

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ α -ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПО ДАННЫМ ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. П. Дружинин и Н. С. Несмелов

Предложена методика оценки мгновенных значений неравновесной концентрации (N_{α}^i) одиночных анионных вакансий на основе известных люминесцентных характеристик α -центров и некоторых закономерностей, установленных для электролюминесцентного процесса в ЩГК. Проведено экспериментальное опробирование предложенной методики, результаты которого подтвердили ранее высказанное предложение о том, что концентрация α -центров, принимающих участие в электролюминесценции (ЭЛ) ЩГК, значительно превышает равновесное ее значение в недеформированных кристаллах. Проведены измерения квантового выхода ($\eta_{\text{эл.}\alpha}$) ЭЛ неактивированных NaCl, KCl и KBr. Значения $\eta_{\text{эл.}\alpha}$ коррелируют с эффективностью механизма возбуждения и величиной N в этих ЩГК. Предложенная методика может быть применена для определения некоторых других параметров центров свечения (эффективного сечения, внутрицентрального квантового выхода и др.).

Концентрация центров свечения, проявляющихся в электролюминесценции (ЭЛ) неактивированных ЩГК, по косвенным оценкам [1], может достигать $10^{18} - 10^{19} \text{ см}^{-3}$. В настоящее время надежно установлена природа этих центров [2, 3]. Это так называемые α -центры, связанные в основном с одиночными анионными вакансиями [4]. Предпринятые нами попытки провести прямые измерения сверхравновесной концентрации α -центров по спектрам поглощения в тонких слоях ЩГК после воздействия на них электрического поля дали отрицательный результат. Причина этого состоит, очевидно, в том, что после выключения поля происходит коагуляция одиночных вакансий в комплексы [5], и поэтому их концентрация быстро снижается до равновесной. Таким образом, для измерения неравновесной концентрации этих центров необходимо использовать методику, которая позволяла бы определять мгновенные значения этого параметра во время воздействия на образец электрического поля. Решение этой задачи оказывается возможным на основе использования изученных ранее люминесцентных характеристик α -центров [4] и некоторых закономерностей, установленных для электролюминесцентного процесса в ЩГК [6, 7].

Следует отметить, что методика, аналогичная описанной ниже, может быть использована для определения концентрации и некоторых параметров (внутрицентральной квантовый выход, эффективное сечение и др.) как структурных, так и активаторных электролюминесцирующих центров, когда использование обычных способов измерения этих величин оказывается невозможным или затруднительным.

При возбуждении ЭЛ в тонких слоях активированных кристаллов возбуждаются и излучают одновременно два типа центров: ионы активатора и α -центры [6]. Для квантового выхода ЭЛ в полосе излучения центров каждого типа имеем выражения [8]

$$\left. \begin{aligned} \eta_{\text{эл.}\alpha} &= \frac{B_{\alpha}}{I} = \frac{\sigma_{\alpha} N_{\alpha} d \eta_{\alpha}}{\lambda} \frac{W_{\kappa} - W_{\text{в}\alpha}}{eE}, \\ \eta_{\text{эл.ак.}} &= \frac{B_{\text{ак.}}}{I} = \frac{\sigma_{\text{ак.}} N_{\text{ак.}} d \eta_{\text{ак.}}}{\lambda} \frac{W_{\kappa} - W_{\text{в ак.}}}{eE}. \end{aligned} \right\} (1)$$

Индексы «ак.» и «а» обозначают, что параметр характеризует активаторный или α -центр соответственно. В уравнениях (1) σ — эффективное сечение взаимодействия электрона с центром свечения, N — концентрация центров свечения, η — внутрицентральной квантовый выход, d — толщина образца, λ — средняя длина свободного пробега горячего электрона, W_{κ} — энергия, соответствующая краю собственного поглощения решетки, W_{ν} — энергия возбуждения центра свечения, B — число квантов в полосе излучения, I — величина активной составляющей тока через образец, E — напряженность электрического поля в образце, e — энергия электрона.

Поскольку измерения квантового выхода в каждой полосе могут производиться на одном и том же образце и при одних и тех же условиях, то величины d , E , W_{κ} , λ и I в обоих уравнениях (1) одни и те же.

Излучение α -центров связано с экситоноподобным возбуждением ближайших к анионной вакансии галоидных ионов. Поэтому, основываясь на данных работы [9] об эффективных поперечных сечениях для анионного и катионного примесных центров, можно принять

$$\left. \begin{aligned} \sigma_{\alpha} &= \frac{\pi a^2}{2}, \\ \sigma_{\text{ак.}} &= \frac{\pi a^2}{4}, \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

где a — постоянная решетки.

Из (1) и (2) для концентрации α -центров получаем выражение

$$N_{\alpha} = \frac{1}{2} \frac{B_{\alpha}}{B_{\text{ак.}}} \frac{N_{\text{ак.}} \eta_{\text{ак.}}}{\eta_{\alpha}} \frac{W_{\kappa} - W_{\nu \text{ ак.}}}{W_{\kappa} - W_{\nu \alpha}} \quad (3)$$

Выражение (3) будет справедливо при малых концентрациях активаторной примеси (не выше $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$). Это условие следует из того, что линейная зависимость квантового выхода активатора от его концентрации, описываемая уравнением (1), экспериментально наблюдается до указанных концентраций [7, 8].

Основным механизмом, обуславливающим ЭЛ тонких слоев ШГК, является прямое возбуждение центров свечения электронным ударом, характеризуемое средней длиной свободного пробега электрона — λ . В активированном кристалле с концентрацией примеси до $2.8 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ величина λ близка значению соответствующего параметра для неактивированного кристалла [8]. Следовательно, концентрация α -центров в активированном кристалле, определенная по формуле (3), будет практически совпадать с концентрацией α -центров в неактивированном кристалле.

Возможная погрешность в определении N_{α} из уравнений (1) обусловлена двумя факторами: 1) допущением, сделанным при выводе этих уравнений [8], по которому потери энергии горячего электрона на колебания решетки считались несущественными; 2) выбором величин эффективных сечений взаимодействия центров свечения с горячим электроном [9].

Однако трудно ожидать, что эти допущения могут существенно повлиять на определяемую величину N_{α} , поскольку в итоговое выражение для N_{α} входят отношения величин $(W_{\kappa} - W_{\nu \text{ ак.}})/(W_{\kappa} - W_{\nu \alpha})$ и $\sigma_{\text{ак.}}/\sigma_{\alpha}$, а не их абсолютные значения. Все остальные параметры в выражении (3) измеряются экспериментально. Поэтому предлагаемая методика позволяет определять концентрацию α -центров со значительно более высокой точностью, чем методика, использованная в работе [1], основанная на абсолютном значении длины ионизационного пробега электронов.

При наличии в кристалле активаторных центров свечения двух типов концентрация центров каждого типа может быть измерена с достаточно высокой точностью оптическим методом. Тогда из уравнений (1) оказывается возможным экспериментальное определение отношения эффективных сечений взаимодействия активаторных центров первого и второго типа — σ_1/σ_2 , а при заданной величине σ_1/σ_2 легко определяется отношение внутрицентральных квантовых выходов этих центров.

Для расчета концентрации α -центров с использованием выражения (3) необходимо измерить число квантов, излученных в α -полосе и в активаторной полосе излучения данного ЩГК — B_α и $B_{ак.}$, а также соответствующую концентрацию активатора в кристалле. Измерения проводились на трех щелочно-галогидных основаниях: NaCl, KCl, KBr. Величины $B_{ак.}$ и B_α измерялись на активированных ЩГК: NaCl-Ag, KCl-Tl, KBr-Tl, содержащих малые концентрации активатора $N_{ак.}$, которые определялись оптическим методом.

Критерием уровня возбуждения при ЭЛ в соответствии с [10] является плотность активной составляющей тока через образец, поэтому измерения на данных кристаллах проводились при одинаковой плотности тока. Кроме того, использовались образцы со слоями одинаковой толщины ($d=5 \pm 0.5$ мкм) и диаметром 250–300 мкм. Возбуждение кристаллов осуществлялось при комнатной температуре импульсами напряжения длительностью 100 мкс.

Значения параметров, входящих в выражение (3), для концентрации α -центров и величины N_α , рассчитанные по (3)

Кристалл	Результаты измерений			Литературные данные			Результаты расчета	
	$N_{ак.} \cdot 10^{-17}$, см ⁻³	$B_{ак.} \cdot 10^{-17}$, кв./с	$B_\alpha \cdot 10^{-17}$, кв./с	W_k , эВ	$W_{эВ}^{ак.}$, эВ	$W_{эВ}^\alpha$, эВ	$N_\alpha \cdot 10^{-18}$, см ⁻³	N_α среднее, см ⁻³
KBr-Tl	4	6.9					5.9	$5.7 \cdot 10^{18}$
	12	22	23.4				5.6	
	20	37		6.58 [11]	4.7 [12]	6.15 [13]	5.5	
KCl-Tl	4	2.5					8.5	$8.5 \cdot 10^{18}$
	12	7	12.6	7.6 [11]	5 [12]	6.96 [11]	8.8	
	20	12.2					8.4	
	28	17					8.4	
NaCl-Ag	4	1.9					25.5	$2.6 \cdot 10^{19}$
	12	5.4					26.8	
	20	9.2	32.7	7.7 [11]	5.9 [14]	7.16 [13]	26.3	
	28	13					26	

В таблице приведены все параметры, входящие в выражение (3), в том числе измеренные экспериментально величины B_α , $B_{ак.}$, $N_{ак.}$, а также рассчитанные значения N_α для NaCl, KCl, KBr.

Результаты расчета показывают, что концентрация α -центров, принимающих участие в ЭЛ ЩГК, значительно превышает равновесную концентрацию одиночных анионных вакансий, обычно наблюдаемую в недеформированных кристаллах при комнатных температурах ($\sim 10^{16} \div 10^{17}$ см⁻³). Таким образом, под действием электрического поля в слое ЩГК происходит образование дополнительного количества α -центров, проявляющихся затем в ЭЛ.

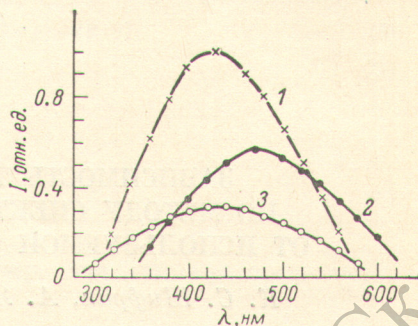
Из линейности яркостно-токовых характеристик, наблюдаемых для всех указанных кристаллов, в α -полосе излучения следует, что квантовый выход остается постоянным в диапазоне электрических полей от возникновения ЭЛ $E_{св.}$ до пробоя образца. Иными словами, концентрация α -центров в этих полях не меняется. Следовательно, появление дополнительного числа α -центров происходит при напряженности электрического поля, меньшей $E_{св.}$.

По всей видимости, создание α -центров является следствием интенсивного образования дислокаций, которое происходит в тонких слоях ЩГК под действием электрического поля с напряженностью, меньшей величины $E_{св.}$ для данного кристалла [15, 16].

В полях, превышающих $E_{св.}$, процессы генерации одиночных анионных вакансий и их исчезновения (например, в результате объединения

в комплексы вакансий) уравнивают друг друга, что ведет к установлению стационарной неравновесной концентрации α -центров.

Представляет интерес провести сравнение величин квантового выхода ЭЛ в α -полосе излучения для различных ЩГК. На рисунке приведены спектры излучения α -центров трех кристаллов, измеренные при одинаковом уровне возбуждения. Величина квантового выхода ЭЛ определяется как концентрацией центров свечения, снижающейся в ряду NaCl—KCl—KBr, так и эффективностью механизма возбуждения, возрастающей в ряду KCl—NaCl—KBr. Совместное действие этих факторов приводит к тому, что величина квантового выхода ЭЛ неактиви-



Спектры ЭЛ α -центров, измеренные при одинаковом уровне возбуждения.

1 — NaCl, 2 — KBr, 3 — KCl.

рованных ЩГК, как следует из рисунка, убывает в ряду NaCl—KBr—KCl.

Вопрос о причинах различий неравновесной концентрации α -центров, возникающей под действием электрического поля в различных ЩГК, требует особого изучения. В частности, отсутствие корреляции между полученными значениями N_α и энергиями образования вакансий в различных ЩГК может быть обусловлено неэлементарностью полосы α -излучения, что показано для случая NaCl в работе [8], а для случая KBr можно ожидать на основе данных работ [17]. Из этих работ следует, что в так называемую полосу α -излучения дают вклад не только центры, связанные с одиночными анионными вакансиями, но и с другими вакансионными дефектами (бивакансиями, катионными вакансиями и т. д.).

Литература

- [1] Н. С. Несмелов. Изв. вузов, физика, №75, 52, 1970.
- [2] Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. ФТТ, 14, 1282, 1972.
- [3] Г. А. Воробьев, С. Г. Еханин, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. ФТТ, 17, 1495, 1975.
- [4] R. Onaka, J. Fujita, A. Fukuda. J. Phys. Soc. Japan, 18, 263, 1963.
- [5] Ван-Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, М., 1962.
- [6] А. П. Дружинин, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. Опт. и спектр., 47, 917, 1979.
- [7] А. П. Дружинин, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. Опт. и спектр., 48, 65, 1980.
- [8] А. П. Дружинин, Н. С. Несмелов. ФТТ, 22, 2181, 1980.
- [9] Н. Е. Лущик, Х. А. Соовик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 42, 61, 1974.
- [10] В. Л. Работкин, М. Б. Котляревский, А. К. Гомзяков. Изв. вузов, физика, № 7, 129, 1968.
- [11] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Вост. Сиб. кн. изд., Иркутск, 1977.
- [12] Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 6, 5, 1957.
- [13] R. Onaka, J. Fujita. J. Quant. Spectrosc. Rad. Transf., 2, 599, 1962.
- [14] Ч. Б. Лущик, Е. А. Васильченко, Н. Е. Лущик, Л. А. Пунг. Тр. ИФА АН ЭССР, 39, 3, 1972.
- [15] Г. А. Воробьев, М. М. Милюшкина, С. Г. Еханин, Н. С. Несмелов. ФТТ, 15, 2545, 1973.
- [16] Г. А. Воробьев, Н. И. Лебедева, Н. С. Несмелов. ФТТ, 16, 3122, 1974.
- [17] T. C. Ang, H. M. Y. J. Phys. C, 10, 3205, 1977.

Поступило в Редакцию 3 января 1980 г.