминесценции при разных температурах, вычислить \hat{E} и ввести поправку kT к результатам.

В отличие от случая с явным радиусом рекомбинации кинетика нарастания (спада) диффузионно-контролируемой туннельной люминесценции при скачкообразном изменении температуры образца может быть инерционной. Это подтверждается непосредственными измерениями нарастания люминесценции после скачкообразного нагрева предварительно возбужденного кристалла KBr в интервале температур разрушения V_k -центров [20]. Задачу расчета кинетики люминесценции аналитически решить не представляется возможным, поэтому рассмотрим качественно некоторые особенности кинетических процессов.

Туннельная рекомбинация подвижных возбуждений на разных расстояниях от ЦР приводит к образованию определенной стационарной функции распределения возбуждений по расстояниям, которая отличается от функции распределения для явного радиуса рекомбинации. Введением эффективного радиуса рекомбинации проводится приближенная оценка этой функции ступенчатой функцией. Вид стационарной функции распределения возбуждений определяется величиной коэффициента диффузии (12). Следовательно, после скачкообразного перехода от одной температуры к другой за некоторый промежуток времени происходит изменение функции распределения возбуждений по расстояниям - переход к новой стационарной функции. Инерционность переходного, нестационарного процесса опять же определена величиной коэффициента диффузии. При низких температурах

время установления стационарной люминесценции достигает десятков секунд, т.е. оно намного больше постоянной времени измерительной аппаратуры [20]. Поэтому в режиме с непрерывными осцилляциями температуры, как правило, измеряются нестационарные значения интенсивности люминесценции, которые при разных температурах соответствуют разным стадиям кинетики люминесценции и, строго говоря, не позволяют определить средние энергии $\bar{\epsilon}$. Однако привлечение ступенчатого режима, подобно вышерассмотренному случаю (а), позволяет надежно выявить нестационарность свечения и облегчает интерпретацию результатов.

в) Термоактивационные процессы сопровождаются независимой от них туннельной рекомбинацией. Для определения средних энергий тепловой ионизации ЦЗ из суммарной люминесценции необходимо выделить компоненту, обусловленную термоактивационными процессами. Особенностью туннельной рекомбинации является независимость интенсивности люминесценции от температуры, поэтому при охлаждении образца интенсивность люминесценции стремится к определенной, зависящей лишь от времени, величине. Следовательно, периодическим "замораживанием" термоактивационных процессов можно непосредственно во время эксперимента периодически измерять туннельную составляющую, вычислять интенсивность люминесценции, обусловленную термоактивационными процессами, и согласно (I) определить $\bar{\epsilon}$.

Режим фракционного нагрева

Целью привлечения фракционного режима нагрева является определение зависимости интенсивности люминесценции от температуры и учет непостоянства заселенности ЦЗ во время измерений. При этом измеренная интенсивность люминесценции должна быть пропорциональна скорости делокализации возбуждений. Из рассмотрения электронных рекомбинационных процессов с учетом диффузионно-контролируемого переноса возбуждений и спонтанных туннельных переходов следует, что для

определения средних энергий тепловой ионизации режим фракционного нагрева должен дополнительно обеспечить:

а) выявление инерционных стадий кинетики люминесценции, обусловленных диффузионно-контролируемым переносом и туннельной рекомбинацией;

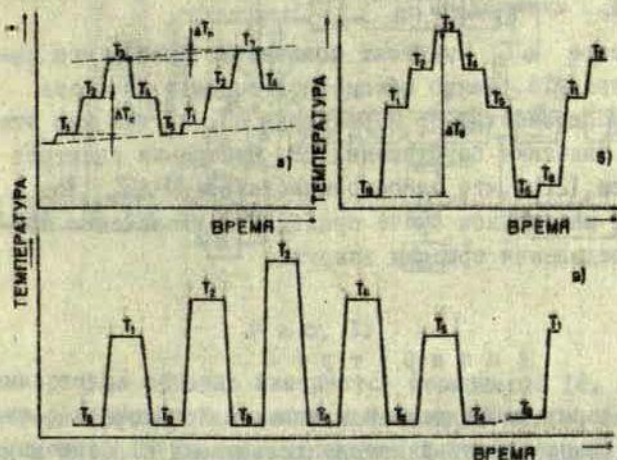
б) одинаковые начальные условия при измерении нестационарных значений интенсивности люминесценции в случае туннельной рекомбинации возбуждений в ассоциированных парах дефектов;

в) выявление и измерение туннельной люминесценции, не зависящей от термоактивационных рекомбинационных процессов.

Целесообразной представляется замена режима фракционного нагрева с непрерывными осцилляциями, предложенного в [1, 3], режимом ступенчатого фракционного нагрева-охлаждения (рис. 2, а). Устанавливается постоянная температура образца T_1 , измеряется интенсивность люминесценции в зависимости от времени t_1 , затем образец скачком нагревается до температуры T_2 , измеряется t_2 и т.д. Чтобы сократить продолжительность цикла, количество стационарных температур (ступенек) должно быть небольшим, но, с другой стороны, достаточным для определения \bar{E} . Основным вариантом цикла поэтому состоит из пяти ступенек температуры (рис. 2, а):

$T_1; T_2$ - для определения средней энергии тепловой ионизации во время нагрева (\bar{E}_1), T_3 - преимущественное опустошение ЦЗ, $T_4; T_5$ - для определения средней энергии тепловой ионизации ЦЗ во время охлаждения (\bar{E}_2). Для выявления и измерения интенсивности туннельной люминесценции в начале и конце основного цикла могут быть добавлены дополнительные ступеньки температуры $T_0; T_6$, при которых термоактивационные процессы "заморожены" (рис. 2, б). В случае, когда термоактивационные процессы приводят к накоплению туннелирующих пар и необходимо измерить нестационарные значения интенсивности люминесценции, целесообразно скачком охладить образец до T_0 после каждой ступеньки основного цикла (рис. 2, в). Это позволяет более точно учесть

туннельную люминесценцию, а также привести образец к одинаковым начальным условиям до скачка температуры.



Р и с. 2.

Помимо количества ступенек цикл характеризуется следующими параметрами (рис.2 а,б): ΔT_c - разность температур между двумя ступеньками; ΔT_0 - разность температур, обеспечивающая "замораживание" термоактивационных процессов; ΔT_h - прирост максимальной температуры от цикла к циклу. Выбором этих параметров определяется точность спектров ФТВ.

Для упрощения численных расчетов производная в формуле (I) при определении $\hat{\epsilon}_+$, $\hat{\epsilon}_+$ приближенно заменяется конечными разностями:

$$\hat{\epsilon}_+ = -k \frac{T_1 T_2}{|\Delta T_c|} \ln \frac{l_2}{l_1}; \quad \hat{\epsilon}_- = -k \frac{T_4 T_5}{|\Delta T_c|} \ln \frac{l_4}{l_5}; \quad \hat{\epsilon} = \frac{\hat{\epsilon}_+ + \hat{\epsilon}_-}{2}. \quad (16)$$

Следовательно, параметр ΔT_c должен быть малым. Из (16) видно, что при уменьшении ΔT_c погрешность определения $\hat{\epsilon}$ увеличивается в основном из-за погрешностей измерения ΔT_c . При большом ΔT_c с понижением температуры образца возрастают погрешности измерения l_1, l_5 .

Анализ показывает, что в зависимости от значения абсолютной температуры существует оптимальная величина параметра ΔT_c , при которой относительная погрешность определения \bar{E} минимальна.

От параметра ΔT_h зависит количество циклов при измерении спектра ФТВ. Важно обеспечить высокую точность управления экспериментом по параметру ΔT_h , так как этим определяется кинетика опустошения ЦЗ. Измерения спектров ФТВ показывают [21], что невоспроизводимость ΔT_h от цикла к циклу в конечном счете приводит к увеличению погрешностей определения средних энергий.

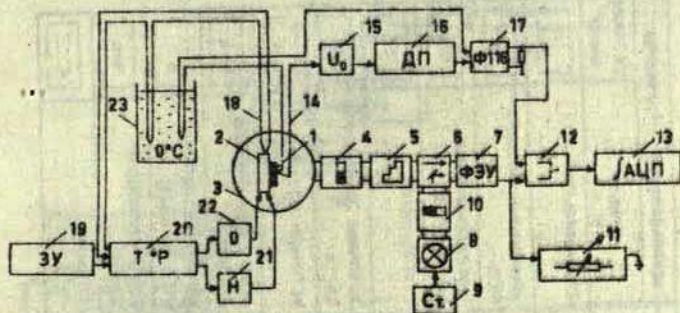
А п п а р а т у р а

Для проведения исследований комплексом спектрально-кинетических люминесцентных методов создана НИС с УВМ в структуре [22]. Целесообразность использования электронной управляющей машины для управления экспериментом, сбора и обработки результатов была установлена, исходя из возможностей осуществления новых режимов измерения, увеличения информативности эксперимента за счет точности измерений, чувствительности аппаратуры, воспроизводимости и точности управления, а также трудоемкости проведения исследований [23].

НИС состоит из каналов управления температурой, измерения слабых потоков света и температуры образца, которые представлены на упрощенной блок-схеме (рис.3).

Образец 1 прикреплен к держателю 2 малоинерционного азотного криостата 3. Измеряемый поток света проходит затвор 4, светофильтры 5, диффузный отражатель 6 эталонного света и попадает на фотокатод ФЭУ 7. Эталонный свет от источника 8, питаемого стабилизатором 9, проходит затвор 10, попадает на диффузный отражатель 6 и освещает фотокатод ФЭУ 7. Анодный ток определяется по падению напряжения на аттенуаторе 11, который коммутатором 12 может быть подклю-

чен к интегрирующему цифровому вольтметру (\int АЦП) 13.



Р и с . 3.

Температура образца измеряется термопарой 14. Последовательно с термопарой включен источник 15 э.д.с. смещения и потенциометр 16 дискретных значений компенсационной э.д.с. Разностная э.д.с. поступает на фотогальванический усилитель 17. Усиленный в 10 раз сигнал может быть измерен цифровым вольтметром 13.










Датчиком канала управления температурой образца является термопара 18, прикрепленная к держателю 2. Э.д.с. термопары и э.д.с. от задающего устройства 19 подаются на терморегулятор 20, который управляет исполнительными устройствами нагрева 21 и охлаждения 22 держателя 2.

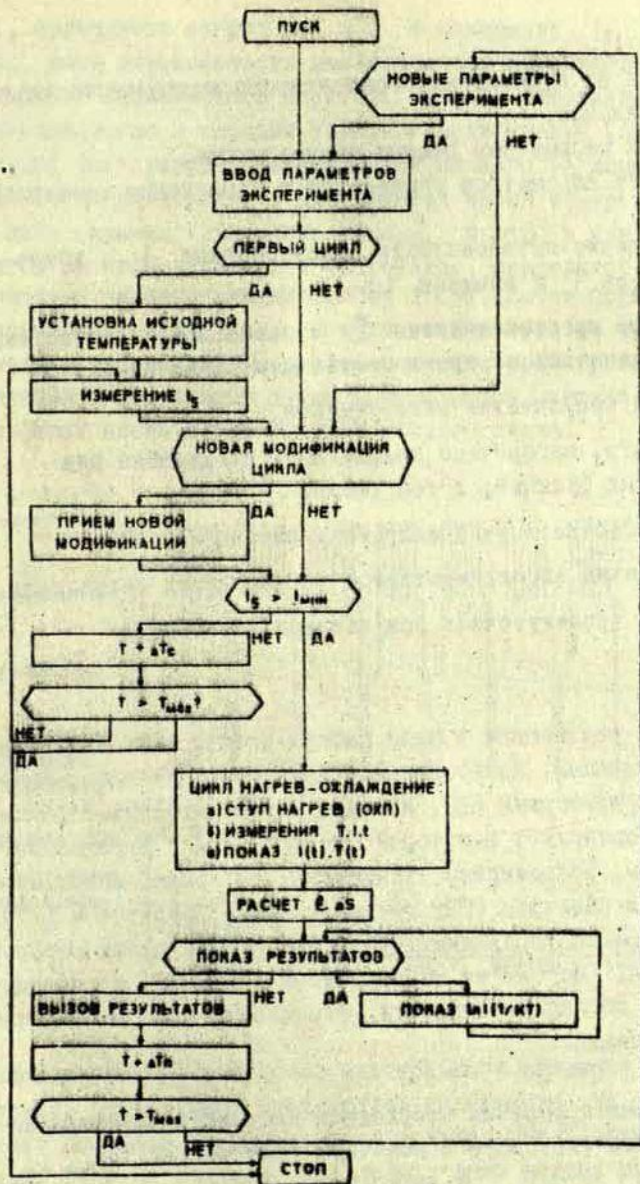
Согласно алгоритму эксперимента УВМ вырабатывает управляющую информацию, которая поступает на приборы НИС. От приборов в УВМ поступает контрольная и измерительная информации. Сведения об управляющей и контрольной информации приборов НИС обобщены в таблице.

А л г о р и т м

Алгоритмом предусмотрено определение спектров ФТВ в трех модификациях эксперимента (см. рис.2); при этом выполняются следующие процедуры:

Т а б л и ц а

У П Р А В Л Я Е М Ы Е			П Р И Б О Р Ы		Н Е У П Р А В Л Я Е М Ы Е П Р И Б О Р Ы	
П Р И Б О Р	О Б О З Н А Ч (рис 3)	У П Р А В Л Я Ю Щ А Я И Н Ф О Р М А Ц И Я	К О Н Т Р О Л Ь Н А Я И Н Ф О Р М А Ц И Я	П Р И Б О Р	О Б О З Н А Ч (рис 3)	
ЗАТВОР ЛЮМИНЕСЦЕНТА		ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ)	ВКЛЮЧЕН (НЕ ВКЛЮЧЕН) ВЫКЛЮЧЕН (НЕ ВЫКЛЮЧЕН)	СВЕТОФИЛЬТРЫ		
ЗАТВОР ЭВАЛОНЕСЦЕНТА		ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ)	ВКЛЮЧЕН (НЕ ВКЛЮЧЕН) ВЫКЛЮЧЕН (НЕ ВЫКЛЮЧЕН)	ДИФФУЗНЫЙ ОТРАЖА- ТЕЛЬ		
АТТЕНУАТОР		ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ) ДИАПАЗОНЫ: +1, +2, +10; +30, +100, +300, +1000	ВКЛЮЧЕН (НЕ ВКЛЮЧЕН) ДИАПАЗОН: +1, +3, +10, +30, +100, +300, +1000	ФОТОСПЕТРОВЫЙ УМНОЖИТЕЛЬ	ФЭУ	
ПОТЕНЦИОМЕТР КОМПЕНСАЦИОННОЙ ЭДС	ДП	ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ) ЗНАЧЕНИЯ ЭДС: 1, 2, 4, 8, 16 мВ	ВКЛЮЧЕН (НЕ ВКЛЮЧЕН) ЭДС: 1, 2, 4, 8, 16 мВ	СТАБИЛИЗАТОР	Ст	
КОММУТАТОР КАНАЛОВ		ВКЛЮЧИТЬ ИЗМЕРЕНИЕ ЛЮМИН. ВКЛЮЧИТЬ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕР.	ВКЛЮЧЕН КАНАЛ ЛЮМИНЕСЦ. ВКЛЮЧЕН КАНАЛ ТЕМПЕРАТУРЫ	ИСТОЧНИК ЭВАЛОННОГО СВЕТА		
ЦИФРОВОЙ ВОЛЬТМЕТР	САЦП	ПУСК СБРОС ПЕРЕПОЛНЕНИЯ ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ) ДИАПАЗОНЫ: 1, +2, +4	РАЗРЕШЕНИЕ СЧИТЫВАТЬ РЕ- ЗУЛЬТАТ ПЕРЕПОЛНЕНИЕ КОД РЕЗУЛЬТАТА ИЗМЕРЕНИЯ	ИСТОЧНИК ЭДС 5 мВ		
ЗАДАЮЩЕЕ УСТРОЙСТВО	ЗУ	ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ) ЗНАЧЕНИЯ ЭДС: 2, 4, 8, 16284 мВ	---	ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ УСИЛИТЕЛЬ	ФУ	
ТЕРМОРЕГУЛЯТОР	Т.Р	НАЧАЛЬНЫЙ УСТАНОВ ПУСК	ТЕМПЕРАТУРА УСТАНОВИЛАСЬ НАГРЕВ ОХЛАЖДЕНИЕ	УПРАВЛЕНИЕ ОХЛАЖДЕ- НИЕМ ОБРАЗЦА	З	
НАГРЕВАТЕЛЬ	Н	ВКЛЮЧИТЬ (ВЫКЛЮЧИТЬ) НАПРЯЖЕНИЯ: 10, 20; 40, 5120 мВ	---	ВАННА С ТАЮЩИМ ЛЬДОМ	0°C	
				ТЕРМОПАРА		



Р и с. 4.

- а) смена по приказу экспериментатора модификации режима нагрев-охлаждение;
- б) прием параметров режима эксперимента;
- в) расчет параметров управления и управление температурой образца;
- г) измерение интенсивности люминесценции I , температуры образца T и времени t ;
- д) расчет средней энергии \bar{E} и парциальной светосуммы ΔS , высвеченной во время соответствующего цикла;
- е) вывод результатов эксперимента.

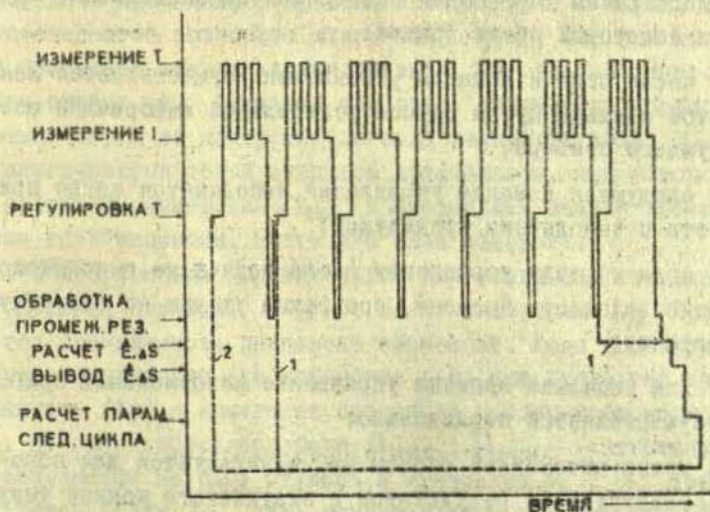
Кроме того, алгоритмом должно быть предвидено ряд дополнительных функций, в том числе:

- а) расшифровка и учет аварийных ситуаций в НИС;
- б) извещение экспериментатора об аварийных ситуациях;
- в) показ промежуточных результатов измерений;

Алгоритм реализован в виде набора стандартных программ обмена управляющей, контрольной и измерительной информацией с отдельными приборами НИС, а также математических сервис-программ. Они составляют некоторый словарь "языка" управления экспериментом. Большинство стандартных программ, используемых для измерения спектров ФТВ, составлены А.А.Гайлитисом [17]. Ведущая программа управления, упрощенная блок-схема которой дана на рис. 4, состоит из многократных обращений к стандартным программам в последовательности, определяемой выбранным алгоритмом управления.

После пуска программы необходимо ввести параметры режима эксперимента (исходную и конечную температуры T_{min} , T_{max} ; ΔT_c , ΔT_n и др.), затем программно устанавливается исходная температура (T_{min}) и измеряется интенсивность люминесценции (I_5). Если I_5 меньше некоторой заданной

Итак, проводится нагрев на ΔT_h и измерение I_s до тех пор, пока интенсивность люминесценции оказывается больше заданного минимального предела. Затем осуществляется цикл нагрев-охлаждение в заранее заданной модификации (см. рис. 2). При каждой температуре измеряется интенсивность люминесценции, температура образца и фиксируется время измерений. Когда цикл окончен, рассчитываются \dot{E} и ΔS и результаты выводятся на цифропечатающее устройство, перфоратор и двухкоординатный регистрирующий прибор ДРП-2. Затем формируются параметры следующего цикла, и если температура не превышает максимально заданную (T_{max}), этот цикл реализуется. Ввод модификации и параметров цикла фракционного нагрева программой предусмотрен после осуществления каждого цикла.



Р и с. 5.

Основным звеном алгоритма эксперимента является программа управления, реализующая цикл нагрев-охлаждение. На рис. 5 схематически показана временная последовательность операций. Прерывистыми линиями показаны две модификации цикла, выбираемые оператором: 1 - без учета туннельной люминесценции (рис. 2, а); 2 - с учетом туннельной люминесценции (рис. 2, б). На каждой сту-

пеньке производится три замера температуры и интенсивности люминесценции. По изменениям интенсивности люминесценции в пределах каждой ступеньки температуры выявляются инерционные стадии кинетики люминесценции. Затем устанавливается регулировка температуры на следующую ступеньку. Цикл заканчивается обработкой полученной информации, выводом результатов и расчетом теплового режима следующего цикла.

Математическое обеспечение и реализация алгоритма

Подпрограммы управления экспериментом составлены, исходя из некоторых общих правил:

а) после подачи команды управления осуществляется контроль этой команды путем опроса контрольной информации соответствующего прибора;

б) следующая команда управления выполняется после приема ответа о выполнении предыдущей;

в) если команда управления после подачи не выполняется в течение заданного времени, программа уходит на аварийную подпрограмму;

г) для экономии времени управление независимыми приборами осуществляется параллельно;

д) время автономной работы НИС используется для обработки промежуточных результатов и визуального показа текущих результатов измерений на экране осциллоскопа.

Рассмотрим математическое обеспечение и работу промежуточных подпрограмм.

Интенсивность люминесценции (I) определяется из результатов измерения сигнала интенсивности свечения образца (I_{cb}), темнового (I_T) и эталонного ($I_{эТ}$) сигналов, каждый из которых измеряется четыре раза. Граф последовательности операций в течение одного замера интенсивности люми-

несценции показан на рис.6.

Определение I_{3T} начинается подготовкой канала для измерения I_{3T} . Проводится коммутация оптических приборов канала (K_{3T}) и одновременно устанавливается диапазон аттенюатора (K_A). Затем измеряется I_{3T} и определяется, находится ли результат измерения в заданных пределах. Для этого опрашивается признак переполнения $\{A\Pi$ ($A\Pi$) и результат измерения сравнивается с заданным минимальным пределом $A_{\text{н}}$. Если I_{3T} не находится в заданных пределах, программа уходит на аварийную подпрограмму (в данном случае оповещение экспериментатора и останов); повторный пуск возобновляет измерение I_{3T} . Если I_{3T} находится в заданных пределах, результат записывается в память УВМ и осуществляется повторное измерение I_{3T} , так как количество измерений меньше двух и признак W_2 не выполняется. Когда сигнал I_{3T} измерен два раза, оптические приборы переключаются на измерение сигнала темнового тока (K_T) и устанавливается такой диапазон аттенюатора, при котором были проведены измерения $I_{\text{св}}$ в предыдущем замере интенсивности люминесценции. Затем два раза измеряется I_T и оптические приборы переключаются для измерения сигнала интенсивности свечения ($K_{\text{св}}$). После измерения $I_{\text{св}}$ проверяется правильность диапазона измерений. Если диапазон выбран неправильно (переполнение ($A\Pi$) или результат меньше заданного ($A_{\text{н}}$) и изменение состояния аттенюатора возможно, т.е. не выполняются признаки $D_{\text{макс.}}$; $D_{\text{мин.}}$, аттенюатор переключается на одну ступень и измерение I_T ; $I_{\text{св}}$ возобновляется. (Если $I_{\text{св}}$ выше максимального предела измерений интенсивностей свечения, т.е. выполняется признак $D_{\text{мин.}}$, программа уходит на аварийную подпрограмму, которая проводит охлаждение образца, оповещает оператора и идет задания новых параметров режима эксперимента). Если состояние аттенюатора правильное, осуществляются остальные измерения $I_{\text{св}}$ (4 раза), I_T (2 раза), I_{3T} (2 раза). Последовательность операций аналогична вышерассмотренной (см.рис.6).

Промежуточная подпрограмма измерения интенсивности люминесценции укомплектована дополнительными подпрограммами показа промежуточных результатов (операция П на рис.6), усреднения и расчета интенсивности люминесценции с учетом коэффициентов ослабления attenuатора.

Промежуточная программа измерения температуры образца сводится к следующему: коммутатором 12, \int АЦП 13 (см.рис.3) подключается к выходу фотогальванического усилителя ФП6. Измеряется э.д.с. терморпары, частично компенсированного потенциометром 16 (ДП). Если измеренное напряжение (0-2,3 мВ ± 1 мкв) больше или меньше заданных пределов, подачей управляющей информации на ДП изменяется величина компенсационной э.д.с. на 1 мв, выжидается заданное время, в течение которого успокаивается фотогальванический усилитель ФП6 и измерения э.д.с. повторяются до тех пор, пока показания \int АЦП оказываются в заданных пределах. Для измерения температуры используются следующие подпрограммы: расчет э.д.с. терморпары по показаниям \int АЦП и положению ДП с учетом реальных компенсационных э.д.с. ДП, подпрограмма интерполяции с индивидуальной таблицей перевода э.д.с. терморпары в температуру.

Ступенчатый нагрев и охлаждение образца осуществляется специальным терморегулятором, который представляет собой локальный автомат. На задающее устройство 19 подается код требуемой э.д.с. терморпары не осуществляется пуск терморегулятора. После завершения ступенчатого нагрева (охлаждения) терморегулятор вырабатывает признак установления заданной температуры. В промежуточной подпрограмме используются следующие подпрограммы: интерполяция с индивидуальной таблицей перевода температуры в э.д.с. терморпары, формирование кода э.д.с. задающего устройства.

Подпрограммой обработки результатов вычисляются ΔS и \dot{E} . ΔS определяется численным интегрированием интенсивности люминесценции по времени. Предусмотрен расчет \dot{E} в нескольких модификациях: а) без поправки на туннельную люминесценцию; б) с поправкой на туннельную люминесценцию



Р и с . 6 .

путем вычета $(I_0 + I_g)/2$; в) с поправкой на туннельную люминесценцию путем вычета $\alpha(I_0 + I_g)/2$, до тех пор, пока точки $\ln I$, $1/kT$ измеренные соответственно при нагреве и охлаждении, ложатся на прямую с минимальным среднеквадратическим отклонением. Последний метод расчета применяется в случае, когда невозможно достаточно охладить образец для "замораживания" термоактивационных процессов.

Помимо $\hat{\epsilon}$ предусмотрен вывод также $\hat{\epsilon}_1, \hat{\epsilon}_2$ (см. (I6) во всех вариантах расчета .

В а к л ю ч е н и е

В первоначальном виде теория метода ФТВ развита применительно к рекомбинационным процессам, для которых изменения интенсивности люминесценции в неизотермических условиях пропорциональны изменениям скорости делокализации возбуждений с ЦР. Это выполняется в следующих случаях переноса и рекомбинации возбуждений:

а) для описания переноса справедливо приближение зонной модели, рекомбинация характеризуется постоянным сечением рекомбинации и концентрацией возбуждений в зоне разрешенных энергий время жизни возбуждений после локализации на ЦР коротко по сравнению с продолжительностью изучаемого процесса (случай, рассмотренный в [1-3]);

б) перенос описывается в приближении диффузионной теории, рекомбинация характеризуется постоянным радиусом рекомбинации, время жизни возбуждений после локализации на ЦР коротко.

В случае туннельной рекомбинации возбуждений кинетика люминесценции, кроме изменений скорости делокализации, определяется дополнительными факторами: конечным временем переноса возбуждений от мест делокализации в окрестность ЦР и инерционностью туннельной рекомбинации. Это подтверждается результатами рассмотрения основных асимптотических моделей переноса и туннельной рекомбинации:

а) для описания переноса справедливо приближение зонной модели; возбуждения локализуются в ассоциированных парах дефектов с последующей туннельной рекомбинацией;

б) диффузионный перенос и туннельная рекомбинация подвижных возбуждений с локализованными на ЦЗ возбуждениями противоположного типа (диффузионно-контролируемые реакции).

Нестационарность интенсивности рекомбинационной люминесценции, в неизотермических условиях обусловленная туннельными и диффузионно-контролируемыми туннельными процессами, непосредственно проявляется при скачкообразных изменениях температуры (скорости делокализации возбуждений). Поэтому в методе ФТВ вместо режима фракционного нагрева с непрерывными осцилляциями температуры целесообразно осуществить режим ступенчатого фракционного нагрева.

Преимуществами режима ступенчатого фракционного нагрева являются:

а) возможность выявления туннельных и диффузионно-контролируемых туннельных стадий рекомбинации, что облегчает интерпретацию результатов измерений;

б) возможность оценки средних энергий тепловой ионизации ЦЗ по нестационарным значениям интенсивности люминесценции при туннельной рекомбинации в ассоциированных парах дефектов;

в) возможность определить время установления стационарного свечения в случае диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации, что позволяет по измерениям стационарных значений интенсивности люминесценции оценить энергию тепловой активации диффузии;

г) возможность быстрым охлаждением "заморозить" термоактивационные процессы и эффективно выделить независимую туннельную люминесценцию.

Привлечение УВМ для проведения исследований методом ФТВ позволяет создать формализованный алгоритм измерений, учитывающий особенности переноса и рекомбинации возбуждений в твердом теле при определении средних энергий тепловой ионизации ЦЗ.

Результаты изучения спектров ФТВ щелочно-галогенидных кристаллов показывают высокую эффективность разработанного алгоритма, который обеспечивает:

- а) воспроизводимость режима фракционного нагрева;
- б) определение средних энергий тепловой ионизации ЦЗ на фоне туннельной люминесценции;
- в) выявление инерционных стадий рекомбинационной люминесценции, обусловленных туннельными процессами;
- г) оценку энергии активации диффузии V_K -центров в случае диффузионно-контролируемых туннельных процессов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Gobrecht H., Hofmann D.J. - Phys.Chem.Sol., 1966, 27, 509.
2. Gobrecht H., Hofmann D. - Phys.Kond.Materie, 1966, 2, 39.
3. Gobrecht H., Nelkowski H., Hofmann D., Müller B.
Internat.Conf.Luminescence.Vol.2. Preprint, Budapest, 1966,
188.
4. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966, 31, 236, 261.
5. Луцки Ч.Б. - Тр.Ин-та физ. и астрон. АН СССР, 1955, 3, 17.
6. Тале И.А., Гайлитис А.А. (в печати).
7. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. - Phys.Rev., 1966, 599, 151.
8. Keller F., Murray R.B. - Phys.Rev., 1966, 150, 670.
9. Thomas D.G., Hopfield F.I., Augustyniak W.M. - Phys. Rev., 1965, 140, 202.

10. Боган Я.Р. - Изв.АН ЛатвССР . Сер.физ.и техн.наук, 1969, 3.
11. Боган Я.Р. - Автореферат канд.диссертации, Рига, 1969.
12. Keller F.J., Murray R.B. - Phys.Rev.Lett., 1965, 15, 198.
13. Antonov-Romanovskii V.V. - Phys.status solidi, 1968, 30, 341.
14. Prener J.S., Williams F.E. - J.Phys.Radium, 1956, 12, 667.
15. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K.-Radiative Recombination in Semiconductors, Dunod. Paris, 1964, 67.
16. Ueta M. - J.Phys.Soc.Japan, 1967, 23, 1265.
17. Гайлитис А.А. - Автореферат канд.диссертации.Рига, 1972.
18. Waite T.R. - Phys.Rev., 1957, 107, 463.
19. Waite T.R. - J.Chem.Phys., 1957, 28, 103.
20. Тале И.А., Гайлитис А.А. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1971, 35, 1336.
21. Тале И.А., Гайлитис А.А. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1969, 33, 1081.
22. Плаудис А.Э., Тале И.А. - Уч.зап.ЛГУ, т.170. Кибернетизация научного эксперимента, вып.4, Рига, 1972, 66.
23. Тале И.А. - Уч.зап.ЛГУ, т.160. Кибернетизация научного эксперимента, вып.3. Рига, 1972, 11.

О НЕВОЗМОЖНОСТИ РЕАЛИЗАЦИИ ТЕМПЕРАТУРОНЕЗАВИСЯЩЕГО ЗАКОНА ЗАТУХАНИЯ $I \sim 1/t$ В РАМКАХ ЗОННОЙ МОДЕЛИ КРИСТАЛЛОФОСФОРА

Простой экспоненциальный закон затухания люминесценции осуществляется в изотермическом режиме высвечивания:

а) при бимолекулярной кинетике опустошения ловушек l -того сорта, если $n_l^- \ll n^+$, где n_l^- - концентрация заполненных ловушек l -того сорта, n^+ - концентрация локализованных центров рекомбинации;

б) при вырожденной бимолекулярной кинетике опустошения единственного имеющегося в кристалле сорта ловушек в начальных и средних стадиях процесса, когда $\sigma^+ n^+ \gg \sigma_l^- n_l^-$ где σ^+ - сечение рекомбинации электрона с центром рекомбинации, n_l^- - концентрация незаполненных ловушек. В данном случае $l = 1$;

в) при мономолекулярной кинетике, если в силу каких-то причин средние времена жизни всех образований типа "заряженный центр рекомбинации - захваченный на ловушке электрон" приближенно одинаковы.

Обычно в качестве объяснения сложного, неэкспоненциального закона затухания предлагают сложную модель зонной схемы кристаллофосфора, включающую квазинепрерывное распределение ловушек по энергиям. В работе [1] показано, что закон типа $I \sim 1/t$ реализуется при туннельной рекомбинации генетически связанных, пространственно разделенных электронно-дырочных пар. При этом интенсивность люми-

несценции не зависит от температуры, так как от температуры не зависит вероятность спонтанного туннельного перехода электрона с электронной ловушки на ионизированный центр рекомбинации, расположенный на расстоянии нескольких постоянных решетки.

В настоящей работе мы ставили целью показать, что закон затухания типа $| \sim 1/t$ может реализоваться и в рамках зонной модели, однако в этом случае в отличие от туннельного процесса интенсивность люминесценции зависит от температуры высвечивания. Зависимость получается слабой - $I(T)$ "лишь" $\sim T$.

В качестве примера рассмотрим закон затухания при следующих предположениях:

а) задана модель зонной схемы (см. рис.), включающая квазинепрерывное распределение ловушек по энергиям с постоянной плотностью

$$\nu(E) = \nu_0; \quad (1)$$

б) частотные факторы ловушек одинаковы:

$$\omega_0(E) = \omega_0; \quad (2)$$

в) в исходном состоянии (после выключения возбуждения) получено неравновесное распределение электронов по ловушкам

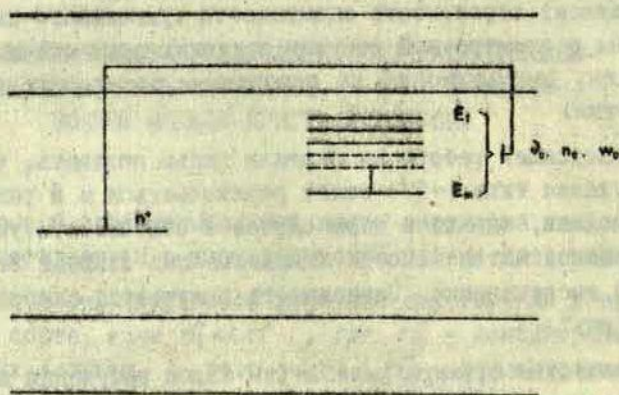
$$n(E) = n_0 \text{ при } E \in (E_1, E_m), \quad (3)$$

при этом условии нейтральности кристалла дает

$$n^+(0) = \int_{E_1}^{E_m} n(E) dE = n_0(E_m - E_1). \quad (4)$$

Требуется определить закон изменения во времени концентрации ионизированных центров рекомбинации. Согласно (4)

$$I(t) = - \frac{dn^+}{dt} = - \int_{E_1}^{E_m} \frac{dn(E,t)}{dt} dE. \quad (5)$$



Предположим, что соотношения между феноменологическими параметрами таковы, что обратным захватом электронов можно пренебречь. Тогда опустошение ловушек в любом интервале $E, E+dE$ происходит независимо от процесса в других, и в пределе при каждом значении E имеем обычный закон первого порядка:

$$\frac{dn(E,t)}{dt} = -W_0 n(E,t) \exp\left(-\frac{E}{kT}\right),$$

что с учетом (3) дает

$$n(E,t) = n_0 \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right]. \quad (6)$$

Продифференцируем (6) и подставим в (5); после интегрирования получаем закон затухания:

$$I(t) = - \int_{E_1}^{E_m} \frac{dn(E,t)}{dt} dE = \quad (7)$$

$$= \frac{n_0}{kT} \left\{ \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)\right] - \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right] \right\}.$$

Соотношение (7) довольно трудно обозримо, поэтому рассмотрим предельные случаи, когда:

а) t ограничено такими интервалами времени, при которых опустошением самых глубоких ловушек можно пренебречь,

$$t \ll \tau_m = \frac{1}{W_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)},$$

тогда из (7) следует простая формула, частный случай которой выведен еще в работе [2]:

$$I(t) = \frac{n_0}{t} kT \left\{ 1 - \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right] \right\}, \quad (8)$$

б) если рассмотрим $I(t)$ при $t \gg \tau_1 = 1/W_0 \exp(-E_1/kT)$, т.е. средние стадии затухания и соблюдаем условие $t \ll \tau_m$, то получаем из (8) простую формулу

$$I(t) = \frac{n_0}{t} kT. \quad (9)$$

Правильность расчета легко проверить: за бесконечный интервал времени должна быть высвечена вся светосумма

$$S = n^+(0) = n_0(E_m - E_1).$$

Действительно, если выполнить интегрирование (см. [3]), то

$$\begin{aligned} S &= \int_0^{\infty} I(t) dt = \\ &= \int_0^{\infty} \frac{n_0}{t} kT \left\{ \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)\right] - \exp\left[-W_0 t \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)\right] \right\} dt = \\ &= n_0 kT \ln \frac{W_0 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right)}{W_0 \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)} = n_0(E_m - E_1). \end{aligned} \quad (10)$$

Из (9) следует, что при квазинепрерывном распределении ловушек (практически - и при дискретном распределении ловушек, когда $\Delta E_{i,i+1} < 1,2 kT$) в рамках зонной модели реализуется закон затухания, в средних стадиях имеющий вид $I \sim T/t$, т.е. проявляется слабо выраженная температурная зависимость люминесценции. Этим данная модель четко отличается от рассмотренной в работе [1]. В случае туннельной люминесценции также может реализоваться закон типа $I \sim 1/t$, однако никакой зависимости интенсивности люминесценции от температуры нет.

В рамках зонной модели при экспоненциальном распределении ловушек по энергиям $n(E,0) = n_0 \exp(-\alpha E)$ получается закон затухания:

$$I(t) = kT \frac{n_0 W_0}{(W_0 t)^{1+\alpha kT}} \int_0^{W_0 t} \gamma^{\alpha kT} \exp(-\gamma) d\gamma,$$

который, естественно, сходится к формуле (8) при $\alpha \rightarrow 0$ - когда экспоненциальное распределение ловушек переходит в равномерное.

Однако в [6] в силу несколько небрежной ссылки на [2] данная сходимость не прослеживается, и можно подумать, что при экспоненциальном распределении ловушек при предельно малых α $I(t)$ не зависит от температуры.

Данные, полученные в настоящей работе как будто противоречат обычным предположениям, принятым при выполнении единственного метода, позволяющего на основе экспериментальных данных оценить функцию распределения заполненных ловушек по энергиям [4,5], в частности предположению, что интенсивность люминесценции экспоненциально зависит от обратной температуры, а это позволяет выполнить определение средней энергии активации одновременно опустошающихся ловушек по формуле

$$\epsilon^* = - \frac{d(\ln I)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)}. \quad (II)$$

Ниже будет показано, что основные соотношения метода фракционного высвечивания не только "работают" в рамках данной модели, но и позволяют теоретически доказать идентичность экспериментально получаемой оценки функции заполнения ловушек в момент их опустошения с действительно заданной функцией заполнения ловушек. В работе [5] предложено соотношение

$$n(\mathcal{E}) = \frac{dS(\mathcal{E}^*)}{d\mathcal{E}^*} = \frac{dS(T)}{dT} \frac{1}{\frac{d\mathcal{E}^*(T)}{dT}}, \quad (12)$$

где $S(T)$ - высвеченная с начала эксперимента светосумма в зависимости от средней температуры, $\mathcal{E}^*(T)$ - средняя энергия одновременно опустошающихся ловушек, функция от средней температуры.

В настоящей работе получены аналитические соотношения только для изотермического режима высвечивания, поэтому соотношение (12) непригодно. Докажем, что выражение (12) справедливо и в изотермическом режиме высвечивания. Предположим, что переменные S и \mathcal{E}^* можно явно выразить как функции от времени, тогда определим

$$n(\mathcal{E}) = \frac{dS(t)}{d\mathcal{E}^*(t)} = \frac{dS}{dt} \frac{dt}{d\mathcal{E}^*}, \quad (13)$$

где из (9)

$$\frac{dS}{dt} = I(t) = \frac{kTn_0}{t}. \quad (14)$$

Для определения средней энергии $\mathcal{E}^*(t)$ нельзя использовать обычное соотношение (12), так как температура во время высвечивания не меняется, а также формальное выражение для $\mathcal{E}^*(t)$ в вышеуказанном виде невыполнимо. Поэтому определим среднюю энергию эффективно опустошающихся ловушек в несколько ином виде: пусть средней энергией \mathcal{E}^* будет такое значение энергии, при которой в данный момент времени опустошение наиболее эффективно, т.е. функция

$$f(\mathcal{E}) = - \frac{dn(\mathcal{E}, t)}{dt} = n_0 w_0 \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right) \exp\left[-w_0 t \exp\left(-\frac{\mathcal{E}}{kT}\right)\right] \quad (15)$$

имеет максимум.

Нетрудно убедиться, что это имеет место при

$$\mathcal{E}^*(t) = kT \ln(w_0 t). \quad (16)$$

Выразив, наоборот, из (16) время, имеем

$$t = \frac{1}{w_0} \exp \frac{\mathcal{E}^*}{kT}. \quad (17)$$

Использовав (13), (14), (17) имеем

$$\begin{aligned} n(\mathcal{E}) &= \frac{dS(t)}{dt} \frac{dt}{d\mathcal{E}^*} = \\ &= \frac{kT n_0}{t} \frac{d}{d\mathcal{E}^*} \left(\frac{1}{w_0} \exp \frac{\mathcal{E}^*}{kT} \right) = \\ &= kT n_0 \left(\frac{1}{w_0} \exp \frac{\mathcal{E}^*}{kT} \right)^{-1} \frac{1}{kT} \left(\frac{1}{w_0} \exp \frac{\mathcal{E}^*}{kT} \right) = n_0. \end{aligned} \quad (18)$$

Этим доказана справедливость общего соотношения (12) в изотермическом режиме высвечивания. При этом использовалось довольно очевидное (но не строго доказанное) предположение об эквивалентности \mathcal{E}^* и \mathcal{E}^{**} .

В случае, если на изотермический режим высвечивания наложить чрезвычайно кратковременные температурные осцилляции (когда температура изменяется в сторону более высокой T и обратно за такое время, что высвеченной за этот период светосуммой можно пренебречь), сравнение величин

$$\mathcal{E}^* = - \frac{d(\ln I)}{d\left(\frac{1}{kT}\right)} \quad \text{и} \quad \mathcal{E}^{**}(t) = kT \ln(w_0 t),$$

позволяет оценить частотный фактор, несмотря на то, что имеем распределение ловушек, резко отличающееся от обычно предполагаемого спектра моноэнергетических ловушек.

В заключение выражаю благодарность И.А.Тале за дискуссии и критические замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гайлитис А.А., Тале И.А. - Материалы XIX совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), I. Рига, 1970, 64.
2. Randall J.T., Wilkins M.H.P. - Proc.Roy.Soc. (London), 1945, 184, 999, 390.
3. Градштейн И.С., Рыжик И.М. Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений. М., 1963, 348.
4. Gobrecht H., Hofmann D - J.Phys.Chem.Solids, 1966, 27, 509.
5. Тале И.А., Гайлитис А.А. (в печати).
6. Garlick G.F.J. Luminescent Materials. London, Oxford University Press, 1949, 34.

В.Ф.Ронис, П.А.Кулио

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧАСТОТНОГО ФАКТОРА ДЛЯ РАЗНЫХ КЛАССОВ ЛОВУШЕК В KBr

Четкая теория термовысвечивания (ТВ) разработана Луциком [1], но исследователи этот метод обычно применяют только для качественных оценок, при этом чаще всего оценивается энергетическая глубина ловушек. Предэкспоненциальный множитель в выражении вероятности перехода носителей из локализованного состояния, который предполагает любая модель кристаллофосфора, остается без должного внимания. Это можно объяснить тем, что пока не существует достаточно четкого представления о частотном факторе (ЧФ). Феноменологические параметры однозначно определяют кривую ТВ, однако последняя неоднозначно характеризует эти параметры [2]. Точное определение эффективного ЧФ дает возможность более обоснованно его интерпретировать.

Основной задачей работы являлось изучение возможности интерпретации получаемых величин ЧФ. Предполагаемое сообщение основано на работе [3] по феноменологическим параметрам ряда ловушек в кристаллах на основе $KBr(KBr-Ag, KBr-Tl)$ методом постоянного сигнала [4].

Согласно методике постоянного сигнала однозначное определение порядка кинетического процесса, энергии и частотного фактора дает закон нагрева $T(t)$ возбужденного кристалла, при действии которого интенсивность люминесценции остается постоянной. Закон нагрева $T(t)$ определяется аналитически, что исключает приближения при обработке экспериментальных результатов.

Эксперимент проводился на научно-исследовательской системе, соединенной с ЭВИ "Днепр-1", и разделялся на подготовительную и основную часть.

Сначала измерялся спектр ТВ в широком интервале температур. Из спектра ТВ выделялся интервал температур с интересующим нас пиком ТВ и в этом интервале применялся метод постоянного сигнала.

В основной части регистрировался спектр ТВ для выбора уровней постоянной люминесценции, а также регистрировалась зависимость $T(t)$ при выбранном уровне постоянного сигнала, получаемая при нагреве кристалла с переменной скоростью (рис. 1). Зависимость $T(t)$ преобразовалась до получения выражения

$$\ln \left[- \frac{d(t-t_0)}{d \frac{1}{KT}} \right] = \psi \left(\frac{1}{KT} \right),$$

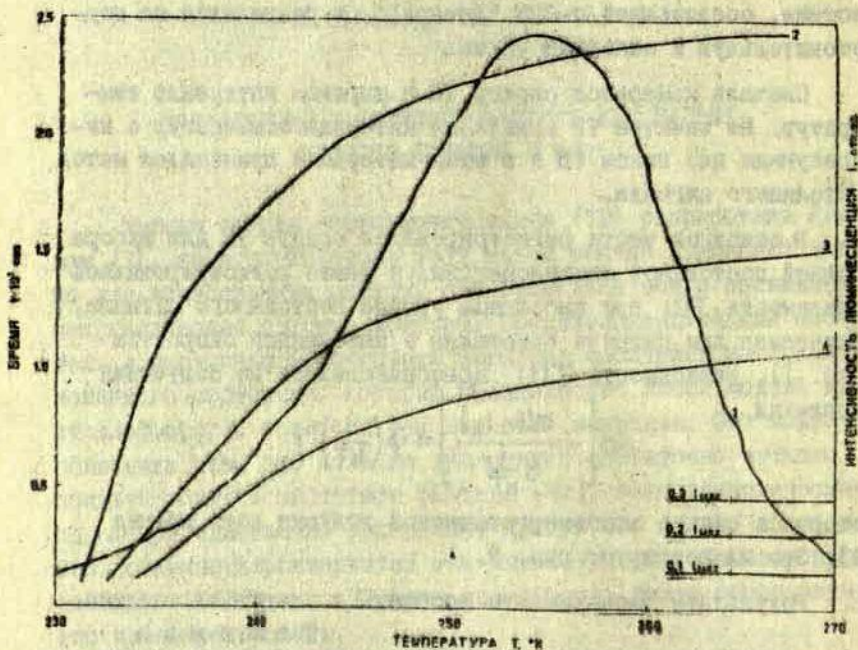
которая в случае моноэнергетической ловушки есть прямая [4]. Это иллюстрирует рис. 2.

Результаты эксперимента обобщены в следующей таблице.

Т а б л и ц а

Кристалл	Пик кри-вой ТВ	Энергия	Эффективный ЧФ		Порядок кинетики
			в зонном процессе	в диффузионном процессе	
KBr-Tl	Tl ⁰	0,47±0,05	(0,1-1,0) · 10 ^{II}		I
KBr-Ag	V ₁	0,14±0,01		(0,1-0,15) · 10 ⁵	I
	V _K	0,37±0,02		(0,5-0,6) · 10 ⁹	I
	V _{KA}	0,57±0,02		(0,3-0,4) · 10 ¹³	I
	Ag ⁰	0,65±0,05	(1/4-4) · 10 ^{II}		I
KBr	F ¹	0,26±0,03	(1/8-8) · 10 ⁸		I

Примечание. Идентификация пиков спектра ТВ проведена по данным работы [5].



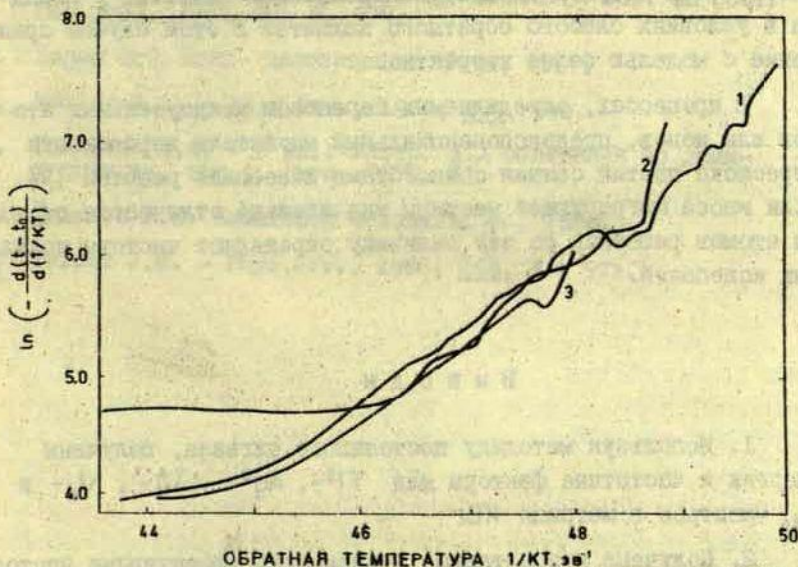
Р и с. 1. Термовисвечивание Ag^+ -центра в $KBr-Ag$ при скорости нагрева $0,1$ град/сек (1); зависимость T от I при уровне постоянного сигнала $I = 0,1 \cdot I_{max}$ (2); $I = 0,2 \cdot I_{max}$ (3) и $I = 0,3 \cdot I_{max}$ (4).

При расположении эффективных ЧФ для электронных процессов по возрастанию энергии полученная возрастающая зависимость интерпретировалась, используя модель Марлора [6]. ЧФ в этой модели выражается как величина, пропорциональная вероятности спонтанного перехода между состояниями. Более корректная интерпретация ЧФ как величины, пропорциональной сумме вероятностей индуцированных и спонтанных переходов, сделана в работе [7]. Обычно вероятность спонтанного перехода преобладает над вероятностью индуцированного перехода. Используя

соотношение из работы [8] для вероятностей спонтанного перехода, можно записать

$$\omega_0 = N_c(W_{sp} + W_{ind}) \approx N_c W_{sp} = \frac{(\hbar\omega_{nm})^3}{3c^3\hbar^4} |\vec{d}_{nm}|^2 N_c,$$

где ω_0 - частотный фактор; N_c - плотность состояний в зоне проводимости; W_{sp}, W_{ind} - вероятности спонтанного и индуцированного перехода между состоянием электрона на ловушке и одним зонным состоянием; $\hbar\omega_{nm} = E_{nm}$ - энергия перехода; $|\vec{d}_{nm}| = \langle n | e\vec{r} | m \rangle$ - дипольный электрический момент перехода между состояниями m, n .



Р и с. 2. Обработанные кривые зависимости $T(t)$ Ag^0 -центра в $KBr-Ag$.

$$E = 0,65 \pm 0,05 \text{ эв}; \alpha; \omega_{0j} = (I/4 - 4) \cdot 10^{11} \text{ сек}^{-1}.$$

1 - $I = 0,1, I_{\max}$; 2 - $I = 0,2, I_{\max}$; 3 - $I = 0,3, I_{\max}$

В этом приближении должна получиться зависимость Φ от энергии, близкая к кубической. (Зависимость $\langle n|e\vec{r}^2|m\rangle$ от E_{nm} неизвестна, и для ее вычисления нужно знать волновые функции локализованных состояний $|n\rangle$ при разных энергетических глубинах ловушек.)

Экспериментально получена возрастающая зависимость значения эффективного Φ от энергии. Качественным анализом установлено, что полученные результаты не противоречат модели Марлора.

Нужно учесть, что экспериментально определяются только эффективные Φ . Истинный Φ определяется, если опустошение электронных ловушек следует невырожденной кинетике I порядка в условиях слабого обратного захвата. В этом случае сравнение с моделью более корректно.

В процессах, определяемых переносом междоузельных атомов или ионов, предэкспоненциальный множитель вероятности перескока частиц связан с частотами колебаний решетки [9]. Если масса мигрирующей частицы значительно отличается от массы атомов решетки, то эту величину определяют частоты локальных колебаний.

В ы в о д ы

1. Используя методику постоянного сигнала, получены энергии и частотные факторы для Tl^0 -, Ag^0 -, V_1 -, V_K - и V_{KA} -центров в матрице KBr.

2. Получена возрастающая зависимость эффективных частотных факторов от энергии для электронных процессов. Это указывает на справедливость в этом случае интерпретации частотного фактора как величины, пропорциональной вероятности спонтанного перехода между зонным и локализованным состояниями.

Выражаем глубокую благодарность руководителям работ
А. Гайлитису и И. Тале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лушик Ч.Б. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1953, 3.
2. Kelly P.J., Bräunlich P. - Phys.Rev., 1970, 13, 1, 1587.
3. Ронис В. Дипломная работа. ЛГУ, Рига, 1971.
4. Гайлитис А.А., Янсонс Я.Л., Витол И.К. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, 33, 6, 977.
5. Зирап В.Э. Канд. диссертация. Рига, 1967.
6. Marlor G.A. - Phys.Rev., 1967, 159, 540.
7. Гайлитис А.А. - В кн.: Матер. XIX совещания по люминесценции, вып. I. Рига, 1970, 61.
8. Давыдов А.С. Квантовая механика. М., 1963.
9. Weiner J.H. - Phys.Rev., 1968, 169, 3, 571.

Я.А.Валбис, М.Е.Спрингис

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KJ-NaJ

В большинстве щелочно-галогидных кристаллов при возбуждении в области фундаментального поглощения при низких температурах наблюдаются две полосы излучения, связанные с синглетными и триплетными переходами в квазимолекулах $V_k + e$, возникающих в результате релаксации экситонов или рекомбинации электронов с автолокализованными дырками [см., например, 1 и 2]. Введение небольших концентраций (порядка 10^{-2} мол.%) примесных изоэлектронных катионов во многих кристаллах дает дополнительные полосы излучения, связанные с переходами в квазимолекулах $V_k + e$, расположенных рядом с примесными ионами [3,4]. Время затухания и спектральное положение этих полос указывают на то, что переходы аналогичны триплетным переходам в квазимолекулах, не возмущенных примесными ионами.

В кристалле KBr-NaBr дополнительная полоса излучения (максимум при 2,75 эв) расположена в коротковолновой стороне от триплетной полосы излучения чистого KBr (при 2,27 эв); в KJ-NaJ наоборот - излучение, связанное с натрием (при 2,95 эв), находится в длинноволновой стороне от триплетной полосы чистого KJ (при 3,3 эв) [3]. Триплетные переходы в чистых NaBr и NaJ расположены при более высоких энергиях: 4,6 эв в NaBr и 4,2 эв в NaJ [2]. Следовательно, одни и те же квазимолекулы Br_2^{--*} и J_2^{--*} при переходе в основное состояние в зависимости от окружающего излучают сильно отличающиеся по энергии кванты света. Представляется интересным исследовать излучение квазимолекул в окружении, в котором постепенно все 10 окружающих

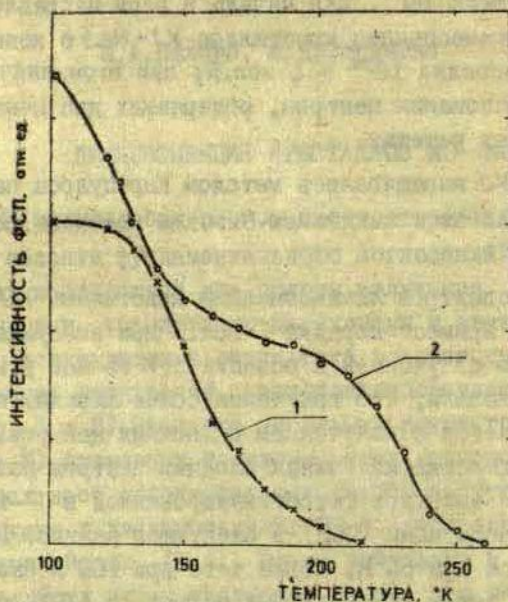
ионов K^+ заменяются Na^+ . Для начала в этом направлении была изучена люминесценция кристаллов $KJ-NaJ$ с концентрацией ионов Na^+ порядка 10^{-1} - 1 мол.%; при этом значительна вероятность образования центров, содержащих два иона натрия в ближайших узлах решетки.

Кристаллы KJ выращивались методом Киропулоса на воздухе из исходного вещества марки о.ч. с добавлением NaJ марки ч.д.а. в шихте.

Измерения спектров люминесценции кристаллов $KJ-NaJ$ с концентрацией примеси порядка 1 мол.% при возбуждении ультрафиолетовым излучением в области 5,7 эв или рентгеновскими лучами показали, что излучение более сложных центров сильно перекрывается с излучением одиночных центров. Для более явного выделения излучения сложных центров использовались измерения спектров фотостимулированной в F -полосе поглощения люминесценции (ФСЛ) в следующем режиме. Кристалл рентгенизировался при $80^\circ K$, после чего при $100^\circ K$ был измерен спектр ФСЛ; затем кристалл был нагрет до $110^\circ K$ и после охлаждения до $100^\circ K$ был опять измерен спектр ФСЛ. В каждом последующем цикле нагрев-охлаждение температура нагрева была повышена на $10^\circ K$. Скорость охлаждения в несколько раз превышала скорости нагрева.

На рис. 1 показана измеренная при $100^\circ K$ зависимость интенсивности ФСЛ в области 2,9 эв от температуры нагрева образца. После нагрева выше температуры делокализации $V_{ка}$ -центров ($140-150^\circ K$) в кристаллах с натрием порядка 10^{-2} мол.% наблюдается резкий спад ФСЛ; в кристаллах же с концентрацией натрия порядка 10^{-1} до 1 мол.% ФСЛ наблюдается до более высоких температур.

Спектры ФСЛ, снятые при $100^\circ K$ после нагрева до разных температур, показаны на рис. 2. Видно, что после нагрева до $130^\circ K$ в спектре ФСЛ практически отсутствует полоса излучения в области 3,3 эв, соответствующая рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Нагрев выше тем-

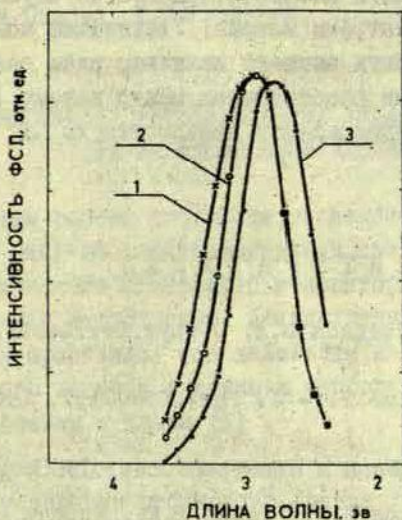


Р и с. I. Зависимость интенсивности ФСЛ, измеренной при 100°K , от температуры нагрева кристаллов KJ с Na^+ 10^{-2} мол. % (1) и 10^{-1} мол. % (2).

ператур разрушения V_{KA} -центров приводит к смещению спектра ФСЛ в длинноволновую сторону (максимум при 2,8 эв) и незначительному увеличению полуширины полосы.

Предполагается, что в последнем случае дырки после освобождения с V_{KA} -центров захватываются более глубокими ловушками, содержащими два или больше примесных ионов Na^+ .

Измерения проводились на закаленных кристаллах, поэтому в первом приближении можно принять, что примесные ионы Na^+ распределены статистически равномерно. При таком рас-



Р и с. 2. Нормированные спектры ФСЛ кристаллов КJ с $\text{Na}^+ 10^{-1}$ мол. % при 100°K .

I - без нагрева; 2 - нагрев до 130°K ; 3 - нагрев до 210°K .

пределении, используя расчеты Берингера [5], были получены отношения концентраций одиночных и тройных центров (3 иона Na^+ около J_2^{--*}) C_1/C_3 и концентраций одиночных и парных центров C_1/C_2 при разных концентрациях примеси Na^+ (см. табл.).

Т а б л и ц а .

Концентрация Na , мол. %	$\frac{C_1}{C_3}$	$\frac{C_1}{C_2}$
I	10^3	$5 \cdot 10^1$
10^{-1}	10^5	$5 \cdot 10^2$
10^{-2}	10^7	10^3

На основании этих весьма грубых оценок можно полагать, что полоса излучения с энергией при 2,8 эв обусловлена в основном парными центрами натрия. Увеличение полуширины этой полосы может быть вызвано наличием ряда разных парных центров — различными расстояниями между ионами Na^+ и различным взаимным расположением квазимолекулы J_2^{--*} и ионов натрия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabler M.N., Patterson D.A. — Phys.Rev.Lett., 1967, 19, 11.
2. Ikezawa M., Kojima T. — J. Phys.Soc.Jap., 1969, 27, 6, 1551.
3. Валбис Я.А. — Оптика и спектроскопия, 1966, 21, 2, 181.
4. Валбис Я.А., Витол И.К., Рачко З.А., Черняк В.Г. — Изв. АН СССР. Сер.физ., 1967, 31, 12, 1990.
5. Behringer R.E. — J. Chem.Phys., 1958, 29, 3, 537.

М.Н.Попова, Б.В.Гусецкий, С.И.Свиридов

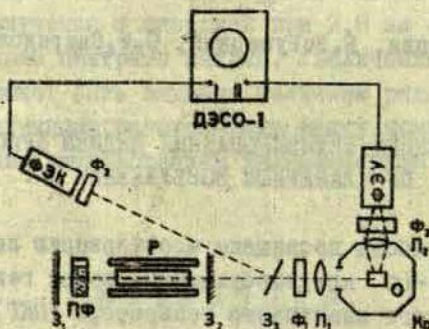
ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АКТИВИРОВАННЫХ ИНДИЕМ КРИСТАЛЛОВ КС1 ПРИ ЛАЗЕРНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Настоящая работа посвящена исследованию люминесценции кристаллов КС1-1п при возбуждении светом генерации рубинового оптического квантового генератора (ОКГ) в режиме модулированной добротности. Люминесценция и фотопроводимость таких кристаллов под действием излучения рубинового и неодимового лазеров в режимах свободной генерации исследовались Асеевым и Кацем [1].

Кристаллы КС1-1п прозрачны для слабого света с длиной волны генерации рубинового лазера $\lambda = 6943 \text{ \AA}$ (соответствующая энергия кванта $h\nu = 1,79 \text{ эВ}$), однако в сильном световом поле возможно многофотонное поглощение.

Э к с п е р и м е н т

В экспериментах использовались свежевыволокные образцы размером 15 x 10 x 10 мм кристаллов КС1-1п, выращенных по методу Стокбаргера. Концентрация индия в кристаллах определялась методом спектрального анализа и составляла $10^{17} + 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Образцы помещались в криостат, в котором с помощью откачки достигалось давление $10^{-4} - 10^{-5} \text{ мм рт.ст.}$ и облучались одиночными гигантскими импульсами рубинового ОКГ (рис.1). Для модуляции добротности лазера применялся раствор фталоцианина ванадия в хлорбензоле. Длительность гигантского импульса t_0 измерялась с помощью коаксиально-



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки.

Кр-кристат; О-исследуемый образец; Φ_1, Φ_2, Φ_3 - ослабляющие светофильтры или сетки; L_1, L_2 - линзы; Z_1, Z_2 - зеркала резонатора лазера; ПФ-проблесковый фильтр; Р - рубиновый стержень с лампами накачки; Z_3 - стеклянная пластина; ДЭСО-1 - двухлучевой осциллограф.

го фотоэлемента ФЭК-09 и осциллографа СИ-11 и составляла 30 нсек на полувысоте. Энергия генерации измерялась с помощью калориметрического измерителя энергии ИЭК-1 и составляла $Q = 0,1 \pm 0,4$ дж. Излучение лазера было сфокусировано на кристалл линзой с фокусным расстоянием $f = 9$ см. Эффективная облучаемая площадь определялась на основании измерения пространственного распределения поля излучения [2, 3] и составляла $S_0 = 4 \cdot 10^{-3}$ см². Максимальная средняя интенсивность потока фотонов, падающего на кристалл, была рассчитана по формуле

$$F_0 = \frac{Q}{h\nu S_0 t_0} \quad (1)$$

и составляла 10^{28} см⁻² сек⁻¹, что эквивалентно напряженности электрического поля $E = 1,07 \cdot 10^6$ в.см⁻¹. Изменение

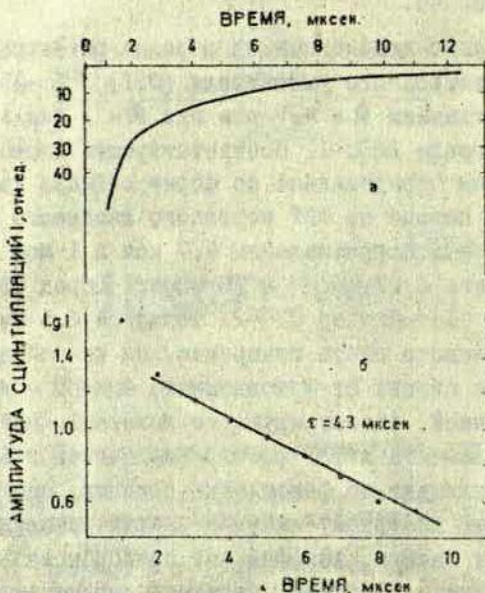
интенсивности осуществлялось с помощью калиброванных нейтральных фильтров, линейность ослабления которыми проверялась экспериментально.

Ответный импульс люминесценции образца регистрировался с помощью фотоэлектронного умножителя (ФЭУ) FS-35 с нагрузочным сопротивлением $R = 4,7$ ком или $R = 1$ Мом и двухлучевого осциллографа ДЭСО-1. Соответствующая постоянная времени RC схемы определялась по форме сигнала на экране осциллографа при подаче на ФЭУ короткого лазерного импульса и в случае нагрузочных сопротивлений 4,7 ком и 1 Мом составляла соответственно 0,27 и 18 мксек. Перед ФЭУ ставился стеклянный светофильтр СЭС-21 толщиной 6,5 мм для устранения рассеянного света генерации. На второй луч осциллографа подавался сигнал от фотоэлемента ФЭК-09 с интегрирующей RC цепочкой, регистрирующего лазерный импульс. Сигналы от фотоэлемента и ФЭУ фотографировались с экрана осциллографа. Амплитуда на фотопленке сигнала, соответствующего возбуждающему лазерному импульсу, была пропорциональна энергии генерации лазера. Коэффициент пропорциональности устанавливался путем измерений указанной амплитуды и соответствующей энергии и оказался равным $\beta = 7,8$ мм/дж. Амплитуда на фотопленке сигнала люминесценции с временем затухания τ , значительно превышающим постоянную времени RC схемы, пропорциональна интенсивности люминесценции. Коэффициент пропорциональности α устанавливался по калибровке с помощью эталонной бандлампы с сохранением геометрии эксперимента и получился равным $1,45 \cdot 10^7$ мм/вт.

Для регистрации длительного послесвечения кристаллов применялись ФЭУ-39, синхродетектор с усилителем постоянного тока и потенциометр с автоматической записью ЭПП-09.

Результаты

На рис. 2, а приведена осциллограмма импульса люминесценции кристалла $KCl-Ir^{3+}$ при возбуждении при комнатной температуре импульсом рубинового лазера с модуляцией доб-



Р и с. 2. а - осциллограмма импульса люминесценции кристалла $KCl-In$ при возбуждении гигантским импульсом рубинового лазера. Длительность возбуждения $3 \cdot 10^{-8}$ сек, $T = 300^{\circ}K$; б - обработка осциллограммы в полулогарифмическом масштабе.

ротности; на рис. 2, б - построенная в полулогарифмическом масштабе зависимость интенсивности импульса люминесценции I от времени t . Для $t > 3$ мксек зависимость $\ln(I(t))$ имеет вид прямой, что указывает на экспоненциальный характер затухания люминесценции. Время затухания τ определялось по наклону прямой (рис. 2, б). В результате усреднения измерений по многим осциллограммам получилось значение $\tau = 4,5 \pm 0,5$ мксек, что хорошо согласуется с временем затухания внутрицентровых сцинтилляций, наблюдаемых при возбуждении кристаллов $KCl-In$ короткими импульсами света из области полос поглощения In^{+} -центров [4].

Короткий компонент в сцинтилляции (рис. 2) обусловлен, видимо, пробоем на поверхности кристалла, так называемой искрой. Амплитуда искры менялась от образца к образцу и сильно увеличивалась, если кристалл облучался на воздухе.

Наблюдалось также длительное, до минуты, послесвечение кристалла при возбуждении лазерными импульсами; амплитуда послесвечения была много меньше амплитуды сцинтилляций с временем затухания $\tau = 4,5$ мксек.

Легко показать, что сигнал напряжения $u(t)$, снимаемый с нагрузочного сопротивления R ФЭУ, связан с величиной тока i через ФЭУ (пропорционального интенсивности падающего на фотокатод света I) соотношением

$$u(t) = \frac{e^{-\frac{t}{RC}}}{C} \int_0^t i(t) e^{\frac{t}{RC}} dt, \quad (2)$$

где C - величина эффективной емкости, шунтирующей сопротивление R и обусловленной межэлектродными емкостями ФЭУ, монтажными емкостями. Если $i(t) = i_0 \exp(-t/\tau)$, то согласно (2)

$$u(t) = \frac{i_0 \left(e^{-\frac{t}{RC}} - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)}{C \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{RC} \right)}. \quad (3)$$

Импульсы люминесценции, наблюдавшиеся при регистрации с постоянной времени $RC = 18$ мксек, хорошо аппроксимировались разностью двух экспонент с временем $\tau_1 \approx 4$ мксек и $\tau_2 \approx 18$ мксек. Такая форма импульсов, а также анализ возрастания их амплитуды при переходе от нагрузочного сопротивления $R = 4,7$ ком к $R = 1$ Мом позволяют сделать вывод, что в светосумме, высвечивающейся с характерным временем не больше $RC = 18$ мксек, основную долю составляет светосумма, высвечивающаяся в сцинтилляции с временем затухания 4,5 мксек.

Чувствительность регистрирующей аппаратуры оказалась недостаточной для регистрации сцинтилляций через монохроматор. Поэтому спектральный состав свечения не исследовал-

ся. Однако приведенные данные по кинетике позволяют, как нам кажется, считать, что при возбуждении кристаллов KCl-In светом генерации рубинового ОКГ с модулированной добротностью нами наблюдались внутрицентровые сцинтилляции.

Если возбуждение центров происходит короткими световыми импульсами (длительностью $t_0 \ll \tau$), то амплитуда ответной люминесцентной сцинтилляции дается выражением

$$I = \eta \frac{N^*}{\tau} \quad (4)$$

Здесь η - квантовый выход люминесценции, N^* - полное число возбужденных центров в кристалле ко времени окончания возбуждающего импульса.

Пусть возбуждение центра происходит в результате k -фотонного поглощения. Вероятность в единицу времени такого процесса W_k дается выражением [2]:

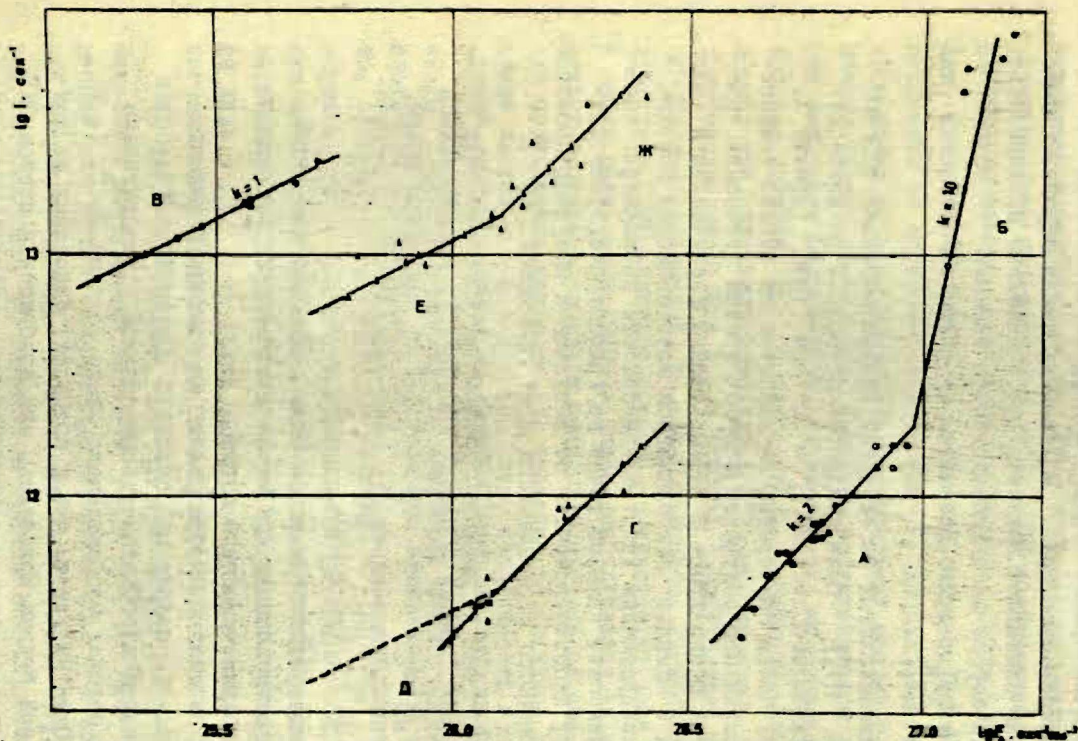
$$W_k = \alpha_k F^k, \quad (5)$$

где α_k - некоторый коэффициент, характеризующий систему, F [$\text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$] - интенсивность возбуждающего потока фотонов. Излучение генерации лазера распределено неравномерно по сечению пучка [3]. Учитывая это обстоятельство, а также то, что интенсивность меняется со временем, для N^* в случае k -фотонного возбуждения получаем:

$$N^* = n_0 \int W_k dv dt = n_0 \alpha_k \int F^k dv dt = n_0 \alpha_k F_0^k t_k v_k \quad (6)$$

Здесь n_0 - число люминесцентных центров в единице объема, F_0 - средняя интенсивность, определяемая по формуле (1), t_k, v_k - эффективные значения времени и объема для k -квантового процесса, которые находятся на основании измерения пространственно-временной структуры поля генерации лазера [2].

х) Заметим для наглядности, что величина $\sigma_k = \alpha_k F^{k-1}$ есть сечение k -квантового поглощения. При слабом поглощении интенсивность света, проходящего через среду, убывает по закону $I = I_0 (1 - \sigma_k n_0)$, и величина $\sigma_k n_0$ имеет смысл коэффициента k -фотонного поглощения.



Р и с. 3. Зависимость интенсивности люминесценции I кристаллов KCl - ln от средней интенсивности возбуждающего потока E света рубинового лазера.

А, Г - стандартные образцы с концентрацией активатора $n_a = 10^{17}$ и 10^{18} cm^{-3} соответственно; В - после облучения кристалла интенсивности, соответствующими участку В; А, Б, В, Г, Д соответствуют нагрузочному сопротивлению $R = 4,7$ ком; Е, Ж - то же, что Д, Г, но для сигнала, снятого с нагрузочного сопротивления $R = 1$ Мом. Прямая А получена методом наименьших квадратов; ее наклон $k = 2,11 \pm 0,29$.

На рис. 3 в двойном логарифмическом масштабе приведены экспериментальные данные по зависимости интенсивности сцинтилляций I от величины средней интенсивности F_0 потока возбуждающего лазерного света. За меру интенсивности I бралась интенсивность при $t = 3$ мксек, когда короткий компонент уже не оказывает влияния, что специально проверялось. Данные опыта хорошо аппроксимировались прямыми $\lg I = \lg C + k \lg F_0$, что указывает на степенной характер зависимости $I(F_0)$.

Для свежевыволокнутых из середины бульки образцов KCl-In зависимость $I(F_0)$ была квадратичной вплоть до интенсивности возбуждающего потока $F_0 \approx 10^{27}$ см⁻² сек⁻¹ (прямые А, Г на рис. 3). Чтобы проверить, не меняется ли сигнал люминесценции в результате облучения образца светом генерации лазера, измерения проводились с периодическим увеличением и уменьшением с помощью светофильтров интенсивности возбуждения. На квадратичном участке зависимости наблюдалась хорошая повторяемость. Разброс точек на графике (рис. 3) обусловлен, видимо, неповторяемостью от импульса к импульсу пространственно-временного распределения поля генерации [2, 3].

Чтобы проверить, не возбуждаются ли люминесцентные сцинтилляции искрой (дающей короткий компонент), исследовалась зависимость интенсивности сцинтилляций от амплитуды искры. Во всех случаях эта зависимость была сублинейной, с показателем степени $k = 0,5 - 0,6$.

В образце, выколоте за несколько дней до измерений, наблюдались сцинтилляции при меньших интенсивностях возбуждения, чем в свежевыволокнотом образце.

Их амплитуда быстро падала от вспышки к вспышке, пока не оставался стабильный сигнал с линейной зависимостью от интенсивности возбуждения, переходившей в квадратичную при больших потоках возбуждающего света (прямые Д, Г, Е, Ж на рис. 3). Отметим также, что в образцах, выколотых из концов выращенной бульки кристалла, при возбуждении светом ОКГ регистрировались импульсы люминесценции неэкспоненциальной формы с зависевшей от интенсивности возбуждения кинетикой, с уменьшавшейся от вспышки к вспышке амплитудой.

Указанные факты заставляют с некоторой осторожностью отнестись к результатам Асеева и Каца [1] по исследованию люминесценции кристаллов $KCl-Ir$ при возбуждении светом рубинового лазера, работавшего в режиме свободной генерации. Авторы при изучении зависимостей интенсивности люминесценции от интенсивности потока F_0 возбуждающего лазерного света не контролировали спектральный состав свечения. Неясно также, какова была кинетика наблюдавшегося свечения, так как, хотя и приведена осциллограмма, не указана постоянная времени RC регистрирующей аппаратуры. Непонятно, почему при облучении кристаллов $KCl-Ir$ лазерным светом с интенсивностью $F_0 = 3,5 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ сигнал люминесценции, обусловленный, по мнению авторов, двухфотонным возбуждением Ir^{+} -центров, резко уменьшался от раза к разу. В самом деле, если оценить число возбуждившихся во время одного лазерного импульса центров в единице объема, используя приведенные авторами [1] значения эффективной длительности импульса $t_2 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ сек}$, коэффициента при вероятности двухфотонного поглощения (см. формулу (5)) $\alpha_2 = 2 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ сек}$, найденное из измерений фотопроводимости, плотности возбуждающего потока $F_0 = 3,5 \cdot 10^{24} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, то, согласно (6), получится величина $4 \cdot 10^{-5} n_0$. Таким образом, даже если все возбуждившиеся центры ионизируются, относительное уменьшение числа центров, участвующих в люминесценции, после одного лазерного облучения составляет всего лишь $4 \cdot 10^{-5}$ и не может объяснить наблюдаемое падение сигнала люминесценции при последующем облучении.

Из рис. 3 (А, Б) видно, что при превышении средней интенсивности возбуждения значения $F_{кр} \approx 10^{27} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ наступает резкий рост интенсивности сцинтилляций. Если и в этом случае аппроксимировать наблюдаемую зависимость $I(F_0)$ степенной зависимостью, то показатель степени оказывается равным $k = 8 - 12$ (прямая Б на рис. 3). При облучении светом такой интенсивности в кристалле видны очень яркая вспышка и

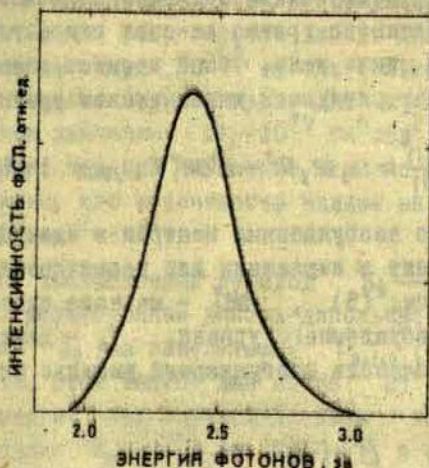
длительное голубое послесвечение. Иногда остаются разрушения в виде правильных четырехклетчатковых розеток в плоскости $\{001\}$ кристалла; перпендикулярной к лучу лазера.

Если облученный лазерным импульсом большой интенсивности ($F_0 > F_{кр}$) кристалл затем возбуждать лазерными импульсами примерно на два порядка меньшей интенсивности, то наблюдаются сцинтилляции с временем затухания $\tau = 4,5 \pm 0,5$ мксек и временем нарастания $\tau_n = 0,2$ мксек (что согласуется с временем для внутрицентровых In^+ -сцинтилляций [4]), амплитуда которых зависит линейно от средней интенсивности возбуждающего потока F_0 (прямая В на рис.3). Назовем появившиеся сцинтилляции линейными. Заметим, что в образце, ранее не облучавшемся светом генерации ОКГ или облучавшемся импульсами с интенсивностью $F_0 < F_{кр}$ при интенсивностях возбуждения, соответствующих линейным сцинтилляциям, не наблюдалось никакого сигнала.

Подчеркнем, что появление линейных сцинтилляций связано с предшествующей стадией Б (рис.3) резкого возрастания интенсивности люминесценции, а не с наличием лазерных разрушений в кристалле.

После многократных облучений образца лазерным светом большой интенсивности ($F_0 > F_{кр}$) амплитуда линейных сцинтилляций увеличивается. В спектре возбуждения люминесценции (СВЛ) индиевых центров появляется F-полоса (рис.4). Наведенная лазерным облучением F-полоса сильно уменьшается через несколько часов, даже если кристалл находился в темноте, однако часть образовавшихся F-центров стабильна.

F-полоса в СВЛ и линейные сцинтилляции полностью пропадают после нагревания образца до температуры $400-450^\circ K$ и последующего охлаждения до комнатной температуры. Однако исходное состояние образца не восстанавливается. При облучении прогревавшегося образца светом ОКГ наблюдались сцинтилляции с примерно экспоненциальным затуханием с временем $\tau = 7,0 \pm 0,2$ мксек, в несколько раз более интенсивные, чем наблюдавшиеся ранее In^+ -сцинтилляции с временем затухания $\tau = 4,5 \pm 0,5$ мксек.



Р и с. 4. СВА облученного интенсивным светом генерации лазера кристалла $KCl-In^{+}$. Полоса люминесценции индиевых центров с максимумом 2,9 эв выделялась светофильтрами.

Обсуждение

Экспериментально наблюдаемая нами квадратичная зависимость интенсивности внутрицентровых In^{+} -сцинтилляций от интенсивности возбуждения может быть обусловлена следующими причинами: 1) ступенчатым поглощением. Однако для In^{+} -центра в KCl неизвестны уровни на расстоянии около 1,79 эв от основного; 2) кооперативными эффектами [5], что маловероятно по причине, упомянутой в первом пункте; 3) поглощением излучения второй гармоники лазерного света, генерируемой в самом исследуемом кристалле. Однако в кубических

кристаллах, к которым принадлежит и KCl, генерация второй гармоники, по-видимому, не наблюдалась; 4) двухфотонным поглощением; 5) трехфотонным поглощением с дальнейшим опустошением возбужденного уровня за счет однофотонного поглощения с него. В данном деле, такой процесс описывается в простейшем случае следующим кинетическим уравнением:

$$\frac{dn^*}{dt} = n_0 \alpha_3 F^3 - n^* \alpha_1^* F \quad \text{для } t \leq t_0, \quad (7)$$

где n^* - число возбужденных центров в единице объема, α_3 - коэффициент в выражении для вероятности трехфотонного перехода (см. (5)), α_1^* - сечение однофотонного поглощения с возбужденного уровня, t_0 - длительность импульса. Если считать возбуждающий импульс прямоугольным:

$$F = \begin{cases} F_0 & t \leq t_0 \\ 0 & t > t_0 \end{cases} \quad (8)$$

то решение уравнения (7) имеет следующий вид:

$$n^*(t_0) = n_0 \frac{\alpha_3}{\alpha_1^*} F_0^2 \left(1 - e^{-\alpha_1^* F_0 t_0} \right) = \begin{cases} n_0 \alpha_3 F_0^3 t_0 & \text{для } \alpha_1^* F_0 t_0 \ll 1 \quad (9a) \\ n_0 \frac{\alpha_3}{\alpha_1^*} F_0^2 & \text{для } \alpha_1^* F_0 t_0 \gg 1 \quad (9b) \end{cases}$$

Если считать, что интенсивность возбуждения распределена равномерно по объему V , то для амплитуды люминесцентной сцинтилляции справедливо соотношение (см. формулу (4)):

$$I = \eta \frac{n^*(t_0) V}{\tau} \quad (10)$$

Возьмем значения $t_0 \sim 10^{-8}$ сек, $\alpha^* \sim 10^{-16}$ см² (как для разрешенного перехода). В этом случае $1/\alpha^* t_0 \sim 10^{24}$ см² сек⁻¹, и как следует из формул (9), (10), при интенсивностях возбуждающего света $F_0 \gg 10^{24}$ см⁻² сек⁻¹

зависимость $I(F_0)$ квадратичная.

Обсудим две последние возможные причины. Как показали теоретические оценки в рамках теории возмущений и экспериментальные работы, для разрешенного диполь-дипольного двухквантового перехода $\alpha_2 \sim 10^{-49} \text{ см}^4 \text{ сек}$ (см. напр., [6]). Трехквантовые процессы изучены хуже; для α_3 можно указать экспериментальное значение $\alpha_3 \sim 10^{79} \text{ см}^6 \text{ обк}^2$ [7]. По-видимому, справедливо, что при повышении степени фотонности процесса на единицу его вероятность падает на 4–5 порядков для $F \sim 10^{26} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$.

В ионах In^+ трехфотонный переход $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ является разрешенным. Двухфотонные диполь-дипольные переходы с основного уровня 1S_0 на вышележащие $^3P_{0,1,2}$, 1P_1 запрещены по четности. Этот запрет для ионов In^+ в кристалле KCl может сниматься лишь взаимодействием с колебаниями решетки. С переходами $^1S_0 \rightarrow ^3P_{1,2}$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в свободном ионе In^+ генетически связаны соответственно А и С-полосы поглощения в кристалле KCl-In [8]. Суммарная энергия трех фотонов света генерации рубинового лазера $3h\nu = 5,36 \text{ эв}$ соответствует максимуму С-полосы, двух фотонов ($2h\nu = 3,57 \text{ эв}$) – длинноволновому спаду А-полосы. Следует отметить, что двухфотонный переход $^1S_0 \rightarrow ^3P_0$ – в отличие от однофотонного не запрещен по моменту. Генетически связанный переход в KCl-In, возможно, играет роль в двухфотонном поглощении света генерации рубинового лазера.

В случае двухфотонного поглощения, согласно (4), (6), для амплитуды люминесцентной оцинтилляции имеем:

$$I = \eta n_0 \frac{t_2}{\tau} v_2 \alpha_2 F_0^2. \quad (\text{II})$$

Сравнивая (II) с экспериментальной зависимостью А (рис. 3), находим, что

$$\eta \alpha_2 = \frac{C}{n_0 v_2} \frac{\tau}{t_2}, \quad (\text{I2})$$

где l_0 - отрезок, отсекаемый прямой А от оси ординат. Подставляя в (12) значения $C = 2,5 \cdot 10^{-42}$, $\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек, $n_0 = 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и вычисленные на основании измерения пространственно-временного распределения поля излучения лазера величины $t_2 = 2 \cdot 10^{-8}$ сек, $v_1 = 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3}$, получаем значение $\eta \alpha_2 = 2 \cdot 10^{-53} \text{ см}^4 \text{ сек}$. Таким образом, если квадратичная зависимость амплитуды люминесцентных сцинтилляций от интенсивности возбуждения обусловлена двухфотонным поглощением, то из экспериментальных данных следует оценка $\alpha_2 \approx 2,2 \cdot 10^{-53} \text{ см}^4 \text{ сек}$, что согласуется со значением $\alpha_2 = 2 \cdot 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ сек}$, полученным в работе [1] при изучении фотопроводимости кристаллов KCl-In под действием света рубинового ОКГ в режиме свободной генерации. Если принять $\alpha_2 \approx 10^{-50} \text{ см}^4 \text{ сек}$, то получается, что $\eta \sim 10^{-3}$; тогда как при обычном однофотонном возбуждении в А-полосе $\eta \sim 1$. Такое различие можно объяснить, предположив, что под действием лазерного излучения происходит локальный нагрев кристалла, в результате которого наступают тушение люминесценции и термическая ионизация центров. На то, что ионизация происходит, указывает наблюдаемое нами длительное послесвечение. Гипотеза локального нагрева привлечена авторами работы [1] для объяснения фотопроводимости, возникающей в кристаллах KCl-In при облучении светом рубинового лазера, работающего в режиме свободной генерации. Однако в режиме модулированной добротности (как в нашем случае) при той же мощности излучения энергия на несколько порядков меньше, поэтому нагрев маловероятен. Во всяком случае, гипотеза локального нагрева нуждается в экспериментальной проверке.

Предположим теперь, что наблюдаемая нами квадратичная зависимость интенсивности сцинтилляций от интенсивности возбуждения объясняется трехфотонным поглощением в С-полосе при наличии однофотонного поглощения с возбужденного уровня. Сравнивая теоретическую зависимость (10), (96) с экспериментальной зависимостью, приведенной на рис. 3 (А), и беря значения $n_0 \approx 10^{17} \text{ см}^{-3}$, $\tau = 4,5 \cdot 10^{-6}$ сек,

$v \approx 2 \cdot 10^{-4} \text{ см}^{-3}$, $\eta \approx 1$, получаем следующую грубую оценку $\alpha_3/\alpha_1 \approx 5 \cdot 10^{-61} \text{ см}^4 \text{ сек}^2$.

Для окончательного выяснения того, возбуждаются ли двух- или трехфотонно \ln^+ - сцинтилляции в KCl-In гигантскими импульсами рубинового лазера, необходимы дополнительные эксперименты.

Наблюдаемый при больших интенсивностях возбуждения резкий рост амплитуды сцинтилляций (рис. 3 (Б)) связан, видимо, с самофокусировкой лазерного излучения в KCl [9].

Создание F-центров на этой стадии может быть вызвано: 1) трехфотонным поглощением в С-полосе активатора, 2) четырехфотонным созданием экситонов, 3) предпробойной фазой и пробоем в сильном электрическом поле световой волны. По данным работы [10] пробой и в результате разрушение кристалла наступают из-за развития электронной лавины, которому предшествует многофотонная ионизация примесей. Электронная лавина может вызвать образование F-центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Асеев Г.И., Кац М.Л. - Оптика и спектроскопия, 1970, 29, 1094.
2. Воронов Г.С., Делоне Н.Б. - ЖЭТФ, 1966, 50, I, 78.
3. Коробкин В.В., Леонтович А.М., Попова М.Н., Щелев М.Я. - ЖЭТФ, 1967, 53, I, 16.
4. Тале А.К. - Изв.АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1967, 5, 74.
5. Овсянкин В.В. - Оптика и спектроскопия, 1970, 28, I, 206.
6. Singolani A., Rizzo A., Tantalò P. - JAppl. Phys. 1970, 41, 842.
7. Днепровский В.С., Клышко Д.Н., Пенин А.Н. - ЖЭТФ, Письма в редакцию, 1966, 3, 335.
8. Луцик Н.Е., Луцик Ч.Б. - Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1957, 6, 5.
9. Бродин М.С., Камуз А.М. - Укр. физ. журнал, 1969, 14, 12, 1979.
10. Свириденков Э.А. - Физ. твердого тела, 1967, 9, 8, 2442.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- | | |
|--|----|
| 1. БОГАНС Я.Р., ЛЕЙНЕРТЕ-НЕЙЛАНДЕ И.Ф., КАНДЕРС У.К.
Туннельная люминесценция кристаллов $KCl-Tl$ и
$NaCl-Ag$ | 4 |
| 2. ГАЙЛИТИС А.А. Зависимость кинетики туннельной
люминесценции от взаимного распределения элект-
ронных и дырочных центров | 17 |
| 3. ЛЕЙНЕРТЕ-НЕЙЛАНДЕ И.Ф., БОГАНС Я.Р. Об одной ин-
терпретации энергии термической активации тун-
нельной люминесценции | 24 |
| 4. НАГОРНЫЙ А.А., ТАЛЕ И.А. Туннельная люминесценция
в кристалле $KJ-Tl$ | 27 |

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

- | | |
|--|----|
| ✓ 5. ВИТОЛ И.К., ГРАБОВСКИС В.Я. Некоторые проблемы
возбуждения и аннигиляции радиационных дефектов
в щелочно-галогидных кристаллах | 44 |
| ✓ 6. СИРАП В.Э., ВИТОЛ И.К. Исследование электронных
неравновесных процессов в кристаллах $CsJ-Tl$
электрическими и оптическими методами | 56 |
| 7. МИЛЛЕРС Д.К., ГРАБОВСКИС В.Я., ГРИНФЕЛДС Я.К.
Термостимулированная люминесценция при возбужде-
нии ультрафиолетовым излучением | 63 |
| 8. ПОПОВА М.Н., КАЛНИНЬ Р.А. К вопросу о кинетике
активаторного свечения, стимулированного све-
том из области F -полосы поглощения | 70 |
| 9. ПОПОВА М.Н., РУСЕЦКИЙ Б.В., СВИРИДОВ С.И.
Малоинерционная передача энергии в облученных
интенсивным лазерным светом кристаллах $KCl-In$ | 94 |

ЭКСИТОНЫ И РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

10. ВАСИЛЬЧЕНКО Е.А., ЙИГИ Х.Р.-В., ЛУЩИК Н.Е.,
ЛУЩИК Ч.Б., МАЛЫШЕВА А.Ф., ТИЙСЛЕР Э.С.
Миграция и распад экситонов в кристаллах KBr 112
11. МИЛЛЕРС Д.К., ГРИНФЕЛДС Я.К. Влияние примеси Na
на создание радиационных дефектов в кристалле KBr 131
12. БОГАНС Я.Р., ЛЕЙНЕРТ-НЕЙЛАНДЕ И.Ф., КАНДЕРС У.К.
Процессы генерации и разрушения парв щелочно-
галоидных кристаллах 138

ЭЛЕКТРООПТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ

13. ГРИГОРЬЕВ В.А., ОБODOВСКИЙ И.М. Использование
эффектов электрического поля для исследования
рекомбинационных процессов 151
14. БЛУМБЕРГ Я.Э., ГРАВЕР В.Е., ЗИРАП В.Э.,
КРУМИНЬШ И.П. Термостимулированные токи депо-
ляризации в щелочно-галоидных кристаллах 163
15. ПОЛОГРУДОВ В.В., КАРНАУХОВ Е.П., ПАРФИАНОВИЧ И.А.
О механизме стационарных полевых эффектов в лю-
минесцирующих кристаллах 171

ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

16. ЗАКИС Ю.Р., ЗЕЙКАТС В.П. О миграции и захвате
анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr 187

ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА И ТЕРМОАКТИВАЦИОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

17. БУЛА В.Г., ТАЛЕ И.А. Алгоритмизация измерений
спектров фракционного термовысвечивания в ион-
ных кристаллах с применением УВМ 197
18. ГАЙЛИТИС А.А. О невозможности реализации
температуронезависимого закона затухания
 $I \sim 1/t$ в рамках зонной модели кристалло-
фосфора 224

19. РОНИС В.Ф., КУЛИС П.А. Определение частотного фактора для разных классов ловушек в КВг 232

ЦЕНТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

20. ВАЛБИС Я.А., СПРИНГИС М.Е. Люминесценция кристаллов $KJ - NaJ$ 238
21. ПОПОВА М.Н., РУСЕЦКИЙ Б.В., СВИРИДОВ С.И. Люминесценция активированных индием кристаллов KCl при лазерном возбуждении..... 243

Ученые записки, том 193

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск I

Редактор А.Силинь
Технический редактор В.Полмане
Корректор В.Полмане

Редакционно-издательский отдел ЛГУ им. Петра Стучки
Рига 1973

Подписано к печати 11.07.1973 ЯТ 06303 Зак. № 660.
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л.16,3. Уч.-и.л.12,6
Тираж 500 экз. Цена I р. 26 коп.

Отпечатано на ротатипте, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

LU bibliotēka



200024019

Цена I р. 26 коп.

2001

PT-75

193