

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соколов А. А., Тернов И. М. Релятивистский электрон. М., 1974.
2. Синхротронное излучение. Под ред. Соколова А. А. и Тернова И. М. М., 1966.
3. Соколов А. А. Введение в квантовую электродинамику. М., 1958.
4. Тернов И. М., Халилов В. Р. Изв. вузов. Физика, 1967, № 5, 43.
5. Соколов А. А., Тернов И. М. ДАН СССР, 1966, 166, 1332.
6. Соколов А. А., Тернов И. М. ЖЭТФ, 1953, 25, 698.
7. Гальцов Д. В., Павленко Ю. Т. Вестн. Моск. ун-та. Физ., астроном., 1968, № 3, 114.
8. Schneider J. Phys., Rev. Lett., 1959, 2, 504.

Поступила в редакцию  
08.07.78

УДК 535.376

Т. С. БЕССОНОВА, А. И. СОБКО

### ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ИНТЕНСИВНОСТЬ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И КОНЦЕНТРАЦИЮ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ КРИСТАЛЛОВ РУБИНА

В работах [1—4] приведены результаты экспериментов и некоторые теоретические расчеты, касающиеся выяснения зависимости интенсивности радиолюминесценции (РЛ) рубина в  $R$ -линиях от концентрации хрома в образцах и температуры облучения. В предыдущей публикации [4] нами были рассмотрены электронно-дырочные процессы в кристаллах рубина на основе привлечения двухуровневой зонной схемы, которая позволяет интерпретировать температурную зависимость РЛ в сильноконцентрированных образцах. Там же было отмечено, что двухуровневая модель не объясняет наблюдавшегося снижения уровня РЛ в  $R$ -линиях при длительном низкотемпературном облучении. В настоящей работе сделана попытка рассмотреть электронно-дырочные процессы в рубине, используя трехуровневую схему с двумя электронными и одним дырочным уровнями. При этом добавочный электронный уровень считаем принадлежащим центру синего свечения, рекомбинацией зарядов на котором, как указывалось в [4], в слабоконцентрированном рубине нельзя пренебречь. Итак, полагаем, что уровни  $\nu$  и  $\nu_1$  связаны с наличием хрома в образцах, а уровень  $\nu_2$  и есть уровень центра синего свечения, т. е. рекомбинация свободной дырки с локализованным на уровне электроном дает РЛ в синей области. Такой механизм синего свечения вытекает из данных по зависимости кинетики радиолюминесценции от окислительно-восстановительных условий термообработки образцов [5].

Физические принципы используемой модели подробно обсуждены в работе [4]. Смысл всех параметров, характеризующих ловушку  $\nu_2$ , тот же, что и соответствующих параметров ловушки  $\nu_1$ . Как и раньше, рассматривая радиолюминесцентные свойства рубина, будем учитывать и некоторые особенности его радиационного окрашивания. Напомним, что интенсивность наведенного поглощения (НП) у образцов слабоконцентрированного рубина при температуре жидкого азота ( $T_a$ ) ниже, чем при комнатной температуре ( $T_R$ ). Интенсивность же РЛ в  $R$ -линиях при охлаждении испытывает скачок, обусловленный изменением вероятности внутрицентровых излучательных переходов, а затем в процессе облучения при  $T_a$  медленно падает, что связано

с перераспределением концентрации локализованных зарядов [3]. Составим общую систему уравнений, описывающих кинетику изменения концентраций свободных и локализованных зарядов в трехуровневой модели для стационарного случая:

$$\kappa(v-n)E - \omega n - \beta n u^- N^- + \sigma(v-n)u^+ N^+ = 0; \quad (1)$$

$$\kappa_1(v_1 - n_1)E - \omega_1 n_1 - \beta_1 n_1 u^+ N^+ + \sigma_1(v_1 - n_1)u^- N^- = 0; \quad (2)$$

$$\kappa_2(v_2 - n_2)E - \omega_2 n_2 - \beta_2 n_2 u^+ N^+ + \sigma_2(v_2 - n_2)u^- N^- = 0; \quad (3)$$

$$\begin{aligned} & \kappa_1(v_1 - n_1)E + \kappa_2(v_2 - n_2)E + \kappa_0 v_0 E + \omega n - \\ & - \beta_1 n_1 u^+ N^+ - \beta_2 n_2 u^+ N^+ - \sigma(v-n)u^+ N^+ = 0; \end{aligned} \quad (4)$$

$$n = n_1 + n_2. \quad (5)$$

Для интенсивности РЛ в  $R$ -линиях и в синей полосе имеем следующие выражения:  $I_R = q\beta n u^- N^-$  [4] и  $I_c = q_2 \beta_2 n_2 u^+ N^+$ , где  $q_2$  имеет тот же смысл, что и  $q$  [4].

Как и раньше, полагаем  $\omega = 0$  [4]. Более того, будем считать, что  $\kappa_1 = \kappa_2 = 0$ . Действительно, процессы, относящиеся к указанным коэффициентам, означают заброс электронов из валентной зоны на соответствующие уровни. Так, чтобы электрон из валентной зоны попал на электронный уровень, возбуждающая частица должна передать ему энергию  $h\nu$ , такую, что

$$\epsilon_0 - \epsilon_1 < h\nu < \epsilon_0,$$

где  $\epsilon_0$  — ширина запрещенной зоны;  $\epsilon_1$  — глубина электронного уровня, отсчитываемая от края зоны проводимости. В противном случае электрон попадает либо в зону проводимости, либо вернется в валентную. Отсюда ясно, что удельный вес ловушек, на которые забросены электроны из валентной зоны при облучении вещества ионизирующей радиацией, ничтожно мал по сравнению с концентрацией этих ловушек и ловушек, которые взаимодействуют со свободными зарядами иными способами (захват, рекомбинация, тепловое высвобождение).

В работе [4] было показано, что в рубине  $\beta_1 \sigma^{-1} \ll 1$ . В первом приближении будем считать  $\beta_1 = 0$ . Следуя [4], мы далее везде полагаем  $\nu = \nu_1$ . С учетом этих допущений из системы (1)–(5) можно получить следующие выражения для интенсивности РЛ в  $R$ -линиях и в синей полосе:

$$I_R = q\kappa(v-n)E + q\sigma(v-n) \frac{\kappa_0 v_0 E}{\sigma(v-n) + \beta_2 n_2}; \quad (6)$$

$$I_c = q_2 \beta_2 n_2 \frac{\kappa_0 v_0 E}{\sigma(v-n) + \beta_2 n_2}. \quad (7)$$

Согласно экспериментальным результатам в слабоконцентрированном рубине при понижении температуры интенсивность РЛ как в  $R$ -линиях [3], так и в синей полосе (рисунок) изменяется после скачка примерно в три раза, но в противоположных направлениях. Из этого факта и из (6), (7) следует, что  $\sigma(v-n)$  и  $\beta_2 n_2$  — величины одного порядка. Отсюда  $I_R q^{-1}$  одного порядка с величинами  $I_c q_2^{-1}$  и  $\kappa_0 v_0 E$ . Следовательно, членом  $\kappa(v-n)E$  в (1) можно пренебречь (так как  $\kappa_0 v_0 E \gg \kappa v E$  [4]).

Далее будем считать, что уровень синего свечения представляет собой эффективный центр рекомбинации, из которого захваченные

электроны уходят преимущественно посредством рекомбинации с дырками, поступающими на этот уровень из валентной зоны, т. е.  $\omega_2 n_2 \ll \beta_2 n_2 u^+ N^+$ . В силу вышесказанного система (1)–(5) упрощается:

$$\sigma(v-n)u^+N^+ - \beta nu^-N^- = 0; \quad (8)$$

$$\sigma_1(v_1 - n_1)u^-N^- - \omega_1 n_1 = 0; \quad (9)$$

$$\sigma_2(v_2 - n_2)u^-N^- - \beta_2 n_2 u^+ N^+ = 0; \quad (10)$$

$$\kappa_0 v_0 E - \sigma(v-n)u^+N^+ - \beta_2 n_2 u^+ N^+ = 0; \quad (11)$$

$$n = n_1 + n_2. \quad (12)$$

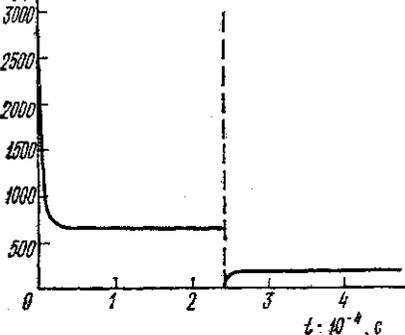
Поскольку концентрация центров НП в облученных слабоконцентрированных образцах в процессе хранения при  $T_R$  практически не изменяется [3], можно заключить, что  $\omega_{1,T} \ll \omega_{1,E}$ , т. е.  $\omega_1 = \omega_{1,E}$ , и от температуры не зависит. Поэтому  $I_c$ , *отн. ед.* для объяснения полученных экспериментальных результатов необходимо предположить, что какие-то другие параметры, входящие в уравнения (8)–(12), должны быть температурно-зависимыми. Согласно [6] сечения захвата и рекомбинации в кристаллофосфорах с малой концентрацией ловушек могут носить диффузионный характер и, следовательно, поразному изменяться с температурой в зависимости от зарядового состояния этих ловушек и свойств исследуемого вещества. Так, если сечения рекомбинации с падением температуры возрастают резко, чем сечения захвата, то следует ожидать уменьшения степени заполнения ловушек по мере понижения температуры. Относительно же интенсивности РЛ можно сказать следующее.

Согласно закону сохранения энергии должно выполняться соотношение

$$\frac{I_R}{q} + \frac{I_c}{q_2} = \kappa_0 v_0 E, \quad (13)$$

которое, впрочем, вытекает из уравнений (8) и (11). Отсюда вытекает, что увеличение интенсивности свечения в одной полосе (после скачка) должно приводить к уменьшению интенсивности свечения в другой. Согласно экспериментальным данным увеличение интенсивности свечения после скачка происходит в синей полосе. Это можно объяснить, если предположить, что сечение  $\beta_2$  с уменьшением температуры возрастает гораздо сильнее, чем  $\beta$ , что и приводит к усилению РЛ в синей полосе и его ослаблению в  $R$ -линиях.

Проиллюстрируем это математически на основании анализа уравнений (8)–(12). Эта система слишком трудна для исследования, поэтому попытаемся ее упростить. Из данных по термовысвечиванию [4] следует, что  $\beta \gg \sigma_1$ , и в первом приближении можно положить



Зависимость интенсивности радиолюминесценции в синей полосе от времени, прошедшего после начала облучения, для слабоконцентрированного рубина (пунктир соответствует моменту снижения температуры образца от  $T_R$  до  $T_2$ )

$\sigma_1 \beta_1^{-1} \rightarrow 0$ . Тогда из (9) следует, что  $n_1 \rightarrow 0$ . Физически такой переход соответствует пренебрежению влиянием уровня  $v_1$  на процессы, происходящие на уровнях  $v$  и  $v_2$ . Тогда получим следующую простую систему:

$$\beta n u^- N^- - \sigma(v - n) u^+ N^+ = 0; \quad (14)$$

$$\beta_2 n_2 u^+ N^+ - \sigma_2(v_2 - n_2) u^- N^- = 0; \quad (15)$$

$$\kappa_0 v_0 E - \sigma(v - n) u^+ N^+ - \beta_2 n_2 u^+ N^+ = 0; \quad (16)$$

$$n = n_2. \quad (17)$$

Решение этой системы:

$$n = \frac{2v v_2}{v + v_2 + \sqrt{(v - v_2)^2 + 4v v_2 \beta \beta_2 \sigma^{-1} \sigma_2^{-1}}}. \quad (18)$$

Для интенсивности РЛ получаем выражения:

$$I_R = \frac{q \kappa_0 v_0 E}{1 + 2v_2 \beta_2 \sigma^{-1} \left[ v - v_2 + \sqrt{(v - v_2)^2 + 4v v_2 \beta \beta_2 \sigma^{-1} \sigma_2^{-1}} \right]^{-1}}; \quad (19)$$

$$I_c = \frac{2q_2 v_2 \beta_2 \kappa_0 v_0 E}{2v_2 \beta_2 + \sigma \left[ v - v_2 + \sqrt{(v - v_2)^2 + 4v v_2 \beta \beta_2 \sigma^{-1} \sigma_2^{-1}} \right]}. \quad (20)$$

Далее введем следующие обозначения:

$$\rho = \frac{\sigma}{\beta_2}; \quad \mu = \frac{\sigma \sigma_2}{\beta \beta_2}; \quad f(T) = \rho \left[ v - v_2 + \sqrt{(v - v_2)^2 + 4v v_2 \mu^{-1}} \right].$$

Тогда

$$I_R = \frac{q \kappa_0 v_0 E}{1 + 2v_2 f^{-1}(T)}; \quad I_c = \frac{2q_2 v_2 \kappa_0 v_0 E}{2v_2 + f(T)}.$$

Продифференцировав, получим, что  $f'(T) > 0$ , если

$$\rho'_T > \frac{2\rho^2 v v_2}{\mu^2 f(T) \sqrt{(v - v_2)^2 + 4v v_2 \mu^{-1}}} \mu'_T, \quad (21)$$

т. е. если производная  $\rho'_T$  достаточно велика по сравнению с  $\mu'_T$ .

Формулы (18)–(20) примут более наглядный вид, если положить, что  $v = v_2$ . Тогда

$$n = \frac{v}{1 + \sqrt{\beta \beta_2 \sigma^{-1} \sigma_2^{-1}}}; \quad (22)$$

$$I_R = \frac{q \kappa_0 v_0 E}{1 + \sqrt{\sigma_2 \beta_2 \sigma^{-1} \beta^{-1}}}; \quad I_c = \frac{q_2 \kappa_0 v_0 E}{1 + \sqrt{\sigma \beta \sigma_2^{-1} \beta_2^{-1}}}. \quad (23)$$

Рассмотрим, как сечения захвата и рекомбинации могут зависеть от температуры. Вопрос этот в общем случае теоретически пока не решен, а экспериментальные и расчетные сведения о соответствующих

зависимостях в рубине в литературе отсутствуют. Из общих соображений, однако, следует, что сечение захвата на нейтральный уровень должно слабо зависеть от температуры [6], в то время как сечение захвата на притягивающий центр имеет вид степенной зависимости  $1/T^m$ , где  $1 \leq m \leq 5$ , причем величина  $m$  для материалов разной природы различна. В случае захвата на центры с отталкивающим потенциалом ожидается уменьшение сечения захвата с понижением температуры, которое в некоторых веществах описывается формулой типа  $\sigma \sim \exp[-(T_0/T)^{2/1}]$ , где  $T_0$  — константа [7].

Мы считаем, что ловушки  $\nu$  и  $\nu_1$ , образуемые трехвалентным хромом, в незаполненном состоянии являются нейтральными по отношению к решетке, и, следовательно, сечения захвата на них не зависят от температуры. Излучение же  $R$ -линий происходит при рекомбинации электрона на однократно положительно заряженном центре, следовательно,  $\beta \sim 1/T^m$ .

Независимость от температуры сечения захвата свободного электрона на незаполненную электронную ловушку  $\nu_1$  и вероятности его освобождения является веским аргументом в пользу нашего предположения о малом влиянии этого уровня на процессы, происходящие на ловушках  $\nu$  и  $\nu_2$  с понижением температуры.

Обратимся теперь к уровню синего свечения, свойства которого определяются сечением захвата  $\sigma_2$  и рекомбинации  $\beta_2$ . Полагая, что  $\beta_2 \sim 1/T^l$ ,  $\sigma_2 \sim 1/T^r$ , где  $l \geq 0$ ,  $r \geq 0$ , из (20) и (23) получим, что для объяснения совокупности имеющихся экспериментальных данных по влиянию температуры на интенсивность НП,  $I_R q^{-1}$  и  $I_c q_2^{-1}$  должно выполняться условие  $l > m - r$ .

Итак, при понижении температуры в связи с увеличением сечений рекомбинации свободных и локализованных зарядов интенсивность НП уменьшается. Одновременно повышается эффективность рекомбинационного канала на центре синего свечения (за счет более резкой температуры зависимости сечения  $\beta_2$  по сравнению с  $\beta$ ), что приводит к возрастанию величины  $I_c q_2^{-1}$  и уменьшению  $I_R q^{-1}$ , т. е. возрастанию и падению после скачка интенсивности РЛ в соответствующих спектральных областях.

Следует отметить, что в величину скачка интенсивности РЛ при понижении температуры в слабоконцентрированном рубине может вносить свой вклад не только изменение вероятности внутрицентровых излучательных переходов, но и увеличение сечений рекомбинаций. Так, скачок  $I_R$  в образцах с небольшой концентрацией хрома составляет величину, примерно равную двум [3], в то время как ожидаемое изменение  $q$  не превышает 1,5 [8].

Таким образом, если с помощью двухуровневой системы не удастся объяснить экспериментально полученные температурные зависимости НП и РЛ в слабоконцентрированном рубине, то трехуровневая зонная модель позволяет интерпретировать все результаты, касающиеся изменения оптических свойств такого рубина при понижении температуры.

#### 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. Физ., астрон., 1975, 16, № 5, 604.

3. Бессонова Т. С., Станиславский М. П., Собко А. И., Ханмов-Мальков В. Я. Журн. прикл. спектроскопии, 1977, 27, № 2, 238.
4. Бессонова Т. С., Собко А. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1979, 20, № 6, 62—68.
5. Бессонова Т. С., Собко А. И. Вестн. Моск. ун-та. Физ., астрон., 1976, 17, № 3, 277.
6. Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966.
7. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. М., 1977.
8. Wittke J. P. J. Appl Phys., 1962, 33, N 7, 2333.

Поступила в редакцию  
12.04.77