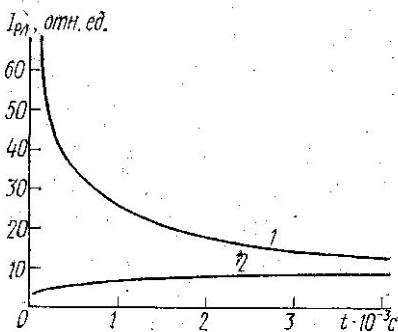


Т. С. БЕССОНОВА, А. И. СОБКО

О КИНЕТИКЕ РАЗГОРАНИЯ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОВ ЛЕЙКОСАПФИРА

Рассмотрены различные типы кривых разгорания радиolumинесценции во время облучения. На основе общих уравнений, описывающих кинетику изменения концентраций локализованных зарядов, получены аналитические выражения, объясняющие экспериментально наблюдаемые зависимости.

Известно, что при возбуждении кристаллофосфоры способны накапливать светосумму на электронных и дырочных ловушках, что приводит к росту выхода люминесценции до некоторого стационарного равновесного уровня, определяющегося скоростью захвата, рекомбинации и высвобождения свободных и локализованных зарядов (см., например, [1]). В работах [2, 3] было отме-



Зависимость интенсивности радиolumинесценции от времени облучения для кристалла лейкосапфира, термообработанного в вакууме (1) и кислороде (2)

«аномально» разгорания радиolumинесценции в синей полосе у кристаллов лейкосапфира. В этой полосе после быстрого начального нарастающего участка наступает медленный, но очень существенный спад интенсивности свечения (рис. 1, кривая 1). Этому факту можно дать два объяснения: спадание выхода радиolumинесценции в этой полосе вызвано увеличением выхода в других полосах [2] или уменьшение интенсивности свечения связано с убыванием концентрации центров люминесценции в процессе облучения [3].

Как показали результаты исследований, кинетика разгорания в синей полосе радиolumинесценции лейкосапфира зависит от типа предварительной окислительно-восстановительной обработки кристалла: после отжига в вакууме наблюдается «аномальность», а после отжига в кислороде — обычное разгорание (рис. 1, кривая 2). При этом интенсивность и кинетика свечения в других областях спектра меняются слабо, что указывает на большую достоверность второго предположения.

Как высокотемпературная термообработка, так и облучение ионизирующей радиацией может менять валентность примесных центров свечения. И если центрам свечения примесь является в строго определенном валентном состоянии, то характер кинетики радиолоуминесценции будет зависеть от того, находится ли после термоотжига примесь в состоянии способном к излучению или нет. Изменение валентности эквивалентно локализации на уровнях данного типа электронов либо дырок. Поэтому теоретическое рассмотрение различных кинетик разгорания может быть проведено на основе зонной теории люминесценции кристаллофосфоров.

Общие уравнения, учитывающие баланс свободных и локализованных зарядов, имеют вид [1]

$$\frac{dn^{\pm}}{dt} = -\omega^{\pm} n^{\pm} - \sigma_0^{\mp} n^{\pm} u^{\mp} N^{\mp} + \sigma^{\pm} (v^{\pm} - n^{\pm}) u^{\pm} N^{\pm} + \kappa^{\pm} (v^{\pm} - n^{\pm}) E, \quad (1)$$

$$\frac{dN^{\pm}}{dt} = \omega^{\pm} n^{\pm} - \sigma_0^{\pm} n^{\mp} u^{\pm} N^{\pm} - \sigma^{\pm} (v^{\pm} - n^{\pm}) u^{\pm} N^{\pm} + \kappa^{\mp} (v^{\mp} - n^{\mp}) E + \kappa_0 v_0 E, \quad (2)$$

где u^{\pm} — средняя скорость свободных дырок и электронов, v_0 — величина с размерностью концентрации, характеризующая свойства вещества, а остальные обозначения приведены в работе [4].

В этих уравнениях пренебрегаем, междузонными рекомбинациями в силу малой плотности свободных дырок и электронов (что имело место в эксперименте), а также взаимодействием между ловушками, так как интенсивность применявшегося для возбуждения излучения невелика.

В случае облучения ионизирующей радиацией поглощение энергии происходит преимущественно в основном веществе. Математически это означает, что

$$\kappa^{\pm} v^{\pm} \ll \kappa_0 v_0. \quad (3)$$

Полагая в соответствии с [1], что

$$n^+ = \bar{n}^- = n \quad \frac{dN^{\pm}}{dt} = 0 \quad \omega^{\pm} = \omega_T^{\pm}, \quad (4)$$

где ω_T^{\pm} — вероятность теплового высвобождения локализованных зарядов в единицу времени, и учитывая (3), получим из (1) и (2) следующие соотношения:

$$u^{\pm} N^{\pm} = \frac{\omega_T^{\pm} n + \kappa_0 v_0 E}{\sigma_0^{\pm} n + \sigma^{\pm} (v^{\pm} - n)}, \quad (5)$$

$$\frac{dn}{dt} = \frac{\sigma_0^- n (\omega_T^- n + \kappa_0 v_0 E)}{\sigma_0^- n + \sigma^- (v^- - n)} - \frac{\sigma_0^+ n (\omega_T^+ n + \kappa_0 v_0 E)}{\sigma_0^+ n + \sigma^+ (v^+ - n)} + \kappa_0 v_0 E. \quad (6)$$

Считаем, что квант света излучается при рекомбинации свободного электрона с локализованной дыркой. Тогда интенсивность свечения есть

$$I = q \sigma_0^- n u^- N^-. \quad (7)$$

q учитывает, что не все рекомбинации сопровождаются излучением ($q \leq 1$).

Подставляя в (7) выражение для n и u^-N^- из (5) и (6), получаем

$$\frac{dl}{dt} = q\sigma_0^- \cdot \frac{\omega_T^- n^2 (\sigma_0^- + \sigma^-) + \sigma^- (2\omega_T^- n + \kappa_0 v_0 E) (v^- - n) + \sigma^- \kappa_0 v_0 E}{[\sigma_0^- n + \sigma^- (v^- - n)]^2} \cdot \frac{dn}{dt} \quad (8)$$

Отсюда следует, что знак функции dl/dt определяется знаком функции dn/dt . Иными словами, рост или падение интенсивности свечения со временем облучения зависит от характера изменения концентрации локализованных зарядов.

Докажем, что существует такое $n = n_\infty$, при котором для всех n , удовлетворяющих неравенству $n > n_\infty$, производная $dn/dt < 0$. При этом следует учесть, что n , а следовательно, и n_∞ не могут превышать меньшей из концентраций ловушек v^\pm .

В общем случае найти явное выражение для n_∞ весьма затруднительно. Это можно сделать при $\sigma_0^+ = 0$ и $\omega_T^\pm = 0$. Рассмотрим оба эти частных случая.

В первом случае из (6) вытекает неравенство относительно

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\sigma_0^- n (\omega_T^- n + \kappa_0 v_0 E)}{\sigma_0^- n + \sigma^- (v^- - n)} + \kappa_0 v_0 E < 0. \quad (9)$$

Решение неравенства (9) дает

$$n_\infty = \frac{\sqrt{(\kappa_0 v_0 E \sigma^-)^2 + 4\kappa_0 v_0 E \sigma^- v^- \sigma_0^- \omega_T^-} - \kappa_0 v_0 E \sigma^-}{2\sigma_0^- \omega_T^-} < v^-. \quad (10)$$

Если $v^+ \geq v^-$, то при любых n из интервала $v^- > n > n_\infty$ производная $\frac{dn}{dt} < 0$. Значение $n = n_\infty$ соответствует стационарной плотности заполненных ловушек, если $\frac{dl}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0$.

Проиллюстрируем сказанное нахождением явной зависимости $n = n(t)$. Решение уравнения (9):

$$\frac{\sigma_0^- - \sigma^-}{2a} \ln |an^2 + bn + c| - \left[\frac{(\sigma_0^- - \sigma^-) b}{2a} - \sigma^- v^- \right] \cdot \frac{1}{\sqrt{p}} \ln \left| \frac{2an + b - \sqrt{p}}{2an + b + \sqrt{p}} \right| = -t + A, \quad (11)$$

где

$$a = \sigma_0^- \omega_T^-, \quad b = \kappa_0 v_0 E \sigma^-, \quad c = -\kappa_0 v_0 E \sigma^- v^-, \quad p = b^2 - 4ac,$$

A — константа.

Предположим $\sigma_0^- = \sigma^-$, поскольку найти явное выражение для $n(t)$ из (11) не представляется возможным. Тогда в зависимости от начальных условий получаем два выражения для $n = n(t)$. Если $n(0) = n_0 > n_\infty$, то

$$n(t) = \frac{\sqrt{p} - b + (b + \sqrt{p}) B_1 \exp(-\sqrt{p} t)}{2a [1 - B_1 \exp(-\sqrt{p} t)]} \quad (12)$$

спадающая со временем функция.

Если $n_0 < n_\infty$, то

$$n(t) = \frac{\sqrt{p} - b - (b + \sqrt{p}) B_2 \exp(-\sqrt{p} t)}{2a [1 + B_2 \exp(-\sqrt{p} t)]} \quad (13)$$

нарастающая со временем функция.

В (12) и (13) B_1 и B_2 — неотрицательные константы, определяющиеся из начальных условий.

При $\omega_T^\pm = 0$ уравнение (6) примет вид

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\sigma_0^- n \kappa_0 v_0 E}{\sigma_0^- n + \sigma^- (v^- - n)} - \frac{\sigma_0^+ n \kappa_0 v_0 E}{\sigma_0^+ n + \sigma^+ (v^+ - n)} + \kappa_0 v_0 E. \quad (14)$$

Производная $dn/dt < 0$, когда

$$(\sigma_0^+ \sigma_0^- - \sigma^+ \sigma^-) n^2 + \sigma^+ \sigma^- (v^- + v^+) n + \sigma^+ \sigma^- v^+ v^- > 0. \quad (15)$$

Из решения (15) следует, что существуют такие n_∞ , при которых при всех n из промежутка $n_\infty < n < \min(v^\pm)$ производная $dn/dt < 0$.

В рассматриваемом случае ($\omega_T^\pm = 0$) можно найти явную зависимость $n = n(t)$, если предположить, что параметры, определяющие кинетику процесса, удовлетворяют некоторым дополнительным требованиям.

Пусть, например, $\sigma_0^\pm = \sigma^\pm$. Тогда соотношение (14) преобразуется:

$$\frac{dn}{dt} = - \frac{\kappa_0 v_0 E (v^+ + v^-) n}{v^+ v^-} + \kappa_0 v_0 E. \quad (16)$$

Его решение

$$n = \frac{v^+ v^-}{v^+ + v^-} + \left(n_0 - \frac{v^+ v^-}{v^+ + v^-} \right) \exp \left(- \kappa_0 v_0 E \frac{v^+ + v^-}{v^+ v^-} t \right). \quad (17)$$

Очевидно, если $n_0 < \frac{v^+ v^-}{v^+ + v^-}$, то $n(t)$ — возрастающая функция, и наоборот.

Так как предположения $\sigma_0^\pm = 0$ или $\omega_T^\pm = 0$ соответствуют пренебрежению в (6) отрицательными членами, то очевидно, что если ими не пренебрегать, то при соответствующих $n > n_\infty$ производная $\frac{dn}{dt}$ и по-прежнему отрицательна.

Таким образом, если в начальный момент времени ловушки заполнены достаточно плотно, будет наблюдаться аномальный спад интенсивности свечения с течением времени, в противном случае — нормальная кривая разгорания.

Кроме двух рассмотренных условий, при которых можно найти явное выражение для n_∞ , следует отметить также случай, когда $\sigma^+ = 0$, т. е. когда при возбуждении отсутствует захват дырок на центры свечения. В этом случае $n_\infty = 0$ и при любых положительных n_0 будет наблюдаться уменьшение интенсивности радиолюминесценции в процессе облучения до нулевого значения.

Протекающие процессы и, значит, уравнение (6) симметричны относительно дырок и электронов. Поэтому если считать, что квант света излучается при рекомбинации свободных дырок с локализованными электронами, то все сказанное выше останется справедливым, если в обозначениях

$$\sigma_0^+, \sigma_0^-, \sigma^+, \sigma^-, \nu^+, \nu^-, \omega_T^+, \omega_T^-$$

индексы (+) и (—) поменять местами и взаимозаменить слова «электрон» и «дырка».

Возвращаясь к понятию валентности центра свечения, полученные результаты можно сформулировать следующим образом. При облучении ионизирующей радиацией центры синего свечения изменяют свою валентность, и их концентрация стремится к равновесному при данных условиях возбуждения значению. Если в результате термической обработки концентрация центров свечения в кристалле выше равновесной, то будет наблюдаться спадание интенсивности радиолуминесценции, и наоборот.

Аномальность разгорания имеет место в лейкосапфире только после термообработки в вакууме. Поскольку отжиг в вакууме есть восстановительный процесс, при котором происходит понижение положительной валентности или повышение отрицательной, то, по-видимому, свечение в синей полосе является результатом рекомбинации свободных дырок с локализованными электронами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966, с. 48.
2. Бессонова Т. С., Станиславский М. П. и др. «Изв. АН СССР», сер. физ., 38, 1201, 1974.
3. Бессонова Т. С., Станиславский М. П. и др. «Оптика и спектроскопия», 37, 279, 1974.
4. Бессонова Т. С., Собко А. И. «Вестн. Моск. ун-та», физ., астр., 16, № 5, 604, 1975.

Поступила в редакцию
8.5 1974 г.

НИИЯФ