

- [1] D. Lewis, L. P. Miller, R. H. Vube. J. Appl. Phys., 41, 3687, 1970.
 [2] К. К. Шварц, Э. Д. Алукер, Л. Э. Интерберг, С. А. Чернов. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, № 4, 51, 1967.
 [3] Н. В. Dietrich, R. V. Murray. Bull. Am. Phys. Soc., 14, 430, 1969.
 [4] Н. Н. Ершов, Г. М. Захаров, Т. И. Никитинская, П. А. Родный. Опт. и спектр., 36, 209, 1974.
 [5] Г. М. Захаров, П. А. Родный, Г. В. Ягов. ПТЭ, № 6, 166, 1973.
 [6] Г. М. Захаров, В. Г. Микуцкий, Т. И. Никитинская, П. А. Родный. Неорганические материалы. Изв. АН СССР, 11, 1060, 1975.
 [7] R. Gassinelli, R. L. Micher. Phys. Rev., 175, 395, 1968.

Поступило в Редакцию 31 декабря 1974 г.

УДК 537.531 : 535.37

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ФТОРИДОВ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ РЕНТГЕНОВСКИМИ ИМПУЛЬСАМИ МАЛОЙ ДЛИТЕЛЬНОСТИ

Т. И. Никитинская, П. А. Родный и С. Б. Мельник

Люминесценция особо чистых кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 характеризуется наличием ультрафиолетовых полос излучения, которые обычно связываются с аннигиляцией релаксированных экситонов [1]. При фотовозбуждении в вакуумной ультрафиолетовой области исследованы спектры [1, 2] и кинетика [3] экситонной люминесценции фторидов металлов второй группы.

В настоящей работе исследовалась кинетика люминесценции фторидов кальция и стронция при возбуждении мощными рентгеновскими импульсами длительностью 20 нсек. [4]. Измерения проводились на образцах CaF_2 и SrF_2 с минимальной концентрацией следовых примесей, спектры рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов содержали лишь УФ полосы с максимумами при 280 и 300 нм соответственно [5]. Импульсы РЛ кристаллов, регистрируемые фотоприемником ФЭУ-39, фотографировались с экрана осциллографа С1-54.

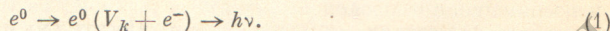
Примеры осциллограмм импульсов РЛ кристаллов CaF_2 и SrF_2 приведены на вставках рис. 1 и 2. Спад РЛ в CaF_2 близок к экспоненциальному, за исключением области высоких температур $> 350^\circ \text{K}$ и той области температур ($150-280^\circ \text{K}$), где регистрируется небольшой ($0.5 \div 0.7$ мсек.) горизонтальный участок в начале спада люминесценции (рис. 1). В кристаллах SrF_2 при температурах ниже 210°K спад РЛ состоит из быстрой $< 5 \cdot 10^{-8}$ сек. и медленной $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ сек. составляющих (рис. 2), в исследуемых образцах CaF_2 быстрой компоненты не обнаружено. На рис. 2, б (кривая 1) штриховой линией показана интенсивность люминесценции в SrF_2 , достигаемая за время действия рентгеновского импульса, а сплошной линией — интенсивность, соответствующая началу медленного спада РЛ.

Зависимость времени спада люминесценции τ от температуры представлена на рис. 1, б и 2, б (штриховая кривая 2 — τ отсчитывалось от момента прекращения возбуждения, сплошная кривая 2 — от начала спада, т. е. без учета горизонтального участка). Видно, что необычно высокое при комнатной температуре значение времени спада экситонной люминесценции (2.2 мсек. в CaF_2) при низких температурах возрастает до $10 \div 12$ мсек. Интенсивность люминесценции I_0 кристаллов CaF_2 и SrF_2 , которая достигается за время действия рентгеновского импульса увеличивается не только в области температурного тушения, как при непрерывном режиме возбуждения (кривые 1 на рис. 1, а и 2, а), но и в области низких температур (кривые 1 на рис. 1, б и 2, б). В то же время выход РЛ при импульсном возбуждении, т. е. величина $L = \int_0^\infty I dt$ имеет зависимость от температуры (кривая 2 на рис. 1, а и 2, а), близкую к аналогичной зависимости при непрерывном возбуждении (кривые 1 на рис. 1, а и 2, а).

Уменьшение интенсивности I_0 в области низких температур свидетельствует о том, что с понижением температуры уменьшается число релаксированных экситонов, участвующих в создании квантов люминесценции во время действия рентгеновского импульса (20 нсек.). Общее число экситонов, образующихся за время возбуждения, остается постоянным, так как выход РЛ незначительно изменяется в области отсутствия

температурного тушения РЛ. Следовательно, существует потенциальный барьер перехода экситонов в состояние, из которого возможно излучение, что приводит к увеличению времени спада РЛ и к уменьшению величины I_0 при понижении температуры. Величина активационного барьера, определенная по температурному изменению интенсивности I_0 и времени спада τ , составляет 0.01—0.02 эв.

Наблюдаемые особенности кинетики люминесценции кристаллов CaF_2 и SrF_2 , очевидно, связаны со сложностью механизма экситонной РЛ. При фотовозбуждении в экситонной полосе поглощения кристаллов типа флюорита и ШГК вначале генерируется нерелаксированный экситон e^0 , дырочная компонента которого затем испытывает аксиальную релаксацию [6]. В результате образуется релаксированный экситон, дырочная компонента которого локализована на V_k -центре и который может излучательно аннигилировать, т. е. имеем



При рентгеновском возбуждении, хотя и не исключена непосредственная генерация экситонов, наиболее вероятен следующий процесс: вначале происходит образова-

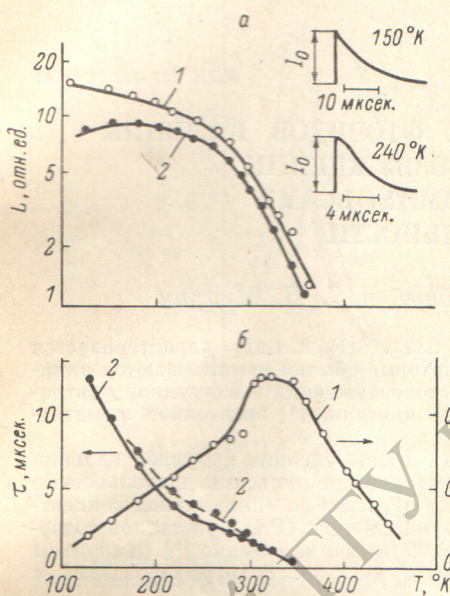


Рис. 1.

а — зависимость выхода РЛ в CaF_2 от температуры при непрерывном (1) и при импульсном (2) режимах возбуждения; б — зависимость интенсивности (1) и времени спада (2) РЛ в CaF_2 от температуры. Справа сверху — осциллограммы импульсов РЛ в CaF_2 .

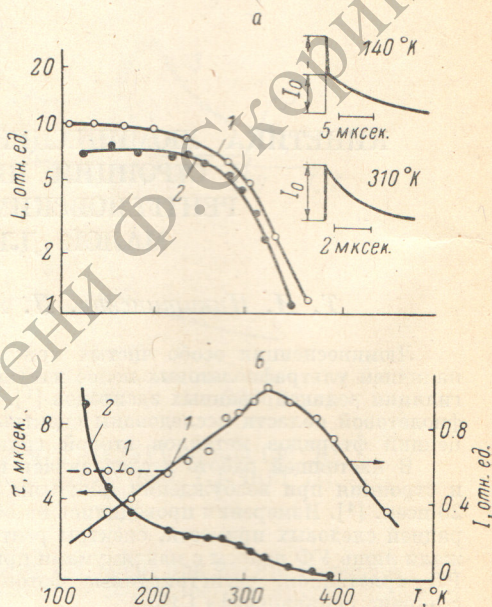
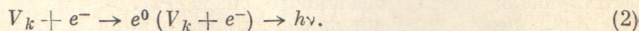


Рис. 2.

То же, что на рис. 1, для кристалла SrF_2 .

ние V_k -центра, который затем захватывает электрон из зоны проводимости и образует экситон, т. е. имеем



Процесс создания экситонов (2) мало изучен. Возможно, что при захвате электрона V_k -центром имеется какое-то промежуточное состояние экситона, для перехода из которого в окончательно релаксированное состояние требуется преодоление активационного барьера. В некоторых ШГК релаксированное состояние экситона описывается моделью, основанной на двух возбужденных состояниях, заселенность которых изменяется с изменением температуры [7]. Наличие подобных состояний не исключено в кристаллах CaF_2 и SrF_2 .

Наблюдаемые эффекты могут быть связаны с высвобождением электронов из мелких ловушек. Однако в этом случае должно наблюдаться уменьшение не только величины I_0 , но и выхода импульсной РЛ при понижении температуры, поскольку электрон, попавший в зону проводимости, должен еще мигрировать к своему партнеру — дырке V_k -центра. По нашему мнению, нельзя полностью объяснить наблюдаемое в эксперименте изменение величин I_0 и τ наличием мелких ловушек в кристаллах.

Образование горизонтального участка спада интенсивности РЛ CaF_2 в области температур 180—280° K, очевидно, связано с тем, что в этом случае скорость перехода экситонов в релаксированное состояние после прекращения возбуждения приблизительно равна скорости излучательной аннигиляции экситонов.

Таким образом, интенсивность экситонной люминесценции I_0 , достигаемая за время действия рентгеновского импульса, в кристаллах CaF_2 и SrF_2 уменьшается не

только в области температурного тушения РЛ, но и в области низких температур. Низкотемпературное уменьшение интенсивности I_0 и возрастание времени спада РЛ можно объяснить моделью, основанной на наличии двух состояний релаксированного экситона.

Авторы благодарны Э. Д. Алукеру и С. А. Чернову за помощь при обсуждении полученных результатов.

Литература

- [1] J. H. Beaumont, W. Hayes, O. L. Kirk, G. P. Summers. Proc. Roy. Soc., London, *A315*, 69, 1970.
- [2] К. А. Калдер, А. Ф. Малышева. Опт. и спектр., *31*, 252, 1971.
- [3] К. А. Калдер, Т. А. Соовик. Матер. XIX Совец. по люминесценции, ч. II, 99, Рига, 1970.
- [4] Г. М. Захаров, П. А. Родный, Г. В. Ягов. ПТЭ, № 6, 166, 1973.
- [5] Ю. Б. Владимировский, Г. М. Захаров, Т. И. Никитинская, В. М. Рейтеров, П. А. Родный. Опт. и спектр., *32*, 756, 1972.
- [6] Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдя, Н. Е. Лущик, Е. А. Васильченко, Г. А. Соовик. Изв. АН СССР, сер. физ., *37*, 334, 1973.
- [7] J. U. Fishbach, O. Frohlich, M. N. Kabler. J. Lum., *6*, 29, 1973.

Поступило в Редакцию 31 декабря 1974 г.

УДК 539.184

ИЗМЕРЕНИЕ ОТНОСИТЕЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ СИЛ ОСЦИЛЛЯТОРОВ В СПЕКТРАХ АТОМОВ ЖЕЛЕЗА И ОЛОВА МЕТОДОМ АБСОРБЦИИ

П. П. Остроуменко и А. М. Еремко

В настоящей работе методом линейной абсорбции, применявшимся в работах [1-3], измерены относительные значения сил осцилляторов 20 линий железа и 10 линий олова. Измерения выполнялись на атомно-абсорбционном спектрофотометре «СФПА-4» в воздушно-пропановом пламени плоской целевой горелки. Источником монохроматического излучения служили лампы с полым катодом. Рабочий ток лампы 30 ма.

Силы осцилляторов измеряемых линий определялись из уравнения для коэффициента поглощения в центре линии [4]

$$(k_0 l)_i = \lambda_i \sqrt{\frac{\mu}{2\pi RT}} \frac{\pi e^2}{mc} N_0 \frac{g_i}{g_0} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) f_i$$

Определение сил осцилляторов сводится к измерению поглощения A_α , которое находится по формуле

$$A_\alpha = 1 - \frac{I}{I_0},$$

где I_0 — фототок, измеренный при введении в пламя растворителя; I — фототок, измеренный при введении в пламя растворов солей изучаемых элементов.

Поглощение A_α каждой линии измерялось для нескольких значений Nl , величина которого принималась пропорциональной вводимой в пламя концентрации c раствора [5]. Затем подбиралось такое значение α , соответствующее отношению ширины испускаемой и поглощаемой линий, при котором значения $k_0 l$ были пропорционально связаны с Nl [4]. При этом зависимость $k_0 l$ от c получалась прямой линией и график проходил через начало координат. Уравнение для коэффициента поглощения в центре линии дает простое выражение для определения сил осцилляторов линий. Температура воздушно-пропанового пламени нами определялась ранее [6] по измерению атомной абсорбции линии NiI с набором энергий нижних уровней и составила 1600° K.

Полученные результаты определения относительных значений сил осцилляторов в спектрах атомов железа и олова приведены в табл. 1 и 2. Здесь же приведены значения чисел f , определенные методом лучеиспускания [8], аномальной дисперсии [7, 9], атомно-абсорбционным методом [2, 8], и теоретические [10]. Сравнение показывает удовлетворительное согласие результатов измерений относительных значений сил осцилляторов методом линейной абсорбции с наиболее достоверными данными.