

10. Волькенштейн Ф. Ф., Карпенко И. В., Тимашев С. Ф. ДАН СССР, 1972, 206, 136.
11. Тимашев С. Ф. В сб.: «Электронные процессы на поверхности полупроводников». Новосибирск, 1974, с. 201.
12. Мотт Н., Девис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., 1974, с. 117.
13. Киселев В. Ф., Прудников Р. В., Федоров Г. Г. ДАН СССР, 1973, 208, 387.
14. Литовченко В. Г., Фролов О. С., Серба А. А. «Радиотехника и электроника», 1964, 9, 1046.
15. Jaklevic R. C., Lambe J. «Phys. Rev. Lett.», 1966, 17, 1139; «Phys. Rev.», 1968, 165, 821.
16. Повхан Т. И. «Журнал научной и прикладной фотографии и кинематографии», 1974, 19, 221.
17. Акимов И. А. В сб.: «Спектроскопия фотопревращений в молекулах». Л., 1977, с. 239.

Кафедра
общей физики для хим. ф-та

Поступила в редакцию
09.03.78

УДК 535.376

Т. С. БЕССОНОВА, А. И. СОБКО

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СТАЦИОНАРНОЙ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ДВУХУРОВНЕВОЙ СИСТЕМЕ

В опубликованных нами работах [1—3] отмечены интересные зависимости параметров радиолюминесценции (РЛ) рубина ($Al_2O_3 + Cr$) от количества введенной примеси и температуры облучения. Так, при измерении интенсивности РЛ в R-линиях (I_R) обнаружилось, что I_R является слабой функцией концентрации ионов хрома Cr^{3+} , что оказывается следствием малой величины внутреннего и внешнего тушения. Кроме того, было получено, что при понижении температуры от комнатной (T_K) до температуры жидкого азота (T_A) интенсивность свечения заметно изменяется, причем это изменение распадается на две стадии. При концентрации Cr^{3+} до $\sim 0,2$ вес. % сразу после охлаждения образцов I_R скачком возрастает, а затем в процессе дальнейшего облучения начинает медленно падать до некоторого стационарного уровня, отличающегося от уровня при T_K . Величина «скачка» тем меньше, чем больше концентрация Cr^{3+} , и при $C_{Cr^{3+}} \geq 0,2$ вес. % эта величина меняет знак: I_R в таких образцах после охлаждения резко падает, оставаясь затем практически неизменной. Мы полагали, что скачок в изменении I_R связан с изменением вероятности внутрицентровых излучательных переходов, а стадия медленного уменьшения I_R в процессе облучения при T_A обусловлена перераспределением концентрации локализованных зарядов.

В настоящей работе мы делаем попытку теоретически интерпретировать совокупность наблюдавшихся явлений на основе рассмотренной кинетики электронно-дырочных процессов в рамках зонной схемы кристаллофосфора. В общем случае эта задача является очень сложной и не имеет однозначного решения, поэтому мы будем вынуждены использовать некоторые приближения и допущения, которые вытекают из имеющихся в настоящее время экспериментальных данных по рубину (такой подход применен для других веществ авторами ра-

бот [4, 5]). Обоснуем сначала выбор той или иной зонной схемы для рассмотрения интересующих нас явлений в образцах с разной концентрацией хрома.

На рис. 1 (кривая *a*) изображена концентрационная зависимость интенсивности стационарной РЛ в *R*-линиях для случая облучения при T_K . Из этого рисунка видно, что на значительном участке концентраций $C_{Cr^{3+}}$ I_R практически постоянна, заметно уменьшаясь лишь при очень малых $C_{Cr^{3+}}$. В слабоконцентрированных образцах содержание хрома сравнимо с концентрацией случайных примесей и прочих дефектов решетки. Рекомбинация вторичных зарядов на этих примесях и дефектах может быть конкурирующим каналом для ре-

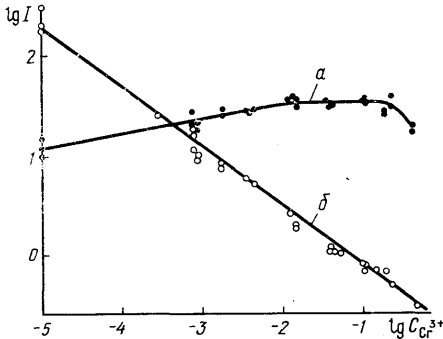


Рис. 1. Зависимость интенсивности радиолюминесценции в *R*-линиях (*a*) и в синей полосе (*b*) от концентрации Cr^{3+} в рубине при комнатной температуре

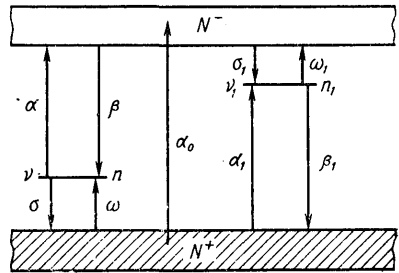


Рис. 2. Зонная модель, содержащая один дырочный и один электронный уровень

комбинации зарядов на хrome. Действительно, в спектрах РЛ слабоконцентрированных кристаллов наблюдается синяя полоса свечения, интенсивность которой тем больше, чем меньше содержание хрома (рис. 1, кривая *b*). Можно считать, что спад I_R при малых концентрациях Cr^{3+} связан с наличием конкурирующего рекомбинационного процесса на центрах синего свечения (внешнее тушение). При больших же концентрациях хрома влиянием посторонних дефектов можно пренебречь, однако в таких образцах, как известно [6], возрастает выход РЛ в линиях излучения пар, обусловленных обменным взаимодействием ионов Cr^{3+} , что также приводит к некоторому незначительному уменьшению интенсивности РЛ в *R*-линиях (внутреннее тушение). Эффекты тушения более четко проявляются в процессе облучения при T_a [3]. Исходя из вышесказанного будем считать, что в высококонцентрированных образцах захват и рекомбинация вторичных зарядов при облучении происходят только на ловушках, образуемых примесью хрома. При малых же значениях $C_{Cr^{3+}}$ необходимо учитывать процессы, протекающие на центрах синего свечения.

Следует отметить, что в спектрах РЛ рубина наблюдается также слабая полоса свечения в ультрафиолетовой (УФ) области, но ее интенсивность практически не зависит ни от концентрации хрома, ни от температуры облучения, поэтому центры УФ-свечения мы исключаем из рассмотрения.

Итак, можно считать, что в сильноконцентрированном рубине ловушки вторичных зарядов и центры их рекомбинации связаны только

с наличием ионов хрома. По данным работ [7, 8] изоморфное замещение ионов алюминия ионами хрома в решетке Al_2O_3 приводит к локальному изменению градиента кристаллического поля. Это изменение обусловлено, с одной стороны, несферическим распределением заряда на ионе хрома, а с другой — искажением решетки за счет различия в радиусах ионов Cr^{3+} и Al^{3+} . Согласно гипотезе, высказанной в работе [3], изменение кристаллического поля вблизи ионов Cr^{3+} приводит к образованию уровней захвата вторичных зарядов, возникающих при поглощении ионизирующей радиации. До облучения эти ловушки свободны и электрически нейтральны, а в процессе облучения они заполняются электронами и дырками. Известно, что захват зарядов на ионах хрома сопровождается изменением спектра поглощения рубина благодаря появлению центров наведенной окраски. Как следует из работ [9, 10], такой центр окраски (ЦО) связан с заполнением дырочной ловушки. Рекомбинация свободного электрона с локализованной дыркой переводит соответствующий ион хрома в возбужденное состояние, возврат из которого в основное сопровождается излучением R -линий. Отсюда следует, что возникновение ЦО при облучении и излучение РЛ являются взаимосвязанными. Поэтому, рассматривая процессы радиолуминесценции, мы будем учитывать и особенности радиационного окрашивания рубина.

В кристаллах с небольшой концентрацией хрома наведенное поглощение сохраняется после облучения в течение длительного времени, что говорит о малой вероятности тепловых выбросов с уровней захвата. В то же время, в работе [3] было получено, что по мере увеличения $C_{Cr^{3+}}$ термическая стабильность наведенной окраски падает, что является следствием уменьшения энергий активации электронных ловушек у тех ионов хрома, которые располагаются в решетке Al_2O_3 на расстояниях, меньших некоторой критической величины. Поэтому для рассмотрения процессов в сильноконцентрированном рубине мы будем использовать двухуровневую систему, в которой центр дырочного захвата термически стабилен, а электронная ловушка обладает при облучении заметной вероятностью тепловой активации.

Согласно [4, 5], общие уравнения, описывающие кинетику свободных и локализованных зарядов, в случае стационарного состояния можно записать следующим образом:

$$\alpha - \beta n u^- N^- - \omega n + \sigma (v - n) u^+ N^+ = 0, \quad (1)$$

$$\alpha_1 - \beta_1 n_1 u^+ N^+ - \omega_1 n_1 + \sigma_1 (v_1 - n_1) u^- N^- = 0, \quad (2)$$

$$\alpha_0 + \alpha - \sigma_1 (v_1 - n_1) u^- N^- + \omega_1 n_1 - \beta n u^- N^- = 0, \quad (3)$$

$$\alpha_0 + \sigma (v - n) u^+ N^+ + \omega n - \beta_1 n_1 u^+ N^+ = 0, \quad (4)$$

$$n = n_1, \quad (5)$$

где u^- , u^+ — средние тепловые скорости электронов и дырок в зонах, N^+ , N^- — концентрации свободных дырок и электронов;

v , v_1 — концентрации дырочных и электронных ловушек;

n , n_1 — концентрации локализованных дырок и электронов;

$\alpha_0 = \kappa_0 v_0 E$ — концентрация электронно-дырочных пар, образующихся в зонах в единицу времени;

- E — интенсивность облучения;
 v_0 — величина, имеющая размерность концентрации и характеризующая свойства основного вещества;
 $\alpha = \kappa(v - n)E$ — концентрация дырочных ловушек, заполняемых непосредственно облучением в единицу времени;
 $\alpha_1 = \kappa_1(v_1 - n_1)E$ — концентрация электронных ловушек, заполняемых непосредственно облучением в единицу времени;
 $\kappa_0, \kappa_1, \kappa$ — коэффициенты пропорциональности, константы;
 ω, ω_1 — вероятности высвобождения дырки и электрона из соответствующих ловушек в единицу времени;
 β — сечение рекомбинации свободного электрона с локализованной дыркой;
 β_1 — сечение рекомбинации свободной дырки с локализованным электроном;
 σ — сечение захвата свободной дырки дырочной ловушкой;
 σ_1 — сечение захвата свободного электрона электронной ловушкой (см. рис. 2).

В соответствии с вышесказанным, интенсивность наведенного поглощения в рубине пропорциональна количеству заполненных дырочных ловушек n , а интенсивность РЛ в R -линиях представима в виде:

$$I_R = q\beta n u^- N^-, \quad (6)$$

где q — величина, указывающая, какая часть рекомбинаций свободных электронов с локализованными дырками происходит с излучением квантов света.

Из системы (1)–(5) получим уравнение для концентрации заполненных ловушек n :

$$\beta n \frac{\omega_1 n + \kappa_0 v_0 E + \kappa(v - n)E}{\beta n + \sigma_1(v_1 - n)} + \beta_1 n \frac{\omega n + \kappa_0 v_0 E + \kappa_1(v_1 - n)E}{\beta_1 n + \sigma(v - n)} - \kappa_0 v_0 E - \kappa_1(v_1 - n)E - \kappa(v - n)E = 0. \quad (7)$$

Интенсивность РЛ при этом выражается формулой

$$I_R = q\beta n \frac{\omega_1 n + \kappa_0 v_0 E + \kappa(v - n)E}{\beta n + \sigma_1(v_1 - n)}. \quad (8)$$

В классических работах по использованию зонной модели для интерпретации оптических явлений в кристаллофосфорах авторы исходили из предположения о слабом заполнении электронно-дырочных ловушек. Такой подход неприемлем для рубина, облученного ионизирующей радиацией [11], и мы вынуждены рассматривать кинетические процессы в $Al_2O_3 + Cr$ в предположении произвольного заполнения ловушек. Следуя [5], представим ω и ω_1 в виде:

$$\omega = \omega_T + \omega_E, \quad (9)$$

$$\omega_1 = \omega_{1,T} + \omega_{1,E}, \quad (10)$$

где $\omega_T = \exp(-\varepsilon/kT)$, $\omega_{1,T} = \exp(-\varepsilon_1/kT)$ — вероятности высвобождения зарядов тепловой энергией (ε и ε_1 — глубины ловушек), а $\omega_E = DE$ и $\omega_{1,E} = D_1 E$ — вероятности высвобождения зарядов падающим излучением (D и D_1 — константы).

Как отмечено выше, дырочные уровни в рубине достаточно глубокие и, следовательно, можно считать, что

$$\omega_T = 0. \quad (11)$$

Более того, при облучении ионизирующей радиацией

$$\alpha_1 = \omega_E = 0, \quad (12)$$

что вытекает из следующих соображений. Для осуществления процессов, характеризующихся величинами α_1 и ω_E , требуется, чтобы электрон из валентной зоны получил при облучении ионизирующей радиацией порцию энергии, лежащую в очень узком энергетическом интервале. Отсюда ясно, что удельный вес ловушек, на которые забрасываются электроны данными способами, ничтожно мал по сравнению с концентрацией этих ловушек, и вклад рассматриваемых переходов (α_1 и ω_E) пренебрежим по сравнению с интенсивностью других процессов (захват, рекомбинация, тепловое высвобождение).

Дополнительные данные о соотношении между параметрами ловушек в зонной схеме вытекают из рассмотрения кинетики термовысвечивания в пике 580 К [3], связанном с термическим разрушением центров наведенной окраски. Параметрические кривые, построенные по методу [5] для этого пика, не укладываются ни на линейные, ни на квадратичные теоретические кривые, а занимают некоторое промежуточное положение. По-видимому, вероятность повторных захватов, высвобождаемых теплом при 580 К электронов, сравнима по величине с вероятностью их рекомбинации с локализованными дырками, т. е. имеет место соотношение

$$\beta n \sim \sigma_1 (v_1 - n_1), \quad (13)$$

что в свою очередь говорит о справедливости при T_K неравенства

$$\beta n \gg \sigma_1 (v_1 - n_1). \quad (14)$$

По нашим данным, при T_K в слабоконцентрированном рубине ловушки в состоянии насыщения заполнены примерно на 40% [11]. Отсюда следует, что при комнатной температуре в рубине

$$\sigma_1 / \beta \ll 1. \quad (15)$$

Предположим далее, что в рассматриваемой модели электронно-дырочных переходов имеет место сильное внешнее тушение, т. е.

$$\beta_1 n \gg \sigma (v - n). \quad (16)$$

Учитывая (11), (12) и (16), получим из (7) и (8) следующее выражение для I_R :

$$I_R = q\kappa (v - n) E. \quad (17)$$

При облучении ионизирующей радиацией поглощение энергии происходит в основном веществе. Математически это означает, что

$$\alpha_0 \gg \{\kappa v E, \kappa_1 v_1 E\}. \quad (18)$$

Полагая $v = v_1$, преобразуем (7) с учетом соотношений (11), (12), (15) и (18) в следующее уравнение для концентрации заполненных ловушек n :

$$\beta \omega_1 n^2 + \beta \alpha_0 n - \sigma_1 \kappa v^2 E = 0. \quad (19)$$

Разложив решение этого уравнения в ряд и ограничиваясь членом 1-го порядка, найдем

$$n = \sigma_1 \kappa \nu^2 E (\beta \kappa_0 \nu_0 E)^{-1} \ll \nu. \quad (20)$$

Подставив (20) в (16), приходим к выводу, что (16) имеет место, если

$$\beta_1 \gg \sigma. \quad (21)$$

Тогда из (17) следует, что

$$I_R = q \kappa \nu E, \quad (22)$$

и, значит, с ростом ν величина интенсивности РЛ увеличивается пропорционально содержанию хрома в образцах, что противоречит изложенным выше экспериментальным результатам.

Получим теперь выражение для I_R , сделав предположение, обратное (21), а именно:

$$\beta_1 \ll \sigma. \quad (23)$$

Из (7), (8), (12) и (23) вытекает, что

$$I_R/q = \kappa_0 \nu_0 E + \kappa (\nu - n) E - \beta_1 n \sigma^{-1} (\nu - n)^{-1} \kappa_0 \nu_0 E. \quad (24)$$

Учитывая, что степень заполнения ловушек, обусловленных хромом, не превышает 40%, и принимая во внимание (18), (23) и (24), получим

$$I_R = q \kappa_0 \nu_0 E, \quad (25)$$

т. е. интенсивность РЛ в R -линиях не зависит от концентрации примеси (в пределах ошибки, допускаемой нами при пренебрежении малыми величинами). Полученный результат согласуется с экспериментальными данными и подтверждает справедливость соотношения (23), физический смысл которого заключается в пренебрежении процессами внешнего тушения. Единственным параметром в (25), зависящим от температуры, является величина q . Как мы уже отметили, в сильноконцентрированном рубине q при T_a ниже, чем при T_R (в связи с наличием уровня тушения, возникающего благодаря взаимодействию пар [6]). Выражение (25) показывает, что после охлаждения образцов и изменения q интенсивность РЛ должна оставаться постоянной в процессе облучения, что и наблюдается в эксперименте. В то же время в рубине с малой концентрацией хрома I_R при T_a медленно падает [3], что свидетельствует о наличии в таких кристаллах по крайней мере еще одного типа ловушек вторичных зарядов.

Этот случай будет рассмотрен в последующих публикациях.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Туманов В. И., Хаимов-Мальков В. Я. «Оптика и спектроскопия», 1974, 37, № 2, 279.
2. Бессонова Т. С., Собко А. И. «Вестн. Моск. ун-та», 1975, 16, № 5, 604.
3. Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Собко А. И., Хаимов-Мальков В. Я. «Журн. прикл. спектроскопии», 1977, 27, № 2, 238.
4. Фок М. В. Введение в кинетику люминесценции кристаллофосфоров. М., 1964.
5. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966.

6. Моргенштерн Э. Л., Неуструев В. Б. «Изв. АН СССР. Сер. физ.», 1973, 37, № 3, 641.
7. Laugance N., McIrvine E. C., Lambe J. «J. Phys. Chem. Solids», 1962, 23, 513.
8. Liao P. F., Hartmann S. R. «Phys. Rev.», 1973, B8, N 1, 69.
9. Сидорова Е. А., Волынец Ф. К., Сцепуро Н. А. «Журн. прикл. спектроскопии», 1973, 18, 828.
10. Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Хаимов-Мальков В. Я., Собко А. И. IV Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов, ч. 1. Саласпилс, 1978, с. 109.
11. Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Хаимов-Мальков В. Я., Собко А. И. Координационное совещание по актуальным вопросам физики ионных кристаллов. Тезисы докладов. Рига, 1978, с. 4.

НИИЯФ

Поступила в редакцию
12.04.77