

УДК 535.37

КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ФОСФОРОВ

В. В. Пологрудов, Е. Н. Карнаузов

Исследована кинетика затухания фотолюминесценции щелочно-галогидных кристаллов, активированных таллшем, индием, оловом и европием. Возбуждение осуществлялось как в коротковолновых, так и в длинноволновых полосах поглощения примеси. Найдено, что затухание происходит в две стадии — кроме хорошо известной экспоненциальной имеется «гиперболическая». Спектры активаторной люминесценции в различные моменты затухания изменений не претерпевают. Вклад экспоненциальной стадии определяется концентрацией активатора и тем, осуществляется возбуждение в длинноволновой или в коротковолновой полосе поглощения. Экспоненциальная составляющая минимальна в кристаллах с малым содержанием примеси. Результаты находят объяснение на базе предложенной авторами ранее модели формирования в процессе возбуждения эксимероподобной связи между пространственно разделенными дефектами. Выполненное с позиций этой модели рассмотрение кинетики затухания свечения позволяет понять эмпирический закон затухания Беккереля.

В многочисленных работах, посвященных изучению механизма люминесценции ионных кристаллов, установлено, что «сердцевиной» центров свечения являются ионы активатора, расположенные в катионных узлах кристаллической решетки (см., например, [1-3]). Вместе с тем известны экспериментальные данные, показывающие, что при резонансном возбуждении примесного иона протекание электронных процессов не ограничивается объемом кристаллического узла, занятого этим ионом [4-18]. Поглощение кванта света из области полос примесного поглощения приводит к переносу электрона на ловушку, отстоящую на расстояние десятков постоянной решетки. Делокализация электрона с прохождением им зонных состояний нуждается в гораздо больших энергиях, превышающих порою вдвое использованные. Процесс делокализации в щелочно-галогидных кристаллах осуществляется без участия зонных состояний, о чем свидетельствует термоактивационная природа фототока [16]. Предположению о туннельном механизме делокализации противоречат экспериментальные результаты по исследованию фототока [16] и кинетика затухания свечения (см. ниже). Ситуация похожа на ситуации, известные из фотофизических и фотохимических преобразований, протекающих при фотолизе в фотографических эмульсиях и фотосинтезе в растениях. Изучение механизма этого явления может оказаться полезным и для понимания процессов фотолиза и фотосинтеза. Нами [11-18] делокализация оптического электрона рассматривается как следствие образования эксимероподобной молекулярной связи, происходящего благодаря перекрытию электронных состояний поглощающего иона и активаторных ловушек в момент возбуждения. Возбужденные состояния поглощающего иона компактны, в то время как нерелаксированные заполняемые состояния электронных ловушек чрезвычайно обширны [11]; последнее и обуславливает перекрытие орбиталей. Коротковолновые и длинноволновые полосы поглощения активатора связаны с эксимероподобными состояниями, в формировании которых участвуют разные электронные состояния не только поглощающего иона, но и центра захвата [15-17]. Раз-

личие во временных характеристиках процесса решеточной релаксации ($\sim 10^{-12}$ с) и радиационного перехода ($\sim 10^{-7}$ с) определяет разрушение молекулярного состояния благодаря решеточной релаксации, выделяющей из молекулярного атомное состояние центра захвата и, таким образом, «перетягивающей» электрон в ловушку [16]. Возвращение электрона на излучающий осциллятор, представляющий собой возбуждаемый ион, взаимодействующий с ловушками, может происходить двумя способами: туннельным и через зону проводимости. Электроны, освобожденные теплом, регистрируются по проводимости. В кристаллах с обычно используемыми концентрациями активатора основным путем опустошения центров захвата, заполняемых при разрушении молекулярной связи, является туннельный переход [16]. Одним из каналов получения информации об электронных процессах может служить изучение кривых затухания свечения. В настоящей работе исследуется кинетика затухания люминесценции кристаллов с различными примесями при возбуждении в коротковолновых и длинноволновых полосах. Прослежено влияние на вид кривых концентрации активатора и температуры образца. Регистрируемый по туннельной составляющей перенос электрона диктует необходимость принятия во внимание дальнего взаимодействия возбуждаемого иона. В этой связи проведено феноменологическое рассмотрение кинетики затухания с учетом возможности возникновения эксимероподобной связи, при разрушении которой происходит образование изолированных электронно-дырочных пар, и сопоставление с экспериментом.

1. Феноменологический анализ кинетики затухания люминесценции

При туннельном возвращении электронов уравнение баланса электронов, находящихся в возбужденном состоянии излучающих осцилляторов, имеет вид

$$dn/dt = \int_0^{\infty} f(r) w_{\tau} e^{-w_{\tau} t} dr - pn, \quad (1)$$

где n — концентрация этих электронов, p и $w_{\tau} = w_0 \exp(-2r/r_0)$ — вероятности радиационного и туннельного переходов соответственно, w_0 — частотный фактор, r_0 — радиус потенциальной ямы, $f(r)$ — функция распределения локализованных электронов по расстоянию r от излучающего осциллятора, t — время. Учитывая, что интенсивность люминесценции $J = pn$ и $n(0) = 0$, после интегрирования (1) получаем

$$J = p e^{-pt} \int_0^t dt e^{pt} \int_0^{\infty} f(r) w_{\tau} e^{-w_{\tau} t} dr. \quad (2)$$

Начальный участок кривой затухания при $w_{\tau} \gg p$ (когда туннельные переходы осуществляются много быстрее, чем радиационные) экспоненциальный

$$J = J_0 e^{-pt}. \quad (3)$$

Вклад его тем меньше, чем ниже концентрация активатора. В пределе уменьшения концентрации примеси, когда даже в ближайших парах расстояния столь велики, что $w_{\tau} < p$, экспоненциальный участок отсутствует. Вклад экспоненциальной составляющей может уменьшаться и с понижением температуры образца за счет уменьшения w_{τ} , происходящего при заселении электронами более низких колебательных уровней. Стадия затухания, следующая за экспоненциальной, характеризуется выполнением неравенства $w_{\tau} \ll p$. Поскольку в этом случае время жизни электронов в возбужденном состоянии излучающего осциллятора очень мало по сравнению с временем их жизни в локализованном состоянии, можно считать, что $dn/dt = 0$. Тогда

$$J = \int_0^{\infty} f(r) w_r e^{-\tau r^2} dr. \quad (4)$$

На этой стадии кинетика затухания определяется, кроме вероятности туннелирования, функцией распределения локализованных электронов относительно возбуждаемых ионов. На формировании распределения сказываются размеры взаимодействующих орбиталей и расстояние между дефектами, т. е. функция распределения зависит от интеграла перекрытия орбиталей S и от вероятности нахождения ближайшего соседа w : $f(r) \sim Sw$. Представляет интерес функция распределения в случае ионизирующего возбуждения. При возбуждении основного вещества имеет место попарное запасание носителей заряда противоположного знака. В [19, 20] найдено, что попарность является следствием локализации одного из носителей в условиях одновременного действия на него дырочного и электронного дефектов (электрон захватывается ловушкой, находящейся в поле локализованной дырки), т. е. имеет место перекрытие орбиталей. Следовательно, и при ионизирующем возбуждении $f(r)$ зависит

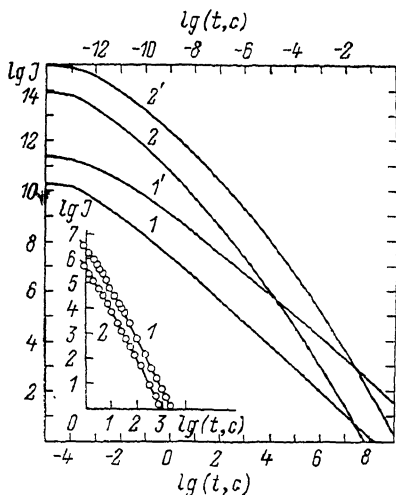


Рис. 1. Теоретические кривые затухания люминесценции при $w_r \ll p$, $r_0 = 2.2 \text{ \AA}$ (0.35 постоянной решетки в KCl), $c = 10^{16}$ (1, 1') и $5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ (2, 2'). $S = \text{const}$ (1, 2). $w_0 = 10^{15}$ (верхняя шкала) и 10^6 с^{-1} (нижняя шкала).
На вставке — затухание люминесценции ZnS—Cu при 20 (1) и 80 °C (2) [24]. Сплошные кривые — теоретические (4) при $w_0 = 6 \cdot 10^{13} \text{ с}^{-1}$, $c = 5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

от интеграла перекрытия состояний дефектов и от w .¹ Согласно [21], $w = 4\pi r^2 c \exp(-4\pi r^3 c/3)$, где c — концентрация примеси. Интеграл перекрытия $1s$ -орбиталей атомов водорода определяется выражением

$$S = \left(1 + \frac{r}{a_0} + \frac{r^2}{3a_0^2}\right) e^{-r/a_0}, \quad (5)$$

где a_0 — боровский радиус. Интегралы перекрытия различных атомных орбиталей в конечном счете сводятся к полиномам вида (5) [22], поэтому для качественного анализа выражением (5) можно воспользоваться и в рассматриваемой ситуации.

Поскольку по крайней мере одно из взаимодействующих состояний очень велико — нерелаксированное заполняемое состояние ловушки (при ионизирующем возбуждении состояния дырочного центра также не являются сильно локализованными), — то при достаточно большой концентрации примеси вид $f(r)$ может задаваться лишь вероятностью w (такое распределение затрагивалось в [23]). Кривые, описываемые выражением (4), для этого случая изображены на рис. 1. Кривые пригодны для описания экспериментальных зависимостей, которые ранее рассматривались в качестве достаточного обоснования комбинационного свечения. В этом можно убедиться на примере классических результатов Антонова—Романовского [24] (см. вставку к рис. 1). Сплошные кривые — теоретические. Учет интеграла перекрытия принципиально картины не меняет (рис. 1, кривые 1', 2'). При аппроксимировании кривых рис. 1 гиперболами вида $J = (a + bt)^{-\alpha}$ (эмпирический закон затухания Беккереля), где a , b , α — некоторые постоянные, показатель степени гипербол α возрастает с кон-

¹ При длительном возбуждении вид $f(r)$ может модифицироваться за счет рекомбинационного высвечения.

центрацией примеси, принимая значения в интервале от $\alpha < 1$ до $\alpha > 2$. Таким образом, зависимость затухания свечения от времени (2) имеет две стадии — начальную экспоненциальную и конечную «гиперболическую». Величина параметра w_0 (частотного фактора) сказывается на масштабе времени. Увеличение w_0 смещает шкалу в сторону меньших времен (рис. 1, верхняя и нижняя шкалы).

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Исследовались кристаллы KCl и KBr с иттрием, KBr и CsI с таллием, KCl с оловом, KCl, KBr и NaCl с европием. Коэффициент примесного поглощения пропорционален концентрации активатора, в связи с этим в качестве меры содержания примеси в кристалле служил коэффициент поглощения k_1 в длинноволновой полосе. Возбуждение осуществлялось излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda=337$ нм, $\tau=10$ нс) и ЛТИПЧ ($\lambda=266$ нм, $\tau=10$ нс) при плотностях мощности, не превышавших 10^3 Вт/см². Кинетика затухания люминесценции изучалась в интервале 10^{-7} —50 с. Прослеженное изменение интенсивности свечения в образцах с большой концентрацией активатора доходило до 10^7 раз. Для регистрации использовались импульсный ФЭУ-84, запоминающий осциллограф, а также самопишущий потенциометр с временем пробега каретки 1 с. При исследовании дальних стадий затухания для исключения погрешностей, связанных с перегрузкой регистрирующей аппаратуры, световой поток подавался на фотоумножитель спустя 10^{-4} или 1 с после возбуждения. Активаторная люминесценция выделялась монохроматором. Спектры свечения, возбуждаемого азотным лазером, прослежены в режиме автоматической записи как в момент возбуждения, так и спустя 200, 750 мкс и 2 мс после возбуждения. В процессе затухания спектральный состав активаторной люминесценции всех исследованных фосфоров не меняется. Кристаллы с оловом перед измерениями подвергались закалке от 700 К.

На рис. 2—4 представлены кривые затухания свечения ряда кристаллофосфоров, содержащих различные концентрации активатора, возбуждаемых как в длинноволновых, так и в коротковолновых полосах при комнатной и азотной температурах. Зависимости нормированы по начальному отсчету. Начальные стадии спрямляются в полулогарифмических координатах (рис. 2), конечные — в двойных логарифмических (рис. 3, 4). Таким образом, видно, что затухание свечения осуществляется в две стадии — экспоненциальную сменяет «гиперболическая». Последняя на прослеженных отрезках может быть представлена зависимостью вида $J \sim t^{-\alpha}$. Величина показателя α определяется концентрацией активатора, увеличиваясь с ростом концентрации. Значения α лежат в пределах от $\alpha < 1$ (KCl—Eu, $k_1=0.02$ см⁻¹; KBr—Tl, $k_1=0.8$ см⁻¹) до $\alpha > 2$ (NaCl—Eu после закалки, $k_1=2.6$ см⁻¹). Для большинства кристаллов $1 < \alpha < 2$. В работе [10] авторы также пришли к заключению, что затухание фосфоресценции NaCl—Eu, возбуждаемой в длинноволновой полосе, следует закону $J \sim t^{-\alpha}$. В действительности такое приближение справедливо на не очень протяженном отрезке. В этом можно убедиться на примере того же кристалла NaCl—Eu, кинетика затухания которого прослежена во временных интервалах 10^{-4} — 10^{-3} и 3—50 с (рис. 5). Показатели степени α в этих интервалах не совпадают: $\alpha_1=0.85$, $\alpha_2=1.06$. Более точной аппроксимацией, как и в случае результатов [24] (см. вставку к рис. 1), является выражение (4) (штриховая кривая — теоретическая, в частности, при $S=\text{const}$, $c=10^{18}$ см⁻³, $w_0=10^{11}$ с⁻¹).

Очевидно, что в экспоненциальной фазе инерционность затухания определяет вероятность перехода в излучающем осцилляторе, «гиперболическая» стадия обусловлена туннельным возвращением электрона. Вклад экспоненциальной составляющей тем меньше, чем ниже концентрация активатора. Последнее служит наглядным свидетельством, как уже отмечалось в [11], непрячтности к переносу электрона на ловушку

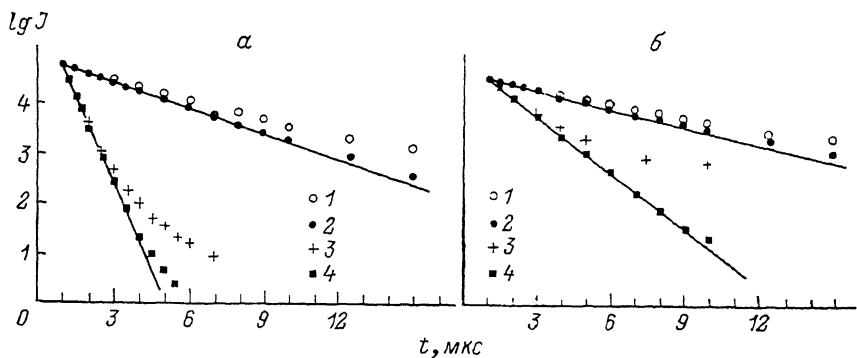


Рис. 2. Начальные стадии затухания люминесценции при $\lambda_b=266$ нм. КВг-Іп, 1 — $k_A=0.85$ см⁻¹, 2 — 7; КВг-ТІ, 3 — 1, 4 — 200 см⁻¹; б: КСІ-Сп, 1 — 0.1, 2 — 1; КСІ-Еу, 3 — 0.02, 4 — 0.6 см⁻¹.

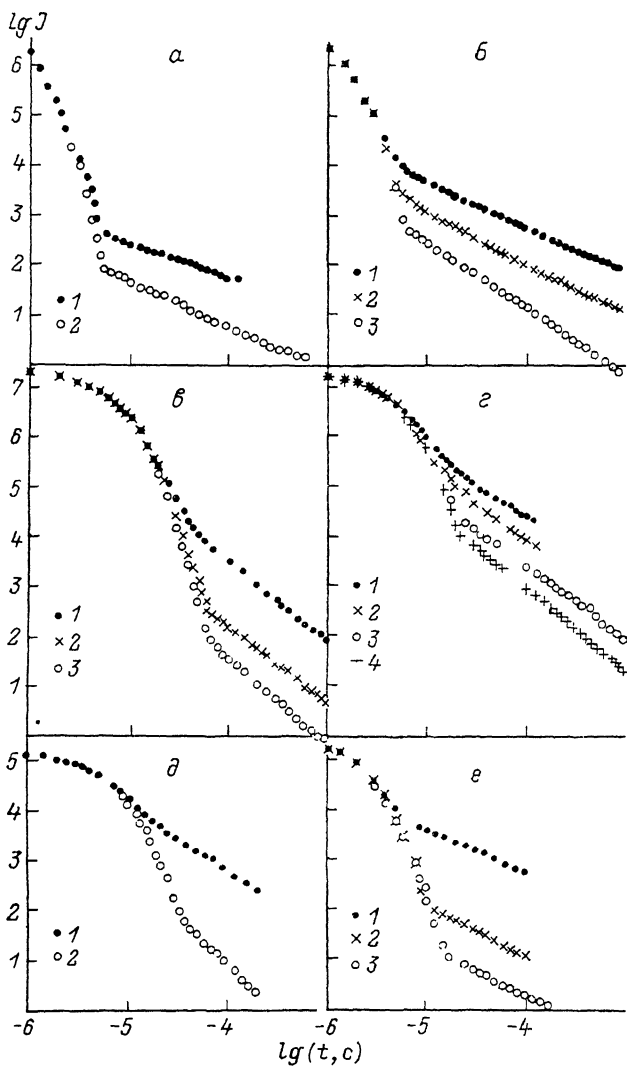


Рис. 3. Затухание люминесценции.

а: КВг-ТІ, $\lambda_b=266$ нм, 1 — $k_A=1$, 2 — 200 см⁻¹; б: СsI-ТІ, $\lambda_b=337$ нм. 1 — $k_A=10$, 2 — 100, 3 — 500 см⁻¹; в: КСІ-Іп, $\lambda_b=266$ нм при 78 К (1) и 300 К (2, 3). 1, 2 — $k_A=0.07$; 3 — 2.6 см⁻¹; г: КВг-Іп. 1, 2 — $\lambda_b=266$; 3, 4 — 337 нм. 1, 3 — $k_A=0.85$; 2, 4 — 1 см⁻¹; д: КСІ-Сп, $\lambda_b=266$ нм, $k_A=0.1$ (1), 1 см⁻¹ (2); е: КСІ-Еу, $\lambda_b=266$ нм при 300 К (1, 3) и 78 К (2). $k_A=0.02$ (1) и 0.6 см⁻¹ (2, 3).

при возбуждении туннельного процесса, вероятность которого возрастает с уменьшением расстояния между примесными ионами, т. е. при туннельном переносе в ловушку должен был наблюдаться обратный эффект. Уменьшение экспоненциального компонента указывает и на увеличение количества локализаций с возросшим расстоянием в парах, что уже было зарегистрировано при изучении фототока [16].

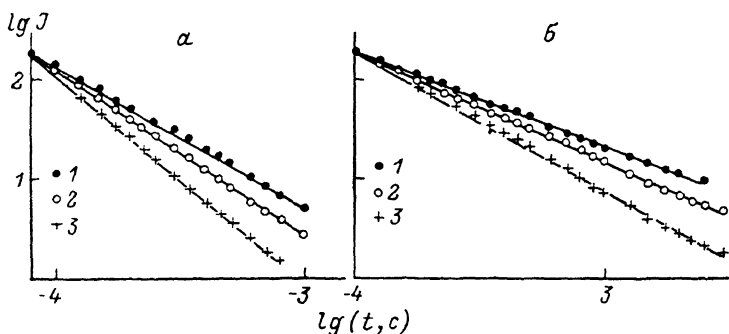


Рис. 4. Конечные стадии затухания люминесценции при $\lambda_b=337$ нм.

а: KBr—Ir. 1 — $k_1=0.85$, 2 — 1, 3 — 4 см^{-1} ; б: KBr—Eu. 1 — 1; 2, 3 — 14 см^{-1} . 3 — после закалки.

Понижение температуры образца уменьшает долю экспоненциального затухания. Этот экспериментальный факт также противоречит туннельной гипотезе заполнения ловушек. Как уже отмечалось, при охлаждении электрон заселяет более низкое колебательное состояние, из которого вероятность туннелирования меньше. Следовательно, при туннельном запасании понижение температуры может вести лишь к росту экспоненциальной составляющей. Не получают поддержки и температурно-неза-

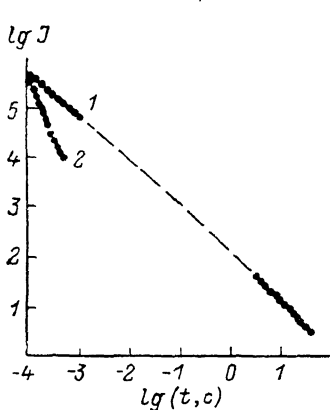


Рис. 5. Затухание люминесценции NaCl—Eu незакаленного кристалла (1) и после закалки (2). $k_1=2.6$ см^{-1} .

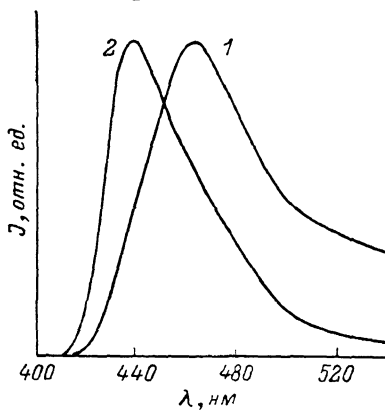


Рис. 6. Спектры излучения незакаленного (1) и закаленного (2) кристалла NaCl—Eu. $k_1=2.6$ см^{-1} .

висимые двухступенчатый или двухфотонный механизмы. С другой стороны, из этого эксперимента можно заключить, что и в случае, когда затухание является экспоненциальным, излучательному переходу предшествует более быстрый туннельный: уменьшение при охлаждении вероятности туннелирования электронов из ловушек приводит к тому, что часть туннельных переходов становится инерционнее радиационного перехода. Благодаря последнему происходит перераспределение светосумм между компонентами кривой затухания.

При переходе к более высокоэнергетической полосе возбуждения уменьшается вклад экспоненциальной составляющей, т. е. имеет место увеличение количества локализаций на большем расстоянии от возбуждаемых

ионов, что отмечалось и при исследовании фототока [16]. Это можно связать с тем, что, как заключено в [15, 17], коротковолновую полосу наряду с соответствующим состоянием поглощающего иона формирует возбужденное состояние ловушки (например, в случае ртутеподобных ионов — $^2P_{3/2}$ состояние), которое более диффузно, чем основное, принимающее участие в формировании длинноволновой полосы. При большей размытости взаимодействующего состояния центра захвата локализация может происходить на больших расстояниях.

В кристаллах с европием спектральный состав излучения находится в зависимости от того, отожжен кристалл или подвергнут закалке (рис. 6). Закаливание смещает спектр в коротковолновую сторону и, кроме того, оказывает влияние на скорость затухания свечения на «гиперболической» стадии, увеличивая показатель степени α . Это видно на примере KBr—Eu и NaCl—Eu (рис. 4, б и 5). Как следует из вышеизложенного, увеличение показателя α происходит при росте концентрации действующих центров, что вполне согласуется с существующими представлениями об агрегативации примеси в этих системах.

Авторы [10], наблюдавшие на незакаленных кристаллах NaCl—Eu фосфоресценцию, возбуждаемую вспышечной лампой или азотным лазером, отмечают, что закалка образца от 700 К подавляет фосфоресценцию. Они делают заключение о том, что фосфоресценция присуща кристаллам с преципитатами и обусловлена фотолизом около европиевых преципитатов с последующей туннельной рекомбинацией между электронными и V_k -центрами, которая восстанавливает кристаллическую решетку и одновременно создает возбужденные Eu^{2+} -центры. Из рис. 5 следует, что в интервале 10^{-4} —1 с интенсивность люминесценции отожженного кристалла затухает в 10^4 раз, в то время как закаленного может ослабиться не менее чем в 10^{11} раз. Таким образом, подавление фосфоресценции при закалке связано не с ее исчезновением, а с увеличением скорости затухания. Фотоперенос же, как вытекает из исследований фототока [16] и кинетики затухания свечения, имеет место при возбуждении электрона примеси.

В [10] описано изменение показателя α с изменением температуры кристалла: $\alpha=1$ при низкой (90 К) и комнатной температурах и $\alpha > 1$ при температурах около 160 К. Авторы усматривают связь этого эффекта с температурой, при которой начинается движение V_k -центров. Возбуждение в активаторных полосах поглощения при низкой температуре во всех щелочно-галогидных кристаллах с европием приводит к запасанию светосуммы [7]. Самый низкотемпературный пик термовысвечивания (ТВ) обуславливается электронными активаторными центрами [8]. Следует заметить, что в случае NaCl—Eu область температур изменения величины α совпадает с той, в которой расположен фотонаведенный пик ТВ. Изменение величины показателя α может быть связано с термическим опустошением электронных активаторных центров. В условиях термической ионизации к туннельному поступлению электронов на излучающие осцилляторы добавляется рекомбинационное, при котором затухание следует гиперболе 2-го порядка. Появление электронов в зоне проводимости, возбуждаемых в активаторных полосах поглощения, регистрируется по фототоку, имеющему место, когда электронные активаторные центры термически нестабильны [16]. Если же механизм ТВ является термотуннельным, то термостимулированное туннелирование также может привести к повышению величины α . В области более высоких температур возвращение к прежнему значению α обуславливается большей скоростью затухания термостимулированного компонента.

В заключение можно отметить, что экспериментальные результаты подчиняются закономерностям, следующим из модели образования при возбуждении эксимероподобной молекулярной связи между пространственно разделенными дефектами. Выполненное с позиций этой модели рассмотрение кинетики затухания свечения позволяет понять эмпирический закон Беккереля, а именно остававшуюся невыясненной возможность

реализации промежуточного между 1 и 2 значения показателя степени гиперболы, аппроксимирующей экспериментальные кривые.

Л и т е р а т у р а

- [1] Seitz F. // J. Chem. Phys. 1938. V. 6. N 3. P. 150—162.
- [2] Лушник Ч. Б. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1961. № 14. С. 3—30.
- [3] Кристофель Н. Н. Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах. М., 1974. 336 с.
- [4] Кац М. Л. // ДАН СССР. 1941. Т. 32. № 3. С. 178—180.
- [5] Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1962. Т. 12. № 4. С. 531—533.
- [6] Arkhangel'skaya V. A., Feofilov P. P. // Int. Conf. on Luminescence, Budapest. 1966. Abstr. V. 1. P. 7—8.
- [7] Горобец Б. С., Шамовский Л. М. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1969. Т. 33. № 6. С. 1001—1004.
- [8] Шамовский Л. М., Мезина И. П., Горобец Б. С. // Материалы XIX совещ. по люминесценции. Рига, 1970. С. 195—198.
- [9] Вишневский В. Н., Пидзырайло Н. С. // Изв. вузов, физика. 1972. № 7. С. 158—160.
- [10] Aceituno P., Del Barrio J. I., Cusso F. et al. // J. Mol. Struct. 1986. V. 143. N 2. P. 219—222.
- [11] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3033—3037.
- [12] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н., Шнейдер А. Г. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 3. С. 642—646.
- [13] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 3. С. 795—799.
- [14] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // Опт. и спектр. 1984. Т. 57. № 4. С. 752—754.
- [15] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. № 3. С. 551—556.
- [16] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1380—1386.
- [17] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск, 1985. С. 17—22.
- [18] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н., Мартынович Е. Ф. и др. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. № 3. С. 677—680.
- [19] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1971. Т. 35. № 7. С. 1320—1323.
- [20] Пологурдов В. В., Карнаухова Е. Н. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 11. С. 3418—3420.
- [21] Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947. 168 с.
- [22] Mulliken R. S., Rieke C. A., Orloff D., Orloff H. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. N 12. P. 1248—1267.
- [23] Витол И. К., Гайлитис А. А., Грабовскис В. Я. // Уч. зап. Латв. ун-та. 1974. Т. 208. № 2. С. 16—30.
- [24] Антонов-Романовский В. В. // ЖФХ. 1935. Т. 6. № 8. С. 1022—1032.

Иркутский государственный
университет НИИ ПФ
Иркутск

Поступило в Редакцию
11 января 1988 г.
В окончательной редакции
22 сентября 1988 г.