

Министерство высшего и среднего специального  
образования Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет им. П.Стучки

на правах рукописи

КАНГРО Андрис Рудольфович

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  СТЕКОЛ

01.04.07 - физика твердого тела

Д и с с е р т а ц и я  
на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

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

Рига - 1980

## СОДЕРЖАНИЕ

	стр.
В В Е Д Е Н И Е .....	5
ГЛАВА I. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ .....	9
I.1. Объекты исследования .....	9
I.2. Экспериментальные установки и методика измерений .....	9
I.3. Малоинерционный экономичный гелиевый криостат для области температур 4,5÷320 К .....	16
I.4. В ы в о д ы .....	22
ГЛАВА 2. ОБНАРУЖЕНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕАКТИВИРОВАННЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ ОСОБО ЧИСТЫХ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ СТЕКОЛ И ЕЕ КИНЕТИКА .....	23
2.1. Выделение компоненты туннельной люминесценции в послесвечении стекла .....	23
2.2. Зависимость послесвечения от температуры в области 20÷80 К с низкими энергиями активации .....	30
2.3. Кинетика туннельной люминесценции неактивированного и активированного Ть $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекла после оптического и рентгеновского возбуждения при разных температурах .....	39
2.4. Зависимость кинетики от дозы воз-	

	буждения .....	46
2.5.	Теоретическая модель кинетики туннельной люминесценции (литературный обзор) .....	47
2.6.	Анализ и сравнение с теорией экспериментальных данных по кинетике ТЛ в неактивированных и активированных Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стеклах .....	54
2.7.	В ы в о д ы .....	61
ГЛАВА 3.	СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕАКТИВИРОВАННОГО $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ СТЕКЛА .....	63
3.1.	Экспериментальные результаты по спектрам люминесценции и их зависимости от условий возбуждения и измерения .....	63
3.2.	Радиационные дефекты и люминесценция в щелочно-силикатных стеклах (литературный обзор) .....	71
3.3.	Обсуждение экспериментальных результатов по спектрам люминесценции и схема рекомбинационных процессов в $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекле с участием электронных туннельных переходов .....	79
3.4.	В ы в о д ы .....	84
ГЛАВА 4.	СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АКТИВИРОВАННОГО Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ СТЕКЛА .....	87
4.1.	Проблема спектроскопии туннельных переходов .....	87
4.2.	Экспериментальные результаты по исследованию активированного Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекла .....	88

4.3. Анализ экспериментальных результатов с целью установления механизма туннельных переходов .....	92
4.4. В ы в о д ы .....	98
ГЛАВА 5. СООТНОШЕНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ .....	100
5.1. Связь туннельных электронных переходов с радиационной устойчивостью стекла .....	100
5.2. Зависимость отношения светосумм термостимулированной и туннельной люминесценции от вида и температуры возбуждения ...	103
5.3. В ы в о д ы .....	109
ГЛАВА 6. ВОЗМОЖНЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ .....	111
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	114
В ы в о д ы .....	116
ЛИТЕРАТУРА .....	119

## В В Е Д Е Н И Е

Натриево-силикатные стекла являются распространенным материалом для изготовления различных оптических и оптоэлектронных приборов. Это обусловлено относительной дешевизной синтеза и технологичностью изготовления, а также отличными физико-техническими параметрами стекла. В то же время, поведение натриево-силикатного стекла в поле ионизирующей электромагнитной и корпускулярной радиации изучено пока недостаточно. В ряде работ советских и зарубежных авторов (см. напр. [I-I2]) установлено образование в стекле под действием радиации центров окраски, их термостимулированный отжиг с появлением рекомбинационной люминесценции. Однако на базе полученных экспериментальных данных пока не удается создать достаточно точные модельные представления об элементарных электронных процессах, которые позволили бы управлять радиационными свойствами стекла. Это обусловлено специфической сложностью электронной структуры и явлений переноса в стекле из-за неупорядоченности структуры. Дальнейший прогресс в понимании процессов образования и рекомбинации наведенных радиацией центров окраски требует развития адекватных задаче физических методов исследования.

Проблема изучения электронных процессов в натриево-силикатном стекле имеет также общефизический интерес. В связи с актуальностью проблемы исследования неупорядоченных твердых тел вообще, любой успех в понимании электронных явлений

в одном из таких твердых тел является многообещающим в смысле возможного распространения методик исследования и модельных представлений на другие подобные объекты. Большая ширина энергетической щели стекол на основе  $\text{SiO}_2$  является отличным модельным объектом благодаря возможности применения информативных оптических методов в удобной ультрафиолетовой и видимой областях спектра и легкости замораживания термостимулированных релаксационных процессов.

Целью настоящей работы было поставлено обнаружить и доказать существование в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле излучательных электронных туннельных переходов и исследовать основные их закономерности.

Конкретные задачи работы состояли в следующем.

1) Разработать малоинерционный криостат для области температур 4,2–320 К и чувствительную аппаратуру регистрации спектрально-кинетических характеристик туннельной люминесценции (ТЛ).

2) Отработать режим выделения ТЛ путем замораживания термостимулированных рекомбинационных процессов.

3) Исследовать зависимость спектров и кинетики туннельной и термостимулированной люминесценции от вида и термического режима возбуждения и прогрева для неактивированного и активированного Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла.

4) Предложить модель элементарных процессов образования и рекомбинации донорно-акцепторных пар в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле.

Научная новизна полученных в работе результатов состоит в том, что впервые обнаружено и доказано наличие в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле излучательных туннельных электронных переходов, изучены основные спектрально-кинетические характе-

ристики ТЛ и предложена согласующаяся с результатами эксперимента модель элементарных процессов на основе представлений Мотта и Андерсона.

Практическая ценность результатов работы определяется тем, что полученные научные результаты углубляют представления о процессах образования и рекомбинации центров окраски в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле под действием радиации, что делает возможным более обоснованно предсказать пути синтеза новых материалов для оптических и оптоэлектронных приборов с заданными радиационными свойствами. Конкретные предложения об этом сформулированы в шестой главе настоящей работы.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Затухающее по гиперболическому закону температурно независимое послесвечение особо чистого  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла обусловлено электронными туннельными переходами между локализованными в матрице стекла электронами и дырками.

2. Плавная зависимость спектра ТЛ от температуры возбуждения является проявлением степени заполнения диспергированных по энергиям электронных и дырочных центров захвата из-за неупорядоченности матрицы.

3. В  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле активированном  $\text{Tb}^{3+}$  излучательные туннельные переходы осуществляются между хвостами электронных зонных состояний и  $(\text{Tb}^{3+})^+$ -центрами.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, выводов и списка литературы.

Обзор работ других авторов приводится главным образом в параграфах 2.5 и 3.2.

В первой главе даны характеристики разработанного в ходе настоящей работы малоинерционного экономичного гелиевого

криостата для области температур  $4,5 \pm 320$  К, а также другой экспериментальной аппаратуры, кроме того описаны объекты и методика исследований.

Вторая глава посвящена обнаружению ТЛ неактивированных и активированных Tb особо чистых  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекол и ее кинетике. Представлены результаты экспериментов по выделению ТЛ путем замораживания термостимулированных рекомбинационных процессов после облучения стекол рентгеновским или ультрафиолетовым (УФ) излучением в области температур  $4,2 \pm 200$  К. Зависимости кинетики ТЛ от вида, температуры и дозы возбуждения анализируются на основе теории кинетики ТЛ.

Спектры люминесценции неактивированного и активированного Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла приведены в третьей и четвертой главах соответственно. На основе анализа спектров люминесценции, их зависимости от температуры возбуждения, прогрева, оптической подсветки и других экспериментальных результатов, а также учитывая литературные данные, определяются электронный и дырочный центры туннельной рекомбинации в упомянутых стеклах. Объясняется зависимость спектров ТЛ от температуры возбуждения. Обсуждаются механизмы туннельных переходов.

В пятой главе представлены экспериментальные исследования и анализ соотношения светосумм туннельной и термостимулированной рекомбинационной люминесценции в зависимости от вида и температуры возбуждения для неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла.

В шестой главе рассматриваются возможные практические применения полученных в настоящей работе научных результатов, а также предложения по дальнейшему развитию исследований.



## ГЛАВА I. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

### I.1. Объекты исследования

В настоящей работе исследовалось неактивированное и активированное Tb стекло  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , содержащее примеси переходных элементов менее  $1 \cdot 10^{-4}$  вес.%. Это стекло особой чистоты было синтезировано в Государственном оптическом институте им. С.И.Вавилова по технологии, описанной в [13]. Содержание  $\text{Tb}_2\text{O}_3$  в активированном стекле – от 0,02 до 0,2 мол.%. Были проведены также исследования названных стекол с добавками  $\text{CaO}$  до 5 мол.%. Для измерений изготавливали полированные образцы толщиной 1–2 мм и площадью до  $10 \times 10 \text{ мм}^2$ .

### I.2. Экспериментальные установки и методика измерений

Измерения спектрально-кинетических характеристик люминесценции в области температур 4,2–450 К в ходе данной работы проводились на разных установках, которые отличались в основном только конструкцией криостатов, а также узлами управления и измерения температуры образца. На рис. I.1. представлена общая блок-схема установок, которая содержит кроме

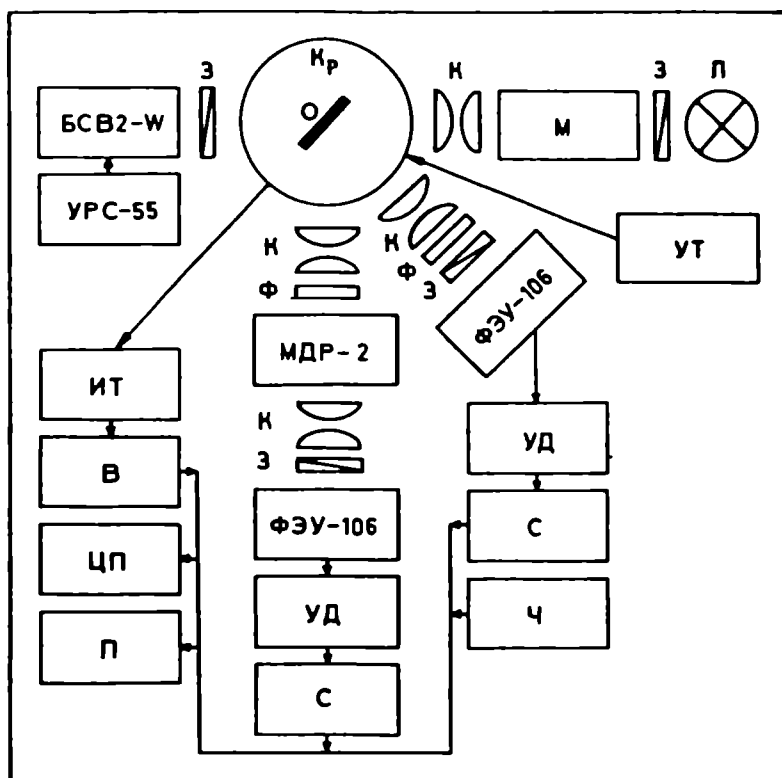


Рис. 1.1. Блок-схема экспериментальной установки.  $K_p$  - криостат,  $O$  - образец,  $З$  - затвор,  $K$  - конденсор,  $\Phi$  - светофильтр, БСВ2-В - рентгеновская трубка, УРС-55 - питание рентгеновской трубки, ИТ - система измерения температуры образца, В - цифровой вольтметр, ЦП - цифropечатающее устройство, П - перфоратор, МДР-2 - монохроматор канала люминесценции, ФЭУ-106 - фотоэлектронный умножитель с блоком питания и системой охлаждения, УД - усилитель и дискриминатор одноэлектронных импульсов, С - счетчик импульсов, УТ - система управления температурой образца, Л - источник света возбуждения и подсветки, М - монохроматор канала возбуждения, Ч - электронные часы.

криостата следующие основные каналы и части: 1) возбуждение рентгеновским излучением, 2) возбуждение оптическим излучением и подсветка, 3) измерение спектров люминесценции, 4) измерение интенсивности люминесценции через светофильтры или во всем диапазоне спектральной чувствительности ФЭУ-106 (подобные измерения в дальнейшем для краткости будем называть измерением интегральной интенсивности люминесценции, в отличие от измерения люминесценции через монохроматор), 5) управление температурой образца, 6) измерение температуры образца, 7) цифropечатающее устройство и перфоратор.

Возбуждение образцов рентгеновскими лучами производили через алюминиевое или бериллиевое окно излучением трубки БСВ2 с вольфрамовым анодом в режиме напряжения  $45 \pm 50$  кВ и тока до 20 мА. Рентгеновская трубка питалась от установок УРС-55 или УРС-60. Для возбуждения оптическим излучением применяли дейтериевую лампу ДДС-400 или ртутную лампу СВД-120А. Спектральную область возбуждения в интервале 5,7–6,2 эВ выделяли интерференционными светофильтрами или монохроматором МДР-2.

Люминесценцию измеряли в диапазоне 170–830 нм фотоэлектронными умножителями ФЭУ-106, которые работали в режиме счета фотонов. Фотоэлектронные умножители охлаждали парами жидкого азота приблизительно до  $-30^{\circ}\text{C}$  для уменьшения темнового фона [14], который при этом понижался для ФЭУ-106 до уровня  $5 \pm 3 \frac{\text{ИМП.}}{10^6 \text{ с}}$ . Одноэлектронные импульсы фотоэлектронного умножителя усиливались и дискриминировались по амплитуде селектором одноэлектронных импульсов с временем разрешения парных импульсов 10 нс или ему аналогичным устройством с меньшим быстродействием. В качестве счетчика импульсов часто использо-

вали частотомер электронносчетный ЧЗ-38 (максимальная частота счета 50 МГц, время установления  $T_y \approx 6$  нс) с сменным блоком ЯЗЧ-34, который позволял установить для данного частотомера более длительные времена счета импульсов с целью получения заданной точности измерения при слабых сигналах.

При измерении интенсивных сигналов (например, интенсивности люминесценции в начальных стадиях кинетик) появляется систематическая ошибка (так называемые потери счета) из-за наложения одноэлектронных импульсов. Величина этой ошибки растет с увеличением частоты следования импульсов и определяется разрешающим временем тракта  $t_p$ , состоящего из фотоэлектронного умножителя (длительность одноэлектронного импульса ФЭУ-106 на полувысоте приблизительно 15 нс), селектора одноэлектронных импульсов и счетчика. При пуассоновском распределении световых импульсов во времени малые значения относительных потерь счета  $\frac{\Delta N_\Phi}{N_\Phi}$  можно определить по формуле [14]

$$\frac{\Delta N_\Phi}{N_\Phi} = \frac{t_p}{\theta} \quad (\text{I.I.})$$

где  $\theta$  - средний интервал времени между импульсами,  $N_\Phi$  - число световых импульсов, регистрируемых за время измерения  $T$ . Таким образом, если разрешающее время нашего тракта измерения составляет приблизительно 30 нс, то при средней частоте следования импульсов  $N_\Phi = 3 \cdot 10^5 \frac{\text{ИМПУЛЬСОВ}}{\text{с}}$  ( $\theta = 3,3$  мкс) получаем абсолютные потери счета  $\Delta N_\Phi = 2730 \frac{\text{ИМПУЛЬСОВ}}{\text{с}}$  и соответственно относительные потери счета 0,9%. Кроме того, при еще более интенсивных сигналах надо учитывать эффекты перегрузки фотоэлектронного умножителя [15].

Интенсивность люминесценции, измеренная в интегральном

канале и через монохроматор, температура образца и текущее время эксперимента регистрировались синхронно цифровыми приборами и автоматически выводились на цифropечатающее устройство и перфоратор.

В азотных вакуумных криостатах проводили измерения в области 80+450 К при возбуждении рентгеновским излучением. Вакуум (приблизительно  $10^{-5}$  мм рт.ст.) в криостатах создавался форвакуумным насосом и диффузионным масляным насосом. С целью уменьшения осаждения масла на образец в криостате применялись охлаждаемые ловушки и экраны. Проверочные эксперименты показали, что в люминесцентных измерениях, с применением рентгеновского возбуждения, эффектами осаждения масла на образце можно было пренебречь. Образец к держателю вакуумного криостата приклеивался серебряной пастой. В другом случае хороший тепловой контакт обеспечивался силиконовым каучуком, введенным между держателем и образцом. Измерение температуры производилось медь-константановой термопарой, которая приклеивалась серебряной пастой к поверхности образца или же прижималась к образцу со стороны держателя образца специальной конструкции. При использовании в отдельных экспериментах системы измерения VIL -100 температура образца управлялась и измерялась автоматическим азотным терморегулятором [17, 18].

В ходе данной работы часть измерений в области 4,2-200 К проводились в светосильном иммерсионном гелиевом криостате, который имел два оптических окна и бериллиевое окно для рентгеновского возбуждения. Температуру образца измеряли датчиками угольного сопротивления фирмы "SPEER" и свинцовой проволоки особой чистоты. Однако наиболее совершенный криостат

для исследования ТЛ в области 4,2–320 К описан в параграфе 3 настоящей главы.

Спектральное разложение люминесценции производилось светосильным (относительное отверстие 1:2,5) решеточным монохроматором МДР-2. Интегральная люминесценция измерялась обычно через другое оптическое окно криостата при помощи отдельного ФЭУ-106. В некоторых спектрах (это будет указано в тексте) учитывалась спектральная чувствительность измерительного канала, состоящего из монохроматора МДР-2, фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106, конденсоров, окон криостата и окон охлаждаемой коробки ФЭУ. В скорректированных на спектральную чувствительность канала спектрах люминесценции на оси ординат отложена интенсивность люминесценции  $I$ , выраженная в единицах

$$I(E) = \frac{dN_{\phi}[\lambda(E)]}{dE} \quad (I.2.)$$

где  $N_{\phi}$  – число импульсов,  $E$  – энергия фотонов. В спектрах, где не учтена спектральная чувствительность тракта, по оси ординат отложена интенсивность люминесценции

$$I(E) = \frac{dN_{\phi}[\lambda(E)]}{d\lambda}, \quad (I.3.)$$

где  $\lambda$  – длина волны люминесценции.

Измеряемые во время затухания послесвечения спектры ТЛ и спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) всегда корректировались на изменение интенсивности люминесценции во время измерения спектра показаниями, полученными при помощи фотоэлектронного умножителя интегрального канала люминесценции или по кинетике, измеренной при одной длине волны. Надо

отметить, что эти два метода дают точные результаты только в случае, если положение и форма полосы люминесценции не изменяются во время измерения спектра. Поэтому независимость положения и формы полосы люминесценции от времени (для спектров ТЛ) и температуры (для спектров ТСЛ) проверяли методом измерения кинетик при разных длинах волн. Спектры, соответствующие определенному моменту времени и температуре, получали "сечением" семейства кинетик.

Естественный предел точности измерения интенсивности люминесценции в режиме счета фотонов определяет квантовая природа света. Относительная ошибка  $\alpha$  измерения интенсивности люминесценции в случае пуассоновского распределения фотонов во времени дается формулой [19]

$$\alpha = \frac{\sqrt{N_{\phi}}}{N_{\phi}} = \frac{1}{\sqrt{n_{\phi} T}}, \quad (I.4.)$$

где  $N_{\phi}$  - число световых импульсов регистрируемых за время измерения  $T$ ,  $n_{\phi}$  - число световых импульсов в единицу времени. Для случаев, когда числом  $N_T$  темновых импульсов фотоэлектронного умножителя нельзя пренебречь, число световых импульсов  $N_{\phi}$  (пропорциональное интенсивности люминесценции) определяется разностью

$$N_{\phi} = (N_{\phi} + N_T) - N_T, \quad (I.5.)$$

а относительная ошибка измерения  $\alpha$  - выражением [19]

$$\alpha = \frac{\sqrt{N_{\phi} + 2N_T}}{N_{\phi}} = \frac{\sqrt{n_{\phi} + 2n_T}}{\sqrt{T} n_{\phi}}, \quad (I.6.)$$

где  $N_{\phi} + N_T$  общее число темновых и световых импульсов, регистрируемых за время измерения  $T$ ;  $N_T$  - число темновых импульсов, регистрируемых за такое же время измерения  $T$ ;  $n_{\phi} + n_T$  - общее число темновых и световых импульсов в единицу времени;  $n_T$  - число темновых импульсов в единицу времени. Зависимость относительной ошибки от времени измерения при разных соотношениях между числом световых и темновых импульсов наглядно показано на рис. 1.2. Минимальная величина сигнала люминесценции регистрируемая с заданной точностью определяется разумным временем эксперимента и темновым фоном фотоэлектронного умножителя, который должен быть по возможности малым. Кроме того, при измерении затухания люминесценции время счета  $T$  ограничивается необходимым временным разрешением.

### 1.3. Малоинерционный экономичный гелиевый криостат для области температур 4,5÷320 К

Как будет показано ниже, для исследования туннельной рекомбинации и ее вклада в общий рекомбинационный процесс в  $Nd_2O \cdot 3SiO_2$  стеклах необходимо провести измерения в интервале до гелиевых температур с возможностью при этом изменить температуру образца достаточно быстро, приблизительно со скоростью  $150 \frac{\text{градусов}}{\text{минуту}}$ . В советском союзе не производятся гелиевые криостаты с такими параметрами. Поэтому в ходе настоящей работы был создан по проекту профессора И.К.Витола гелиевый криостат с непрерывным потоком газообразного гелия.



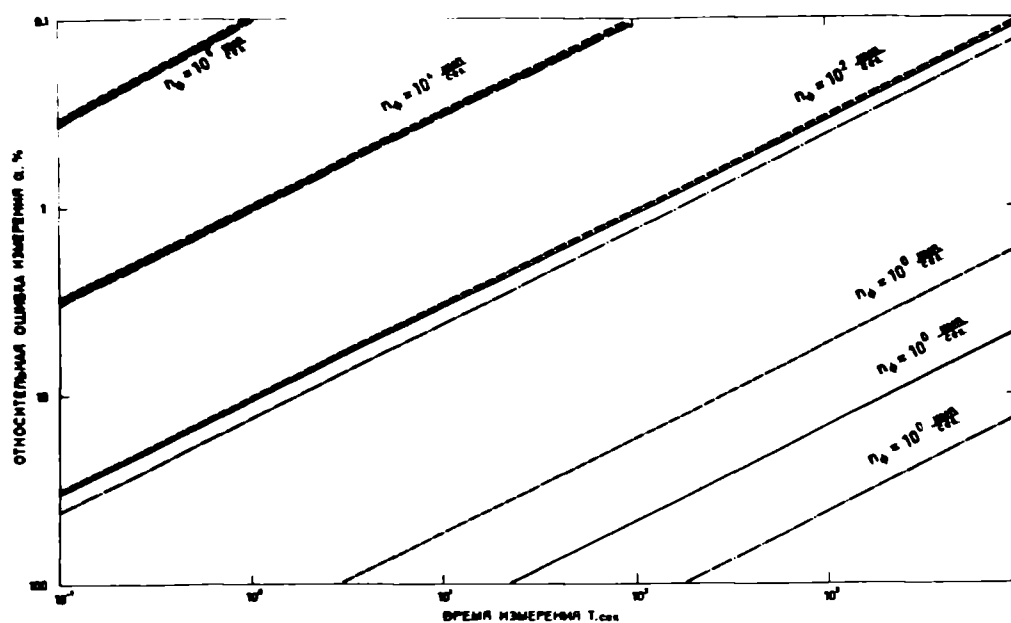


Рис. 1.2. Зависимость относительной ошибки  $\alpha$  от времени измерения  $T$  для различного числа световых импульсов  $n_\phi$  и трех значений темного фона ( $n_T = 1$  имп/сек - штрихованная линия,  $n_T = 10$  имп/сек - сплошная линия,  $n_T = 50$  имп/сек - штрихпунктирная линия).

Устройство криостата схематически изображено на рис.

1.3. Газообразный гелий через входные отверстия (1) поступает в трубку (2) и далее в камеру образца (3). К выходному отверстию (4) гелия через игольчатый вентиль подключается вход форвакуумного насоса, создающего поток гелия от транспортного двара СТГ-40 (5) через криостат в систему сбора гелия, к которой подключен выход насоса. Величина потока гелия регулируется отверстием игольчатого вентиля. Для получения температур выше гелиевой газообразный гелий может нагреваться в трубке (2). Нагрев трубки (2) из нержавеющей стали  $3 \times 0,2$  мм с электрическим сопротивлением  $0,3 \Omega$  производили пропусканьем через нее тока нужной величины. Таким образом, температура образца определяется потоком гелия и нагревом трубки. Стабильность гелиевой температуры в криостате не хуже  $\pm 0,1$  К.

Криостат отличается следующими наиболее важными свойствами:

- 1) широким диапазоном рабочих температур -  $4,5 \div 320$  К,
- 2) малой инерционностью, т.е. возможностью быстро устанавливать любую заданную температуру в пределах  $4,5 \div 320$  К. Время охлаждения образца от 320 К до 4,5 К приблизительно 5 минут при расходе жидкого гелия  $250 \text{ см}^3/\text{час}$ . Это время может быть существенно уменьшено при увеличении расхода гелия,
- 3) возможностью заменять образец в течении нескольких минут,
- 4) экономичным расходом жидкого гелия (рис. 1.4.),
- 5) эффективным теплообменом газообразного гелия с образцом и датчиками температуры.

Малая инерционность криостата при изменении температуры и малый расход гелия при этом обеспечивается малой массой ка-

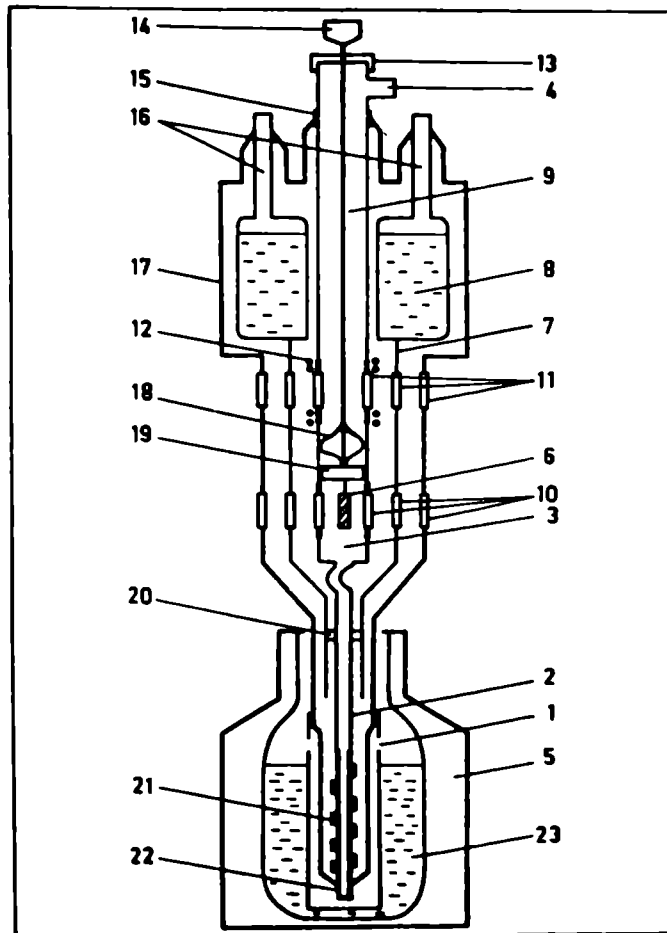


Рис. 1.3. Схематическое устройство криостата с непрерывным потоком газообразного гелия. 1 - отверстие для входа газообразного гелия, 2 - трубка (нержавеющая сталь  $3 \times 0,3$  мм), 3 - нижняя камера образца (медь), 4 - отверстие для сбора газообразного гелия, 5 - транспортный сосуд для гелия СТГ-40, 6 - держатель образца (медь), 7 - радиационный экран (медь), 8 - азотный сосуд с жидким азотом, 9 - трубка (нержавеющая сталь  $5 \times 0,3$  мм), 10, 11 - кварцевые окна, 12 - печь верхней камеры образца, 13 - крышка, 14 - разъем 22БИОШЕ2, 15 - слюдяная прокладка, 16 - трубки для залива жидкого азота, 17 - кожух вакуумной рубашки (корпус) из нержавеющей стали, 18 - фиксирующие пружины, 19 - пробка (пенопласт), 20 - кольцо (фторопласт), 21 - угольный адсорбент, 22 - трубка (медь), 23 - жидкий гелий. Соотношения размеров деталей криостата и транспортного сосуда на рисунке произвольны.

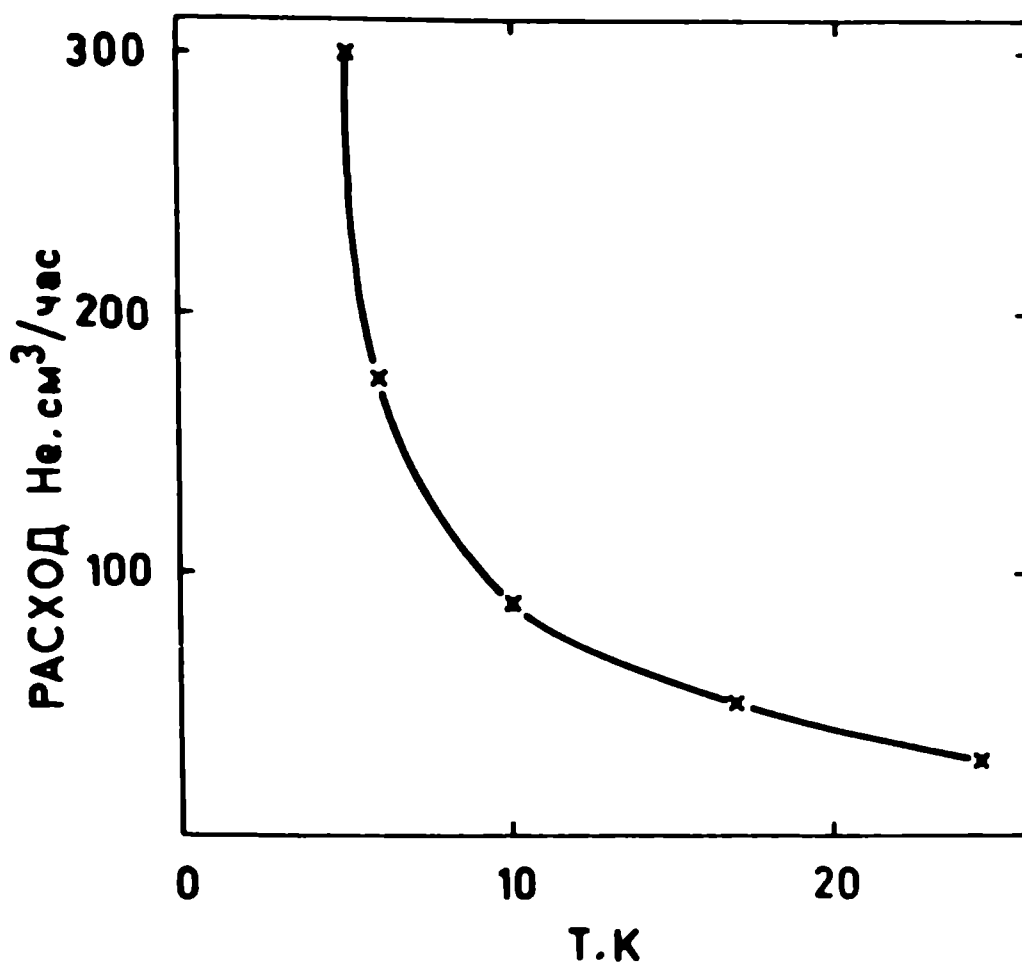


Рис. I.4. Зависимость расхода (см<sup>3</sup>/час) жидкого гелия от температуры  $T$  в камере образца криостата.

меры (3) и держателя образца (6) - приблизительно 15 г. Кроме того, для экономии гелия существенным является медный радиационный экран (7), который охлаждается жидким азотом (8). Радиационный экран должен быть достаточно длинным, чтобы уменьшать нагрев тепловым излучением малых потоков газообразного гелия, начиная с того места внутри транспортного дьюара, где температура уже заметно отличается от гелиевой. Последнее условие определяет также рабочее положение криостата прямо в транспортном дьюаре гелия СТГ-40. Практика работы с данным криостатом показывает, что целесообразно оставить криостат в дьюаре до использования всех 40 л жидкого гелия, т.е. на срок в несколько недель, поскольку расход жидкого гелия с находящимся в дьюаре не работающим криостатом составляет только  $25 \text{ см}^3/\text{час}$ , а испарение гелия из дьюара СТГ-40 по паспортным данным составляет  $16 \text{ см}^3/\text{час}$ . Надо отметить, что во время измерений этот расход гелия является полезным, поскольку испаряющийся гелий проходит в систему сбора только через криостат. Расход гелия при погружении криостата в гелий составляет приблизительно  $200 \text{ см}^3$ .

Держатель образца (6) из меди находится на конце трубки из нержавеющей стали (9). Положение держателя образца в камере образца изменяется путем поворота и подъема извне наружного конца трубки (9). Температура образца измеряется в области 4,2-100 К Ga As термометром сопротивления ТСАД-2, а выше 80 К - медь-константановой термопарой, которые находятся на держателе образца. Провода к температурным датчикам подводятся по внутренней полости трубки (9).

Данный криостат в нижней камере образца (3) имеет три оптических кварцевых окна (10) и одно окно бериллиевое - для

рентгеновского возбуждения. В верхней камере образца имеются два кварцевых (II) окна и одно бериллиевое окно. Вокруг верхней камеры образца в вакуумном пространстве намотана печка (I2), которой можно установить в верхней камере температуру выше чем в нижней. В специальных режимах эксперимента после возбуждения образца в верхней камере быстрое охлаждение можно осуществить опусканием образца в нижнюю камеру с последующим измерением свечения через нижние окна.

Криостат с непрерывным потоком газообразного гелия описанной конструкции дает возможность осуществить во время экспериментов многократные быстрые изменения температуры образца в широком диапазоне, что является существенным для методики измерения ТЛ. Описанные в литературе криостаты с непрерывным потоком гелия [20-22] не специализированы для подобных люминесцентных измерений.

## В ы в о д ы

1. Разработан и освоен малоинерционный экономичный гелиевый криостат для области температур  $4,5 \div 320$  К.
2. В главе кратко описаны экспериментальные установки и методика измерений, дана характеристика образцов.

## ГЛАВА 2. ОБНАРУЖЕНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕАКТИВИРОВАННЫХ И АКТИВИРОВАННЫХ ТЬ ОСОБО ЧИСТЫХ СТЕКОЛ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ И ЕЕ КИНЕТИКА

### 2.1. Выделение компоненты туннельной люминесценции в послесвечении стекла

Излучательная рекомбинация электронных возбуждений в твердых телах с кристаллической или неупорядоченной структурой может происходить без участия зонных состояний. В этом случае осуществляется спонтанный излучательный переход электрона между пространственно разделенными локализованными состояниями, так называемая туннельная рекомбинационная люминесценция (ТЛ). В эксперименте ТЛ часто проявляется как длительное независимое от температуры послесвечение. Однако туннельный рекомбинационный механизм может иметь место и в рентгенолюминесценции, фотолюминесценции, а также при термической де-локализации дефектов.

Явление ТЛ впервые обнаружено и наиболее исследовано в щелочно-галогидных и полупроводниковых кристаллах, т.е. в материалах с кристаллической структурой [23-34]. В последнее десятилетие появилось относительно много работ о туннельном переносе электрона на большие расстояния в неорганических и органических веществах. В этих работах на основе измерения оптического поглощения и другими нелюминесцентными методами

исследуется туннельный перенос захваченного электрона на самые разнообразные акцепторы, как в жидких так и в твердых системах [35–43]. Однако имеются только отдельные работы по обнаружению и исследованию излучательной туннельной рекомбинационной люминесценции в твердых телах с неупорядоченной структурой, включая замороженные системы [44–46].

Ниже будут описаны проведенные исследования [47–51] с целью обнаружения ТЛ в неактивированных и активированных Тл стеклах  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  (содержащих для отдельных образцов добавки  $\text{CaO}$ ). Действительно, после возбуждения названных стекол в области 4,2–200 К наблюдается интенсивное длительное послесвечение.

На рис. 2.1 приведена зависимость интенсивности интегральной люминесценции  $I$  от времени  $t$  после 60 с рентгеновского возбуждения  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при  $T_{\text{в}}=105$  К (кривая 1) и при  $T_{\text{в}}=20$  К (кривая 3) (отсчет времени при измерении кривых затухания всегда начинается в момент выключения возбуждения). Изменения температуры образца во время затухания люминесценции изображены кривыми 2 и 4 соответственно. Из кривых 1 и 2 следует, что понижение температуры образца приблизительно до 70 К вызывает уменьшение интенсивности люминесценции. Интенсивность люминесценции в этом интервале температур уменьшается экспоненциально в зависимости от обратной температуры, как это характерно для термостимулированных процессов [52]. Дальнейшее понижение температуры ниже 70 К не влияет заметно на закон затухания, который является линейной функцией логарифма  $I$  от логарифма  $t$ . Известно, что именно эти свойства характерны для ТЛ [23, 33, 46, 53, 54]. Следовательно, охлаждение образца примерно на 35 К ниже температуры возбуждения



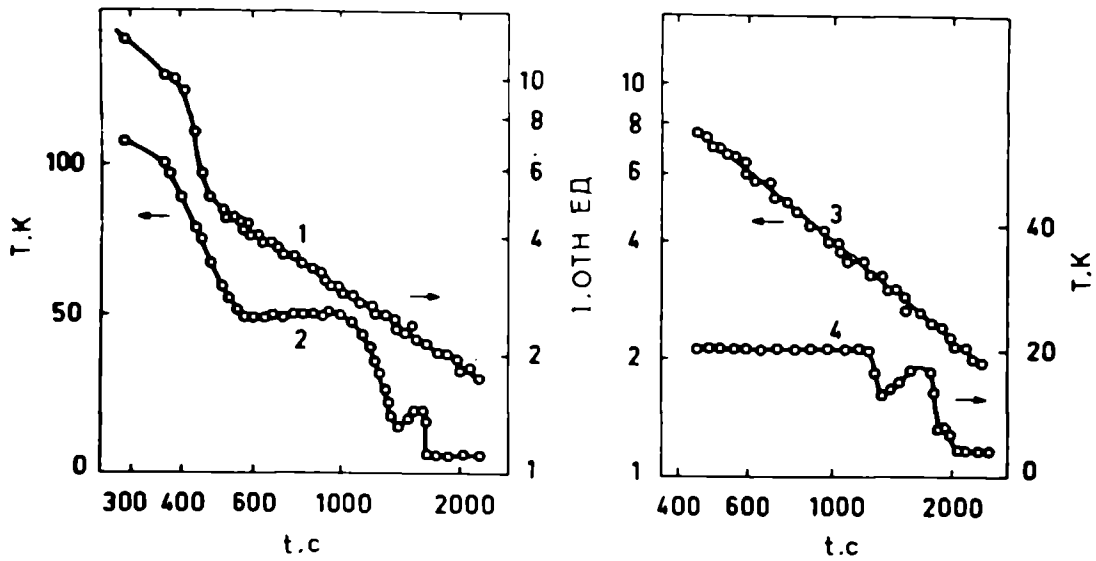


Рис. 2.1. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции  $I$  (кривые 1,3) и температуры образца  $T$  (кривые 2,4) от времени  $t$  после выключения рентгеновского возбуждения (длительность  $I$  мин.) при температуре  $T=105$  К (кривые 1,2) и  $T=20$  К (кривые 3,4).

практически полностью "заморозило" термостимулированные (надбарьерные) рекомбинационные процессы и выявило вторую значительную часть рекомбинационных процессов в этом материале - туннельную (подбарьерную) рекомбинацию.

Следует отметить, что в специальных измерениях обнаружена слабая температурная зависимость люминесценции в области температур, начиная приблизительно от 20 К до 80 К, которая незаметна (по причинам, изложенным в параграфе 2.2) на кривой I рис. 2.1 при временах  $t > 500$  с. Результаты детального исследования этой температурной зависимости приведены в параграфе 2.2, где будет дополнен также анализ кривых рисунка 2.1.

После возбуждения стекла рентгеновскими лучами при 20 К и ниже в послесвечении имеется только туннельная составляющая (рис. 2.1, кривые 3, 4). Таким образом, кривые рис. 2.1 иллюстрируют факт, что после возбуждения стекла при азотных температурах и замораживания термостимулированных рекомбинационных процессов существует также ранее неизвестный для щелочно-силикатных стекол процесс рекомбинации радиационных дефектов. Этот механизм рекомбинации является доминирующим механизмом рекомбинации радиационных дефектов ниже 20 К.

Этот вывод подтверждают кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) для стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , впервые измеренные для образцов, возбужденных при 4,2 К (рис. 2.2, кривая I). Анализ кривой I показывает, что в области 4,2-20 К доминирует кинетика, свойственная ТЛ. Наличие ТСЛ при температурах выше 77 К в натриево-силикатных стеклах уже было известно [8-10, 12, 55].

Более подробно результаты исследования интенсивности и

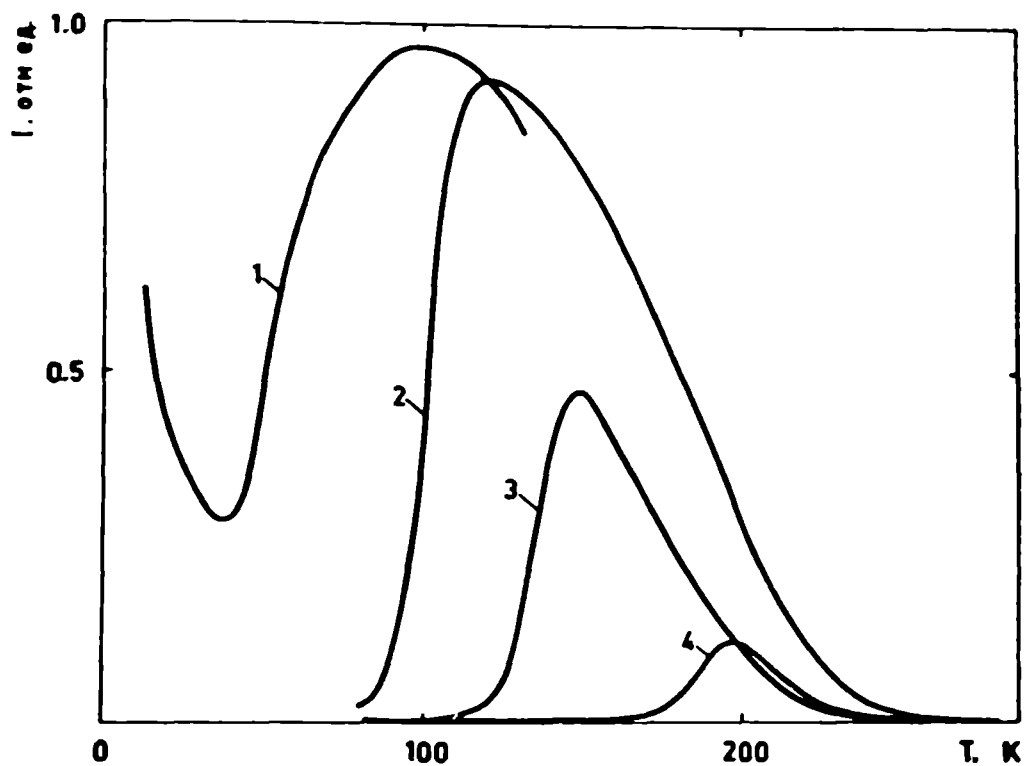


Рис. 2.2. Зависимость интенсивности люминесценции  $I$  от температуры  $T$  после рентгенизации образца при температурах 4,2 К (кривая 1), 77 К (кривая 2), 150 К (кривая 3), 195 К (кривая 4). Масштаб между кривой 1 и кривыми 2, 3, 4 выбран произвольно.

светосумм двух составляющих рекомбинационного процесса – ТЛ и ТСЛ во всей области температур 200–4,2 К будут отображены в последующих главах.

В данной работе обнаружено, что ТЛ возбуждается также при облучении стекла квантами ультрафиолетового (УФ) света с энергией 5,7 эВ и выше. Спектр возбуждения ТЛ приведен в параграфе 3.1 (рис. 3.2, кривая 3). Зависимость интенсивности интегральной люминесценции от времени измерялась после УФ возбуждения при 54 К (рис. 2.3, кривая 1) и 93 К (рис. 2.3, кривая 3); изменения температуры образца во время затухания люминесценции изображены кривыми 2 и 4 соответственно. Рекомбинационная люминесценция после возбуждения при 93 К (рис. 2.3, кривая 3) резко уменьшается при охлаждении образца до 77 К (рис. 2.3, кривая 4), что свидетельствует о наличии двух составляющих рекомбинационной люминесценции: температурно зависимой термостимулированной (надбарьерной) люминесценции и температурно независимой туннельной (подбарьерной) люминесценции. При более низких температурах возбуждения (рис. 2.3, кривые 1, 2) имеется только туннельная рекомбинация дефектов и связанная с этим ТЛ. Таким образом при УФ возбуждении получаем результаты качественно совпадающие с изображенными на рис. 2.1 результатами для случая рентгеновского возбуждения.

Описанные выше результаты имеют место в особо чистых  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах независимо от наличия или отсутствия в них добавок  $\text{CaO}$  до 5 мол.%. Это указывает, что наблюдаемые явления связаны с основным веществом. Аналогичным методом – охлаждением образца ниже температуры возбуждения была обнаружена ТЛ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла, активированного Tb .

Затухание ТЛ подчиняется характерному гиперболическому

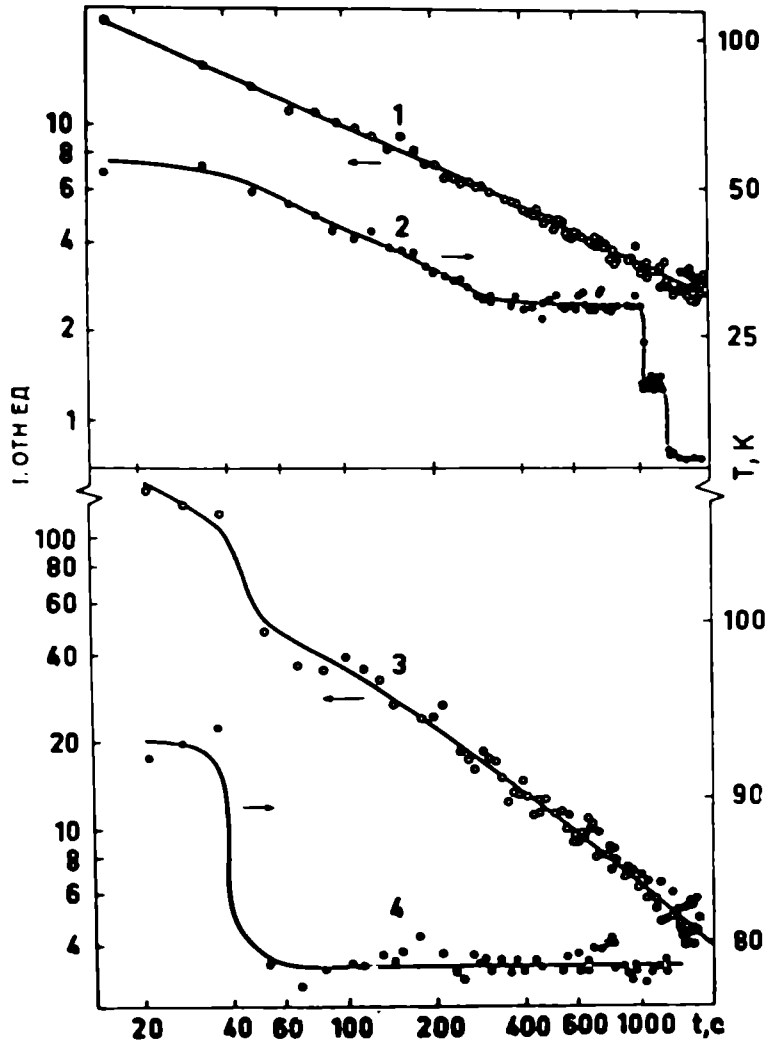


Рис. 2.3. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции  $I$  от времени  $t$  (кривые 1, 3) при изменениях температуры образца, показанных кривыми 2 и 4 соответственно. Энергия кванта и длительность возбуждения: 1 - 6,1 эВ, 35 мин; 3 - 6,1 эВ, 3 мин.

закону (рис. 2.1 и 2.3), соответствие которого с теорией кинетики ТЛ рассмотрим в параграфе 2.5.

## 2.2. Зависимость послесвечения от температуры в области 20÷80 К с низкими энергиями активации

В результате более детальных исследований [ 50, 56 ], рассмотренных в предыдущем параграфе термостимулированной и туннельной составляющих рекомбинационной люминесценции обнаружена слабая зависимость свечения от температуры в области 20÷80 К, если возбуждение производилось при температурах выше 120 К.

Приведем результаты экспериментов, полученные для неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла. Интенсивность люминесценции во всех экспериментах, результаты которых приведены на рисунках 2.4–2.8, измерялась через монохроматор МДР–2 при 3,75 эВ, т.е. на коротковолновом спаде полосы ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла (см. главу 3). Как будет показано ниже (рис. 2.8), рассматриваемая температурная зависимость проявляется в основном только в коротковолновой части спектра свечения. В данных экспериментах использовалось рентгеновское возбуждение, однако аналогичные результаты получены также при УФ возбуждении в области фундаментального поглощения неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла.

На рис. 2.4 показанные зависимости интенсивности люминесценции от времени измерены в следующих режимах: кривая

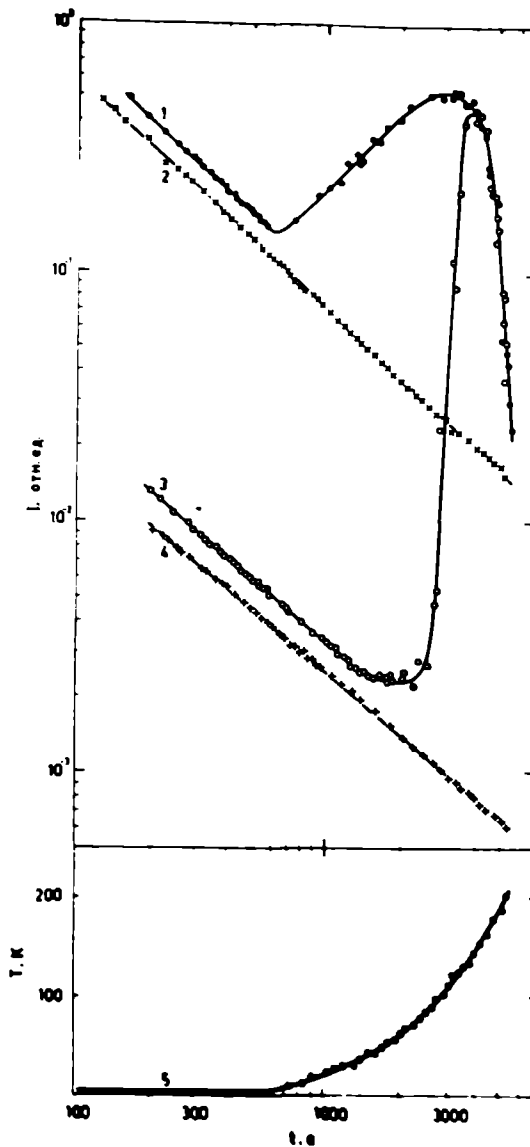


Рис. 2.4. Зависимость интенсивности люминесценции при 3,75 эВ от времени после I20 с возбуждения рентгеновским излучением. Температурные условия измерения кривых: температура возбуждения  $T_B$ , температура измерения  $T_M$ , изменение температуры образца во время измерения изображено кривой 5. Кривая 1 -  $T_B=5,3$  К,  $T_M$  - согласно кривой 5; кривая 2 -  $T_B=5,3$  К,  $T_M=5,3$  К; кривая 3 -  $T_B=120$  К, быстрое охлаждение до 5,3 К, которое не показано на рис.,  $T_M$  - согласно кривой 5; кривая 4 -  $T_B=120$  К, быстрое охлаждение до 5,3 К, которое не показано на рис.,  $T_M=5,3$  К.

1 - возбуждение при 5,3 К; измерение интенсивности люминесценции при изменении температуры образца, изображенной кривой 5; кривая 2 - возбуждение образца при 5,3 К; измерение интенсивности люминесценции при 5,3 К; кривая 3 - возбуждение образца при 120 К, быстрое охлаждение образца до 5,3 К (изменение интенсивности люминесценции во время этого процесса не изображено на рис.), измерение интенсивности люминесценции при изменении температуры образца, изображенной кривой 5; кривая 4 - возбуждение образца при 120 К, быстрое охлаждение образца до 5,3 К (изменение интенсивности люминесценции во время этого процесса не изображена на рис.), измерение интенсивности люминесценции при 5,3 К.

На рис. 2.5 и 2.6 показаны результаты экспериментов для определения энергии активации термически стимулированного свечения, которое наблюдается на кривых 1 и 3 рис. 2.4. Температуры возбуждения образца 5,3 К (рис. 2.6) и 120 К (рис. 2.5). В последнем случае образец после возбуждения быстро охлаждался до 5,3 К. На рис. 2.5 показана только заключительная стадия этого охлаждения от 70 К до 5,3 К. После этого образец в обоих экспериментах нагревался от 5,3 К до разных температур, согласно кривым 2 рис. 2.5 и 2.6. Зависимость прироста интенсивности люминесценции (рис. 2.5 и 2.6), вызванного нагревом образца, от температуры откладывалась в координатах Арениуса для определения угла наклона этой зависимости - т.е. средней энергии активации  $\bar{E}_a$ . Значения  $\bar{E}_a$  вычислялись по начальным стадиям роста люминесценции в каждом цикле нагрева. Каждому участку температур, в пределах которого вычислялись значения  $\bar{E}_a$ , приписывается  $T$  - средняя температура участка. Зависимость  $\bar{E}_a$  от  $T$ , полученная из опытов, приведенных на



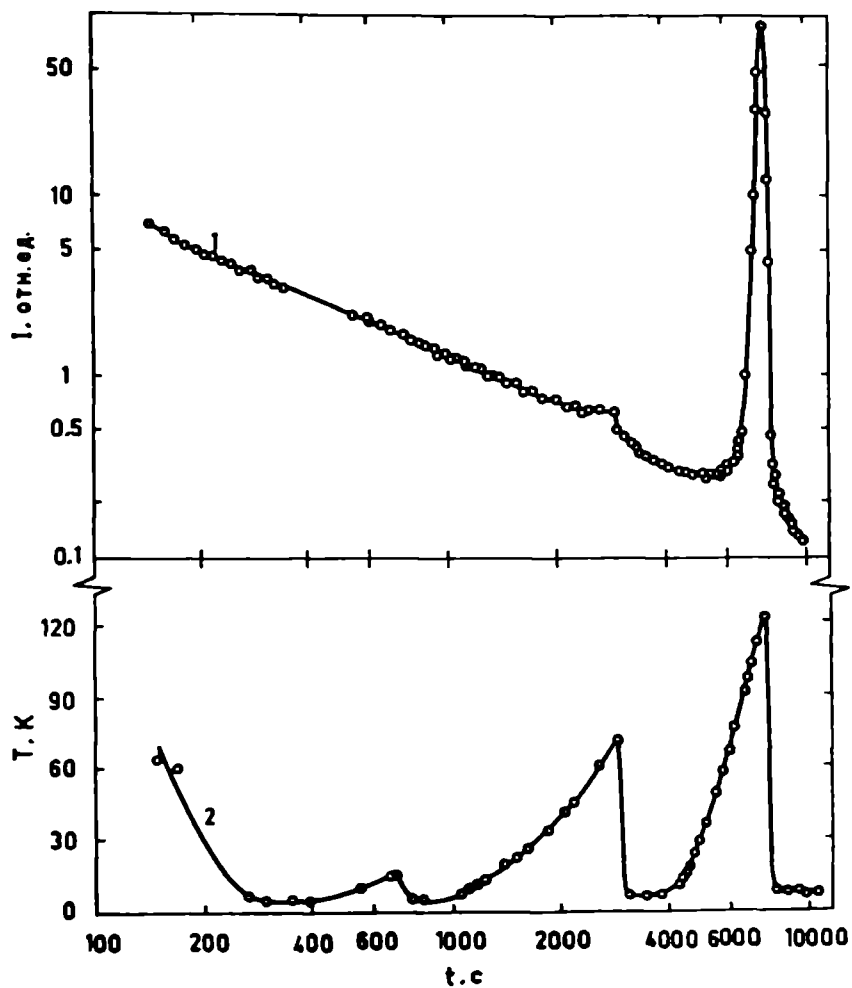


Рис. 2.5. Зависимость интенсивности люминесценции при 3,75 эВ (кривая 1) и температуры образца (кривая 2) от времени после рентгеновского возбуждения при 120 К.

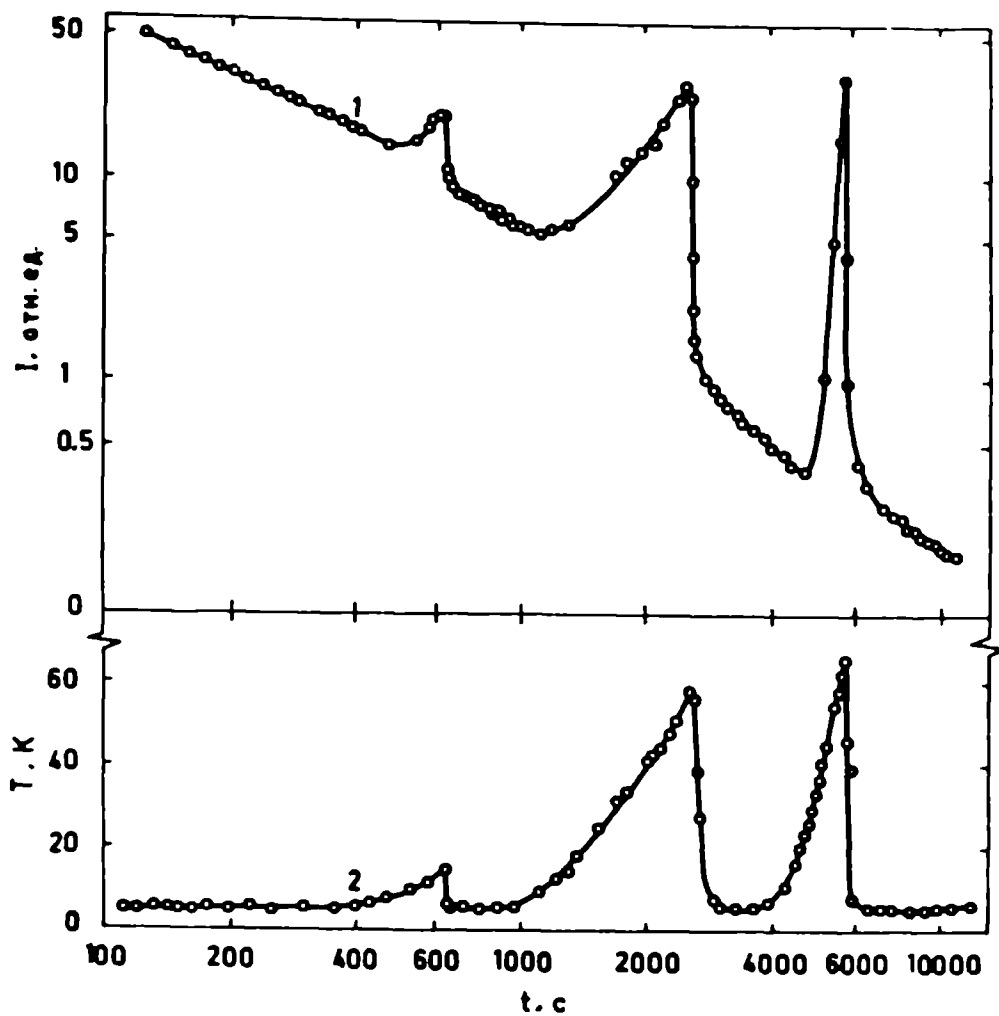


Рис. 2.6. Зависимость интенсивности люминесценции при 3,75 эВ (кривая 1) и температуры образца (кривая 2) от времени после рентгеновского возбуждения при 5,3 К.

рис. 2.4, 2.5, 2.6 и других аналогичных, представлена на рис. 2.7 при температурах возбуждения 5,3 К (кривая 1) и 120 К (кривая 2). Пунктиром отложена зависимость  $\bar{E}_a = kT$ .

На рис. 2.8 кривой 2 изображен спектр ТЛ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при 5,3 К (после возбуждения образца при 120 К). Кривой 1 изображен спектр люминесценции при 60 К (т.е., во время последующего нагрева образца). Кривой 3 показана разность спектров 1 и 2. Спектры 1 и 2 скорректированы на затухание люминесценции во времени. То есть, увеличение интенсивности свечения в коротковолновой стороне спектра 1 по сравнению со спектром 2 вызвано только нагревом образца до 60 К.

Кривые затухания люминесценции при 5,3 К (кривые 2 и 4 рис. 2.4) приведены как контрольные кинетики, позволяющие лучше выявлять изменения интенсивности люминесценции (кривые 1 и 3 рис. 2.4), вызванные нагревом образца согласно кривой 5. Кривая 1 рис. 2.4 получена в режиме обычного термовысвечивания (линейный нагрев начиная с момента  $t = 600$  сек) после возбуждения образца при 5,3 К. Поэтому увеличение интенсивности люминесценции в этом опыте (кривая 1 рис. 2.4) может быть в значительной мере обусловлено термостимулированной (надбарьерной) рекомбинацией, происходящей также в области гелиевых температур. Однако обнаружено также относительно небольшое (не более 20%) увеличение интенсивности люминесценции в начале линейного нагрева образца в области температур 30÷80 К (рис. 2.4, кривая 3) после возбуждения при 120 К. Энергии активации температурной зависимости люминесценции в области 20–80 К существенно отличаются в опытах с возбуждением образца при 5,3 К и 120 К (рис. 2.6 и 2.5). Энергии активации, совпадающие с изображенными на кривой 1 рис. 2.7,

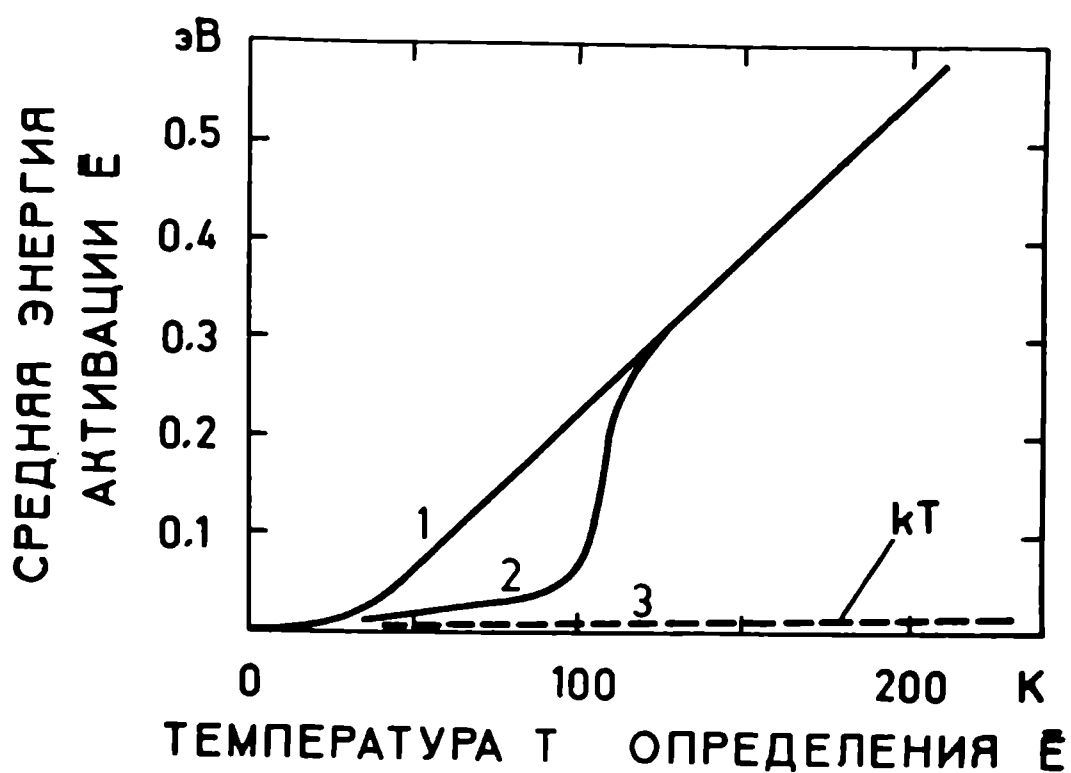


Рис. 2.7. Зависимость средней энергии активации (кривые 1 и 2) и значений  $kT$  (кривая 3) от температуры. Возбуждение при температурах 5,3 К (кривая 1) и 120 К (кривая 2).

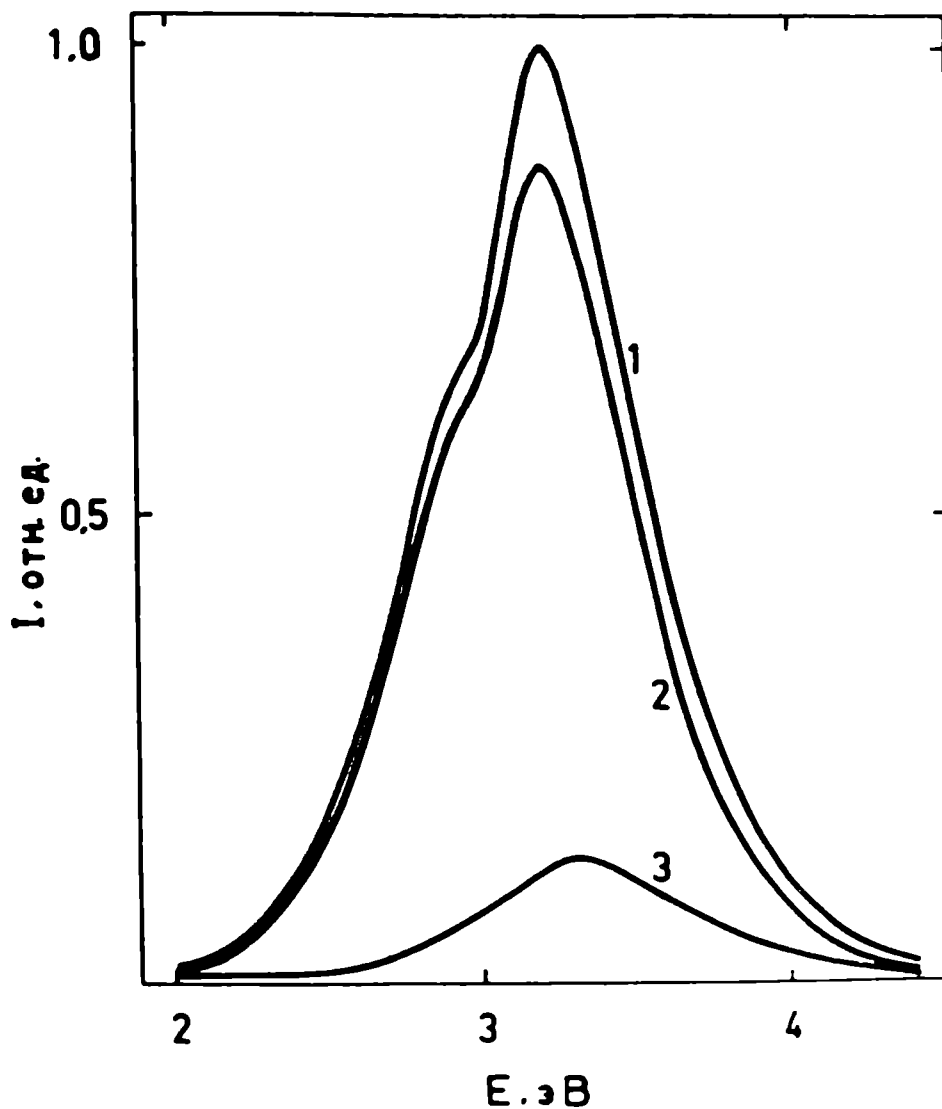


Рис. 2.8. Спектры послесвечения при 60 К (кривая 1) и 5,3 К (кривая 2) и их разность (кривая 3). Возбуждение рентгеновское I20 с при температуре I20 К.

получены также И.А.Тале и другими исследователями [10, 55] для области температур выше 77 К. В работе [10] показано, что эти энергии активации характеризуют термическое освобождение электрона из дисперсных по глубине  $E_T^-$ -центров. После возбуждения при 120 К нами обнаружены низкие энергии активации люминесценции в области температур 20÷80 К, превышающие кТ всего лишь 2–3 раза.

Как видно из рис. 2.8, обнаруженная нами слабая зависимость интенсивности люминесценции от температуры в области 20÷80 К проявляется в основном в коротковолновой части спектра ТЛ. Это обстоятельство может быть причиной, почему эта температурная зависимость люминесценции незаметна при охлаждении образца на фоне статистического разброса значений интенсивности на кривой I рис. 2.1, которая отображает затухание интегральной люминесценции, т.е. затухание всей спектральной полосы свечения в целом. На рис. 2.1 (кривые 1, 2) при охлаждении образца в области от 105 К до приблизительно 70 К явно видно "замораживание" термостимулированной (надбарьерной) составляющей рекомбинационной люминесценции, которой соответствуют энергии активации 250÷300 мэВ, согласно кривой I на рис. 2.7.

В настоящее время нет достаточных экспериментальных данных для однозначного объяснения причин обнаруженной после возбуждения выше 120 К слабой зависимости люминесценции от температуры в области 20÷80 К с энергиями активации, превышающими кТ всего лишь 2–3 раза. Предлагаются две альтернативные модели.

Во первых, возможно, что это явление вызвано температурной зависимостью вероятности туннельных переходов электронов

[38, 39, 42, 46, 50, 56–59]. В частности, из-за принципиальной разупорядоченности структуры стекла разные донорно-акцепторные пары, участвующие в ТЛ, имеют разное взаимное расположение электронных и соответственно электронно-колебательных энергетических уровней. При повышении температуры образца увеличивается вероятность туннельного перехода электрона донора на соответствующие электронно-колебательные уровни акцептора с поглощением или испусканием колебательных квантов. Можно предположить также подбарьерный перенос электрона по уровням захвата, предшествующий излучательному переходу электрона в акцепторном центре [41, 60]. В этом случае упомянутые выше причины могут вызывать термическую активацию этого подбарьерного переноса электрона, которая в эксперименте проявляется как температурная зависимость люминесценции.

Во вторых, можно предположить множество надбарьерных прыжков электронов по локализованным состояниям (требующих малой энергии активации) до акта излучательной рекомбинации.

### 2.3. Кинетика туннельной люминесценции неактивированного и активированного Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекла после оптического и рентгеновского возбуждения при разных температурах

Зависимость интенсивности ТЛ от времени после прекращения возбуждения – кинетика ТЛ содержит информацию о пространственном распределении дефектов (см. параграфы 2.5, 2.6). Для

получения более полных сведений о пространственном распределении радиационных дефектов необходимо измерять кинетику ТЛ в широком интервале времени. В ходе данной работы кинетику ТЛ измеряли в интервале времени  $10^0-10^4$  с. В этом параграфе описаны исследования зависимости кинетики ТЛ от вида и температуры возбуждения [47-51].

Кривые затухания интегральной ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла показаны на рис. 2.9. Кривая 2 измерена после возбуждения рентгеновским излучением, а кривая 1 - после возбуждения УФ излучением в области  $5,7 \div 6,1$  эВ. Из рис. 2.9 видно, что при временах  $t > 200$  с кинетика подчиняется гиперболическому закону

$$I(t) \sim \frac{1}{t^\alpha}, \quad (2.1)$$

которому в координатах  $\lg I$ ,  $\lg t$  соответствует прямая с наклоном, определяемым параметром

$$\alpha = - \frac{d \lg I}{d \lg t} \quad (2.2)$$

При рентгеновском возбуждении (кривая 2) мы получаем более пологую кинетику  $\alpha = 0,87$ , чем при УФ возбуждении (кривая 1)  $\alpha = 1,02$ . Отклонение от зависимости (2.1) в начальном участке кинетики при  $t < 200$  с (кривая 2 на рис. 2.9) объясняется влиянием времени возбуждения на затухание ТЛ (см. параграфы 2.5 и 2.6). Этот более пологий начальный участок для экспериментально измеренных кинетик обычно явно наблюдается при временах

$$t < 3t_0, \quad (2.3)$$



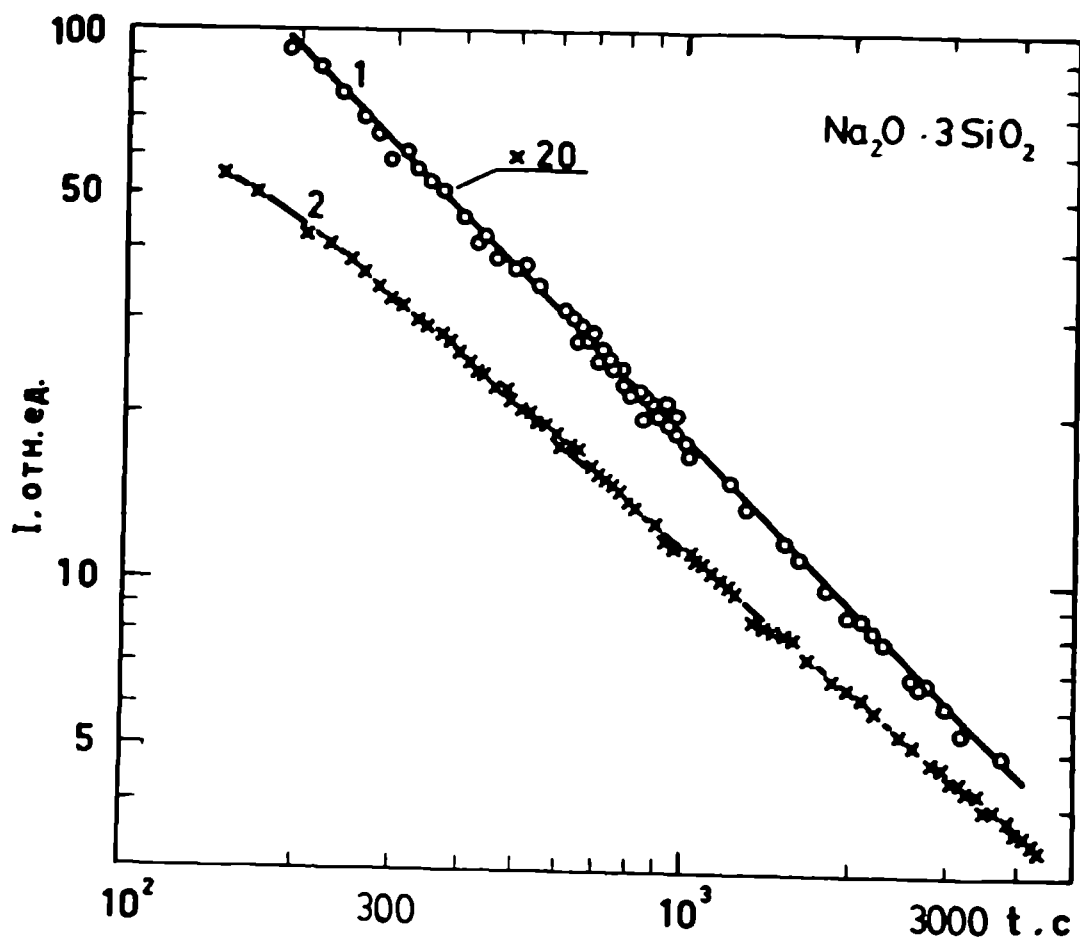


Рис. 2.9. Кинетика ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла после оптического (кривая 1) и рентгеновского (кривая 2) возбуждения. Время возбуждения 1 мин., температура возбуждения 20 К, температура измерения 4,2 К.

где  $t_0$  - продолжительность возбуждения.

Влияние времени возбуждения наблюдается также для кинетик ТЛ активированного Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла (рис. 2.10) после УФ возбуждения в полосе поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  при 5,5 эВ. Эти кинетики измерены при 2,28 эВ, т.е. в максимуме одной из линий "зеленой" группы спектра ТЛ (см. главу 4).

Приведенные на рисунках этой главы и многочисленные другие экспериментально измеренные в выше указанном интервале времени кинетики ТЛ всегда являются прямыми в координатах  $\lg I$ ,  $\lg t$ , при достаточно больших временах затухания по сравнению с длительностью возбуждения  $t_0$ .

На рис. 2.11 показана зависимость кинетики интегральной ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла от температуры рентгеновского возбуждения. Кинетики измерены при одной и той же температуре 77 К, до которой охлаждался образец после рентгеновского возбуждения при соответствующей температуре, указанной на рис. 2.11. После измерения каждой кинетики образец прогревался приблизительно до 430 К. Наклон кинетики уменьшается при повышении температуры рентгенизации, соответствующие значения параметра  $\alpha$  указаны на рис. 2.11.

Надо отметить, что показанные на рис. 2.9-2.11 кинетики измерены при относительно малых дозах возбуждения, которым соответствуют линейный участок кривых 1 и 2 на рис. 2.12 (см. также текст в параграфе 2.4).

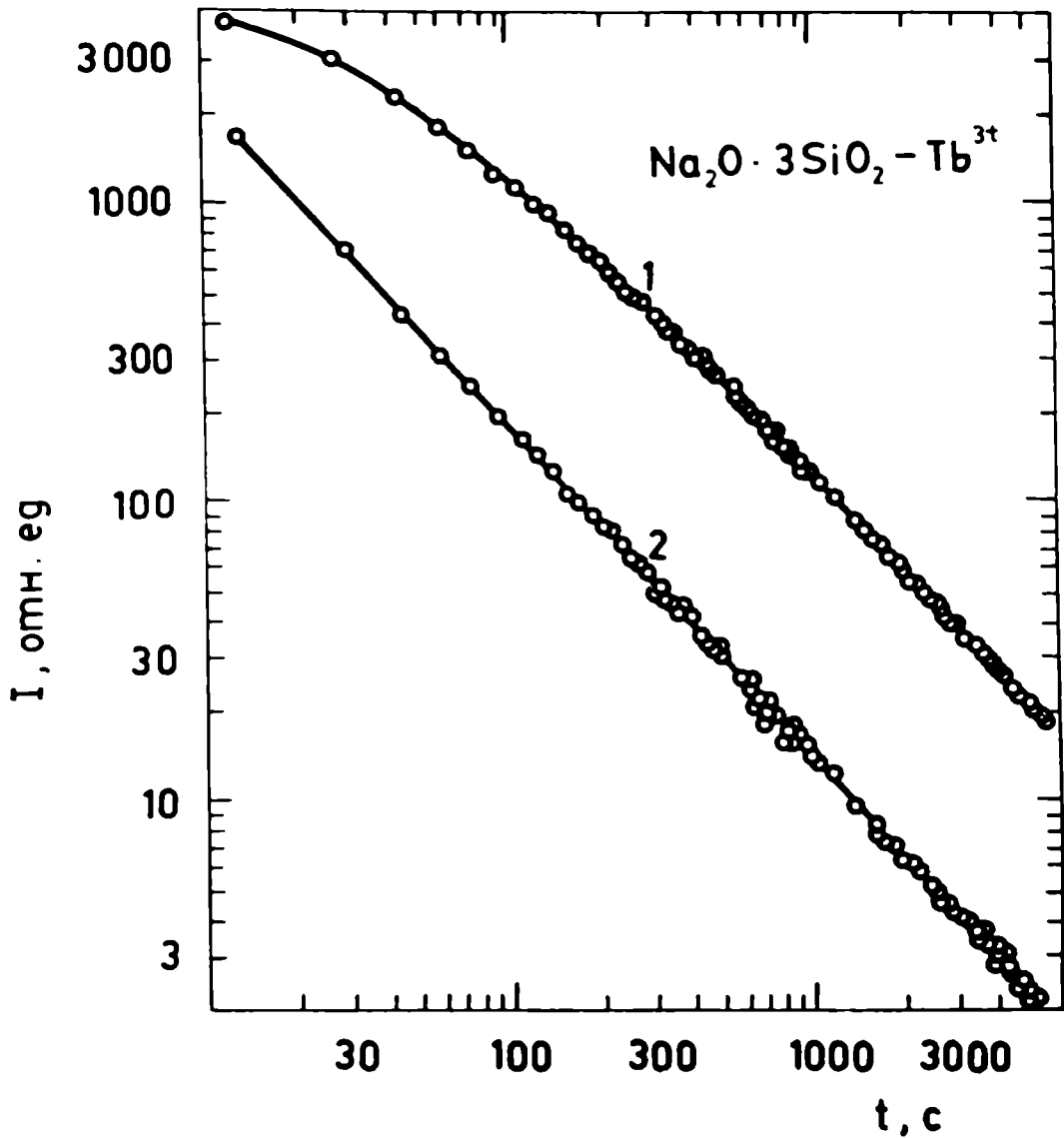


Рис. 2.10. Кинетики ТЛ активированного Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при 2,28 эВ. Температура возбуждения и измерения 5,4 К, область возбуждения 5,5 эВ, длительность возбуждения 100 с (кривая 1) и 10 с (кривая 2).

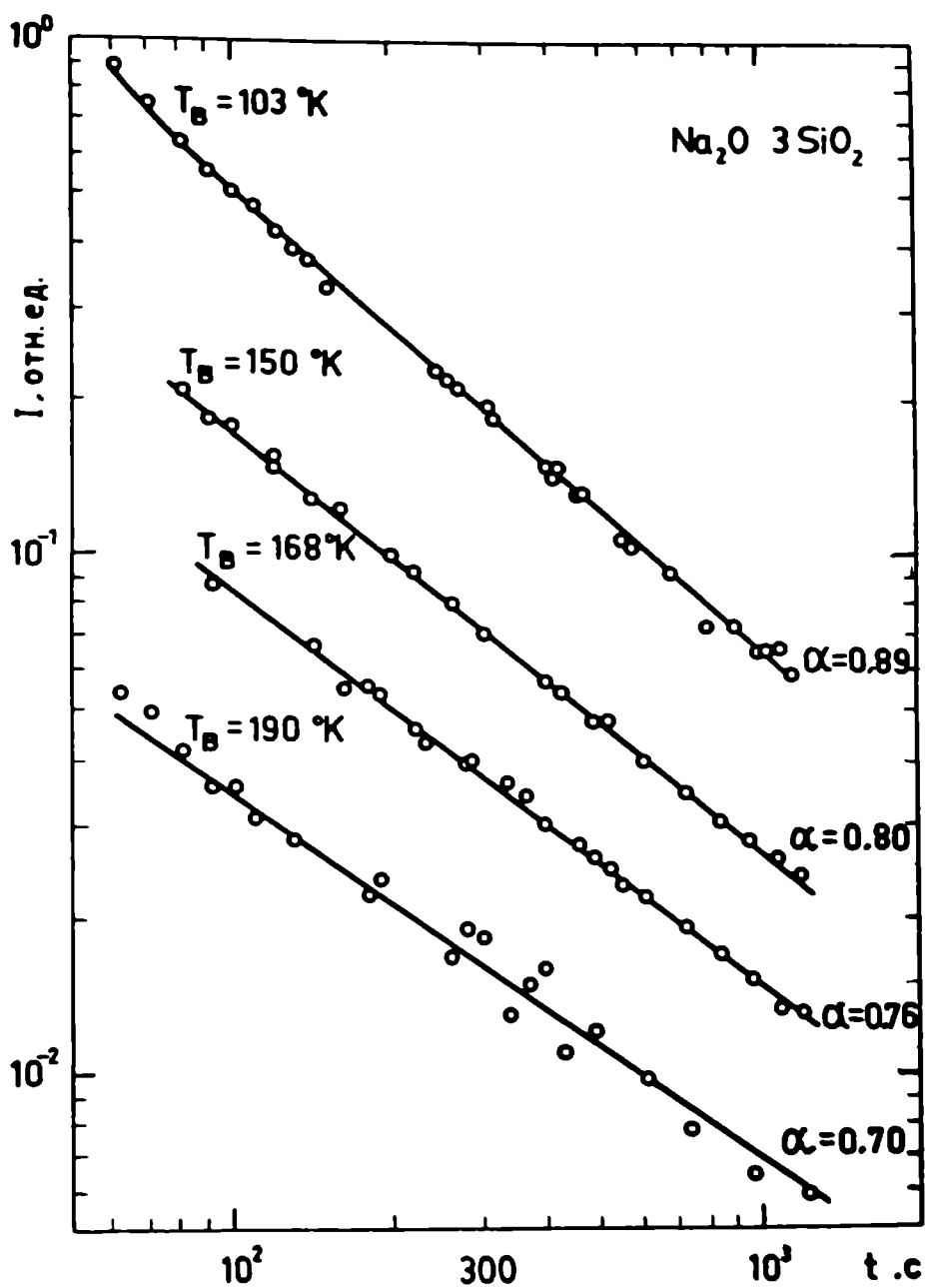


Рис. 2.11. Кинетики ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при различных температурах рентгеновского возбуждения. Температура измерения 77 К.

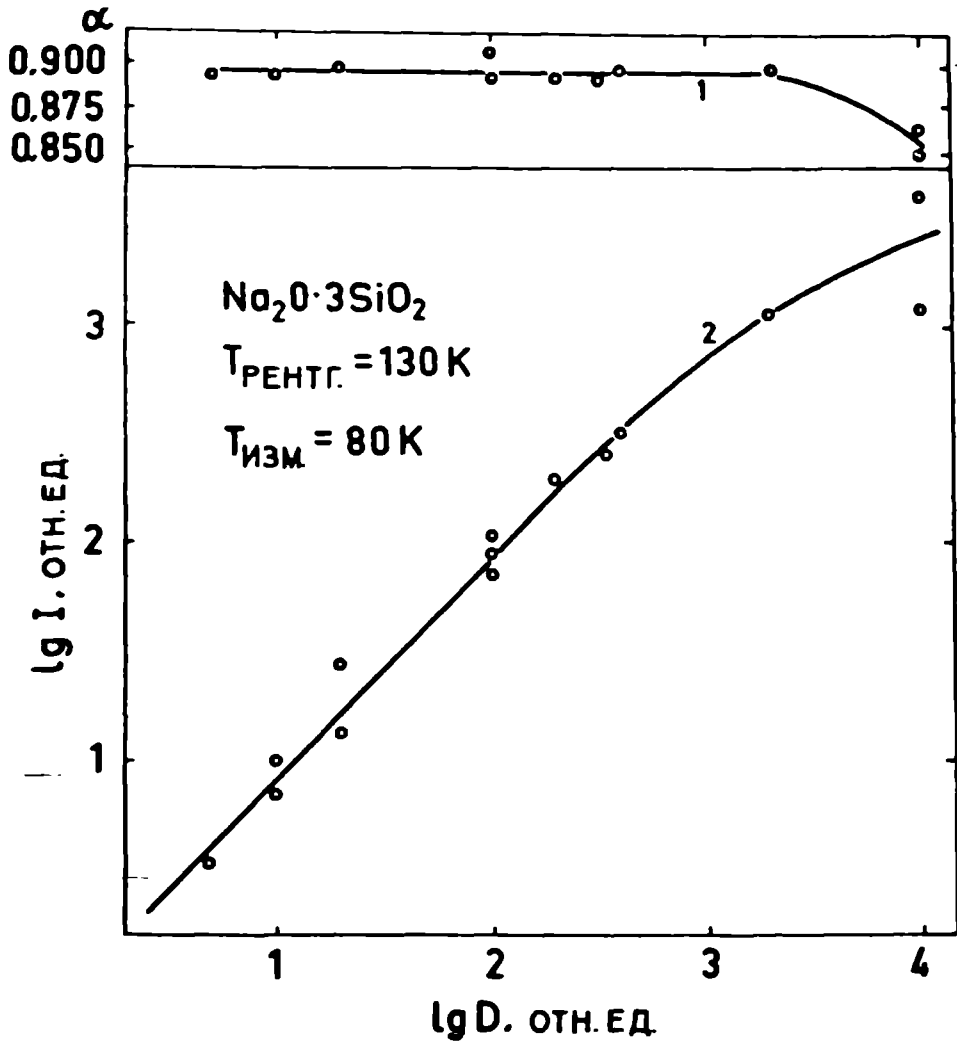


Рис. 2.12. Зависимость параметра  $\alpha$  и интенсивности  $I$  ТЛ при  $t = 10^3$  с от дозы  $D$  рентгеновского возбуждения. Температура возбуждения  $T_{\text{рентг.}} = 130 \text{ K}$ , температура измерения  $T_{\text{изм.}} = 80 \text{ K}$ .

## 2.4. Зависимость кинетики от дозы возбуждения

Кинетика ТЛ неактивированного и активированного Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла зависит также от дозы возбуждения [61]. Для исследования дозовой зависимости были измерены кинетики ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла после облучения образца рентгеновским излучением с разными дозами, которые изменялись в пределах  $10^4$  раз (рис. 2.12). Дозу рентгеновского излучения  $D$  увеличивали как повышением тока рентгеновской трубки при неизменной продолжительности рентгенизации  $t_0$ , так и увеличением  $t_0$  при неизменном максимальном токе трубки. На рис. 2.12 отображены параметр  $\alpha$  и интенсивность  $I$  в момент времени  $t_1 = 10^3$  с для каждой измеренной кинетики. Момент времени  $t_1$  выбран так, чтобы выполнялось условие  $t > 3t_0$  для кинетик с наибольшей продолжительностью рентгенизации  $t_0$ . Начальный участок кривой 2 на рис. 2.12 является прямой в координатах  $\lg I$ ,  $\lg D$  с наклоном равным единице, то есть при дозах возбуждения меньших  $D \approx 6 \cdot 10^2$  относительных единиц выполняется соотношение

$$I \sim D \quad (2.4)$$

С точностью, определяемой разбросом экспериментальных точек на рис. 2.12, можно утверждать, что в выше указанном интервале доз параметр  $\alpha$  кинетики ТЛ не меняется. При дальнейшем увеличении дозы возбуждения рост интенсивности ТЛ постепенно насыщается, а параметр  $\alpha$  уменьшается.

Зависимость кинетики от дозы возбуждения в активированном Tb  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле наблюдается на рис. 2.10. При

увеличении дозы возбуждения 10 раз интенсивность люминесценции при  $t > 3t_0$  увеличивается также в 10 раз, а параметр  $\alpha$  не меняется.

Изложенные в параграфах 2.3 и 2.4 зависимости параметра  $\alpha$  кинетики ТЛ наблюдаются во всех исследованных образцах, однако абсолютные значения  $\alpha$  имеют разброс в пределах приблизительно 15% для разных образцов.

## 2.5. Теоретическая модель кинетики туннельной люминесценции (литературный обзор)

Для описания кинетики ТЛ в разных материалах с кристаллической, а также неупорядоченной структурой, применяется единый математический подход, который согласуется с многочисленными экспериментальными исследованиями [35, 53, 54, 62–70]. Все математические модели для описания кинетики ТЛ можно разделить на две группы: модель, учитывающая сложное туннельное рекомбинационное взаимодействие между радиационными дефектами (центрами) и модель, учитывающая туннельную рекомбинацию дефектов в изолированных парах. Мы рассмотрим выводы, полученные на основе последней модели, следуя работам [53, 54], поскольку согласно нашим исследованиям [47, 61] в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах при УФ и рентгеновском возбуждении с дозами ниже критических создаются изолированные пары центров.

Пара электронно-дырочных центров может быть создана в веществе при распаде одного элементарного возбуждения. При

условии, что дозы возбуждения малы, и что расстояние  $r$  между центрами в парах также малы, созданные пары могут быть изолированными. Пара называется изолированной, если расстояние  $r$  между электронным и дырочным центрами (донором и акцептором) намного меньше, чем расстояние  $R$  до ближайшей пары. Число пар в момент времени  $t$  с расстоянием от  $r$  до  $r + dr$  между центрами пары на единицу расстояния в единице объема вещества задается функцией распределения туннелирующих пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами -  $\eta(r, t)$ . В случае изолированных пар вероятность туннельной рекомбинации между центрами в паре намного больше по сравнению с вероятностью рекомбинации между центрами разных пар, поскольку  $r \ll R$ . Оценку условия, что пары будут изолированными, можно написать [54]

$$\bar{r} \ll \bar{R} = \frac{0,5539}{\sqrt[3]{n}} \quad (2.5)$$

где  $n$  - концентрация всех пар,  $\bar{r}$  - среднее расстояние между электронным и дырочным центром в паре,  $\bar{R}$  - среднее расстояние между парами.

Кинетика затухания ТЛ определяется функцией начального распределения туннелирующих пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами  $\eta(r, 0)$ , задающей число пар в момент времени  $t = 0$  с расстоянием от  $r$  до  $r + dr$  между центрами пары на единицу расстояния в единице объема вещества, а также вероятностью туннельных переходов между пространственно разделенными локализованными состояниями  $w(r)$ . Величина  $w(r)$  имеет вид [63, 71, 72]



$$W(r) = \frac{1}{\tau(r)} = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (2.6)$$

где  $r_0$  - половина радиуса Бора более диффузного центра в паре, характеризующего область локализации электрона или дырки,  $W_0$  - параметр, квантомеханическая интерпретация которого дана в [71, 72],  $\tau(r)$  - среднее время жизни пары. Число пар в единицу времени с расстоянием  $r$  между компонентами, в которых происходит туннельный переход электрона, получается из решения кинетического уравнения

$$\begin{cases} \frac{d\eta(r,t)}{dt} = -\eta(r,t) w(r) \\ \eta(r,t) \Big|_{t=0} = \eta(r,0). \end{cases} \quad (2.7)$$

Интенсивность ТЛ определяется суммированием пар со всеми возможными расстояниями, между которыми происходят излучательные туннельные переходы электронов в единицу времени

$$I(t) = - \int_0^{\infty} \frac{d\eta(r,t)}{dt} dr \quad (2.8)$$

Можно рассматривать также процесс создания пар электронно-дырочных центров, т.е. считать, что при интенсивности возбуждения  $E$  в единице объема вещества за время  $dt$  образуется  $A E dt$  изолированных пар с функцией распределения создающихся в единичном акте формирования пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами -  $\rho(r)$ . В этом случае вместо (2.7) получается следующее кинетическое уравнение

$$\begin{cases} \frac{d\eta(r, t)}{dt} = AEp(r) - \eta(r, t)W(r) \\ \eta(r, t) \Big|_{t=0} = 0 \end{cases} \quad (2.9)$$

Пусть в момент  $t = t_0$  возбуждение прекращено. Считая момент прекращения исходным для отсчета времени при регистрации кинетики ТЛ, получают начальное распределение

$$\eta(r, 0) = AEp(r) \left[ \frac{1 - e^{-w(r)t_0}}{w(r)} \right] \quad (2.10)$$

Из формулы (2.10) видно, что начальное распределение в момент прекращения возбуждения  $\eta(r, 0)$  зависит от продолжительности возбуждения  $t_0$  при заданном распределении  $p(r)$ . Общее выражение для кинетики, соответствующее определению (2.8) имеет вид

$$I(t) = AE \int_0^{\infty} p(r) \left[ \frac{1 - e^{-w(r)t_0}}{w(r)} \right] w(r) e^{-w(r)t} dr \quad (2.11)$$

Из соотношения (2.11) авторами работ [53, 54], которым мы следуем в данном параграфе, получен также вид кинетик ТЛ для некоторых частных случаев распределения  $\eta(r, 0)$  и  $p(r)$ . Как предельный случай более сложных выражений  $\eta(r, 0)$  можно положить

$$\eta(r, 0) = \text{const} \quad (2.12)$$

В этом случае решение кинетического уравнения дает следующий

вид для кинетики ТЛ

$$I(t) = \frac{I(0)}{1 + t_0^{-1} t}, \quad (2.13)$$

где  $I(0)$  - интенсивность люминесценции при  $t = 0$ . Можно отметить, что формула (2.13) является частным случаем эмпирической формулы Беккереля

$$I(t) = \frac{I(0)}{(1 + bt)^\alpha}, \quad (2.14)$$

где  $\alpha$  и  $b$  - параметры. При достаточно больших временах, когда

$$bt \gg 1, \quad (2.15)$$

из (2.13) и (2.14) соответственно получается характерный гиперболический закон затухания - асимптотический аналог закона Беккереля

$$I(t) = \frac{I(0)}{bt} \quad I(t) = \frac{I(0)}{b^\alpha t^\alpha} \quad (2.16)$$

Гиперболический закон затухания получается и в следующем частном случае решения кинетического уравнения (2.9). При оптической ионизации центров люминесценции и высокой концентрации центров захвата электрон (или дырка) может быть захвачен в ближайшей окрестности своего партнера. Если при этом электрон захватывается после прямолинейного пробега, то

$$p(r) = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right), \quad (2.17)$$

где  $R_0$  - среднее расстояние между компонентами пар ионизированный центр излучения - захваченный на ловушке электрон. Затухание ТЛ и в этом случае следует гиперболическому закону

$$I(t) \sim \frac{1}{t(1+r_0/R_0)} \quad (2.18)$$

при временах  $t \gg t_0$ .

Из общего выражения для кинетики ТЛ (2.11) при временах  $t \gg t_0$  можно получить выражение (2.21), из которого следует, что закон затухания при  $t \gg t_0$  не слишком отличается от  $I(t) \sim \frac{1}{t}$ . Согласно формуле (2.11) интенсивность люминесценции при всех  $t$  пропорциональна интенсивности возбуждения  $E$ . Кроме того, из (2.11) следует, что интенсивность люминесценции пропорциональна продолжительности возбуждения  $t_0$  при  $t \gg t_0$ . В результате для времен  $t \gg t_0$  получается, что

$$I \sim E t_0 = D, \quad (2.19)$$

где  $D$  - доза возбуждения. Функциональный закон при  $t \gg t_0$  не меняется в зависимости от  $D$ , т.е. наклон кинетики при  $t \gg t_0$  в координатах  $\lg I$ ,  $\lg t$  остается неизменным при разных дозах возбуждения.

Надо отметить, что соотношение (2.19) может не выполняться выше какой то определенной дозы облучения, если начиная с этой определенной дозы за время  $dt$  в веществе уже не образуются  $A E dt$  изолированных пар дефектов, как было принято в уравнении (2.9), а образуется другое число изолированных пар дефектов  $A_1 E dt$  или вообще  $A$  зависит от дозы. Подчеркнем, что здесь не имеются в виду нарушения пропорцио-

нальности между интенсивностью ТЛ и дозой из-за начала стадии перекрытия изолированных пар при увеличении дозы облучения. Условия создания изолированных пар сохраняются, что экспериментально подтверждается постоянством параметра  $\alpha$  при увеличении дозы. Соотношение (2.19) нарушается из-за того, что концентрация дефектов  $n$  (которые при рассматриваемых дозах образуются в изолированных парах) не растет пропорционально с дозой. Тогда вместо (2.19) выполняется другое соотношение

$$I \sim n. \quad (2.20)$$

Описанный случай имеет место в зависимости интенсивности ТЛ от дозы возбуждения в щелочно-галогидных кристаллах [73], где это обусловлено стадиями генерации  $F$ -центров [74].

Однако функциональный закон кинетики зависит от функции начального распределения  $\eta(r, 0)$  или точнее, от  $\eta(r, 0)$  зависит параметр  $\alpha$  в гиперболическом законе затухания  $I \sim \frac{1}{t^\alpha}$  при  $t \gg t_0$ . Эту зависимость можно использовать, чтобы на основе экспериментальных данных кинетики затухания ТЛ приближенно восстановить вид функции  $\eta(r, 0)$ . Для этого можно применять несколько методов [53]. В одном из них используется полученное из (2.11) при  $t \gg t_0$  соотношение

$$I(t) \cdot t = \text{const } \eta(\bar{r}_t, 0), \quad (2.21)$$

где 
$$\bar{r}_t = r_0 \ln w_0 t \quad (2.22)$$

расстояние между элементами пар, при котором в данный момент времени  $t$  скорость распада туннелирующих пар максимальна. Из соотношения (2.21) можно получить, что интенсивность люми-

несценции спадает более (или менее) круто по сравнению с  $\frac{1}{t}$  в зависимости от того, является ли  $\eta(r, 0)$  убывающей (или возрастающей) функцией с ростом  $r$ .

В заключении краткого рассмотрения результатов теории модели для случая образования в веществе изолированных пар дефектов отметим, что и в случае теории для модели сложного туннельно рекомбинационного взаимодействия между дефектами кинетика ТЛ в некотором интервале времени хорошо аппроксимируется законом  $I \sim \frac{1}{t^\alpha}$ . Однако в последнем случае дозовая зависимость не следует формулам (2.19) и (2.20), параметр  $\alpha$  меняется с дозой возбуждения и по значению  $\alpha$  нельзя получить оценку начального распределения дефектов по расстояниям.

Понятно, что модель изолированных пар не может остаться в силе при  $t \rightarrow \infty$ , когда в веществе остались только дефекты с большим расстоянием. Но практически почти всегда модель изолированных пар применима в пределах реально используемых времен наблюдения кинетик до  $10^4$  с.

## 2.6. Анализ и сравнение с теорией экспериментальных данных по кинетике ТЛ в неактивированных и активированных Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стеклах

Приведенные на рис. 2.1-2.12 и многие другие измерения показывают, что кинетика ТЛ в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах подчиняется гиперболическому закону, которому следует и кинетика ТЛ в других материалах с кристаллической и неупорядоченной

структурой [32, 47, 48, 50, 51, 61, 75-77]. Затухание ТЛ по гиперболическому закону при временах  $t \gg t_0$  соответствует результатам теории кинетики ТЛ (см. параграф 2.5).

Более пологий начальный участок кинетики (кривая 2 на рис. 2.9, кривая I на рис. 2.10) объясняется влиянием продолжительности возбуждения на затухание ТЛ. От продолжительности возбуждения  $t_0$  согласно формуле (2.10) зависит начальное распределение  $\eta(r, 0)$ , которое является исходным для затухания ТЛ после прекращения возбуждения. В распределении  $\eta(r, 0)$  число пар с малыми расстояниями  $r$  между компонентами пары, которые высвечиваются во время возбуждения и в начальной пологой стадии кинетики затухания, определяется условием равновесия между скоростью их создания и рекомбинации во время возбуждения. Поэтому интенсивность ТЛ в начальной стадии кинетики затухания пропорциональна интенсивности возбуждения  $E$ . Число пар с большими расстояниями  $r$  между компонентами пар, которые практически не высвечиваются во время возбуждения, но высвечиваются в конечной стадии кинетики при  $t \gg t_0$ , растет пропорционально дозе возбуждения. Интенсивность ТЛ при временах  $t \gg t_0$  (для экспериментально измеренных кинетик часто достаточно  $t > 3t_0$ ) пропорциональна дозе возбуждения. Таким образом меньший относительный вклад пар с малыми расстояниями, между которыми осуществляется туннельный переход электрона уже во время возбуждения, в исходное распределение  $\eta(r, 0)$  определяет более пологую начальную стадию кинетики. При временах  $t \gg t_0$  распределение  $\eta(r, t)$  пропорционально  $p(r)$ , что получается из (2.10) при  $t \gg t_0$ .

Изображенные на рис. 2.12 результаты исследования

свойств кинетики ТЛ от дозы рентгенизации дают возможность установить модель, которой подчиняется туннельная рекомбинация в данном стекле. При небольших дозах рентгеновского облучения интенсивность ТЛ растет пропорционально дозе, а наклон  $\alpha$  кинетик не меняется (рис. 2.12). Согласно изложенному в параграфе 2.5, в этой области доз рентгенизации кинетика ТЛ не противоречит модели туннельной рекомбинации в изолированных парах электронно-дырочных центров. Таким образом, рентгеновским излучением с выше указанными дозами в матрице стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  создаются пары электронно-дырочных центров, расстояние между которыми намного больше по сравнению с расстояниями между электронным и дырочным центром в паре. В результате этого вероятность туннельного перехода электрона на дырочный центр своей пары намного больше вероятности перехода на дырочный центр другой пары.

Кинетики ТЛ активированного Tb стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  (рис. 2.10) измерены при дозах УФ возбуждения, когда выполняются условия изолированных пар - интенсивность люминесценции растет пропорционально дозе, а наклон  $\alpha$  не меняется. В данном случае при УФ возбуждении в полосе поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  происходит фотоионизация  $\text{Tb}^{3+}$  с локализацией электрона на уровнях захвата ( $E_I$ ) в матрице стекла на расстояниях эффективных туннельных переходов от дырочного центра  $(\text{Tb}^{3+})^+$  (см. главу 4).

В работе [12] на основе исследования ТСЛ при температурах выше 77 К получен вывод, что в данном стекле термостимулированная люминесценция также появляется преимущественно в результате мономолекулярного электронного рекомбинационного процесса. В третьей главе будет показано, что в упомянутой



ТСЛ и ТЛ участвуют одни и те же пары дефектов. В работе [12] предложены варианты осуществления мономолекулярных электронных рекомбинационных процессов. В частности, если радиация создает пары из свободных электрона и дырки, то возможны два механизма совместной миграции электрона и дырки с последующей рекомбинацией: 1) их связывания с образованием экситона [4], 2) совместное движение свободного электрона и дырки, благодаря наличию в сетке стекла мест, где энергия как свободного электрона, так и дырки минимальна одновременно, т.е. мест, которые, таким образом, характеризуются минимальной шириной щели запрещенных энергий. Альтернативная возможность, также предположенная в [12], рассматривает случай, когда радиацией осуществляется преимущественно ионизация дефектов матрицы, в результате чего образуется лишь один свободный носитель заряда. Мономолекулярность рекомбинации в этом случае может быть вызвана: 1) избыточным зарядом центра рекомбинации; 2) прыжковым механизмом миграции электронов к ближайшему соседу по локальным состояниям. В щелочно-галогидных кристаллах также часто наблюдается туннельная рекомбинационная люминесценция в изолированных парах дефектов [74-78].

Кинетики ТЛ в неактивированном  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле при возбуждении большими дозами рентгеновского излучения, когда не соблюдаются условия соответствия модели изолированных пар (рис. 2.12), еще требуют дальнейшего экспериментального исследования и сравнения с выводами теории кинетики туннельной рекомбинации с учетом сложного взаимодействия между дефектами.

Анализ свойств кинетик, изображенных на рис. 2.9 и 2.11, проведем с использованием модели изолированных пар, поскольку

названные кинетики получены при дозах возбуждения, удовлетворяющих этому условию.

Согласно формуле (2.22) экспериментально наблюдаемая в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  кинетика ТЛ определяется в основном туннелированием электрона в парах с расстоянием между электронным и дырочным центром от  $r_1$  до  $r_2$  соответственно. Поэтому экспериментально измеренная в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  кинетика дает возможность приблизительно восстановить вид начальной функции распределения туннелирующих пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами  $\eta(r, 0)$  в интервале расстояния от  $r_1$  до  $r_2$ , где соответствующие значения расстояния и времени связаны соотношением (2.22). Для вычисления числовых значений  $r_1$  и  $r_2$  по формуле (2.22) при известных из эксперимента  $t_1$  и  $t_2$  нужно знать величины постоянных  $\gamma_0$  и  $\omega_0$ . Однако числовые значения  $\gamma_0$  и  $\omega_0$  нельзя получить из экспериментальных данных по измерению только кинетики ТЛ. Это может быть сделано на основе измерений поглощения или электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), при обработке которых получены оценки расстояний туннелирования, т.е. абсолютные значения  $r_1$  и  $r_2$  [39, 80–84]. Однако проведенные нами измерения кинетики ТЛ позволяют определить характер функции распределения в интервале от  $r_1$  до  $r_2$  и следить за изменением этого характера в результате изменения условий возбуждения, измерения, воздействия температурой или подсветкой, а также после введения в исследуемую матрицу различных примесей [48, 50, 75–77]. Информацию о функции распределения  $\eta(r, 0)$  содержит наклон кинетики  $\alpha$ . А именно, из формулы (2.21) следует, что если  $\alpha > 1$ , то

$\eta(r, 0)$  в соответствующем интервале расстояний является убывающей с ростом  $r$ , а если  $\alpha < 1$ , то  $\eta(r, 0)$  является возрастающей с ростом  $r$  [ 54, 85, 86 ].

Таким образом, наклон кинетики  $\alpha = 1,02$  (кривая 1 на рис. 2.9) после УФ возбуждения неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла означает, что в интервале расстояний, соответствующих временам от 200 с до 4500 с, функция  $\eta(r, 0)$  является убывающей с ростом  $r$ . То есть мы имеем пространственное распределение, в котором близких пар больше, чем далеких. Меньший по сравнению с единицей наклон  $\alpha = 0,87$  кинетики после рентгеновского возбуждения (кривая 2 на рис. 2.9) означает, что  $\eta(r, 0)$  в выше указанном интервале расстояний является возрастающей с ростом  $r$ , то есть далеких пар больше, чем близких. Существенные отличия характера  $\eta(r, 0)$  в указанном интервале расстояний дают возможность сделать вывод, что при оптическом возбуждении образуются более близкие пары дефектов по сравнению с рентгеновским возбуждением. Этот вывод остается в силе при разных конкретных видах функции  $\eta(r, 0)$ , которую мы в данном опыте исследовали только в интервале от  $r_1$  до  $r_2$ . Надо отметить, что после рентгеновского и УФ возбуждений мы получаем оценку  $\eta(r, 0)$  при одних и тех же расстояниях при условии, что в формуле (2.22) не меняются значения  $W_0$  и  $r_0$  в зависимости от вида возбуждения. Значения  $W_0$  и  $r_0$  обязательно не будут меняться в случае, если при рентгеновском и УФ возбуждении в стекле создаются одинаковые дефекты. Последний вывод обосновывается в третьей главе на основе наших измерений и литературных данных.

Аналогичными рассуждениями на основе теории приближенного восстановления вида функции  $\eta(r, 0)$  по экспериментально

измеренной кинетике можно объяснить уменьшение параметра  $\alpha$  при повышении температуры рентгенизации (рис. 2.II). Указанная зависимость  $\alpha$  должна наблюдаться если при повышении температуры рентгенизации увеличиваются расстояния в парах между созданными радиацией электронными и дырочными центрами. Вывод об увеличении расстояния между созданными радиационными дефектами при повышении температуры возбуждения был получен методом исследования кинетик ТЛ в щелочно-галогидных кристаллах [ 87]. Однако уменьшение наклона кинетик ТЛ при повышении температуры рентгенизации может быть вызвано еще одной причиной. В третьей главе данной работы будет показано, что при повышении температуры возбуждения увеличивается глубина ловушек, с которых осуществляются электронные туннельные переходы. Если учесть, что радиус Бора волновой функции центра уменьшается при увеличении глубины центра [ 88, 89], то параметр  $r_0$  в формуле (2.22) будет меньше при более высокой температуре возбуждения. А это означает, что из кинетик (рис. 2.II), измеренных в одном и том же интервале времени

$t_1 = 80$  с  $t_2 = 1200$  с, но при разных температурах возбуждения, мы восстанавливаем вид функции  $\eta(r, 0)$  в разных интервалах расстояний. При повышении температуры возбуждения параметр

$r_0$  в формуле (2.22) уменьшается и мы в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  наблюдаем туннелирование в парах с все меньшими расстояниями. Зависимость наклона  $\alpha$  от температуры возбуждения согласно выше изложенной интерпретации, указывает на уменьшение скорости роста  $\eta(r, 0)$  с увеличением  $r$ . Наблюдаемая экспериментально зависимость наклона кинетик ТЛ от температуры рентгенизации может быть вызвана также совместным влиянием обоих выше изложенных факторов.

## 2.7. Выводы

1. В неактивированных и активированных Тб особо чистых стеклах  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ , а также в названных стеклах с примесью  $\text{CaO}$ , после возбуждения рентгеновским или УФ излучением впервые наблюдалось длительное послесвечение. Доказано, что это послесвечение возникает в результате электронных туннельных переходов между пространственно разделенными электронными и дырочными радиационными центрами.
2. В специальном режиме возбуждения при температурах выше 120 К обнаружено слабо зависящее от температуры в области 20÷80 К рекомбинационное свечение. Угол наклона этой зависимости в координатах Арениуса лишь 2÷3 раза превышает  $kT$ .
3. Кинетика затухания ТЛ неактивированного и активированного Тб  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла, исследованная в интервале времени  $10^0 \div 10^4$  с, всегда хорошо аппроксимируется асимптотическим аналогом закона Беккереля  $I \sim t^{-\alpha}$  при достаточно больших временах затухания  $t$  по сравнению с длительностью возбуждения  $t_0$  (для экспериментально измеренных кинетик часто достаточно  $t > 3t_0$ ).
4. Параметр  $\alpha = -\frac{d \lg I}{d \lg t}$ , определяющий наклон кинетик в двойных логарифмических координатах, меняется для исследованных стекол в пределах 0,70÷1,10 в зависимости от вида, температуры и дозы возбуждения.
5. Установлено, что кинетика ТЛ зависит от дозы возбуждения. При небольших дозах облучения интенсивность ТЛ растет пропорционально дозе, а параметр  $\alpha$  не меняется. При дальнейшем увеличении дозы облучения рост интенсивности

ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла постепенно насыщается, а параметр  $\alpha$  уменьшается.

6. Кинетика ТЛ при малых дозах объясняется моделью туннельной рекомбинации в изолированных парах электронных и дырочных центров.
7. Параметр  $\alpha$  кинетик затухания ТЛ уменьшается при повышении температуры рентгеновского возбуждения.
8. Уменьшение параметра  $\alpha$  при повышении температуры рентгенизации объясняется двумя причинами: а) при повышении температуры возбуждения основной вклад в ТЛ вносят дефекты с более локализованными волновыми функциями, т.е. более глубокие уровни захвата; б) при повышении температуры возбуждения создаются пары электронных и дырочных центров с большим расстоянием между компонентами. Возможно также совместное влияние обоих указанных причин.
9. Увеличение параметра  $\alpha$  кинетик при УФ возбуждении по сравнению со случаем рентгеновского возбуждения объясняется образованием при УФ возбуждении пар электронных и дырочных центров с меньшим расстоянием между их компонентами чем при рентгеновском возбуждении.

### ГЛАВА 3. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ НЕАКТИВИРОВАННОГО $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ СТЕКЛА

#### 3.1. Экспериментальные результаты по спектрам люминесценции и их зависимости от условий возбуждения и измерения

В настоящей работе впервые получено много новых данных по спектрам ТЛ и их зависимости от температуры и вида возбуждения, подсветки и т.д. [47-50]. Кроме того проведены сравнения ТЛ с рентгенолюминесценцией и фотолюминесценцией. Поэтому мы считаем целесообразным в начале данной главы описать полученные экспериментальные результаты, а обсуждение их рассмотреть в отдельном параграфе.

Спектры ТЛ  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла показаны на рис. 3.1 и рис. 3.2 (кривые 1 и 2). Измерение спектров ТЛ всегда проводилось после прекращения возбуждения и охлаждения образца до 77 К или 4,2 К. Приведенные на рисунках спектры скорректированы на затухание ТЛ показаниями, полученными при помощи фотоэлектронного умножителя интегрального канала люминесценции. Методом измерения кинетик затухания при разных длинах волн специально исследовалось зависимость формы и положения спектров ТЛ от времени. Изменение формы и положения спектра ТЛ во время затухания в интервале времени  $10^1 - 10^4$  с после прекращения рентгеновского или УФ возбуждения не обнаружено. Спектральная чувствительность измерительного канала учитыва-

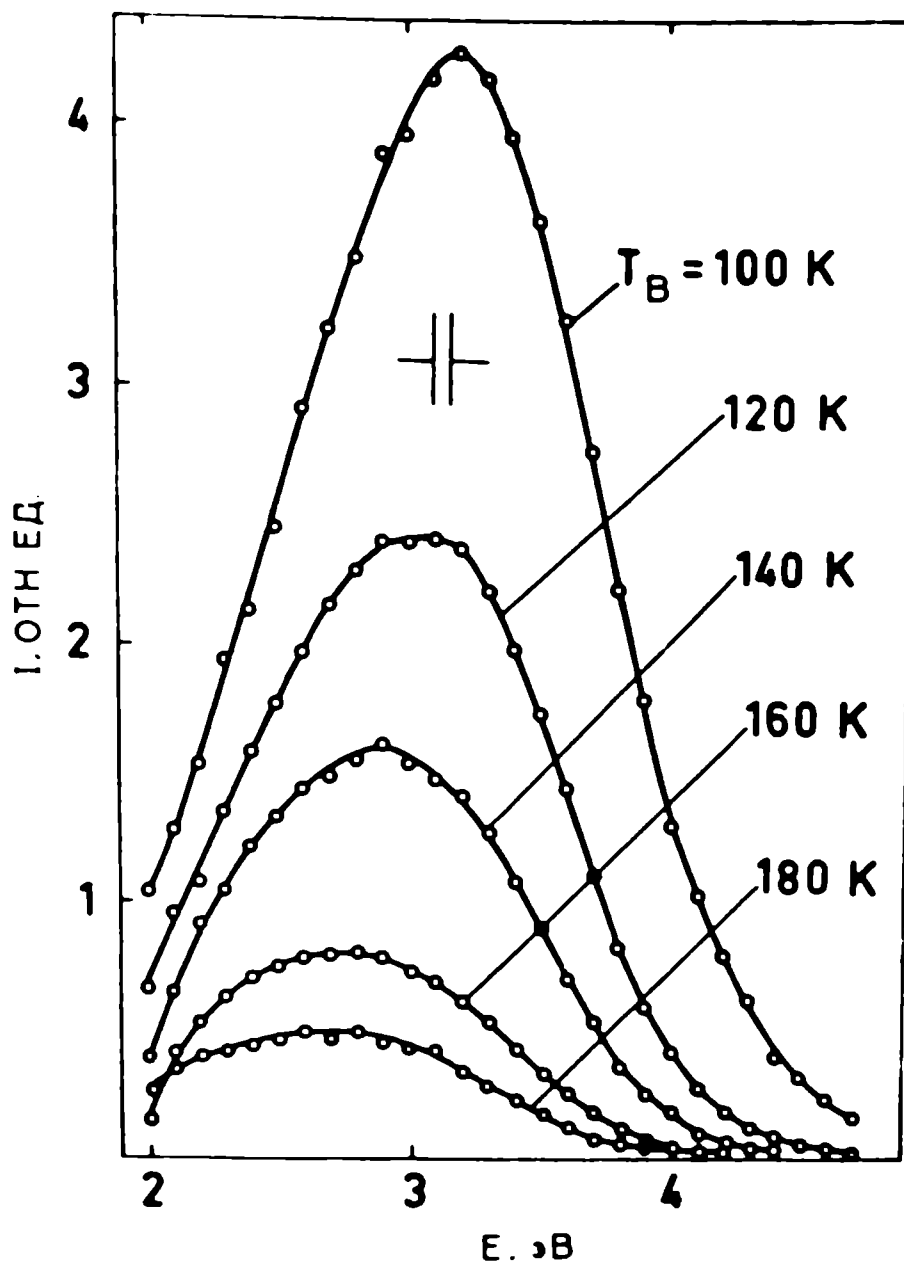


Рис. 3.1. Спектры ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при 77 К после возбуждения рентгеновским излучением при разных температурах, указанных на рисунке.



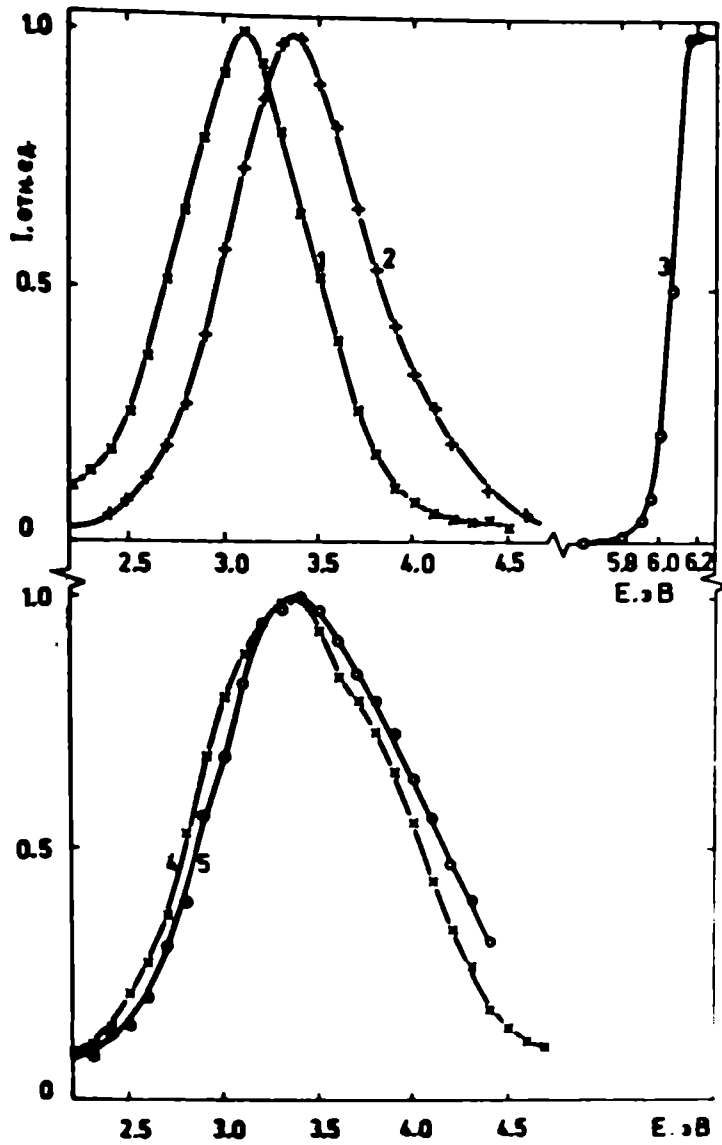


Рис. 3.2. Спектры ТЛ после оптического (кривая 1) и рентгеновского (кривая 2) возбуждений, спектр возбуждения ТЛ (кривая 3), спектры фотолюминесценции (кривая 4) и рентгенолюминесценции (кривая 5). Все спектры измерены при 4,2 К.

лась только для спектров, изображенных на рис. 3.1, которые измерены после охлаждения образца до 77 К при температурах рентгенизации, указанных на рисунке. Охлаждением ниже температуры возбуждения обеспечивается выделение туннельной компоненты в послесвечении образца. Спектры ТЛ, изображенные кривыми 1 и 2 на рис. 3.2, измеряли при 4,2 К после возбуждения образца при той же температуре, поскольку послесвечение при этой температуре полностью обусловлено туннельными переходами. Из рисунков 3.1 и 3.2 видно, что спектр ТЛ имеет форму широкой полосы в области 2–5 эВ с максимумом около 3 эВ.

Спектры ТЛ зависят от температуры возбуждения. При повышении температуры рентгенизации (но при неизменной температуре измерения) максимум спектра ТЛ сдвигается в сторону меньших энергий фотонов, а интенсивность ТЛ понижается (рис. 3.1). Аналогичный сдвиг максимума спектра ТЛ в сторону меньших энергий фотонов наблюдается с ростом температуры прогрева образца выше температуры возбуждения. Эту зависимость спектров ТЛ измеряли в следующем режиме эксперимента: 1) возбуждение образца при температуре  $T_B$ , 2) охлаждение образца после прекращения возбуждения до температуры измерения  $T_{и} < T_B$  и измерение спектра ТЛ при температуре  $T_{и}$ , 3) нагрев образца до температуры  $T_I > T_B$  и выдержка при температуре  $T_I$ , 4) охлаждение образца до температуры  $T_{и}$  и измерение спектра ТЛ, 5) нагрев образца до более высокой температуры  $T_2 > T_I$  с последующим измерением спектра ТЛ при  $T_{и}$  и т.д.

Спектр ТЛ изменяется также после дополнительного воздействия светом в области 700–2700 нм [50, 90], где, согласно данным [10, 91, 92] расположен длинноволновый край полосы поглощения  $E_I^-$ -центров. В работах [50, 90] получено, что

спектр ТЛ сдвигается в сторону больших энергий после дополнительной подсветки предварительно рентгенизированного образца. Влияние подсветки на кривые ТСЛ показано на рис. 3.3. Кривую 1 измеряли в следующем режиме эксперимента: 1) рентгеновское возбуждение продолжительностью 30 с при температуре 170 К, 2) охлаждение образца до 77 К после прекращения возбуждения, 3) измерение интенсивности люминесценции в режиме линейного нагрева. Кривую 2 измеряли аналогично, но дополнительно после охлаждения образца до 77 К производили подсветку лампой накаливания (100 W) в области 1,5 эВ через монохроматор SPM-1. Из рис. 3.3 следует, что под влиянием света произошло перераспределение электронов на более мелкие центры захвата.

Спектры фотолюминесценции и рентгенолюминесценции, измеренные при 4,2 К, изображены на рис. 3.2 кривыми 4 и 5 соответственно. Фотолюминесценцию, также как ТЛ при измерении спектра 1 рис. 3.2, возбуждали светом дейтериевой лампы ДДС-400 через интерференционные светофильтры в области 5,8-6,1 эВ.

Спектр ТЛ почти всегда сдвинут в длинноволновую сторону по отношению к спектрам рентгено- и фотолюминесценции, если температура измерения всех названных спектров одинаковая. Величина этого сдвига зависит от температуры возбуждения ТЛ, поскольку спектр ТЛ меняется от температуры возбуждения согласно рис. 3.1. При понижении температуры возбуждения ТЛ сдвиг между спектром ТЛ и спектрами фото- и рентгенолюминесценции уменьшается. При предельно низкой температуре возбуждения (4,2 К), которую можно было получить в наших экспериментах, максимумы спектра ТЛ и рентгенолюминесценции совпадают (кривые 2 и 5 на рис. 3.2).

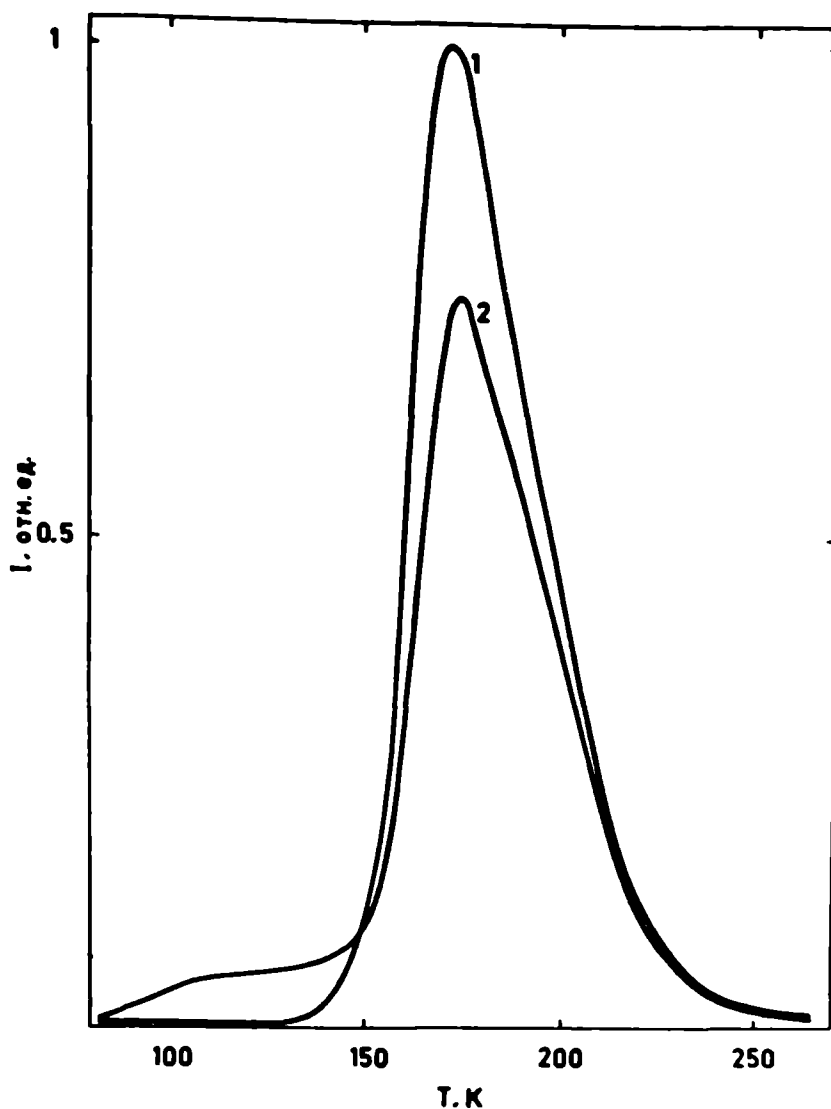


Рис. 3.3. Кривые термостимулированной люминесценции после возбуждения рентгеновским излучением при температуре 170 К. Кривая 1 - без дополнительной подсветки, кривая 2 - с дополнительной подсветкой при 77 К (энергия кванта 1,5 эВ, продолжительность 30 с), предварительно рентгенизированного при 170 К образца.

Интенсивность ТЛ при 10 с после прекращения рентгеновского возбуждения длительностью 5 мин при 4,2 К только в 6 раз меньше интенсивности рентгенолюминесценции в момент выключения, что свидетельствует о значительном вкладе туннельных переходов в рентгенолюминесценцию.

Зависимость интенсивности ТЛ от температуры рентгеновского возбуждения измерялась в следующем режиме: 1) возбуждение образца при температуре  $T_B$  рентгеновским излучением продолжительностью 120 с, 2) выдержка образца при  $T_B$  20 с, 3) быстрое охлаждение образца до 5 К, 4) измерение интенсивности послесвечения при  $t = 700$  с. Зависимость интенсивности ТЛ при  $t = 700$  с от температуры возбуждения  $T_B$  изображена на рис. 3.4. Подобные зависимости, иногда называемые эффективностью аккумуляции ТЛ или эффективностью запасаения светосуммы ТЛ, измеряются для определения природы центров, между которыми осуществляется туннельный переход электрона. При этом предполагается, что интенсивность ТЛ стремится к нулю, если вещество возбуждается при температурах, превышающих температуру теплового разрушения одного из компонентов пары.

Спектр возбуждения ТЛ (рис. 3.2, кривая 3) измеряли при 4,2 К, поскольку послесвечение при этой температуре является полностью туннельным. В этом эксперименте измеряли интенсивность ТЛ при 3,1 эВ в один и тот же момент времени после выключения возбуждения с разной длиной волны, выделяемой монохроматором МДР-2. Измеренную интенсивность ТЛ корректировали с учетом спектрального состава возбуждающего света. Зависимость таким образом полученной интенсивности ТЛ от энергии фотонов возбуждающего света изображена на рис. 3.2 кривой 3 и названа спектром возбуждения ТЛ.

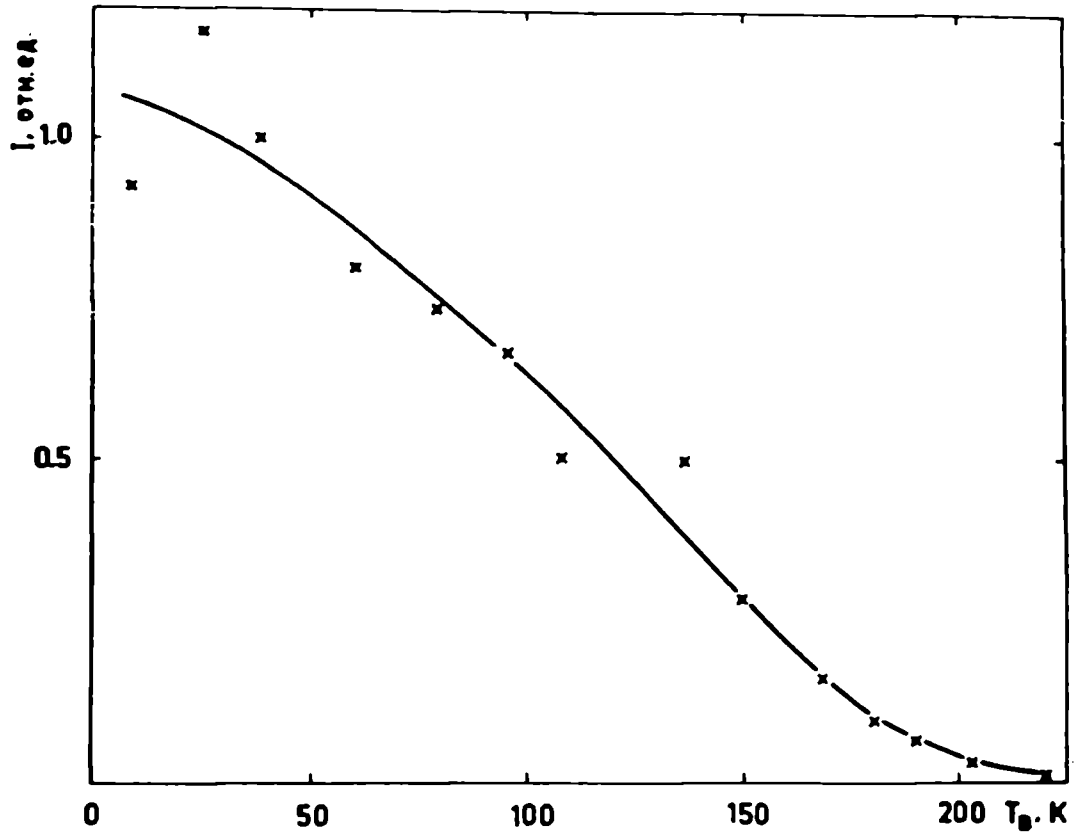


Рис. 3.4. Зависимость интенсивности туннельной люминесценции  $I$  от температуры возбуждения  $T_B$  рентгеновским излучением. Интенсивность туннельной люминесценции  $I$ , возбужденного при определенной температуре  $T_B$  образца, всегда измерялась после охлаждения образца до 5 К в один и тот же момент времени  $t = 700$  с после прекращения возбуждения.

Приведенные в данном параграфе результаты имеют место в особо чистых  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах независимо от наличия или отсутствия в них добавок  $\text{CaO}$  до 5 мол. %.

Перед обсуждением экспериментальных результатов по спектрам люминесценции в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах рассмотрим в следующем параграфе литературные данные по этим вопросам.

### 3.2. Радиационные дефекты и люминесценция в щелочно-силикатных стеклах (литературный обзор)

Установлено, что в щелочно-силикатных стеклах созданные ионизирующей радиацией ( $\gamma$ -излучением, рентгеновским и УФ излучением, быстрыми электронами) свободные носители заряда (электроны, дырки) захватываются на локальных состояниях. При этом образуются радиационные дефекты (центры), которые, в частности, могут вызывать появление полос наведенного поглощения (центры окраски). Радиационные дефекты могут являться также центрами парамагнитного поглощения. Влияние ионизирующей радиации на щелочно-силикатные стекла изучалось методами наведенного оптического поглощения и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в работах [1-7, 10, 92-112].

Последующее тепловое или оптическое воздействие на радиационные центры приводит к разрушению этих центров путем делокализации электронов или (и) дырок, переноса и рекомбинации с локализованными на других центрах носителями противопо-

ложного типа. Часто сопровождающая этот процесс рекомбинационная люминесценция щелочно-силикатных стекол изучена в работах [8-12, 55, 113-119]. Методом исследования влияния ионизирующей радиации на щелочно-силикатные стекла может служить также в данной работе впервые обнаруженная туннельная рекомбинационная люминесценция, которая появляется в результате туннельных переходов электронов между созданными радиацией электронными и дырочными центрами.

При комнатных температурах после облучения рентгеновским излучением в натриево-силикатных стеклах наблюдается наведенное поглощение в полосах с максимумами 2,0 эВ, 2,2 эВ, 2,7 эВ, 4,1 эВ, 5,3 эВ [10, 92]. Выше упомянутые полосы наведенного поглощения обладают различной термической стабильностью [10, 91, 114]. Авторы работ [10, 92] полосы с максимумами при 2,2 эВ, 4,1 эВ и 5,3 эВ приписывают электронным центрам окраски, а полосы с максимумами при 2,0 эВ и 2,7 эВ - дырочным центрам. Аналогичные полосы наведенного поглощения натриево-силикатных и других простых щелочно-силикатных стекол, которые были подвергнуты воздействию ионизирующих излучений при комнатных температурах, наблюдались в работах [1-4, 91, 97, 120-122]. Замещение одного щелочного окисла эквивалентным количеством другого и последовательный переход от литиевых к цезиевым щелочно-силикатным стеклам вызывает сдвиг максимума одной из названных полос от 3,0 эВ до 2,5 эВ, тогда как оставшиеся полосы имеют достаточно стабильное положение [1, 121]. В работах [1, 4, 100, 114, 123] установлено, что различные виды ионизирующих излучений (гамма, рентгеновского, ультрафиолетового) вызывают появление в основном одних и тех же полос наведенного поглощения.



В силикатных стеклах спектр образования центров окраски, то есть зависимость плотности дополнительного поглощения от энергии кванта возбуждающего света изучен в работах [4-7, 120]. Установлено [7], что в  $\text{Na}_2\text{O}\cdot\text{SiO}_2$  стекле центры окраски образуются под действием УФ излучения в области 5,8-7,0 эВ. Энергетический порог образования центров окраски совпадает с длинноволновым краем собственного поглощения, то есть центры окраски образуются лишь при возбуждении в пределах спектра собственного поглощения. Коротковолновая граница спектра образования центров окраски по мнению авторов [7] не является четко определенной и это связано с тем, что наведенное излучением с энергиями фотонов больше 7 эВ поглощение происходит в тонком приповерхностном слое образца и плотность поглощения центров окраски при этом меньше чувствительности установки. Спектр образования центров окраски одинаковый для всех полос наведенного поглощения. Образованию центров окраски сопутствует появление фотоэлектрического ответа во всей области спектра, где происходит генерация центров окраски. На основе перечисленных экспериментальных фактов делается вывод [7], что образование центров окраски происходит в электронно-дырочном процессе.

Методом ЭПР изучены обладающие парамагнитным поглощением радиационные центры в щелочно-силикатных стеклах [93, 94, 99, 121]. В работах [94, 99] на основе измерений ЭПР и оптического поглощения определено, что при комнатных температурах полосы поглощения 3,0-2,5 эВ и 2,0 эВ имеют дырочную природу, однако предложенные ими модели центров несколько отличаются между собой. Согласно работе [99], названные два разновидности дырочных центров отличаются числом немостиковых атомов кислоро-

да в  $[Si - O_4]$  тетраэдре, где локализована дырка. Так, для  $HC_1$ -центра тетраэдр содержит два немостиковых атома кислорода, а для  $HC_2$ -центра - три. В этой работе полоса оптического поглощения при 2,6 эВ для калиево-силикатного стекла связывается с дырочным центром  $HC_1$ . В работе [94] оба вида дырочных центров связаны с тетраэдром с одним немостиковым атомом кислорода, на котором сосредоточена наибольшая плотность "дырочного облака", хотя "дырка" резонирует между всеми четырьмя кислородными атомами. Различие между центрами состоит в том, что один тип центра испытывает дополнительное влияние расположенного вблизи него щелочного иона, в то время как в другой разновидности центра щелочной ион удален в междуузлии. Такие модели центров основываются на экспериментальных данных, показывающих, что положение полосы поглощения 3,0÷2,5 эВ и параметры соответствующих компонент линии ЭПР сильно зависят от вида щелочного катиона в стекле, тогда как положение полосы поглощения 2,0 эВ и параметры соответствующей линии ЭПР практически не зависят от вида щелочного катиона.

Выше изложенные литературные данные по спектрам наведенного оптического поглощения и измерениям ЭПР относятся к области температур, начиная от комнатных и выше. Наведенные ионизирующим излучением при температурах жидкого азота спектры поглощения щелочно-силикатных стекол приведены в работах [10, 91, 92, 95, 124].

В названных спектрах преобладает широкая несимметричная полоса, простирающаяся от ближней инфракрасной до ультрафиолетовой области спектра и имеющая максимум около 1,9 эВ. Более детальные исследования этой полосы при помощи ступенчатого термического обесцвечивания показывают [10], что эта

полоса поглощения соответствует двум различным центрам окраски, которые обозначают как  $E_1^-$  и  $E_2^-$ . Полосы поглощения этих центров перекрываются и образуют одну общую несимметричную полосу. Эти центры отличаются в основном своей термической стабильностью:  $E_1^-$ -центры отжигаются в широком интервале температур до 200 К, а  $E_2^-$  - до 350 К. Кроме того,  $E_2^-$ -центр чувствителен к условиям варки. Концентрация  $E_2^-$ -центров больше в образцах, синтезированных в восстановительных условиях. Согласно работам [10, 92, 124] центры  $E_1^-$  и  $E_2^-$  имеют электронную природу. В частности, в работе [92] с целью определения природы этой полосы поглощения исследуются натриево-силикатные стекла, активированные различными концентрациями  $Eu^{3+}$ , который при рентгеновском возбуждении является эффективным акцептором электронов, превращаясь при этом в  $Eu^{2+}$ . При повышении концентрации конкурирующего акцептора электронов -  $Eu^{3+}$  поглощение при одной и той же дозе облучения в полосе  $E_1^-$ ,  $E_2^-$ -центров уменьшается. Этот и другие экспериментальные результаты авторы работ [10, 92] объясняют тем, что  $E_1^-$  и  $E_2^-$ -центры образуются в результате локализации электронов на уровнях захвата  $E_1$  и  $E_2$ . В работах [10, 92] также предполагается, что эти уровни захвата обусловлены ионами щелочного металла. Аналогичные электронные центры захвата, имеющие похожую полосу оптического поглощения, обнаружены также в щелочно-боратных стеклах [125].

ТСЛ натриево-силикатных стекол после возбуждения ионизирующим излучением при 77 К изучена в работах [8-10, 12, 55]. В низкотемпературной области кривая ТСЛ имеет широкий пик с максимумом около 125 К, который простирается до температур 200-230 К. Этот пик практически одинаковый при ультрафиолето-

вом [55], рентгеновском и  $\gamma$ -возбуждении [8-10, 12]. Максимум этого пика ТСЛ сдвигается в сторону высоких температур при повышении температуры возбуждения [8] или прогрева образца выше температуры возбуждения [9]. Второй пик ТСЛ с максимумом около 280 К значительно слабее первого (приблизительно в 40 раз) и практически наблюдается только в стеклах, синтезированных в восстановительных условиях [10, 12].

В [10] показано, что выше описанная ТСЛ натриево-силикатных стекол вызвана распадом  $E_{1,2}^-$ -центров окраски, имеющих максимум полосы поглощения около 1,9 эВ, поскольку кривая ТСЛ совпадает с производной от кривой термообесцвечивания  $E_{1,2}^-$ -центров. При этом пик ТСЛ с максимумом около 125 К соответствует термическому освобождению электрона с  $E_1^-$ -центра, а второй значительно более слабый пик с максимумом около 280 К - с  $E_2^-$ -центра. Аналогичный вывод получен также на основе изменения вида кривой ТСЛ после подсветки в полосе поглощения  $E_{1,2}^-$ -центров предварительно возбужденных образцов [10, 12]. Учитывая электронную природу  $E_{1,2}^-$ -центров (см. выше), авторы работ [10, 92] заключают, что низкотемпературная ТСЛ натриево-силикатных стекол вызвана термическим освобождением из уровней захвата электронов, на что указывалось уже в работе [8]. Анализом формы широкого низкотемпературного пика ТСЛ и измерением энергии активации в пределах этого пика показано, что этот пик соответствует освобождению электронов из ловушек, которые диспергированы по энергиям активации [10, 12].

Спектры ТСЛ и рентгенолюминесценции, приведенные в [10, 12], являются похожими и имеют форму широкой несимметричной полосы (полуширина около 1,2 эВ) в области 2÷5 эВ с максимумом около 3,4÷3,5 эВ. Указывается [10], что свечение с ана-

логичным спектром наблюдается во время освещения неокрашенных образцов ультрафиолетовым светом, а также во время освещения видимым светом образцов предварительно облученных рентгеновским излучением.

На основе выше изложенных и других исследований, авторы работы [ 10 ] считают, что наблюдаемая термостимулированная рекомбинационная люминесценция вызвана рекомбинацией освобожденных с  $E_1^-$  и  $E_2^-$ -центров электронов с дырочным центром  $H_1^+$ , который обладает полосой свечения с максимумом около 3,6 эВ. В работе полагается, что электронные уровни захвата характерны для ионов натрия, - дырочные - для кислородной сетки. Аналогичные выводы относительно центров окраски  $E_1^-$  и центров люминесценции  $H_1^+$  имеют также авторы работы [ 4 ], которые рассматривают также процесс создания указанных центров при возбуждении образца коротким импульсом УФ излучения. В работе предполагается, что  $E_1^-$  и  $H_1^+$ -центры могут образоваться в результате безизлучательного перехода экситона на состояние, содержащее электрон в связанной с щелочным металлом зоне проводимости (большой полярон) и дырку, захваченную на немостиновом кислороде (малый полярон). Центр, захвативший дырку, идентичен  $H_1^+$ -центру, описанному в [ 10 ].

Представления об уровнях захвата, которыми в стеклах являются собственные локализованные состояния, развиты в работах [126-132]. Из этих работ следует, что в любой системе с неупорядоченной структурой низкие состояния в зоне проводимости являются локализованными, т.е. по существу, оказываются ловушками. Непрерывная область локализованных состояний простирается от дна зоны проводимости до критической энергии  $E_c$ , называемой порогом подвижности, выше которой состояния ста-

новятся делокализованными. При этом упомянутые локализованные электронные состояния не являются энергетически выделенными точечными дефектами стекла в смысле определения данного в [133-135]. Энергетические зоны в силикатных стеклах экспериментально и теоретически рассмотрены также в работах [136-139].

На основе упомянутых теоретических работ и комплексных экспериментальных измерений спектров фотолюминесценции, фотопроводимости, квантового выхода внешнего фотоэффекта, возбуждения люминесценции, а также кинетики затухания и поляризации люминесценции, авторы работ [113, 140] уточняют модели  $E_I^-$ - и  $H_I^+$ -центров. В этих работах предполагается, что длинноволновый край фундаментального поглощения  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла обусловлен переходами между уровнями собственных локализованных анизотропных состояний матрицы, так называемых L-центров. Выше упомянутая широкая полоса люминесценции с максимумом около 3,4 эВ приписывается L-центрам. Модель L-центра представлена комплексом типа  $Na^+O^-Si \equiv$ , обладающим способностью как ионизоваться, так и захватывать электроны, а также люминесцировать. Ионизованный L-центр представляет собой дырочный  $H_I^+$ -центр ( $Na^+ \cdot O - Si \equiv$ ), а L-центр, захвативший электрон -  $E_I^-$ -центр ( $Na^\circ O^- - Si \equiv$ ). Термически или оптически освобожденный электрон с  $E_I^-$ -центра рекомбинирует с  $H_I^+$ -центром, что приводит к восстановлению L-центра в возбужденное состояние и к соответствующей фосфоресценции.

### 3.3. Обсуждение экспериментальных результатов по спектрам люминесценции и схема рекомбинационных процессов в $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекле с участием электронных туннельных переходов

В этом параграфе обсудим полученные экспериментальные результаты по спектрам люминесценции в неактивированных  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах с целью объяснить зависимости спектра ТЛ от температуры возбуждения и прогрева и определить, между какими электронными и дырочными центрами происходят излучательные туннельные переходы электрона. Обсудим также возможные механизмы туннельного перехода электрона с электронного центра (донора) на дырочный центр (акцептор), обуславливающие широкую полосу ТЛ в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле.

Спектры рентгенолюминесценции и фотолюминесценции, возбужденной на краю фундаментального поглощения стекла, отличаются мало (кривые 5 и 4 на рис. 3.2). По аналогии с результатами в щелочно-галогидных кристаллах [74], можно полагать, что в стекле созданные рентгеновским излучением высокоэнергетические возбуждения релаксируют в состояние низкоэнергетических электронных возбуждений, которые создаются также при возбуждении стекла УФ излучением. Излучательная аннигиляция электронных возбуждений происходит на одних и тех же центрах рекомбинации, независимо от того, возбуждено стекло УФ или рентгеновским излучением.

Образование радиационных дефектов также, по-видимому, происходит при распаде низкоэнергетических электронных возбуждений. Это подтверждается приведенными в предыдущем параг-

рафе литературными данными по спектрам наведенного оптического поглощения и ТСЛ, согласно которым разные виды ионизирующего излучения (включая УФ излучение) создают в данных стеклах одинаковые центры окраски.

Из кривой 3 рис. 3.2 видно, что ТЛ в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле эффективно возбуждается при облучении стекла фотонами с энергией 5,7 эВ и выше. Согласно литературным данным в этой спектральной области на краю фундаментального поглощения данного стекла [137-142] расположен спектр образования центров окраски [4-7, 120].

На основе выше приведенных результатов можно заключить, что в ТЛ должны участвовать одинаковые пары дефектов как при рентгеновском, так при УФ возбуждении. Этот вывод подтверждается похожими спектрами ТЛ (кривые 1 и 2 на рис. 3.2), а также аналогичным видом ТСЛ (рис. 2.2, 5.1, 5.2) при возбуждении  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла УФ и рентгеновским излучением.

Интенсивность ТЛ постепенно уменьшается приблизительно в 30 раз при повышении температуры УФ или рентгеновского возбуждения в области 50÷200 К (рис. 3.4), где разрушаются электронные центры захвата  $E_I^-$  по данным работы [10]. Это служит доказательством, что электронной компонентой пары является  $E_I^-$ -центр. Сдвиг максимума спектра ТЛ в сторону меньших энергий фотонов при повышении температуры возбуждения (рис. 3.1) или при прогреве образца выше температуры возбуждения хорошо согласуется с выводом, что осуществляется туннельный переход электрона с дисперсных по глубине центров  $E_I^-$ . Сдвиг спектра ТЛ определяется изменением степени заполнения ловушек при разных температурах возбуждения. На спектр ТЛ влияет также изменение степени заполнения ловушек при помощи подсветки в



полосе поглощения  $E_I^-$ -центров предварительно возбужденного образца. Так оптической подсветкой вызванное заполнение более мелких  $E_I^-$ -центров (рис. 3.3) сдвигает спектр ТЛ в сторону больших энергий.

В работах [10, 113, 116, 140] указано, что спектры рентгенолюминесценции, фотолюминесценции, послесвечения при азотных температурах и свечения во время подсветки в полосе поглощения  $E_I^-$ -центров предварительно рентгенизированных образцов совпадают. Согласно указанным работам это свечение, имеющее широкую полосу в области  $2 \div 5$  эВ с максимумом около  $3,4 \div 3,6$  эВ, возникает при рекомбинации электрона с  $H_I^+$ -центром (который идентичен ионизированному  $L$ -центру по [113, 140]) или же при прямом возбуждении  $L$ -центра. Нами исследованные спектры рентгено- и фотолюминесценции (кривые 5 и 4 рис. 3.2) совпадают с упомянутым спектром. На основе того, что спектр, возбужденной при 4,2 К ТЛ, совпадает со спектром рентгено- и фотолюминесценции, мы делаем вывод, что дырочным центром ТЛ является  $H_I^+$ -центр. Выше приведенные данные дают возможность сделать вывод, что донором и акцептором в туннельной рекомбинации при УФ и рентгеновском возбуждении являются центры, обозначенные в [10]  $E_I^-$  и  $H_I^+$ . Этот вывод полностью согласуется также с данными работы [140].

Схема электронных процессов, объясняющая выше приведенные экспериментальные факты, предложена на рис. 3.5. Термостимулированные переходы I требуют тепловую энергию активации и завершаются оптическими излучательными переходами 4. Этому каналу рекомбинации сопоставляется широкий пик термо-высвечивания в диапазоне 30–200 К и полоса люминесценции с максимумом около  $3,4 \div 3,6$  эВ [10, 12, 116].

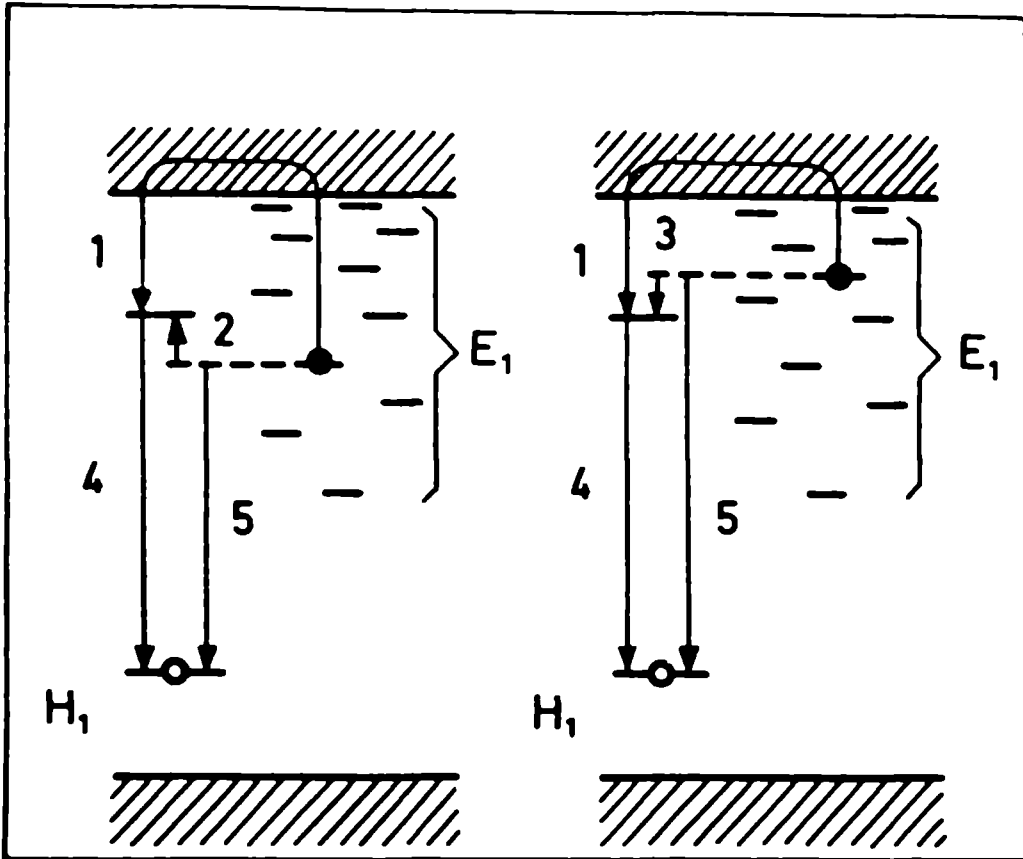


Рис. 3.5. Схема электронных состояний и рекомбинационных процессов в неактивированном  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле.  $H_1$  - основное и возбужденное состояние центра люминесценции ( $L$ -центра),  $E_1$  - возможные локальные состояния электрона в ближайшей окрестности  $H_1$ . 1 - термостимулированный переход, 2, 3 - туннельные переходы электрона между основным состоянием электронного центра и возбужденным состоянием системы "дырочный центр + электрон" (возможно, с испусканием или поглощением колебательных квантов), 4 - внутрицентровый излучательный переход, 5 - туннельный излучательный переход между основными состояниями электронного и дырочного центров.

Туннельная составляющая рекомбинационного процесса на рис. 3.5 представлена двумя видами туннельных переходов, аналогии которых явно проявляются при исследованиях ТЛ в щелочно-галогидных кристаллах [31, 73, 78, 143, 144].

1. При туннельном переходе электрона с электронного  $E_I^-$ -центра на дырочный  $H_I^+$ -центр (ионизированный  $L$ -центр) происходит образование системы "дырочный центр + электрон" в возбужденном состоянии. Спектр ТЛ соответствует электронным переходам в этой системе (переход 4). Такой же спектр свечения наблюдается при непосредственном возбуждении системы "дырочный центр + электрон", то есть,  $L$ -центра в нашем случае. Туннельные переходы электрона, соответствующие данному механизму, изображены на рис. 3.5 переходами 2 и 3, но здесь дополнительно предполагается, что названные переходы на возбужденный уровень  $L$ -центра могут происходить с поглощением (переход 2) или излучением (переход 3) колебательных квантов.

2. Прямые туннельные переходы между основными состояниями электронного ( $E_I^-$ ) и дырочного ( $H_I^+$ ) центров изображены на рис. переходами 5. Этот механизм ТЛ не связан с излучательными электронными переходами отдельно в дырочной или электронной компоненте пары. В этом случае спектр ТЛ может отличаться от спектра свечения непосредственно возбужденного дырочного центра.

По нашему мнению широкая полоса ТЛ в диапазоне 2÷5 эВ, форма которой зависит от распределения центров захвата  $E_I^-$  по глубинам, т.е. от температур измерения, облучения, прогрева и подсветки в полосе поглощения  $E_I^-$ -центров, может быть обусловлена как туннельными переходами 5, так и переходами 2 и 3 (рис. 3.5), а также сосуществованием всех указанных перехо-

дов. Сдвиг максимума спектра ТЛ в коротковолновую сторону при понижении температуры возбуждения легче объясняется прямыми туннельными переходами электронов с основных состояний дисперсных по глубинам  $E_I^-$ -центров на основные состояния  $H_I^+$ -центров, так как при понижении температуры возбуждения заполняются все более мелкие  $E_I^-$ -центры. В случае туннельного перехода электрона на возбужденный уровень  $L$ -центра (переходы 2, 3) выше изложенные спектральные зависимости ТЛ объясняются если учитывать также дисперсию параметров дырочного центра, так как из-за принципиальной разупорядоченности структуры стекла отдельные центры находятся в различных внутренних полях и имеют поэтому разное положение энергетических уровней [49, 50, 56, 145, 146]. Имеющиеся данные по  $L$ -центрам [10, 113, 140] и наши исследования ТЛ в неактивированном  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле не позволяют пока однозначно определить: какова доля прямых туннельных переходов между основными состояниями электронных и дырочных центров и косвенных переходов через возбужденное состояние системы "дырочный центр + электрон" в пределах наблюдаемой широкой полосы ТЛ. Этот вопрос решен для спектров ТЛ в активированном Tb  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле (глава 4).

### 3.4. Выводы

I. Спектр ТЛ  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла имеет форму широкой полосы в области 2÷5 эВ с максимумом около 3 эВ. Форма и максимум

полосы зависит от температуры возбуждения и прогрева, а также от дополнительного воздействия светом в видимой и близкой инфракрасной области спектра.

2. При повышении температуры возбуждения или после прогрева образца выше температуры возбуждения максимум спектра ТЛ сдвигается в длинноволновую сторону.
3. Интенсивность ТЛ при 10 с после выключения рентгеновского возбуждения длительностью 5 мин при 4,2 К в 6 раз меньше интенсивности рентгенолюминесценции в момент выключения.
4. Спектральная область эффективного возбуждения ТЛ находится в области фундаментального поглощения, начиная с 5,7 эВ и выше.
5. Интенсивность ТЛ монотонно растет с понижением температуры возбуждения в интервале 4,2÷200 К.
6. Электронным и дырочным центром туннельной рекомбинации неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла при рентгеновском или УФ возбуждении в области фундаментального поглощения, начиная с 5,7 эВ и выше, являются соответственно  $E_{\text{I}}^-$ - и  $H_{\text{I}}^+$ -центры.
7. Сдвиг максимума спектра ТЛ в зависимости от температуры возбуждения или прогрева является проявлением степени заполнения диспергированных по энергиям электронных и дырочных центров захвата из-за неупорядоченности матрицы.
8. Спектральные зависимости ТЛ в неактивированном  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле можно объяснить следующими механизмами туннельного перехода электрона: а) туннельный переход электрона между основными состояниями электронного и дырочного центров; б) туннельный переход электрона между основным состоянием электронного центра и возбужденным состоянием системы

"дырочный центр + электрон".

## ГЛАВА 4. СПЕКТРЫ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ АКТИВИРОВАННОГО

### Tb $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ СТЕКЛА

#### 4.1. Проблема спектроскопии туннельных переходов

Как показано в предыдущих главах, облучение неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла особой чистоты рентгеном или светом в области края фундаментального поглощения вызывает появление туннельной рекомбинационной люминесценции вследствие электронных туннельных переходов между пространственно разделенными локальными состояниями электронов и дырок. Структура термов системы "локализованная дырка + электрон" пока является предметом дискуссий [10, 113, 140]. Кроме того, не ясна дисперсия параметров локализованных дырок в неупорядоченной матрице стекла. Поэтому пока нельзя однозначно ответить на главный вопрос спектроскопии туннельных переходов: какова доля прямых туннельных переходов между основными состояниями донорно-акцепторных пар и косвенных переходов через возбужденное состояние акцептора в пределах наблюдаемой широкой полосы ТЛ неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла (см. параграф 3.3).

В связи с этим, полезно, чтобы один из партнеров рекомбинационного процесса в стекле – электронный или дырочный акцептор обладал бы известными свойствами. С целью внесения ясности в вопросах интерпретации спектров ТЛ в настоящей гла-

ве отображены исследования  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла активированного  $\text{Tb}^{3+}$  [51], играющим роль дырочного акцептора, структура термов которого изучена в ряде работ [147, 148]. Эта система удобна еще тем, что спектры люминесценции  $\text{Tb}^{3+}$  состоят из серии узких полос и возможное перекрытие с широкими полосами прямых переходов должно быть легко расшифровано.

#### 4.2. Экспериментальные результаты по исследованию активированного $\text{Tb}$ $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ стекла

Спектр оптического поглощения особо чистого, синтезированного в восстановительных условиях, стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  приведены на рис. 4.1 кривая 1. При введении в стекло тербия появляется полоса люминесценции с максимумом 5,53 эВ и полушириной 0,50 эВ (рис. 4.1, кривая 2). Коэффициент поглощения в этой полосе растет с концентрацией  $\text{Tb}^{3+}$  с коэффициентом пропорциональности  $A=265 \text{ см}^{-1}/\text{мол} \%$ . Кроме того, в спектре оптического поглощения появляется группа слабых узких полос в области 2,6–3,3 эВ, которые в масштабе кривой 2 не видны. Положение максимумов узких полос совпадает с таковым для поглощения  $\text{Tb}^{3+}$  в других матрицах и приписывается запрещенным переходам  ${}^7\text{F}_3$   ${}^5\text{D}_{3,4}$  в 4f-оболочке  $\text{Tb}^{3+}$  [147].

Облучение стекол  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{Tb}^{3+}$  при 300 К светом с энергией квантов в области 5,53 эВ сопровождается уменьшением поглощения в полосе 5,53 эВ. Одновременно появляется добавочное поглощение в широкой области спектра 1,5–4,5 эВ



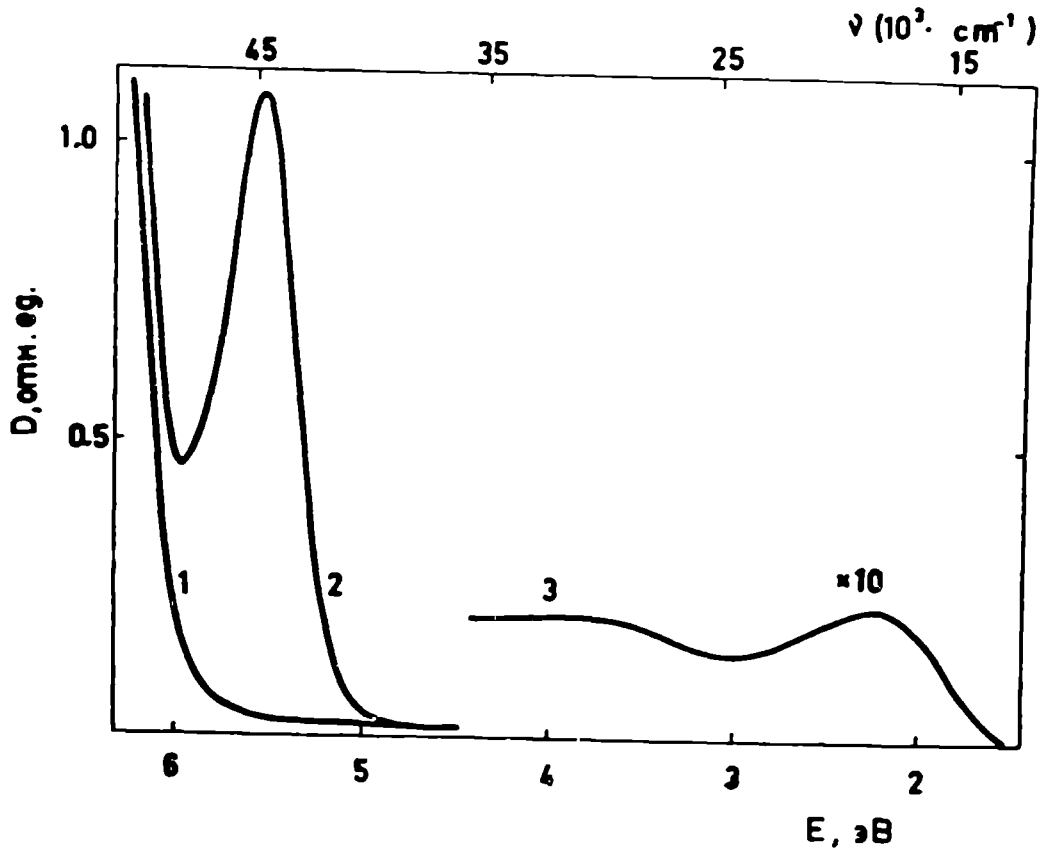


Рис. 4.1. Спектры поглощения при температуре 300 К: 1 – неактивированного особо чистого  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла; 2 – активированного Tb особо чистого  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла; 3 – активированного Tb особо чистого  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла, облученного светом с энергией квантов в области 5,5 эВ.

(рис. 4.1, кривая 3). При 300 К добавочное поглощение в области 1,5–2,8 эВ исчезает в течении нескольких минут после облучения. Изложенное выше исследование спектров поглощения проведено Толстым М.Н., Поповой Л.Б., Арбузовым В.И.

Возбуждение в области 5,53 эВ вызывает также фотолуминесценцию, характерную для  $f-f$  переходов  $Tb^{3+}$ , в которой присутствуют две группы линий: "синяя" (переход  ${}^5D_3 - {}^7F_3$ ) и "зеленая" (переход  ${}^5D_4 - {}^7F_3$ ) (рис. 4.2, кривая 2). После выключения возбуждения в области 5,53 эВ кроме обычного затухания с  $\tau = 10^{-3} - 10^{-4}$  с [147] наблюдается длительное послесвечение, которое исследовано нами в двух режимах.

В первом режиме образец после возбуждения при 5,4 К нагревался с постоянной скоростью. Во время нагрева наблюдалась ТСЛ, спектр которой изображен на рис. 4.2 (кривая 1). Спектр ТСЛ содержит те же "синюю" и "зеленую" группы линий, которые присутствуют в спектре фотолуминесценции.

Во втором режиме после возбуждения при температуре 100 К образец охлаждался до 5,4 К после чего наблюдалось длительное послесвечение, интенсивность которого практически не зависит от температуры в интервале 5,4–20 К, т.е. оно может быть интерпретировано как туннельное рекомбинационное свечение (ТЛ). В спектре ТЛ (рис. 4.2, кривая 4) по сравнению со спектром фотолуминесценции (рис. 4.2, кривая 2) примерно в 30 раз ослаблена "синяя" группа линии  $Tb^{3+}$  относительно "зеленой" группы. Примерно такой же вид спектра с ослабленной "синей" группой линий наблюдается после того, как образец  $Na_2O \cdot 3SiO_2 - Tb^{3+}$  был возбужден при 5,4 К, затем нагревался до 100 К и снова охлаждался до 5,4 К. Если же образец был

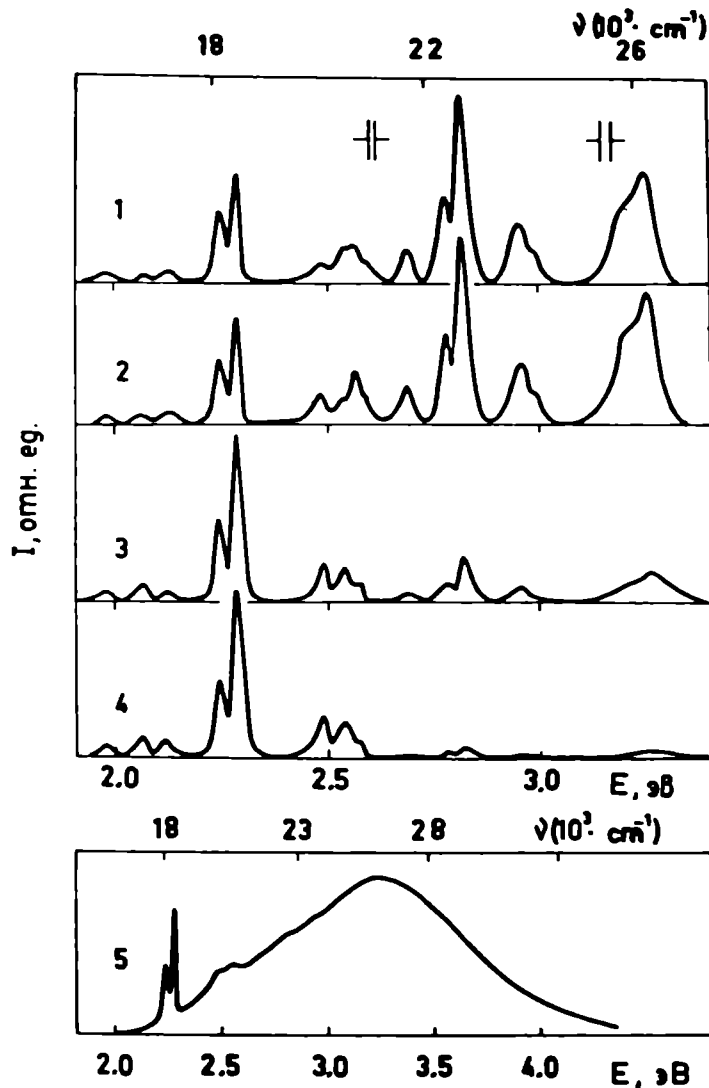


Рис. 4.2. Спектры термостимулированной (1), фото- (2), туннельной- (3, 4, 5) люминесценции активированного  $Tb^{3+}$  стекла  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  при возбуждении светом в области 5,5 эВ (1, 2, 3, 4) и рентгеновским излучением (5). Температура возбуждения, измерения и длительность возбуждения: 1 - 5,4 К, 90-190 К, 1900 с; 2 - 5,4 К; 3 - 5,4 К, 5,4 К, 900 с; 4 - 100 К, 5,4 К, 900 с; 5 - 100 К, 20 К, 300 с.

возбужден при 5,4 К, а спектр послесвечения измерялся при той же температуре, относительная интенсивность "синей" группы возрастает (кривая 3, рис. 4.2). Если возбуждение производилось при 40 К с последующим охлаждением до 5,4 К, в спектре температурно независимого свечения  $Tb^{3+}$ , относительная интенсивность "синей" группы линий имела промежуточное значение.

После возбуждения образцов  $Na_2O \cdot 3SiO_2 - Tb^{3+}$  рентгеновским излучением при 100 К и последующего охлаждения до 20 К спектр длительной люминесценции приобретает вид, изображенный на рис. 4.2 кривой 5. Спектры после рентгеновского и оптического возбуждений различаются тем, что после рентгеновского возбуждения в спектре ТЛ кроме узких линий  $Tb^{3+}$  присутствует широкая полоса в области 2,0–4,0 эВ, которая ранее наблюдалась при рентгеновском возбуждении неактивированного натриево-силикатного стекла [48, 50].

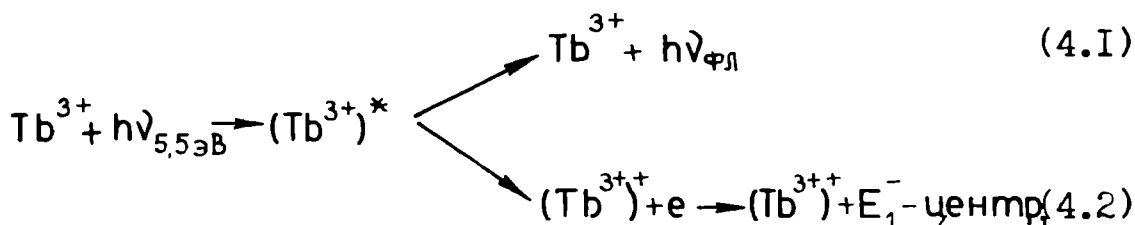
#### 4.3. Анализ экспериментальных результатов с целью установления механизма туннельных переходов

Спектры поглощения  $Tb^{3+}$  в силикатных стеклах исследовались неоднократно [147] и узкие полосы в области 3,3–2,6 эВ однозначно приписываются переходам  ${}^7F_3 \rightarrow {}^5D_{3,4}$  в 4f-оболочке  $Tb^{3+}$ . Положение этих полос практически постоянно в различных стеклообразных матрицах. Широкая полоса 5,53 эВ в силикатных стеклах не описана, но близкая по интенсивности

полоса поглощения 5,4 эВ наблюдалась в фосфатном [149] и боратном стеклах [150]. Эта полоса приписана переходу в смешанную  $4f\ 5d$  конфигурацию иона  $Tb^{3+}$ . В силикатных стеклах наблюдение полосы 5,53 эВ было затруднено, по видимому, из-за большой интенсивности в этой области полос переноса заряда примесей ионов группы железа. Полосу 5,53 эВ можно уверенно приписать поглощению  $Tb^{3+}$ , так как её интенсивность пропорциональна концентрации  $Tb$ , введенного в стекло, величине  $f-f$  поглощения  $Tb^{3+}$ , и при возбуждении в области 5,53 эВ возникает люминесценция  $Tb^{3+}$ .

При УФ возбуждении интенсивность полосы 5,53 эВ уменьшается одновременно с появлением наведенного поглощения в области 1,5–4,5 эВ (рис. 4.1, кривая 3). Это свидетельствует об оптической ионизации  $Tb^{3+}$ . При этом дополнительное поглощение следует связывать с электронными центрами окраски в матрице стекла типа E-центров [10]. При комнатных температурах нестабильное поглощение с размытым максимумом в области 2 эВ, которое возникает в щелочно-силикатном стекле и приписывается E-центрам, описано в ряде работ [4, 91, 151] (см. параграф 3.2). Аналогичное поглощение возникает в простых силикатных стеклах, синтезированных в восстановительных условиях, а также в стеклах, содержащих  $Ce^{3+}$  и  $Eu^{2+}$  [100, 104]. Кроме того, фотоионизация  $Tb^{3+}$  с отрывом  $4f$  электрона не противоречит факту его химической поливалентности, при которой  $Tb$  сосуществует в виде  $Tb^{3+}$  и  $Tb^{4+}$  [152], причем в литературе существование  $Tb^{2+}$  не описано. Таким образом, на основе исследования спектров поглощения Толстым М.Н., Поповой Л.Б. и Арбузовым В.И. установлено, что возбуждение  $Tb^{3+}$  в высокие состояния  $4f\ 5d$  конфигурации

помимо фотолюминесценции вызывает делокализацию  $4f$  -электрона с образованием дырочного центра типа  $(Tb^{3+})^+$  и электронных центров окраски, в частности, нестабильного при комнатных температурах  $E_1^-$ -центра по схемам 4.1 и 4.2:

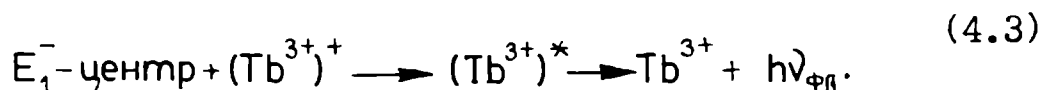


где  $h\nu_{5,5эВ}$  - фотон возбуждающего света с энергией 5,5 эВ,  $h\nu_{фл}$  - фотон фотолюминесценции,  $e$  - электрон. Альтернативной возможности захвата электрона с образованием  $Tb^{2+}$  и делокализации дырки противоречит, помимо перечисленных соображений, отсутствие полос дырочных центров окраски и высокая эффективность процесса ионизации при низкой температуре.

С этой точки зрения можно объяснить явления, наблюдаемые нами при низкотемпературном послесвечении  $Tb^{3+}$  в стекле. Наличие длительного (1 час и более) послесвечения после возбуждения светом 5,53 эВ, интенсивность и кинетика которого не зависит от температуры (если она ниже температуры возбуждения) свидетельствует о туннельном механизме послесвечения. Затухание по гиперболическому закону Беккереля (рис. 2.10) аналогично затуханию ТЛ неактивированного стекла  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  (рис. 2.9, 2.11). Такая интерпретация предполагает, что локализованные электроны остаются вблизи ионизованных центров  $(Tb^{3+})^+$  на расстоянии эффективных электронных туннельных переходов. На возможность туннельного рекомбинационного свечения редкоземельных активаторов указывалось в работе [153],

где наблюдалось длительное низкотемпературное послесвечение  $\gamma$ -облученных кристаллов иттрий-алюминиевого граната с двумя типами редкоземельных активаторов.

Появление в спектрах ТЛ узких полос  $f-f$ -излучения означает, что туннельный переход электрона осуществляется между основным состоянием электронного центра ( $E_1^-$ -центра) и возбужденным состоянием системы "дырочный центр + электрон" (уровень  ${}^5D_3$  или  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$ ) по схеме (4.3)



Отсутствие широких полос в спектре ТЛ свидетельствует о двух особенностях явления. Во-первых, отсутствует туннельная рекомбинация собственных электронных и дырочных центров матрицы стекла, что, по-видимому, связано с недостаточной энергией возбуждения  $-5,53$  эВ вместо  $5,7$  эВ [48]. Во-вторых, мала вероятность прямых переходов между электронными центрами матрицы и центрами  $(Tb^{3+})^+$  в их основном состоянии.

Существенными чертами наблюдаемой ТЛ являются зависимость спектра ТЛ от температурной предистории образца и отличие спектра ТЛ от спектра ТСЛ. В спектре ТЛ относительная интенсивность "синей" группы линий тем меньше, чем выше была температура возбуждения или прогрева. Кроме того, при низкотемпературном возбуждении и отсутствии прогрева "синяя" группа линий в спектре ТЛ по-прежнему ослаблена по сравнению со спектрами ТСЛ и фотолюминесценции.

Согласно схеме энергетических уровней  $Tb^{3+}$  (рис. 4.3) при возбуждении  $Tb^{3+}$  выше уровня  ${}^5D_3$  соотношение интенсивности переходов с уровней  ${}^5D_3$  и  ${}^5D_4$  зависит лишь от

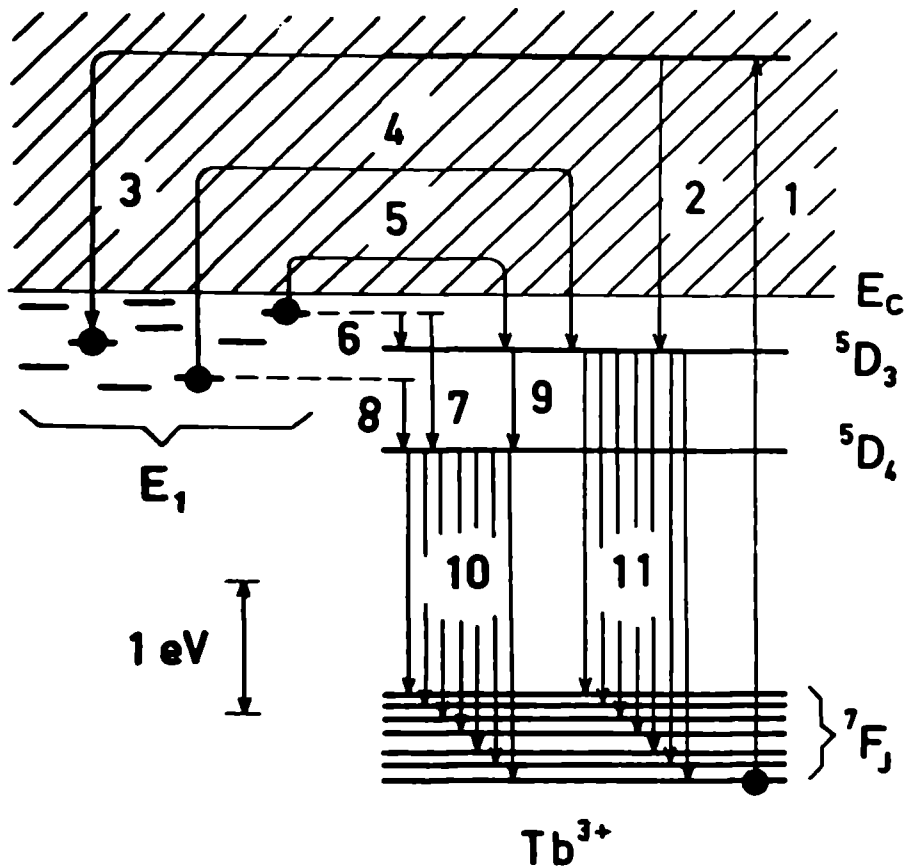


Рис. 4.3. Схема электронных состояний и переходов в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле, активированном  $\text{Tb}^{3+}$ .  ${}^5\text{D}_3$ ,  ${}^5\text{D}_4$ ,  ${}^7\text{F}_3$  - уровни 4f -оболочки иона  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $E_I$  - локальные состояния электрона в матрице стекла,  $E_c$  - порог подвижности электронов. 1 - переход электрона в 4f 5d оболочку  $\text{Tb}^{3+}$  при возбуждении квантами 5,5 эВ, 2 - безизлучательная релаксация на уровень  ${}^5\text{D}_3$ , 3 - переход электрона на локальные состояния матрицы, 4, 5 - термостимулированные переходы, 6, 7, 8 - туннельные переходы электрона с  $E_I$  состояний разной глубины на уровни  ${}^5\text{D}_3$  и  ${}^5\text{D}_4$ , 9 - безизлучательная релаксация с уровня  ${}^5\text{D}_3$  на уровень  ${}^5\text{D}_4$ , 10, 11 - излучательные переходы с уровней  ${}^5\text{D}_4$  и  ${}^5\text{D}_3$  в  $\text{Tb}^{3+}$  - "зеленая" и "синяя" группа линий соответственно.



концентрации активатора и типа матрицы [ I47, I48]. Об этом же свидетельствует совпадение спектров ТСЛ и фотолюминесценции (рис. 4.2, кривые 1, 2), так как в обоих случаях люминесценция вызвана возбуждением высоких энергетических уровней  $Tb^{3+}$  - надбарьерным процессом при ТСЛ (рис. 4.3, переходы 4, 5) и прямым переходом  $4f - 4f5d$  при фотолюминесценции (рис. 4.3, переходы 1, 2).

Отличие спектров ТЛ от спектров ТСЛ и фотолюминесценции, по-видимому, целиком обусловлено подбарьерным механизмом перехода электрона на возбужденные уровни  $Tb^{3+}$  (рис. 4.3, переходы 6, 7, 8). Эти уровни  ${}^5D_3$  и  ${}^5D_4$   $Tb^{3+}$  расположены на определенной глубине относительно уровня энергии, соответствующего порогу подвижности  $E_c$  (рис. 4.3). То же самое относится и к электронным уровням захвата -  $E_I^-$ -центрам. При туннельной рекомбинации  $E_I^-$ -центра и  $(Tb^{3+})^+$  взаимодействуют пары, чьи уровни расположены на одинаковой глубине в запрещенной зоне. Тем самым, при низкой температуре возбуждения в ТЛ оказываются возбужденными уровни  $Tb^{3+}$ , которым соответствуют как "мелкие", так и "глубокие"  $E_I^-$ -центры (рис. 4.3, переходы 6, 7, 8), и свечение  $Tb^{3+}$  происходит с уровней  ${}^5D_3$  и  ${}^5D_4$  (рис. 4.3, переходы I0, II). В отличие от этого, при высокой температуре возбуждения, когда остаются заполненными только "глубокие" электронные уровни захвата, в ТЛ преимущественно возбуждаются переходы с нижнего излучательного уровня  $Tb^{3+} - {}^5D_4$  (рис. 4.3, переход 8). Тем самым, спектр ТЛ возникает как результат селективного заселения уровней  ${}^5D_3$  и  ${}^5D_4$ . Чем выше температура, при которой исходно возбужден образец, тем меньше вероятность ТЛ с верхнего уровня  ${}^5D_3$   $Tb^{3+}$ .

Следует отметить, что селективное заселение нижних излучательных уровней  $Tb^{3+}$  можно рассматривать как независимое доказательство туннельного характера процесса рекомбинации и как способ дискриминации процесса ТЛ (рис. 4.3, переход 8) относительно ТСЛ с участием мелких ловушек (рис. 4.3, переход 5).

#### 4.4. В ы в о д ы

1. Спектр ТЛ  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла активированного  $Tb$  после возбуждения в области спектра оптического поглощения  $Tb^{3+}$  при 5,5 эВ состоит из двух характерных групп линии, соответствующих переходам из уровней  $^5D_3$  ("синяя" группа линий) и  $^5D_4$  ("зеленая" группа линий) на уровни  $^7F_3$  в 4f -оболочке иона  $Tb^{3+}$ , которые наблюдаются также в спектрах фото- и термостимулированной люминесценции.
2. В спектре ТЛ интенсивность "синей" группы линий по сравнению с "зеленой" группой уменьшается при повышении температуры возбуждения или прогрева. При низкотемпературном возбуждении и отсутствии прогрева относительная интенсивность "синей" группы линий в спектре ТЛ меньше по сравнению со спектрами ТСЛ и фотолюминесценции.
3. Отличие спектров ТЛ от спектров ТСЛ и фотолюминесценции обусловлено туннельным механизмом перехода электрона на возбужденные уровни  $^5D_4$ ,  $^5D_3$  иона  $Tb^{3+}$ .
4. Спектр ТЛ  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла активированного  $Tb^{3+}$  за-

висит от степени заполнения дисперсных по глубине  $E_I^-$ -центров, которая варьировалась изменением температуры возбуждения ТЛ и прогревом образца выше температуры возбуждения.

5. В  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле активированном  $Tb^{3+}$  осуществляется туннельный переход электрона с основного состояния электронного центра ( $E_I^-$ -центра) на возбужденное состояние  ${}^5D_3$  или  ${}^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$ .

## ГЛАВА 5. СООТНОШЕНИЕ ТУННЕЛЬНОЙ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ РЕКОМБИНАЦИОННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

### 5.1. Связь туннельных электронных переходов с радиационной устойчивостью стекла

Как показано во второй главе настоящей работы, в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах в рекомбинационном процессе наряду с термостимулированной рекомбинацией существенное место занимает туннельная рекомбинация. Следовательно, из-за туннельных переходов электронов происходит спонтанный распад наведенных ионизирующей радиацией центров окраски, т.е. уменьшается эффективность накопления радиационных дефектов. Влияние туннельных электронных переходов на радиационную устойчивость различных материалов обсуждается в работах [68, 73, 74, 87, 154–156]. В данной главе рассмотрим экспериментальные результаты, показывающие вклад ТЛ в рекомбинационный процесс в неактивированных  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах в зависимости от вида и температуры возбуждения [47, 48, 50].

Однако сначала приведем некоторые теоретические соображения [53, 87] о влиянии туннельной рекомбинации на радиационную устойчивость материала. Рассмотрим случай малых доз возбуждения, когда осуществляются туннельные переходы в изолированных парах электронных и дырочных центров (см. параграфы 2.4–2.6).

Доля оставшихся в образце в момент времени  $t$  радиа-

ционных дефектов

$$\gamma(t) = 1 - \frac{N(t)}{N(0)}, \quad (5.1)$$

где  $N(t)$  - число пар дефектов, между которыми произошли туннельные переходы за время  $t$ ,  $N(0)$  - число всех пар дефектов при  $t = 0$ . Чем ближе значение  $\gamma$  к единице, тем хуже в данном случае происходит "самозалечивание" радиационных дефектов стекла путем туннельных электронных переходов. Эффективный радиус туннелирования  $\bar{r}_t(t)$ , т.е. расстояние между элементами пар, при котором в данный момент времени  $t$  скорость распада туннелирующих пар максимальна, зависит от времени согласно формуле (2.22)  $\bar{r}_t = r_0 \ln w_0 t$ .

Однако число пар дефектов  $N(t)$  зависит также от вида функции начального распределения туннелирующих пар электроно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами  $\eta(r, 0)$  (см. параграф 2.5). В работах [53, 87, 155, 157, 158] используется функция

$$\eta(r, 0) = \frac{r}{R_0^2} e^{-\frac{r}{R_0}}, \quad (5.2)$$

где  $R_0$  - параметр, равный среднему расстоянию между электронным и дырочным центром в паре. Как было указано в параграфе 2.5, на основе экспериментальных данных кинетики затухания ТЛ можно приближенно восстановить вид начальной функции распределения  $\eta(r, 0)$ . В данном случае это означает, что параметр  $R_0$  может быть вычислен при помощи наклона

$$\alpha = - \frac{d \ln I}{d \ln t} \quad (5.3)$$

экспериментально измеренной кинетики ТЛ согласно формуле [ 53, 87 ]

$$R_0 = \frac{r_0}{\frac{1}{\ln(w_0 t)} - 1 - \frac{d \ln I}{d \ln t} + k(t)}, \quad (5.4)$$

где величина  $k(t) \ll 1$  при  $r > 2r_0$  и ей можно пренебречь, поскольку кинетика ТЛ измеряется при  $t > 10$  с.

Если выбирать начальное распределение  $\eta(r, 0)$  согласно формуле (5.2), то величина  $\gamma(t)$  имеет вид

$$\gamma(t) = 1 - \frac{\int_0^r \frac{r}{R_0^2} \exp(-r/R_0) dr}{\int_0^\infty \frac{r}{R_0^2} \exp(-r/R_0) dr} \quad (5.5)$$

После интегрирования с учетом формулы (2.22) получаем

$$\gamma(t) = \left[ 1 + \frac{r_0 \ln w_0 t}{R_0} \right] \exp \left\{ \left[ -r_0 \ln(w_0 t) \right] / R_0 \right\} \quad (5.6)$$

Следовательно, долю оставшихся в момент времени  $t$  радиационных дефектов можно вычислить по формуле (5.6) если изменена кинетика затухания ТЛ (для определения  $R_0$  согласно формуле (5.4)) и известны параметры  $r_0$  и  $w_0$ . Однако, как уже указывалось в параграфе 2.6, числовые значения  $r_0$  и  $w_0$  нельзя получить из экспериментальных данных по измерению только кинетики ТЛ. Это может быть сделано на основе, например, абсорбционных измерений, при обработке которых получены оценки значений  $r_0$ ,  $w_0$  и расстояний туннелирования [ 81, 82 ]. В ходе данной работы не сделаны упомянутые измерения.

Однако в эксперименте число пар дефектов, между которыми

произошли туннельные переходы в интервале времени от  $t_1$  до  $t_2$  может быть измерено как светосумма туннельной люминесценции

$$C_{ТЛ} \sim [N(t_2) - N(t_1)], \quad (5.7)$$

а число пар дефектов, которые остаются стабильными до момента времени  $t_2$ , как светосумма термостимулированной люминесценции во время последующего нагрева образца

$$C_{ТСЛ} \sim [N(0) - N(t_2)] \quad (5.8)$$

Результаты измерения отношения светосумм  $C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$  стабильных пар радиационных дефектов к распавшимся по туннельному механизму парам приведены в следующем параграфе.

## 5.2. Зависимость отношения светосумм термостимулированной и туннельной люминесценции от вида и температуры возбуждения

На рисунках 5.1 и 5.2 приведены результаты некоторых экспериментов по измерению светосумм ТСЛ и ТЛ в неактивированных  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стеклах при рентгеновском или УФ возбуждении в области фундаментального поглощения [47, 48, 50].

Отношение светосумм термостимулированной люминесценции  $C_{ТСЛ}$  и туннельной люминесценции  $C_{ТЛ}$  в зависимости от температуры и вида возбуждения было измерено в следующем режиме эк-

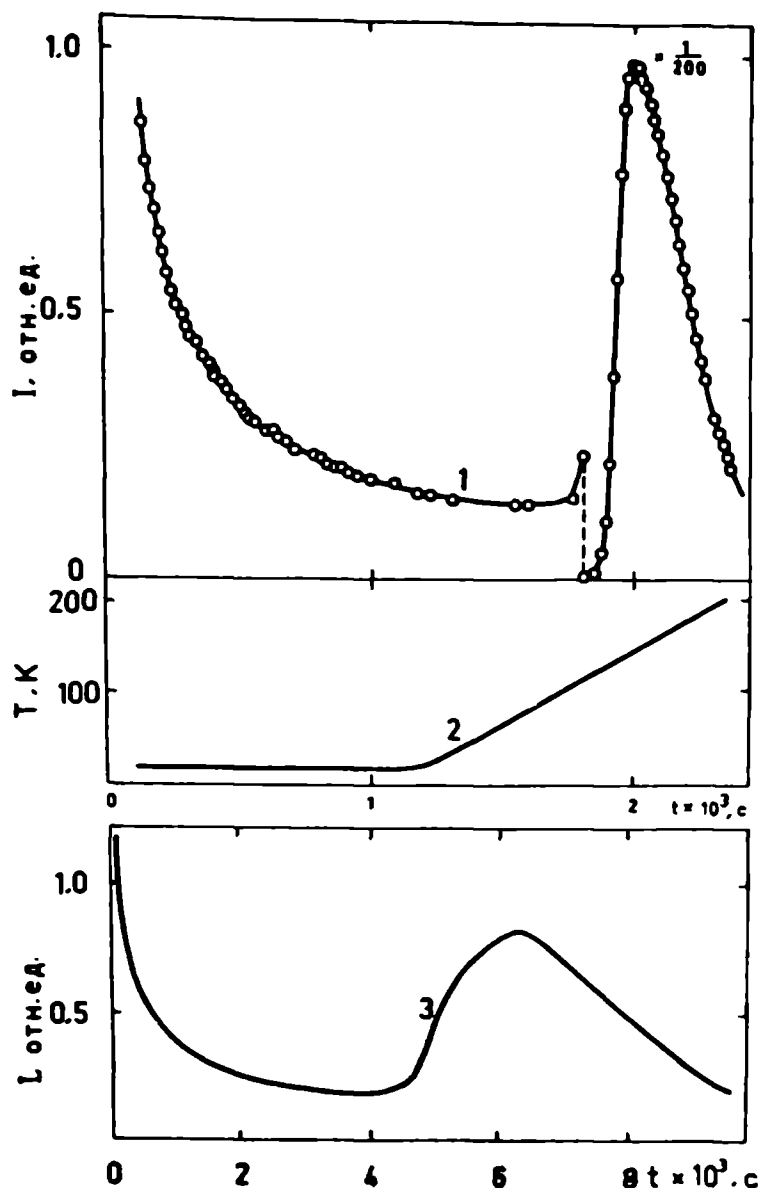


Рис. 5.1. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции  $I$  неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла от времени  $t$  (кривые 1, 3). Кривой 2 показана зависимость температуры образца  $T$  от времени  $t$  при измерении кривой  $I$ . Температура, длительность и вид возбуждения: 1 - 77 К, 2,5 мин., рентгеновское; 3 - 77 К, 35 мин., энергия кванта 6,1 эВ. На рисунке не показаны изменения люминесценции и температуры при охлаждении образца до 15 К после возбуждения.



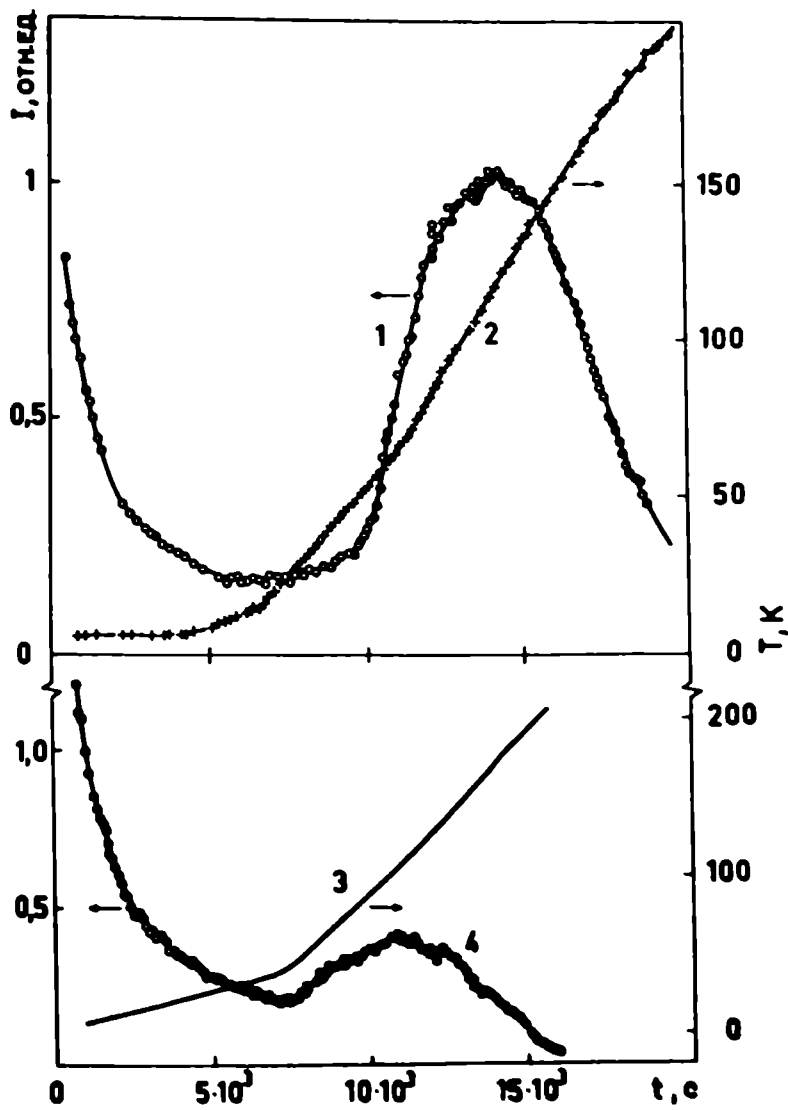


Рис. 5.2. Зависимость интенсивности интегральной люминесценции  $I$  неактивированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла от времени  $t$  (кривые 1, 4) при изменениях температуры образца, показанных кривыми 2, 3 соответственно. Температура, длительность и вид возбуждения: 1 – 4, 2 К, 5 мин, рентгеновское; 4 – 4,2 К, 50 мин, энергия кванта 6,1 эВ.

сперимента (рис. 5.1, 5.2): 1) возбуждение образца рентгеновским или УФ излучением при температуре  $T_B$ ; 2) быстрое охлаждение образца до гелиевой температуры (на рис. 5.1 этот процесс не отображен); 3) измерение затухания ТЛ для определения светосуммы  $C_{ТЛ}$  в интервале значений времени, отличающихся на один порядок (напр., 500–5000 с на рис. 5.2); 4) линейный прогрев образца до 200 К для определения  $C_{ТСЛ}$  из площади под пиком термовысвечивания. Подобные эксперименты проводились при разных температурах возбуждения  $T_B$  рентгеновским и УФ излучением. Численные значения отношения  $C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$  приведены на рис. 5.3 и таблице 5.1.

Таблица 5.1

Зависимость  $C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$  от вида и температуры возбуждения

Температура возбуждения $T$ , К	$C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$ , рентгеновское воз- буждение	$C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$ УФ возбуждение
77	40	4,8
4,2	4	1,1

Интерес представляет следующий аспект вышеприведенных результатов. Туннельные переходы электронов могут осуществляться между электронными и дырочными центрами в "близких" парах, в которых электронные и дырочные центры находятся на расстояниях ближе определенного предела, а светосумма ТЛ должна быть пропорциональной числу распавшихся пар. С другой стороны, светосумма пика ТСЛ во время последующего нагрева определяется рекомбинацией оставшихся в образце "далеких" пар с большими расстояниями между электронными и дырочными цен-

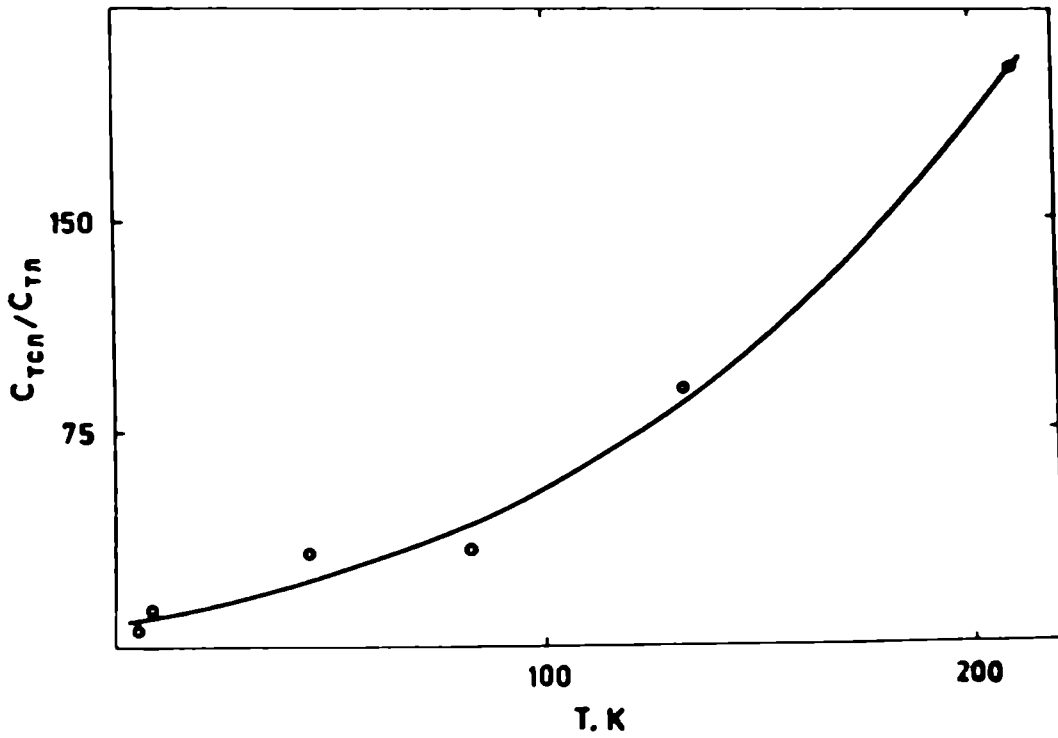


Рис. 5.3. Зависимость отношения светосуммы ТСЛ к светосумме ТЛ ( $C_{TSL}/C_{TL}$ ) от температуры рентгенизации  $T$ .

трами в парах. Таким образом, отношение светосуммы термически активированной и туннельной рекомбинационной люминесценции может быть использовано для оценки отношения числа "далеких" и "близких" пар. Относительные величины светосумм термостимулированной люминесценции  $S_{ТСЛ}$  и туннельной люминесценции  $S_{ТЛ}$ , приведенные в этом параграфе, дают возможность сделать вывод, что в  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле значительная часть электронных и дырочных центров образуются на близких расстояниях друг от друга, в пределах которых происходят эффективные туннельные переходы при временах до  $10^3 \div 10^4$  с. Так, в частности, после УФ возбуждения при 4,2 К светосумма ТЛ  $S_{ТЛ}$ , высвеченная в течение интервала времени от  $10^3$  с до  $10^4$  с, составляет 91% от светосуммы ТСЛ  $S_{ТСЛ}$ , высвеченной при последующем нагреве образца от 4,2 К до 310 К. Приведенные в таблице 5.1 и другие результаты показывают, что отношение  $S_{ТСЛ}/S_{ТЛ}$  существенно меньше при УФ возбуждении по сравнению с рентгеновским возбуждением, если температуры возбуждения и измерения в обоих опытах одинаковые. Из этого следует, что после УФ возбуждения по туннельному механизму распадаются значительно большее относительное количество из всех созданных пар электронных и дырочных центров, чем в случае рентгеновского возбуждения. Кроме того, в предыдущих главах показано, что в неактивированном  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле при УФ и рентгеновском возбуждении осуществляются туннельные электронные переходы между одинаковыми электронными и дырочными центрами. Поэтому возрастание вклада ТЛ в рекомбинационный процесс при УФ возбуждении по сравнению с вкладом ТЛ при рентгеновском возбуждении объясняется меньшим расстоянием между электронными и дырочными центрами в парах при УФ возбуждении. Аналогичный вывод сделан

на основе исследования зависимости кинетики ТЛ от вида возбуждения (см. главу 2).

Уменьшение отношения  $C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$  с понижением температуры возбуждения более детально исследовано в случае рентгеновского возбуждения (рис. 5.3). Отношение  $C_{ТСЛ}/C_{ТЛ}$  уменьшается с понижением температуры возбуждения, т.е. вклад ТЛ увеличивается с уменьшением глубины центров захвата, участвующих в рекомбинационном процессе, что, вероятно, объясняется большим радиусом волновых функций мелких центров захвата по сравнению с глубокими центрами. То есть, заполненным при более низкой температуре возбуждения мелким и глубоким центрам захвата соответствует больший эффективный параметр  $r_0$  в формуле (2.6) и вместе с тем большая вероятность туннелирования  $w(r)$ , чем заполненным при высокой температуре возбуждения только глубоким центрам захвата. Однако, приведенная на рис. 5.3, зависимость может быть объяснена также созданием пар электронных и дырочных центров с большим расстоянием между компонентами при повышении температуры возбуждения. Возможно также совместное влияние обоих указанных причин.

### 5.3. Выводы

1. В  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле значительная часть электронных и дырочных центров образуются на близких расстояниях друг от друга, в пределах которых происходят эффективные туннельные переходы при временах до  $10^3 \div 10^4$  с.

2. Отношение светосуммы термостимулированной люминесценции  $S_{ТСЛ}$  к светосумме туннельной люминесценции  $S_{ТЛ}$ , высвеченной в течении интервала времени величиной в один порядок, уменьшается приблизительно в 20 раз при понижении температуры возбуждения рентгеновским излучением от 200 до 4,2 К.
3. Вклад ТЛ в рекомбинационный процесс увеличивается с уменьшением глубины центров захвата, участвующих в этом процессе.
4. При возбуждении УФ излучением отношение  $S_{ТСЛ}/S_{ТЛ}$  примерно в 4-10 раз меньше, чем при возбуждении рентгеновским излучением.
5. При возбуждении стекла УФ излучением образуются пары электронных и дырочных центров с меньшим расстоянием между их компонентами чем при возбуждении рентгеновским излучением.

## ГЛАВА 6. ВОЗМОЖНЫЕ ПРАКТИЧЕСКИЕ ПРИМЕНЕНИЯ

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

Оптические элементы из стекла имеют различные рабочие толщины: линзы, окна, призмы – порядка сантиметра, лазеры – порядка 10 см, оптические волноводы для бортовых систем и ЭВМ – 10 м, оптические волноводы дальней связи порядка 10 км и более [159–161]. Последние являются наиболее чувствительными к естественному фону радиации и могут практически полностью потерять прозрачность в условиях мощного импульсного  $\gamma$  - и  $n$  -поля радиации. Кроме потери прозрачности значительные трудности могут появиться из-за способности стекол светиться под действием радиации.

Такое свечение волноводов при большой их толщине может создавать заметный флукутуирующий фон излучения, т.е. помехи передачи информации.

По данным настоящей работы возбуждаемые радиацией электроны не "убегают" далеко от места рождения: примерно половина их захватываются в матрице стекла на расстоянии ближе эффективных туннельных переходов [47, 48, 50]. Электронные туннельные переходы при этом стимулируют спонтанный распад родившихся центров окраски, т.е. уменьшает эффективность их аккумуляции. Отсюда вытекают рекомендации о возможных путях повышения радиационной устойчивости стекла к окрашиванию.

Можно попытаться ввести добавки (напр., гомологи Na и др.) для уменьшения длины диффузии электронов и дырок.

Другой путь повышения радиационной устойчивости вытекает из обнаруженного факта, что при оптическом возбуждении электронные и дырочные центры рождаются ближе, чем при возбуждении рентгеновским излучением. Иными словами: чем меньше энергия электронного возбуждения, тем ближе захватываются электрон и дырка, тем больше вероятность "самозалечивания" стекла. Отсюда следует, что можно попытаться ввести в стекло примесь, немного сдвигающее край фундаментального поглощения в длинноволновую сторону для того, чтобы экситонноподобные возбуждения матрицы "скапливались" вокруг этих примесей и не давали при их диссоциации донорно-акцепторные пары с большими расстояниями между центрами.

В литературе высказаны разные другие методы повышения радиационной устойчивости стекол, например, путем введения антисоляризаторов [3, 6, 120, 162]. Смысл предложенных выше идей заключается в использовании туннельного "самозалечивания" стекла.

Стекло, благодаря технологичности изготовления, может стать конкурентноспособным дозиметром излучения или служить материалом для экранов скиатронов. Повышение радиационной чувствительности следует искать в направлении уменьшения вероятности электронных туннельных переходов. Это может быть реализовано, например, введением примесей, образующих глубокие электронные и дырочные ловушки, т.е. имеющие малый радиус волновой функции электрона. Такие центры малого радиуса должны дать большие предельные концентрации центров окраски.

Обнаруженный в настоящей работе эффективный механизм



туннельной люминесценции должен быть учтен при разработке люминофоров для телевизионных экранов и кинескопов технического назначения. Электронные туннельные переходы могут дать нежелательные полосы в спектре люминесценции, кинетики затухания в которых будут иметь длинные гиперболически затухающие "хвосты" люминесценции. Для малоинерционных катодолюминесцирующих трубок этот эффект нежелательный и понимание механизмов образования и рекомбинации туннелирующих пар необходимо для уменьшения их влияния. С другой стороны, разработка катодолюминофоров с преобладанием туннельных переходов может открыть новые пути создания кинескопов с продолжительным свечением, т.е. обладающих памятью. Проведенные в настоящей работе исследования туннельных явлений в неактивированных и активированных  $Tb \ Na_2O \cdot 3SiO_2$  стеклах следует продолжить в направлении изучения легированных различными другими примесями стеклах.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты настоящей работы доложены на Всесоюзных совещаниях по люминесценции (Кишинев, 1976 г.; Львов, 1978 г.; Эзерниеки, Латвийская ССР, 1980 г.);

Шестом Всесоюзном симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов, Краснодар, 1979 г.;

Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов (1976-1979 гг.);

ежегодных научных конференциях Латвийского государственного университета им. П.Стучки (Рига, 1975-1980 гг.);

а также представлены в виде тезисов на Международной конференции по люминесценции (Париж, 1978 г.).

По теме диссертации опубликовано 16 работ, цитируемые в списке литературы под номерами [14, 16, 32, 47-51, 56, 61, 75-77, 143-145].

Работа выполнена в Физико-математическом факультете и институте физики твердого тела Латвийского государственного университета им. П.Стучки под руководством доктора физико-математических наук, профессора И.К.Витола.

В заключении приношу глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю профессору И.К.Витолу за предложение темы, руководство, повседневную помощь в работе и в обсуждении полученных результатов.

Я глубоко благодарен М.Н.Толстому за постоянный интерес и ценные указания при обсуждении результатов работы, В.Г.Плеханову и А.Э.Льхмусу за большую помощь при освоении гелиевой техники и интерес к работе, В.Я.Грабовскису за большую помощь при освоении экспериментальной техники, проведении экспериментов и ценные дискуссии.

Искренно благодарю Я.Я.Бокана и А.У.Гринфелда за постоянную помощь в работе, а также Д.Э.Аболтыня, В.И.Арбузова, У.К.Кандера, А.А.О'Коннель-Бронина, Л.А.Чугунова за помощь в отдельных экспериментах и обсуждение их результатов.

Сердечно благодарю А.А.Купака, С.Э.Аболтынь, Э.М.Клейншмите, М.В.Коссович и особенно Л.У.Эглите за помощь при оформлении работы.

Я искренне признателен коллективу кафедры технической физики и ее заведующему доценту Я.Э.Карису за внимание и помощь на разных этапах выполнения работы.

## ВЫВОДЫ

I. Доказано, что в неактивированных и активированных  $Tb^{3+}$  особо чистых  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стеклах наблюдается электронная туннельная рекомбинационная люминесценция (ТЛ), возникающая между пространственно разделенными электронными и дырочными центрами.

Туннельная составляющая рекомбинационной люминесценции упомянутых стекол обнаружена после возбуждения рентгеновским или УФ излучением в области  $4,2 \div 200$  К как длительная температурно независимая часть послесвечения, выделяемая в эксперименте охлаждением образца ниже температуры возбуждения. Установлено, что послесвечение, наблюдаемое после выключения возбуждения при температуре  $4,2$  К практически полностью туннельное. В специальном режиме возбуждения при температурах выше  $120$  К обнаружено слабо зависящее от температуры в области  $20 \div 80$  К рекомбинационное свечение. Угол наклона этой зависимости в координатах Арениуса лишь  $2 \div 3$  раза превышает  $kT$ . Определено, что электронным центром туннельной рекомбинации неактивированного и активированного  $Tb^{3+}$   $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла является  $E_1^-$ -центр. Дырочным центром туннельной рекомбинации  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла при возбуждении рентгеновским или УФ излучением в области фундаментального поглощения, начиная с  $5,7$  эВ и выше, является  $H_1^+$ -центр (ионизированный L-центр), а дырочным центром  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла активированного  $Tb^{3+}$  при возбуждении в полосе поглощения  $Tb^{3+}$  при  $5,5$  эВ яв-

ляется фотоионизированный активатор  $(\text{Tb}^{3+})^+$ .

2. Доказано, что кинетика затухания ТЛ упомянутых стекол аппроксимируется гиперболическим законом затухания по Беккерелю.

Параметр  $\alpha$  кинетик меняется в пределах  $0,70 \div 1,10$  в зависимости от вида, температуры и дозы возбуждения. Установлено, что кинетика ТЛ ниже критических доз облучения объясняется моделью туннельной рекомбинации в изолированных парах электронных и дырочных центров. Относительные величины светосумм термостимулированной люминесценции  $S_{\text{ТСЛ}}$  и туннельной люминесценции  $S_{\text{ТЛ}}$  указывают, что в  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекле значительная часть  $E_{\text{I}}^-$  и  $H_{\text{I}}^+$ -центров образуются на близких расстояниях друг от друга, в пределах которых происходят эффективные туннельные переходы при временах до  $10^3$ – $10^4$  с. Так, в частности, после возбуждения УФ излучением при 4,2 К светосумма ТЛ  $S_{\text{ТЛ}}$ , высвеченная в течении интервала времени от  $10^3$  с до  $10^4$  с, составляет 91% от светосуммы ТСЛ  $S_{\text{ТСЛ}}$ , высвеченной при последующем нагреве образца от 4,2 К до 310 К. Исследования отношения  $S_{\text{ТСЛ}}/S_{\text{ТЛ}}$  и параметра  $\alpha$  кинетик от температуры возбуждения показывают, что вклад ТЛ в рекомбинационный процесс увеличивается с понижением температуры возбуждения, то есть с уменьшением глубины центров захвата, участвующих в этом процессе. На основе зависимости  $S_{\text{ТСЛ}}/S_{\text{ТЛ}}$  и параметра  $\alpha$  кинетик от вида возбуждения установлено, что при возбуждении УФ излучением образуются электронные и дырочные центры с меньшим расстоянием в паре, чем при возбуждении рентгеновским излучением.

3. Доказано, что спектр ТЛ неактивированного и активированного  $\text{Tb}^{3+}$   $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  стекла зависит от степени за-

полнения дисперсных по глубине  $E_T^-$ -центров, которая в свою очередь зависит от температуры возбуждения ТЛ, прогрева образца выше температуры возбуждения и дополнительного воздействия светом в области спектра оптического поглощения  $E_T^-$ -центров.

Упомянутая зависимость проявляется в том, что при повышении температуры возбуждения или прогрева наблюдается:

а) для неактивированного  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла - сдвиг максимума спектра ТЛ (имеющего форму широкой полосы в области 2-5 эВ с максимумом около 3эВ) в длинноволновую сторону; б) для  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла активированного  $Tb^{3+}$  - ослабление интенсивности группы линий, соответствующих переходу с верхнего уровня  $^5D_3$  на уровни  $^7F_3$  по сравнению с интенсивностью группы линий, соответствующих переходу с уровня  $^5D_4$  на уровни  $^7F_3$ . Спектр ТЛ  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекла активированного  $Tb^{3+}$  состоит из двух характерных групп линий, соответствующих переходам с уровней  $^5D_3$  и  $^5D_4$  на уровни  $^7F_3$  в 4f -оболочке иона  $Tb^{3+}$ , которые наблюдаются также в спектрах фото- и термостимулированной люминесценции. На основе перечисленных экспериментальных результатов сделан вывод, что в  $Na_2O \cdot 3SiO_2$  стекле активированном  $Tb^{3+}$  осуществляется туннельный переход электрона с основного состояния электронного центра ( $E_T^-$ -центра) на возбужденное состояние  $^5D_3$  или  $^5D_4$  иона  $Tb^{3+}$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Kats A., Stevels J.M. The effect of U.V. and X-ray radiation on silicate glasses, fused silica and quartz crystals. - Philips Res.Rep., 1956, v.11, p.115-156.
2. Smith L., Cohen J. Color Centers in X-Irradiated Soda-Silica Glasses. - J.Am.Ceram.Soc., 1964, v.47, p.564-570.
3. Бюргановская Г.В., Варгин В.В., Леко Н.А., Орлов Н.Ф. Действие излучений на неорганические стекла. - М.: Атомиздат, 1968. - 242 с.
4. Landry R.J., Snitzer E., Bartram R.H. Ultraviolet-Induced Transient and Stable Color Centers in Self-Q-Switching Laser Glass. - J. of Appl.Phys., 1972, v.42, No. 10, p.3827-3838.
5. Глебов Л.Б., Грубин А.А., Толстой М.Н. О природе спектра образования центров окраски в силикатном стекле. - Физ. и хим. стекла, 1975, т.1, № 4, с.313-318.
6. Глебов Л.Б. Образование центров окраски в силикатных стеклах под действием УФ-излучения. - Автореф. дис. ... канд.физ.-мат. наук. - Ленинград, 1975. - 22 с.
7. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Исследование процесса образования центров окраски и внутреннего фотоэффекта натриевосиликатных стекол при возбуждении в области фундаментального поглощения. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ, 1979, с.20-29.

8. Kikuchi T. The Thermoluminescence of Glasses. - J. of Phys. Soc. of Japan, 1958, v.13, No. 5, p.526-531.
9. Bettinali C., Ferrareso G. Thermoluminescence in Vitreous Sodium Silicate. - J. of Chem.Phys., 1966, v.44, No. 6, p.2262-2272.
10. Mackey J.H., Smith H.L., Halperin A. Optical Studies in X-Irradiated High Purity Sodium Silicate Glasses. - J.Phys. Chem. of Sol., 1966, v.27, p.1759-1772.
11. Бреховских С.М., Тюлькин В.А. О природе термического свечения облученных силикатных стекол. - Изв. АН СССР. Неорг. материалы, 1970, т.6, № 10, с.1849-1852.
12. Тале И.А., Мендзиня А.С. Кинетика и механизм электронных рекомбинационных процессов в натриевосиликатном стекле. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.сб. научн.тр., Рига, ЛГУ, 1979, с.30-42.
13. Глебов Л.Б., Попова Л.Б., Толстой М.Н., Русан В.В. Получение силикатного стекла особой чистоты. - Физ. и хим. стекла, 1976, т.2, № 6, с.569-571.
14. Карисс Я.Э., Кангро А.Р., Элерт М.А. Инфракрасный ФЭУ-83 в режиме счета фотонов. - ПТЭ, 1976, № 1, с.160-161.
15. Мейлинг В., Стари Ф. Наносекундная импульсная техника. - М.: Атомиздат, 1973. - 384 с.
16. Кангро А.Р., Карисс Я.Э., Севастьянов В.А. Стробоскопическая установка для регистрации кривой затухания люминесценции активированных кристаллов и стекол. - ПТЭ, 1976, № 4, с.222-224.
17. Аболиньш О.Э., Страумен Я.Я., Миллер Д.К., Плаудис А.Э., Тале И.А., Витол И.К., Гурдзиелс П.Я. Азотные кристаты. - В кн.: Кибернетизация научн.эксп., Рига, ЛГУ, 1972,



с.116-137.

18. Плаудис А.Э., Тале И.А. Научно-исследовательская система для проведения исследований комплексом люминесцентных методов. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1972, т.170, вып. 4, с.66-84.
19. Яноши Л. Теория и практика обработки результатов измерений. - М.: Мир, 1968. - 462 с.
20. Анзин В.Б., Косичкин Ю.В., Котлов Ю.Н., Надеждинский А.И. Криостат с непрерывным потоком гелия для оптических исследований при фиксированном высоком давлении. - ПТЭ, 1977, № 3, с.257-259.
21. Campbell S.J., Herbert I.R., Warwick C.B., Woodgate J.M. Helium Cooling Units for X- and Q- Band ESR Spectrometers. - Rev.Sci.Instr., 1976, v.47, No. 9, p.1172-1177.
22. Mitchell R.H., Riedi P.C., Robertson M. A gas flow cryostat for radio frequency measurements. - Cryogenics, 1973, No. 8, p.492-494.
23. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K. Light from distant pairs. - In: Intern.Confer. on the Phys. Semiconductors, Radiative Recombination. Paris, Dunod Cie., 1964, p.67-80.
24. Williams F. Donor - Acceptor Pairs in Semiconductors. - Phys.Stat.Sol.(b), 1968, v.25, p.439-512.
25. Delbecq C.J., Dexter D.L., Yuster P.H. Tunneling - recombination luminescence between  $Ag^0$  and  $Ag^{2+}$  in KCl:AgCl. - Phys.Rev.(B), 1978, v.17, No. 12, p.4765-4774.
26. Jaek I., Kink M. Photostimulated Luminescence due to Hole Release in KCl and NaCl. - Phys.Stat.Sol., 1969, v.33, p.905- 910.
27. Кинк М.Ф., Яек И.В. Туннельные переходы с возбужденных  $Tl^0$  -центров в кристаллах KCl. - Тр. ин-та физики АН ЭССР,

1972, т.39, с.316-318.

28. Muradov S., Elango M. Temperature Dependence and Mechanisms of Radiative Coloration of Pure and Ag- and H-Doped KCl Crystals. - In: Color Centers in Alkali Halides, Int.Symp., Roma, 1968, p.205-207.
29. Dean P.I. Inter-impurity recombinations in semiconductors. - In: Progress in solid state chemistry. Pergamon Press, Oxford - N.Y., 1973, v.8, p.1-126.
30. Visocekas R., Geoffroy A. Tunneling Afterglows and Retrapping in Calcite. - Phys.Stat.Sol.(a), 1977, v.41, p.499-503.
31. Боганс Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочногалоидных кристаллов. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1973, т.37, № 4, с.741-746.
32. Грабовскис В.Я., Денкс В.П., Кангро А.Р., Руус Т.В. Туннельная и рекомбинационная люминесценция катодохромных содалитов. - Тр. ин-та физики АН ЭССР, 1979, т.49, с.116-138.
33. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочногалоидных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн. наук, 1969, № 3, с.57-62.
34. Vitols I.K., Gailitis A.A., Grabovskis V.J. Becquerels Law. - In: Abstracts of International Conf. of Lum., Leningrad, 1972.
35. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в химических реакциях. - Усп. химии, 1978, вып. 6, с.992-1017.

36. Miller J.R. Reactions of Trapped Electrons by Quantum Mechanical Tunneling Observed by Pulse Radiolysis of an Aqueous Glass. - J. of Phys.Chem., 1975, v.79, No. 11, p.1070-1078.
37. Ершов Б.Г., Гирина Е.Л., Пикаев А.К. Исследование методом импульсного радиолиза реакций туннельного переноса электрона в полярных системах при низких температурах. - Изв. АН СССР. Сер.хим., 1977, № 2, с.300-305.
38. Михайлов А.И. О возможной роли туннельного эффекта в пост-радиационных реакциях в твердых органических веществах. - Докл. АН СССР, 1971, т.197, № 1, с.136-139.
39. Hopfield J.J. Electron transfer between biological molecules by thermally activated tunneling. - Proc.Nat.Acad. Sci. USA, 1974, v.71, p.3640-3644.
40. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е., Ершов Б.Г. Импульсный радиолиз и его применение. - М.: Атомиздат, 1980. - 279 с.
41. Rice A., Pilling J. Tunneling reactions of solvated electrons in liquids and glasses. - Progress in Reaction Kinetics, 1978, v.9, p.93-194.
42. Григоров Л.Н., Чернавский Д.С. Квантово-механическая модель переноса электрона от цитохрома к хлорофиллу в фотосинтезе. - Биофизика, 1972, т.17, вып. 2, с.195-202.
43. Vuxton G.V., Kemsley K.G. Electron Tunneling in Aqueous LiCl at Low Temperatures. - J.Phys.Chem., 1976, No. 5, p.1333-1341.
44. Мендзиня А.С., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1973, т.182, с.64-75.

45. Ershov B.G., Kieffer F. Effect of temperature on recombination luminescence and electron tunneling. - Nature, 1974, v.252, No. 5479, p.118-119.
46. Ершов Б.Г., Бяков В.М., Сухов Н.Л. О характере туннельного механизма низкотемпературной рекомбинационной люминесценции  $\gamma$ -облученных органических стекол. - Докл. АН СССР, 1976, т.226, № 5, с.1097-1100.
47. Кангро А.Р., Толстой М.Н., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Карисс Я.Э. Туннельная люминесценция в силикатных стеклах особой чистоты. - Физ. и хим. стекла, 1978, т.4, № 6, с.717-721.
48. Кангро А.Р. Туннельная люминесценция стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  особой чистоты при оптическом и при рентгеновском возбуждении. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ, 1979, с.50-60.
49. Kangro A.R., Tolstoy M.N., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  Glass. - In: Enlarged Abstracts International Conference on Luminescence, Paris, 1978, p.98-99.
50. Kangro A.R., Tolstoy M.N., and Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  Glass. - J. of Luminescence, 1979, v.20, p.349-353.
51. Витол И.К., Кангро А.Р., Арбузов В.И., Попова Л.Б., Толстой М.Н. Туннельная люминесценция стекол, активированных ионами редких земель. - В кн.: Шестой всесоюзный симпозиум по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов. Тез.докл., М., 1979, с.73-74.
52. Лушник Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-гал-

- лоидных кристаллофосфорах. - Тр. ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1955, № 3, с.3-239.
53. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, вып. 2, с.16-30.
54. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, вып. 3, с.42-58.
55. Winer S.A.A., Chen R. Thermoluminescence in Sodium Silicate by uv Excitation. - J. of Chem.Phys., 1969, v.51, No. 10, p.4530-4533.
56. Витол И.К., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Особенности туннельной люминесценции неупорядоченной матрицы на примере стекла  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$  - В кн.: 27-е Всесоюзн.Совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры). Тез.докл. Рига, 1980, с.68.
57. Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh N. Luminescence Induced by Tunneling Recombination between Neutral Silver Atoms and  $V_K$  Centres in Alkali Halides. - Phys.Stat.Sol. (b), 1979, v.92, p.611-618.
58. Витол И.К. Туннельная люминесценция ионных кристаллов. - В кн.: 25-е Совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры). Тез.докл. Львов, 1978, с.20-22.
59. Aleksandrov I.V., Khairutdinov R.F., Zamaraev K.I. Electron tunneling in solid phase redox reactions. Experimental values of parameters characterizing the rate of tunneling and theoretical models for long range electron transfer. - Chem.Phys., 1978, v.32, p.123-141.
60. Хайрутдинов Р.Ф. Кинетические уравнения для туннельных

- реакций в условиях диффузии реагентов. Туннельная диффузия и диффузия электронов, индуцированная светом. - Докл. АН СССР, 1976, т.228, № I, с.149-152.
61. Аболтынь Д.Я., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Гринфелдс А.У., Кангро А.Р., Толстой М.Н. Кинетика туннельной люминесценции в щелочногалоидных кристаллах и  $\text{Na}_2\text{O}\cdot 3\text{SiO}_2$  стеклах. - В кн.: 25-е Совец. по люминесценции (кристаллофосфоры). Тез.докл. Львов, 1978, с.70.
62. Пармон В.И., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - ФТТ, 1974, т.16, вып. 9, с.2572-2577.
63. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - Phys.Rev.(A), 1965, v.140, p.202-220.
64. Döhler G.H. The Kinetics of Donor-Acceptor Transitions in ZnS Type Phosphors. - Phys.Stat.Sol.(b), 1971, v.45, p.705-719.
65. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1973, т.193, с.17-23.
66. Гайлитис А.А. Некоторые вопросы феноменологической теории, моделирования и управления экспериментами в области рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. - Дис. ... канд.физ.-мат. наук. - Рига, 1971. - 182 с.
67. Tachiya M., Mozumder A. Kinetics of geminate - ion recombination by electron tunneling. - Chem.Phys.Lett., 1975, v.34, No. 1, p.77-79.
68. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к

- описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Уч.зап.Латв. ун-та, 1975, т.245, с.24-72.
69. Гайлитис А.А. Обобщение двух моделей, описывающих кинетику туннелирования электронов между локализованными состояниями в кристаллах с учетом моно- и бимолекулярности. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ, 1979, с.21-38.
70. Гайлитис А.А., Тале И.А. Кинетика туннельной люминесценции изолированных пар электронно-дырочных центров. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции, кристаллофосфоры (часть I), Рига, 1970, с.64-67.
71. Curie D. Excitation et recombinaison dans les centres luminogenes en voisinage de la limite d'absorbtion fondamentale. - J.Phys., 1967, C3, Suppl. an No. 5-6, v.28, p.C3-105-C3-111.
72. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между пространственно-разделенными локализованными состояниями. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, вып. 3, с.28-41.
73. Грабовскис В.Я. Туннельная рекомбинационная люминесценция в КВг и КС1. - Дис. ... канд. физ.-мат. наук. - Рига, 1979. - 185 с.
74. Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах. - УФН, 1977, т.122, вып. 2, с.223-251.
75. Грабовскис В.Я., Витол И.К., Кангро А.Р. Влияние примесей на кинетику парциальных светосумм. - В кн.: Тез. 23-й Всесоюзн.конф. по люминесценции. Кишинев, 1976,

с.69.

76. Витол И.К., Гайлитис А.А., Аболтынь Д.Э., Грабовскис В.Я., Кангро А.Р., Чугунов Л.А. Интерпретация и применение закона Беккереля. - В кн.: Тез. 23-й Всесоюз.конф. по люминесценции. Кишинев, 1976, с.8.
77. Витол И.К., Грабовскис В.Я., Кангро А.Р. Применение метода парциальных светосумм для оценки расстояния смещения  $V_K$ -центров. - В кн.: Электрические и ионные процессы в ионных кристаллах. Республ.межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ, 1977, с.82-89.
78. Grabovskis V.J., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in KBr and KCl. - J. of Luminescence, 1979, v.20, No. 4, p.337-342.
79. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Расстояние между генетическими партнерами радиационных дефектов в KBr, определяемое методом парциальных светосумм. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ., 1974, т.38, с.1223-1224.
80. Хайрутдинов Р.Ф., Жутковский Р.Б., Замараев К.И. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в процессах перезарядки в стеклообразных матрицах. - ФТТ, 1975, т.17, с.929-930.
81. Миллерс Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, вып. 2, с.36-42.
82. Алукер Э.Д., Лусис Д.К., Нестерова С.Н. Экспериментальная оценка верхней границы радиуса туннелирования пар  $V_K-Tl^0$ -центров в кристаллофосфоре KCl-Tl. - В кн.: 27-е Всесоюз.Совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры). Тез. докл. Рига, 1980, с.70.



83. Жутковский Р.Б., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Указание на туннельный эффект в реакции фотопереноса электрона с нафталина и дифениламина к  $\text{CCl}_4$  в спиртовых матрицах. - Химия высоких энергий, 1973, т.7, № 6, с.558-559.
84. Хайрутдинов Р.Ф., Жутковский Р.Б., Замараев К.И. Низкотемпературные реакции электронного обмена в застеклованных водных матрицах. - Химия высоких энергий, 1976, т.10, № 1, с.38-41.
85. Кандерс У.К. Кинетика затухания туннельной рекомбинации в генетических парах и количественная оценка эффекта запоминания длительности возбуждения. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Межвуз. сб. научн. тр., Рига, ЛГУ, 1980, с.91-104.
86. Кандерс У.К., Мелдере И.Ф. Аккумуляция туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения в  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$ , активированных таллием и серебром. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Межвуз. сб. научн. тр., Рига, ЛГУ, 1980, с.105-131.
87. Грабовскис В.Я. Температурная зависимость среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами и эффективность накопления F-центров в  $\text{KJ}$  и  $\text{KBr}$ . - Уч. зап. Латв. ун-та, 1975, т.245, вып. 4, с.73-81.
88. Давыдов А.С. Квантовая механика. - М.: Физматгиз, 1963. - 748 с.
89. Киреев П.С. Физика полупроводников. - М.: Высш. школа, 1975. - 584 с.
90. Боканс Я.Я. Влияние оптической стимуляции на рекомбинационную и туннельную люминесценцию в стеклах  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ . - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.

- сб. научн. тр., Рига, ЛГУ, 1979, с.43-49.
91. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Образование нестабильных центров окраски в силикатном стекле при УФ облучении. - Физ. и хим. стекла, 1976, т.2, № 4, с.346-351.
92. Maskey J.H., Smith H.L., Nahum J. Competitive trapping in sodium disilicate glasses doped with  $\text{Eu}^{3+}$ . - J.Phys.Chem. Solids, 1966, v.27, p.1773-1782.
93. Сидоров Т.А., Тюлькин В.А., Аксенов В.С. Термоллюминесценция, ЭПР и электронные спектры поглощения облученных силикатных стекол. - Докл. АН СССР. Физ.хим., 1967, т.175, № 5, с.1094-1096.
94. Сидоров Т.А., Тюлькин В.А. Электронные спектры поглощения и спектры ЭПР облученных силикатных стекол. - Теорет. и эксп. химия, 1968, т.4, вып. 1, с.96-101.
95. Низовцев В.В., Шишменцева Э.В., Кузьмин М.Г., Прасолов А.П., Солинов В.Ф. Спектрально-кинетические характеристики фотохромных натрийсиликатных стекол. - Ж.прикл.спектроскопии, 1973, т.18, вып. 2, с.333-335.
96. Бреховских С.М., Тюлькин В.А., Мамедов Э.К. Воздействие высокодозных гамма- и реакторного излучений на силикатные стекла и нарушение первой координационной сферы иона-стеклообразователя. - Физ. и хим. стекла, 1978, т.4, № 4, с.443-448.
97. Akira Doi. Radiation-Induced Centers in Lithium Disilicate Glass. - Japanese J. of Appl.Phys., 1978, v.17, No. 2, p.279-282.
98. Arata S., Assabghy F. Titanium impurity center induced in irradiated silicate glasses. - J. of Appl.Phys., 1974, v.45, No. 12, p.5269-5271.

99. Schreurs J.W.H. Study of Some Trapped Hole Centers in X-Irradiated Alkali Silicate Glasses. - J. of Chem.Phys., 1967, v.47, No. 2, p.818-831.
100. Кузнецов А.А., Макаров А.П. Кинетика образования и распада центров поглощения фотохромных стекол. - ОМП, 1977, № 3, с.34-35.
101. Griscom D.L. Defects in non-crystalline oxides. - In: Proceedings of the Exeter Summer School on Defects in Solids, 1976, New York, Plenum, p.323-353.
102. Mackey J.H., Boss J.W., Kopp M. Paramagnetic centres in irradiated, oxidised, and reduced sodium silicate glasses. - Phys.Chem.Glasses, 1970, v.11, No. 6, p.205-212.
103. Swarts E.L., Pressau J.P. Phototropy of reduced silicate glasses containing the 570 nm color center. - J.Amer. Ceram.Soc., 1965, v.48, No. 7, p.333-338.
104. Cohen A.J., Smith H.L. Variable Transmission Silicate Glasses Sensitive to Sunlight. - Science, 1962, v.137, No. 3534, p.981.
105. Низовцев В.В., Шишменцева Э.В., Солинов В.Ф. Спектральные характеристики фотохромных щелочносиликатных стекол. - ЖПС, 1975, т.22, вып. I, с.66-69.
106. Низовцев В.В., Шишменцева Э.В., Солинов В.Ф. Щелочносиликатное, восстановленное стекло как фотохромный материал. - Изв. АН СССР. Неорг.мат., 1976, т.12, № 4, с.747-750.
107. Yokota R. Color Centers in Alkali-Silicate Glasses Containing Alkaline Earth Ions. - Phys.Rev., 1956, v.101, No. 2, p.522-525.
108. Yokota R. Color Centers in Alkali Silicate and Borate Glasses. - Phys.Rev., 1954, v.95, No. 5, p.1145-1148.

109. Бюргановская Г.В., Василькова А.А., Касумова Л.Н. Радиационнооптические свойства высококремнеземистых стекол. - Изв. АН СССР. Неорг.мат., 1970, т.6, № 1, с.63-69.
110. Горбачев В.В., Низовцев В.В., Разумовская И.В., Блохин В.Ф., Клюкин А.Б. Исследование электронных процессов в щелочносиликатных фотохромных стеклах. - В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тез.докл. 4-ого Всесоюзн.симп., Рига, 1977, с.158-159.
111. Бреховских С.М., Тьлькин В.А., Палаңдов И.Н. Исследования радиационных парамагнитных дефектов в щелочно-силикатном стекле, подвергнутом воздействию высоких квазигидростатических давлений; структура дырочных дефектов. - ЖПС, 1972, т.17, вып. 2, с.318-323.
112. Орлова Л.А., Кузнецов А.А. Природа центров поглощения фотохромных стекол, активированных окислами церия. - ОМП, 1978, № 2, с.65.
113. Трухин А.Н., Толстой М.Н., Глебов Л.Б., Савельев В.Л. Локализованные электронные возбуждения в чистых натриево-силикатных стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ, 1980, с.103-118.
114. Глебов Л.Б., Канунников Л.А., Толстой М.Н., Шехмаметьев Р.И. Высокотемпературная термолюминесценция стекла состава  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{SiO}_2$ . - Физ. и хим. стекла, 1978, т.4, № 2, с.185-187.
115. Doi A. Thermoluminescent centers in X-ray irradiated  $0.5\text{Na}_2\text{O} \cdot 0.5\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. - J.Non-Cryst.Solids, 1974, v.15, p.339-342.
116. Трухин А.Н., Савельев В.Л., Глебов Л.Б., Толстой М.Н.

Возбуждение собственной люминесценции чистых натриевосиликатных стекол. - Физ. и хим. стекла, 1979, т.5, № 6, с.702-706.

- II7. Bettinali C., Granati P. Colour centres annealing and thermoluminescence in sodium silicate glass. - Z.Phys. Chem., Frankf.Ausg., 1970, v.70, No. 1-2, p.24-30.
- II8. Doi A. Thermoluminescence of  $\alpha$ -irradiated glassy and devitrified lithium disilicates. - J. of Non-Cryst.Solids, 1973-74, v.13, No. 2, p.295-303.
- II9. Бедрявская Л.М., Абрамец В.А. Применение метода термовывечивания к исследованию влияния  $\gamma$ -облучения на свойства щелочно-силикатных стекол. - Изв.высш.уч.зав. Физика, 1972, № 8, с.138-139.
- I20. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Спектры образования центров окраски в лазерных стеклах. - Квант.электр., 1974, № 1, с.119-123.
- I21. Бреховских С.М., Тюлькин В.А. Структура центров окраски и центров парамагнитного поглощения наведенных "ионизирующим излучением" в оксидных стеклах. - В кн.: Материалы школы по радиационным и другим дефектам в твердых телах. Тбилиси, 1975, с.272-330.
- I22. Бонч-Бруевич А.М., Потапов С.Е., Ханин Я.И. Насыщающиеся поглощение на длине волны 1.06 мкм в стекле. - Опт. и спектр., 1970, т.28, вып. 1, с.203-205.
- I23. Гагарин А.П., Глебов Л.Б., Ефимов О.М., Ефимова О.С. Образование центров окраски в натриевокалиево силикатных стеклах при нелинейном поглощении мощного УФ излучения. - Физ. и хим. стекла, 1979, т.5, № 3, с.378-380.
- I24. Vishay A. Radiation Induced color centers in multicom-

- ponent glasses. - J. of Non-Cryst.Solids, 1970, v.3, p.54-114.
125. Griscom D.L. ESR and optical studies of alkali associated trapped electron centres in alkali borate glasses irradiated at 77 K. - J. of Non-Cryst.Solids, 1971, v.6, No. 4, p.275-282.
126. Мотт Н., Дэвис Э. Электроны в некристаллических веществах. - М.: Мир, 1974. - 472 с.
127. Mott N.F. Silicon dioxide and the chalcogenide semiconductors; similarities and differences. - Adv. in Phys., 1977, v.26, No. 4, p.363-391.
128. Mott N.F. The origin of some ideas on non-crystalline materials. - J. of Non-Cryst.Solids, 1978, No. 28, p.147-158.
129. Мотт Н.Ф. Электроны в неупорядоченных структурах. - М.: Мир, 1969. - 172 с.
130. Owen A.E. The electrical properties of glasses. - J. of Non-Cryst.Solids, 1977, v.25, No. 1-3, p.370-423.
131. Мотт Н. Электроны в стеклообразных материалах. - Успехи физ. наук, 1979, т.127, вып. I, с.41-50.
132. Street R.A., Mott N.F. States in the Gap in Glassy Semiconductors. - Phys.Rev.Lett., 1975, v.35, No. 19, p.1293-1296.
133. Закис Ю.Р. Возможность определения собственного дефекта стекла. - Уч.зап.Латв.ун-та, 1973, вып. I, с.6-19.
134. Закис Ю.Р. Основы физики неупорядоченных твердых тел. - Рига: ЛГУ, 1977. - 84 с.
135. Закис Ю.Р. Простейшие термические дефекты в стеклах. - В кн.: Физика и химия стеклообразующих систем. Межвуз.

сб.научн.тр. Рига, ЛГУ, 1980, с.3-36.

- I36. Ellis E., Johnson D.W., Breeze A., Magee P.M., Perkins P.G. The electronic structure and optical properties of oxide glasses. I.  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$  and  $\text{Na}_2\text{O}:\text{CaO}:\text{SiO}_2$ . - Philosophical Magazine B, 1979, v.40, No. 2, p.105-124.
- I37. Sigel G.H. Ultraviolet spectra of silicate glasses: a review of some experimental evidence. - J. of Non-Cryst. Solids, 1973/1974, v.13, p.372-398.
- I38. Савельев В.Л., Трухин А.Н., Онущенко А.А., Толстой М.Н. Исследование электронных свойств натриевосиликатных стекол. - В кн.: Оптические и спектральные свойства стекол. Тез.докл. 4-ого Всесоюзн.симп., Рига, 1977, с.32-33.
- I39. Sigel G.H. Vacuum ultraviolet absorption in alkali doped fused silica and silicate glasses. - J.Phys.Chem. Sol., 1971, v.32, p.2373-2383.
- I40. Trukhin A.N., Tolstoi M.N., Glebov L.B. and Savelev V.L. Elementary Electronic Excitations in Pure Sodium Silicate Glasses. - Phys.Stat.Sol.(b), 1980, v.99, p.155-162.
- I41. Глебов Л.Б., Попсва Л.Б., Толстой М.Н. О спектре собственного поглощения в простых силикатных стеклах. - ОМП, 1975, № 4, с.38-40.
- I42. Глебов Л.Б., Толстой М.Н. Влияние температуры на спектр собственного поглощения силикатного стекла. - Физ. и хим. стекла, 1975, т.3, № 1, с.239-242.
- I43. Грабовскис В.Я., Витол И.К., Кангро А.Р. Наведенная поляризация туннельной люминесценции в кристаллах  $\text{KBr}$  и  $\text{KCl}$ . - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Республ.межвуз.сб.научн.тр., Рига, ЛГУ,

1977, с.73-81.

- I44. D.E.Aboltin, V.J.Grabovskis, A.R.Kangro, Ch.Lushchik, A.A.O'Konnel-Bronin, I.K.Vitol and V.E.Zirap. Thermally Stimulated and Tunneling Luminescence and Frenkel Defect Recombination in KCl and KBr at 4.2 to 77 K. - *Phys.Stat. Sol.(a)*, 1978, v.47, p.667-675.
- I45. Кангро А.Р., Карисс Я.Э., Пржевуский А.К., Севастьянов В.А., Толстой М.Н. Изменение спектров люминесценции неодимовых стекол в процессе затухания. - *Письма в ЖТФ*, 1976, т.2, № 14, с.652-655.
- I46. Пржевуский А.К. Неоднородная структура спектров стекол, активированных ионами редкоземельных элементов. - В кн.: *Спектроскопия кристаллов*. Л., 1978, с.96-108.
- I47. Карапетян Т.О., Лунтер С.Г. Люминесценция стекла, активированного тербием. - *ЖПС*, 1966, т.5, № 3, с.310-315.
- I48. Hoaksey A., Woods J., Taylor K.N.R. Luminescence of  $Tb^{3+}$  in silicate glasses. - *J. of Luminescence*, 1978, v.17, p.385-400.
- I49. Boehm L., Reisfeld R., Blanzat B. Temperature dependence of efficiency of energy transfer between  $Ce^{3+}$   $Tm^{3+}$  and  $Ce^{3+}$   $Tb^{3+}$  in phosphate glass. - *Chem.Phys.Lett.*, 1977, v.45, No. 3, p.441-444.
- I50. Reisfeld R. Inorganic ions in glasses and Polycrystalline pellets as fluorescence Standart reference material. - *J. of Nat. Burean of Stand. A. Phys. and Chem.*, 1972, v.76A, No. 6, Nov.-Dec., p.613.
- I51. Цехомский В.А. Фотохромные оксидные стекла. - *Физ. и хим. стекла*, 1978, т.4, № 1, с.3-21.
- I52. Feofilov P.P. Luminescence of tri- and bivalent ions



- of the rare earth in crystals of fluorite type. - Acta Physica Polonica, 1964, v.26, No. 3-4 (9-10), p.331-343.
153. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Денкер Б.И., Осико В.В. Рекомбинационная люминесценция кристаллов ИАГ -  $TR_1$ ,  $TR_2$ . - ФТТ, 1972, т.14, вып. 7, с.2114-2117.
154. Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Роль туннельного переноса электрона в процессах защиты полимеров и других твердых тел от радиационной деструкции. - Химия высоких энергий, 1976, т.10, № 2, с.195-197.
155. Витол И.К. Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице  $Al^{I}B^{VII}$ . - Автореф. дис. ... докт.физ.-мат. наук. - Тарту, 1975. - 32 с.
156. Tale I., Millers D., Kotomin J. Role of tunneling recombination in radiation-induced F-centre creation in alkali halide crystals at liquid helium temperatures. - J. Phys.C.Solid State Phys., 1975, v.8, p.2366-2375.
157. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. - М.: Наука, 1966. - 323 с.
158. Антонов-Романовский В.В. Некоторые результаты по диффузионной кинетике. - Изв. АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40, № 9, с.1801-1811.
159. Ernest J. Materials for low loss Optical Fibers. - In: Photonics, Paris, Gauthier-Villars, 1973, p.337-392.
160. Mackenzie J.D. New Applications of Glass. - J. of Non-Cryst.Solids, 1977, v.25, No. 1-3, p.456-482.
161. Maurer R.D. Glass fibers and optical waveguides. - J.of Non-Cryst.Solids, 1977, v.25, No. 1-3, p.322-341.
162. Климашина Е.В., Прозоровская Н.В. Влияние легирующих элементов на устойчивость кварцевого стекла к  $\gamma$  -облу-

чению. - Физ. и хим. стекла, 1980, т.6, № 1, с.97-101.