

## ВЛИЯНИЕ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ И ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ НА ХАРАКТЕРИСТИКИ ФОТОСТИМУЛИРОВАННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Е. Ф. Мартынович и И. А. Парфианович

Разработана методика изменения пространственного распределения электронных и дырочных дефектов в щелочногалогидных кристаллах, активированных ртутеподобными ионами. Исследовано влияние пространственного распределения  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров на температурную зависимость фотостимулированной с  $F$ -центров активаторной люминесценции и ее кинетику при кратковременном импульсном возбуждении ( $10^{-7}$  сек.). Обнаружена зависимость соотношения населенностей возбужденных уровней  $^3P_1$  и  $^3P_0$  примесных ионов  $Tl^+$  при рекомбинационном возбуждении от пространственного распределения электронных и дырочных дефектов.

В работе [1] изучалось влияние взаимодействия электронных и дырочных центров на кинетику фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) щелочногалогидных кристаллофосфоров (ЩГК), облученных рентгеновскими лучами. В результате взаимодействия искажаются энергетические параметры центров, что отражается на некоторых характеристиках люминесценции, связанной с такими центрами. В связи со специфическим пространственным распределением радиационных дефектов в кристалле интегральные эффекты, обусловленные их взаимодействием, могут быть значительными [1]. Исследование этих эффектов поможет установить не выявленные в настоящее время причины, определяющие то или иное пространственное распределение дефектов, генерируемых радиацией. Такие исследования имеют также самостоятельный интерес, так как позволяют глубже познать процессы, происходящие в кристаллофосфорах, и объяснить ранее не понятые экспериментальные результаты.

В настоящей работе эксперименты поставлены на кристаллофосфоре  $KJ-Tl$ , типичном для ЩГК, активированных ртутеподобными ионами. Исследовалось влияние пространственного распределения  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров на активаторную люминесценцию, стимулированную с  $F$ -центров. Кристаллы возбуждались рентгеновским облучением при  $260^\circ K$  в течение 1 мин. Режимы облучения: трубка БСВ-2Сu, напряжение 55 кв, ток 40 ма, расстояние от окна трубки до кристалла 5 см, алюминиевый фильтр толщиной 2 мм. Наблюдалась люминесценция, стимулированная в максимуме  $F$ -полосы поглощения, при непрерывном или импульсном ( $\tau_u = 10^{-7}$  сек.) облучении. Соответственно применялись две системы регистрации — медленная и скоростная. Температурная область исследований  $60 \div 300^\circ K$ . Концентрация таллия в кристаллах варьировалась от  $3.5 \cdot 10^{-6}$  до  $2.8 \cdot 10^{-1}$  мол. %.

### Методика изменения пространственного распределения $F$ - и $Tl^{++}$ -центров

Для характеристики пространственного распределения использовалась, как и в работе [1], функция  $\nu(r)$ , показывающая зависимость распределения концентрации  $F$ -центров от расстояния до ближайших акти-

ваторных дырочных центров. Такое представление является приемлемым, так как  $F$ -центров в облученных кристаллофосфорах всегда больше, чем  $Tl^{++}$ -центров [2].

Представляются возможными два способа изменения пространственного распределения дефектов. В соответствии с [1] в кристаллах с различным содержанием активатора пространственное распределение дефектов, образующихся при одинаковых условиях радиационного воздействия, различно. В слабо активированных кристаллах ( $10^{-5}$  мол.%) генерируются преимущественно не связанные, удаленные  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центры, в то время как в высоко активированных кристаллах ( $10^{-1}$  мол.%) преобладают близко расположенные центры. Отсюда вытекает первый способ изменения пространственного распределения, основанный на использовании образцов с различным содержанием активирующей примеси.

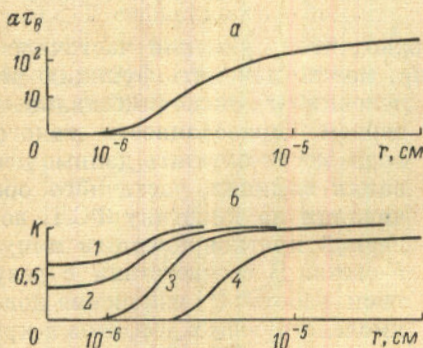


Рис. 1. Зависимость постоянной высвечивания и функции  $K$  от расстояния.

$a$  — постоянная высвечивания,  $b$  — функция  $K(r, t)$ . 1 —  $\alpha t = 0.5$ , 2 — 1, 3 — 4, 4 — 40.

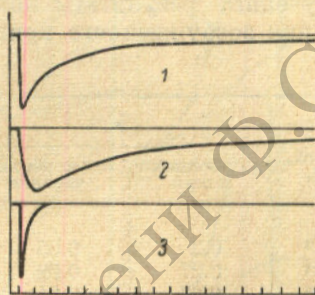


Рис. 2. Импульсы ФСЛ кристалла  $KJ-Tl$   $5 \cdot 10^{-4}$  мол. %.

$T = 80^\circ K$ . 1 — до обесцвечивания (усиление 1), 2 — после обесцвечивания (усиление 20), 3 — импульс стимуляции. Метки времени  $2 \cdot 10^{-7}$  сек.

На втором способе остановимся более подробно. Вследствие влияния внутренних локальных полей  $Tl^{++}$ -центров на вероятность ионизации возбужденных  $F$ -центров стабильность последних зависит от геометрического фактора. При облучении кристаллов светом из области  $F$ -полосы наряду с уменьшением концентрации  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров происходит и изменение функции  $\nu(r, t)$ . Покажем, что на начальных стадиях  $F$ -облучения в первую очередь высвечиваются близлежащие, сильно взаимодействующие  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центры. Пусть в начальный момент времени  $t=0$  пространственное распределение дефектов было произвольным  $\nu(r, 0)$ . Для определения  $\nu(r, t)$  в некоторый момент времени  $t$  составим следующие уравнения:

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\nu}{dt} &= -\alpha\nu + \nu\nu_1, \\ \frac{d\nu_1}{dt} &= \alpha\nu - (w + \nu + u)\nu_1, \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где  $\nu_1$  — концентрация возбужденных  $F$ -центров,  $\alpha$  — вероятность поглощения света  $F$ -центром,  $w$  — вероятность термополевой ионизации возбужденных  $F$ -центров,  $\nu$  — вероятность излучательного перехода в  $F$ -центре,  $u$  — вероятность туннельной ионизации возбужденного  $F$ -центра. Используя условие квазистационарности изменения населенности возбужденных уровней  $F$ -центров при непрерывном возбуждении, получим

$$\nu(r, t) = \nu(r, 0) \exp\left(-\frac{w + u}{w + \nu + u} \alpha t\right) \equiv \nu(r, 0) K(r, t). \quad (2)$$

Из выражения (2) следует, что в момент времени  $t$  распределение  $\nu(r)$  отличается от начального множителем  $K$ , являющимся функцией не только времени, но и расстояния. Назовем величину  $\tau_n = (w+v+u)/[\alpha(w+u)]$  постоянной высвечивания (время, в течение которого концентрация  $F$ -центров, находящихся на расстоянии  $r$  от активаторных дырок, уменьшится в  $e$  раз). В общем случае постоянная высвечивания увеличивается с расстоянием. Это означает, что при определенной дозе  $F$ -облучения в большей мере высвечиваются близлежащие  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центры и в меньшей мере удаленные. На рис. 1 показаны рассчитанные зависимости постоянной высвечивания и функции  $K(r, t)$  от  $r$  для таких условий, когда термополевая ионизация преобладает над туннельной. Расчеты произведены для кристалла  $KJ-Tl$ , находящегося при температуре  $60^\circ K$ . Видно, что при определенных дозах  $F$ -облучения функция  $K$  близка к нулю в области малых значений  $r$ , в то время как при больших  $r$  она мало отличается от единицы.

Полученные результаты показывают, что, применяя частичное обесцвечивание возбужденного кристалла, можно изменять функцию распределения  $\nu(r)$ . Экспериментальным критерием справедливости такого вывода могут служить данные исследования влияния частичного обесцвечивания на кинетику ФСЛ, возбуждаемой кратковременным импульсом  $F$ -света. В соответствии с результатами работы [1] изменение доли взаимодействующих дефектов в кристалле приводит к изменению соотношения отдельных временных компонентов люминесценции, что сказывается

Концентрация активатора, мол. %	$\chi$	
	до обесцвечивания	после обесцвечивания
$5 \cdot 10^{-4}$	0.2	0.05
$2.7 \cdot 10^{-3}$	0.27	0.09
$1.9 \cdot 10^{-2}$	0.67	0.24

на величине  $\chi = [I_{1\max}(T_1)c(T_2)]/[I_{2\max}(T_2)c(T_1)]$ . Здесь  $I_{1\max}$  — амплитуда компонента ФСЛ, затухающего за время  $\tau_u$ , наблюдаемого при такой температуре  $T_1$ , когда возбужденные  $F$ -центры, не взаимодействующие с полем активаторных дырок, т. е. удаленные, «заморожены» ( $w \ll v$ ).  $I_{2\max}$  — амплитуда компонента, затухающего за время  $\tau_u$ , при такой температуре  $T_2$ , когда время жизни всех возбужденных  $F$ -центров меньше  $\tau_u$  независимо от их расстояния до активаторных дырок;  $c$  — температурный коэффициент. Величина  $\chi$  показывает долю участия в люминесценции близко расположенных  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров. На рис. 2 приведены осциллограммы импульсов ФСЛ до и после частичного обесцвечивания кристалла, а в таблице показано связанное с этим изменение величины  $\chi$ . Обесцвечивание производилось при температуре  $60^\circ K$ . Температура  $T_1$  принималась равной  $60^\circ K$ , а  $T_2$  —  $110^\circ K$ . После обесцвечивания величина  $\chi$  уменьшается, что связано с уменьшением доли взаимодействующих дефектов, определяемым преимущественным высвечиванием близлежащих пар.

Наблюдаемые эффекты не могут быть вызваны простым уменьшением концентрации дефектов в кристалле при обесцвечивании. Это подтверждает следующий опыт. Кристалл облучался рентгеновскими лучами в течение такого времени, чтобы интенсивность люминесценции была одного порядка с интенсивностью люминесценции частично обесцвеченного кристалла. Этим достигается примерное равенство дефектов в обоих случаях. Оказалось, что кинетика люминесценции и величина  $\chi$  близки к соответствующим характеристикам необесцвеченного кристалла. Это говорит о том, что наблюдаемые эффекты связаны не с простым уменьшением концентрации дефектов при обесцвечивании, а с изменением их пространственного распределения.

Итак, можно констатировать согласие развиваемых представлений с полученными экспериментальными данными. В качестве второго способа изменения пространственного распределения  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров можно применить метод частичного обесцвечивания.

## Влияние пространственного распределения $F$ - и $Tl^{++}$ -центров на низкотемпературный спад ФСЛ

Составим дифференциальные уравнения, описывающие люминесценцию, возникающую при поглощении света  $F$ -центрами, находящимися в бесконечно тонких сферических слоях радиуса  $r$  и толщиной  $dr$  вокруг активаторных дырок. Общий объем всех таких слоев обозначим  $dV$ .

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\nu_1}{dt} &= \alpha\nu - (w + v + u)\nu_1, \\ \frac{dN}{dt} &= w\nu - (\beta + \delta)N. \end{aligned} \right\} \quad (3)$$

Здесь  $\beta$  — вероятность рекомбинации электронов, освобожденных из  $F$ -центров с  $Tl^{++}$ -центрами,  $\delta$  — вероятность захвата электронов другими дефектами. Интенсивность возбуждающего света выбираем настолько малой, чтобы концентрация  $F$ -центров за время

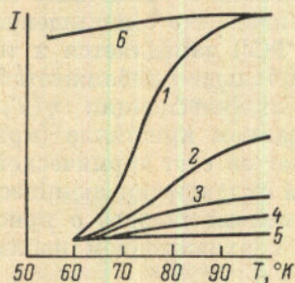


Рис. 3. Температурная зависимость интенсивности ФСЛ.

$I$  — концентрация таллия  $3.5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 - 5 \cdot 10^{-4}$ ,  $3 - 2.7 \cdot 10^{-3}$ ,  $4 - 1.9 \cdot 10^{-2}$ ,  $5 - 1.3 \cdot 10^{-1}$  мол. %. Кривая 6 —  $\gamma(T)$ . Кривые 1—5 нормированы в точке  $T = 60^\circ \text{K}$ .

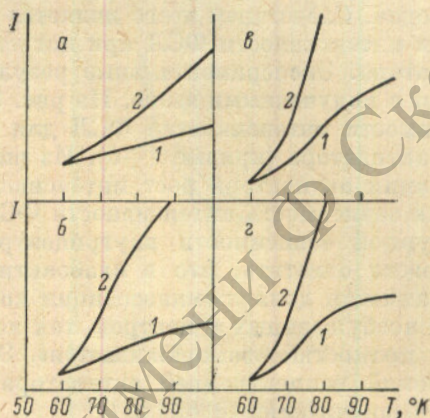


Рис. 4. Влияние частичного обесцвечивания на температурную зависимость интенсивности ФСЛ.

$1$  — до обесцвечивания,  $2$  — после обесцвечивания. а — концентрация таллия  $1.9 \cdot 10^{-2}$ , б —  $2.7 \cdot 10^{-3}$ , в —  $5 \cdot 10^{-4}$ , г —  $3.5 \cdot 10^{-5}$  мол. %.

проведения опыта практически не изменялась. Из уравнений (3) следует, что стационарные концентрации возбужденных  $F$ -центров и зонных электронов будут соответственно

$$\nu_{\text{ст.}} = \frac{\alpha\nu}{w + v + u} \quad \text{и} \quad N_{\text{ст.}} = \frac{w\nu_{\text{ст.}}}{\beta + \delta},$$

а интенсивность люминесценции элементарного объема  $dV$  кристалла

$$dI = \eta (\beta N_{\text{ст.}} + u\nu_{\text{ст.}}) dV.$$

Тогда суммарное свечение получается интегрированием по всему объему кристалла, что можно записать в виде

$$I = \alpha\eta \int_0^{r_0} \frac{w\nu}{w + v + u} \gamma dV + \alpha\eta \int_0^{r_0} \frac{u\nu}{w + v + u} dV. \quad (4)$$

Здесь  $\gamma = \beta/(\beta + \delta)$ ,  $\eta$  — коэффициент, учитывающий температурную зависимость внутрицентральной люминесценции,  $r_0$  — половина среднего расстояния между  $Tl^{++}$ -центрами.

Не производя интегрирования, проанализируем выражение (4). Первый интеграл в (4) описывает люминесценцию, возникающую за счет термполевого механизма ионизации возбужденных  $F$ -центров, второй описывает туннельную люминесценцию. Следует отметить, что интенсивность туннельной люминесценции является функцией температуры (через

параметр  $w$ ). И только при достаточно малых  $T$ , когда  $u+v \gg w$ , она не зависит от температуры. С другой стороны, при  $u+v \ll w$  люминесценция, определяемая термополевым механизмом, не зависит от температуры. Это указывает на то, что следует с осторожностью применять обычные критерии, отделяющие туннельную люминесценцию (независимость люминесценции от температуры) от люминесценции другого происхождения.

Рост концентрации активатора приводит к увеличению  $\nu(r)$  в области малых значений  $r$  и уменьшению величины  $r_0$ . Первое ведет к тому, что подынтегральные функции в (4) возрастают в области малых значений  $r$ . При этом область интегрирования ограничивается по верхнему пределу все меньшими значениями  $r_0$ . Это является причиной того, что в интегральной люминесценции все большую роль приобретают близлежащие  $F$ - и  $\text{Ti}^{++}$ -центры, для которых эффект «замораживания» наступает при более низких температурах и для которых выше вероятность туннельных переходов. Следствием этого является уменьшение относительного возрастания интенсивности ФСЛ при нагревании с повышением концентрации активатора. Экспериментальные результаты качественно полностью совпадают с полученными выше. На рис. 3 приведены кривые температурной зависимости интенсивности ФСЛ для кристаллов с различным содержанием активатора (кривые 1-5). Из рис. 3 видно, что с повышением концентрации активатора рост интенсивности ФСЛ замедляется и температурная зависимость интенсивности ФСЛ все больше приближается к температурной зависимости внутрицентральной люминесценции  $\eta(T)$ .

Можно отметить, что в слабоактивированном кристалле (кривая 1) подавляющая доля люминесценции возникает за счет термической ионизации возбужденных  $F$ -центров, так как при охлаждении люминесценция почти полностью «замораживается». Этого нельзя сказать о кристаллах с высокой концентрацией активатора, где с охлаждением наблюдается лишь незначительный спад.

Изменение пространственного распределения дефектов вторым способом, т. е. частичным обесцвечиванием возбужденного кристалла, дает аналогичные результаты. На рис. 4 представлены экспериментальные зависимости  $I(t)$  для четырех образцов до и после частичного обесцвечивания. Во всех случаях после обесцвечивания увеличивается скорость нарастания интенсивности ФСЛ при нагревании.

#### Зависимость соотношения светосумм кратковременного и длительного компонентов люминесценции от пространственного распределения дефектов

При кратковременном импульсном возбуждении ( $10^{-7}$  сек.) ответные импульсы ФСЛ и фотолюминесценции (ФЛ) имеют сложную форму [1, 3, 4]. В обоих случаях при температуре выше  $100^\circ \text{K}$  они состоят из двух временных компонентов — кратковременного  $I_k$  и длительного  $I_d$ . Отношение светосумм высвечиваемых в обоих компонентах ФЛ  $s = I_k \tau_k / I_d \tau_d$  изучалось в работах [3, 4]. Здесь  $\tau_k$  и  $\tau_d$  — время затухания кратковременного и длительного компонентов люминесценции соответственно. В работе [4] изучалось это соотношение для ФСЛ. В этой работе обнаружена зависимость соотношения светосумм от концентрации активатора в кристалле в температурном интервале  $85 \div 120^\circ \text{K}$ . С уменьшением концентрации активатора величина  $s$  уменьшается. Изменения времени затухания кратковременного компонента  $\tau_k$ , описанные в [1], обнаружены не были и предполагалось, что  $\tau_k$  в исследуемом температурном интервале постоянно и равно  $\tau_d$ . Поэтому светосумма кратковременного компонента считалась пропорциональной его амплитуде во всем температурном интервале, что, как показано в [1], верно лишь для кристаллов с высокой концентрацией.

В настоящей работе обнаружена концентрационная зависимость соотношения  $s$  обратного знака по сравнению с [4] (рис. 5). Увеличение концентрации активатора вызывает уменьшение  $s$ . Измерения были проведены в интервале температур  $110 \div 160^\circ \text{K}$ , где  $\tau_k = \tau_d$ . Можно предполо-

жить, что зависимость  $s$  от концентрации активатора связана с параллельным изменением пространственного распределения дефектов. С повышением концентрации активатора все большее участие в люминесценции принимают близкие пары  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров. Надо отметить, что в случае близкого парного расположения дефектов после перехода электрона  $F$ -центра на  $Tl^{++}$ -центр возбужденный ион  $Tl^{+}$  находится в электрическом поле близлежащей анионной вакансии ( $\alpha$ -центра). Электрическое поле  $\alpha$ -центра может изменить структуру возбужденного центра свечения, что приведет к наблюдаемому изменению соотношения  $s$ . В связи с этим представляют интерес результаты работы [5], где изучалось действие внешнего электрического поля на соотношение светосумм кратковременного и длительного компонентов ФЛ. Установлено, что электрическое поле приводит к уменьшению величины  $s$ , что является серьезным аргументом в пользу сделанного предположения.



Рис. 5. Зависимость соотношения компонентов от температуры и концентрации активатора.

1 —  $3.5 \cdot 10^{-5}$ , 2 —  $1.9 \cdot 10^{-2}$ ,  
3 —  $1.3 \cdot 10^{-1}$  мол. %.



Рис. 6. Влияние частичного обесцвечивания на соотношение компонентов.

Кристалл с концентрацией  $Tl$   $1.9 \cdot 10^{-2}$  мол. %. 1 — до обесцвечивания, 2 — после обесцвечивания.

Эксперименты с частичным обесцвечиванием также подтверждают это предположение. Уменьшение доли близких пар дефектов при обесцвечивании увеличивает величину  $s$  (рис. 6). Поэтому можно считать доказанным, что соотношение светосумм, высвечиваемых в кратковременном и длительном компонентах, и связанное с ним соотношение населенностей уровней  ${}^3P_1$  и  ${}^3P_0$  центров свечения является характеристикой, чувствительной к пространственному распределению  $F$ - и  $Tl^{++}$ -центров.

Полученные в настоящей работе экспериментальные результаты показывают, что характеристики ФСЛ кристаллофосфора  $KJ-Tl$ , связанной с освобождением электронов из  $F$ -центров и рекомбинацией их с  $Tl^{++}$ -центрами, зависят от пространственного расположения последних. Такие особенности ФСЛ, как различная величина низкотемпературного спада интенсивности ФСЛ в кристаллах с различным содержанием активатора, зависимость соотношения населенностей уровней  ${}^3P_1$  и  ${}^3P_0$  от содержания активатора, влияние частичного обесцвечивания на эти особенности и кинетику импульсной ФСЛ, определяются именно различием в пространственном распределении дефектов.

#### Литература

- [1] Е. Ф. Мартынович, И. А. Парфианович. Матер. XIX совещ. по люминесценции (кристаллофосфоры), том 1, стр. 126, ЛатвГУ, Рига, 1970.
- [2] В. В. Пологрудов, Э. Э. Пензина. Изв. АН СССР, сер. физ., 12, 1996, 1967.
- [3] Б. Я. Берзинь. Радиационная физика, 113. 1. Изд. «Зинатне», Рига, 1964.
- [4] В. Г. Черняк. Канд. дисс., Рига, 1968.
- [5] Л. Е. Нагли. Изв. АН ЛССР, сер. физ. и техн. наук, 2, 123, 1968.

Поступило в Редакцию 30 декабря 1970 г.