

УДК 535.376

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ KCl-Tl

А. П. Дружинин, Н. И. Лебедева и Н. С. Несмелов

Исследована ЭЛ KCl-Tl с различной концентрацией Tl (от 0.003 до 0.27 мол. %) в кристалле при температуре 300 К. Измерен спектр излучения, содержащий полосы: при 300 нм и около 440 нм. Обсуждается природа излучения в этих полосах и механизмы возбуждения центров свечения. Сделан вывод, что основным механизмом возбуждения ионов активатора является внутрицентровое возбуждение горячими электронами, ускоренными в электрическом поле до оптических энергий.

Эффективность передачи энергии экситонами примесным центрам и другие свойства экситонов закономерным образом меняются в гомологическом ряду щелочно-галоидных кристаллов [1]. С целью уточнения роли экситонов в механизме активаторной электролюминесценции (ЭЛ) ЩГК, исследованной нами на NaCl-Ag [2, 3], целесообразно провести наблюдения на других кристаллах с резко отличающимися свойствами экситонов. Таким кристаллом является, например, выбранный нами KCl-Tl.

Исследовались кристаллы с концентрацией Tl от 0.003 до 0.27 мол. % при температуре 300 К. В отличие от NaCl-Ag, ЭЛ KCl-Tl не затухает при многократном воздействии импульсов напряжения, что связывается [3] с невозможностью образования в KCl-Tl В-центров, участвующих в создании в NaCl-Ag прикатодного отрицательного заряда в виде катионных вакансий.

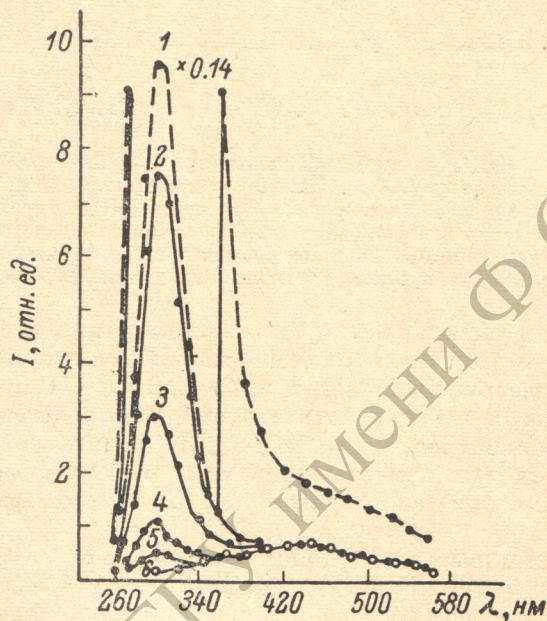
Спектр ЭЛ KCl-Tl (рисунок) содержит 2 полосы: ярко выраженную в области 300 нм и относительно слабую полосу с максимумом около 440 нм. Первая полоса обусловлена излучением иона Tl⁺, поскольку совпадает с ним по спектральному положению и интенсивность ее сильно зависит от концентрации введенного таллия. Возбуждение ионов Tl⁺ электронами, ускоренными в электрическом поле, может осуществляться тремя способами: при ударном возбуждении экситонов, либо оклоактиваторных экситонов и передаче их энергии иону активатора, а также при прямом взаимодействии с ним горячего электрона. В KCl-Tl передача энергии экситонов центрам свечения не происходит [1, 4], поэтому возможным остаются два последних механизма. Преобладание прямого возбуждения активатора электронным ударом в сильных электрических полях было показано еще в экспериментах с NaCl-Ag [2].

Выход люминесценции при фотовозбуждении в полосе околоактиваторного экситона зависит от кристалла, температуры, вида примеси и ее концентрации. Так, в KCl-Tl с концентрацией Tl ≥ 0.03 мол. % выход свечения ионов Tl⁺ близок единице [9] и пренебречь этим механизмом в случае ЭЛ уже нельзя. Независимость второй полосы от концентрации активатора и совпадение по спектру с полосой излучения неактивированного KCl (кривая 6 на рисунке) показывает, что эта полоса обусловлена структурными дефектами основной кристаллической решетки, и ее природа та же, что и в неактивированных образцах [5].

По литературным данным [6, 7] в спектре KCl-Tl при определенных условиях появляются активаторные полосы излучения в видимой области.

Так, авторами^[6] доказывается связь рентгенолюминесценции в области 2.7 эВ с туннельным переходом в парах центров $\{Tl^0-Tl^{2+}\}$. В измеренных нами спектрах ЭЛ эта полоса не наблюдается, что говорит об отсутствии захвата электронов ионами Tl^+ в сильных электрических полях ($\sim 10^6$ В/см) с образованием Tl^+ -центров. Ранее, для случая неактивированных кристаллов, было показано, что в этих условиях аналогичный процесс захвата электрона из зоны проводимости анионной вакансиией также не происходит [3].

При значительных концентрациях (> 0.01 мол. %) таллия в кристалле, согласно [7], происходит образование парных центров $Tl^+ Tl^+$, которые



Спектры электролюминесценции KCl-Fe с различной концентрацией Tl.
1 — 0.27, 2 — 0.07, 3 — 0.03, 4 — 0.01, 5 — 0.003 мол. %, 6 — неактивированный кристалл KCl.

излучают также в голубой области. Фотовозбуждение в полосе поглощения этих центров позволяет получать спектр излучения, в котором интенсивность голубой полосы превышает интенсивность полосы излучения Tl^+ -центров [7]. В наших образцах KCl с большой концентрацией Tl также наблюдалась фотолюминесценция парных центров. Однако при фотовозбуждении обнаружить эту полосу в явном виде не удается. На наш взгляд, это объясняется тем, что спектр энергий горячих электронов, ускоренных сильным электрическим полем в диэлектрике, довольно широк. Поэтому возбуждение центров горячими электронами не обладает избирательными свойствами, как фотовозбуждение. Соотношение интенсивностей полос излучения определяется, прежде всего, вероятностью взаимодействия электрона с центром, которая, в свою очередь, зависит от его эффективного сечения взаимодействия и концентрации. Если разница первой величины для Tl^+ - и Tl^+Tl^+ -центров находится в пределах одного порядка, то соотношение их концентраций настолько значительно, что полоса излучения двойных центров незаметна на фоне собственного излучения и излучения Tl^+ -центров.

Наблюдавшаяся нами в NaCl-Ag активаторная полоса в видимой области связывалась с излучением околоактиваторного экситона. В KCl-Tl, однако, излучение околоактиваторного экситона не наблюдается [8], что и определяет отличие в спектре ЭЛ этого кристалла по сравнению с NaCl-Ag.

Таким образом, полоса излучения при ЭЛ, связанная с внутрицентровым излучением иона активатора, присутствует как в NaCl-Ag, так и в KCl-Tl, независимо от различной способности экситонов передавать энергию центрам свечения в этих кристаллах. Поэтому механизм возбуждения иона активатора, связанный с экситонами, не является основным при ЭЛ.

Вклад околоактиваторных экситонов в возбуждение ионов активатора, как было отмечено выше, зависит от многих параметров и, вероятно, может быть значительным при ЭЛ некоторых кристаллов. Основной же механизм возбуждения ионов активатора при ЭЛ щгк осуществляется при непосредственном взаимодействии с ними электронов зоны проводимости, ускоренных в электрическом поле до оптических энергий.

В заключение авторы выражают благодарность А. В. Владимирову за выращенные кристаллы.

Литература

- [1] Е. А. Васильченко, Х. Р.—В. Йыги, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, А. Ф. Малышева, Э. С. Тийслер. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 112, Рига, 1973.
- [2] Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов, А. В. Владимиров. ФТТ, 19, 640, 1977.
- [3] Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов, А. В. Владимиров. ФТТ, 21, 625, 1979.
- [4] Ч. Б. Лущик, Е. А. Васильченко, Н. Е. Лущик, Л. А. Пунг. Тр. ИФА АН ЭССР, 39, 3, 1972.
- [5] Г. А. Воробьев, С. Г. Еханин, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. ФТТ, 17, 1495, 1975.
- [6] Я. Р. Боганс, И. Ф. Лейнерте—Нейланде, У. К. Кандерс. Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 4, Рига, 1973.
- [7] А. А. Маароос, Р. И. Гиндин, А. А. Хав. Монокристаллы, спиритилляторы и органические люминофоры. Вып. 6, часть 1, 156, 1972.
- [8] Л. А. Лембра. Тр. ИФА АН ЭССР, 44, 154, 1975.
- [9] Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, И. А. Мерилоо. Тр. ИФА АН ЭССР, 28, 3, 1964.

Поступило в Редакцию 21 марта 1979 г.