

УДК 535.37; 535.343.2 : 535.548

© 1990

МЕХАНИЗМ ЛОКАЛИЗАЦИИ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ПРИ ИОНИЗИРУЮЩЕМ ВОЗБУЖДЕНИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

В. В. Пологрудов, Е. Н. Карнаухов

При изучении фото- и термостимулированных явлений после предварительного возбуждения подисотого калия, активированного таллием, рентгеновскими лучами, найдено, что запасание светосуммы носит характер попарной локализации противоположно заряженных носителей. Степень попарности тем выше, чем меньше доза возбуждения. Из этого очевиден вывод о том, что локализация носителей заряда в первичном процессе попарна. Обнаружено, что высвечивание светосуммы при попарном распределении локализованных носителей не сопровождается стимулированным током, т. е. протекает без участия зонных состояний носителей. Найдено, что электрон в момент локализации испытывает влияние как дырочного, так и электронного дефектов, т. е. что он находится в коллективном состоянии, а именно в состоянии молекулярного типа. Заключено, что взаимодействие состояний разнотипных дефектов, формирующее молекулярную связь, обуславливает попарную локализацию носителей заряда.

Общепринятым для кристаллофосфоров в настоящее время является приближение изолированных точечных дефектов. Это приближение основано на представлении о том, что электронные процессы, связанные с точечным дефектом, не выходят за пределы кристаллического узла. В то же время не вызывает сомнения то обстоятельство, что движение электрона, потенциальная энергия которого в поле заряженного дефекта $Ze^2/\epsilon R$ (Z — эффективный заряд дефекта, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды, R — расстояние до центра дефекта) выше энергии теплового движения, является финитным, т. е. что электрон находится в связанном состоянии этого дефекта. Ранее, когда предполагалось, что эффективная масса электрона равна сотням масс свободного [1], классический способ описания движения электрона внутри области радиуса R оправдывался представлением о сильном электрон-фононном взаимодействии. Однако результаты как экспериментальных, так и теоретических работ свидетельствуют об относительно слабом электрон-фононном взаимодействии — поляронная масса меньше массы свободного электрона (см., например, [2-5]). Из последнего вытекает, что длина волны теплового электрона $\lambda = h/mv \sim \sim 100 \text{ \AA}$ одного порядка с R и, следовательно, квантовомеханический способ описания движения в рассматриваемой области является единственно возможным. Этот способ приводит к электронным состояниям большого размера, которыми могут быть либо состояния, индуцированные из зоны проводимости возмущающим действием заряда локализованной дырки, либо нерелаксированные состояния, генетически связанные с точечным дефектом. В том и другом случаях — это нерелаксированные состояния, при заселении которых в процессе релаксации происходит сокращение их размеров. В реальных кристаллах принципиально важно то, что расстояние между дефектами меньше размеров нерелаксированных состояний, т. е. имеются условия для взаимодействия пространственно разделенных дефектов благодаря перекрытию их электронных состояний. В настоящей работе показано, что результатом такого взаимодействия является попарная локализация носителей заряда при ионизирующем

возбуждении кристалла. Следует заметить, что изучению попарной локализации уделялось внимание и в других работах (см., например, [6-8]), в которых явление рассматривается как результат диффузионного движения электрона, т. е. трактуется с классических позиций. В силу того что не все стороны явления были приняты во внимание, классический подход представлялся удовлетворительным.

1. Методика эксперимента

Эксперименты выполнены с подистым калием, активированным таллием в количестве 0.1 мол. %. В опытах использовались монокристаллические пластинки размером 1×1 см, толщиной 0.06 см. Образец, заключенный между двумя электродами, помещался в вакуумный криостат (10^{-4} Тор). Возбуждение рентгеновскими лучами (38 кВ, 10 мА) осуществлялось через бериллиевый электрод кристаллодержателя, а стимуляция и наблюдение люминесценции — через прозрачный электрод. Излучение таллиевых центров выделялось интерференционным фильтром с максимумом пропускания 426 нм, фотостимуляция осуществлялась с помощью лампы накаливания через интерференционный фильтр с максимумом пропускания 674 нм. Источником высокого напряжения, прикладываемого к кристаллу, служил высоковольтный трансформатор, позволяющий получать напряжение до 5 кВ. В качестве меры влияния электрического поля на люминесценцию используется отношение интенсивности люминесценции с полем J_L к интенсивности без поля J : $\rho = J_L/J$. Значения полевого коэффициента ρ , меньшие единицы, соответствуют эффекту тушения, большие единицы — усилению люминесценции полем. Для изучения процессов переноса электронов проведены параллельные измерения люминесценции и проводимости. В этом случае постоянное поле, в которое помещался кристалл, не превышало 10^4 В/см.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Знак и величина полевого коэффициента фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) ρ зависят от дозы возбуждения (времени возбуждения при неизменных режимах рентгеновской трубки) и времени высвечивания. Зависимость от дозы (рис. 1, а) получена при 125 К, предварительное возбуждение осуществлялось при 260 К. Поле налагалось через 2 с после начала стимуляции. После каждого измерения фосфор полностью деовозбуждался нагреванием до 420 К. Оказалось, что в слабо возбужденном кристалле наблюдается тушение ФСЛ полем, с ростом дозы оно уменьшается и переходит в усиление. Зависимость ρ от времени действия F -света для двух доз возбуждения (рис. 1, б) получена при 250 К (рентгенизация производилась при 260 К в течение 1 (1) и 30 с (2)). Найдено, что по мере высвечивания тушение ФСЛ полем уменьшается, а для 30 с возбуждения переходит в усиление.

Наличие зависимостей полевого коэффициента от времени высвечивания и дозы возбуждения не противоречит выводам диффузионной теории [9], согласно которой локализованные попарно носители заряда не взаимодействуют. Однако в действительности взаимодействие имеет место, о чем можно судить, в частности, по результатам исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ), обусловленной атомарными таллиевыми центрами. Было обнаружено, что знак полевого эффекта и параметры пика ТСЛ зависят от условий генерации Tl^0 -центров (рис. 2): а) после кратковременного рентгеновского возбуждения (2 с) при 160 К ТСЛ тушится электрическим полем, б) фотостимулированная термолюминесценция (кристалл возбужден при 220 К в течение 5 мин, затем охлажден до 120 К и облучен F -светом в течение 20 мин) усиливается полем. Кроме того, максимум первого пика сдвигнут относительно максимума второго на 3.5 К в сторону низких температур, а полуширина первого

(8 К) больше полуширины второго (6.5 К). Как следует из теории термо-высвечивания (см., например, [10]), указанные различия параметров свидетельствуют о том, что в первом случае время жизни электрона в ловушке меньше, чем во втором, т. е. энергетические параметры T^0 -центров, ответственных за первый пик ТСЛ, изменены. Очевидной причиной этого изменения является возмущающее влияние электрического поля локализованной неподалеку дырки. Взаимодействие F -центров с активаторными дырками проявляется в уменьшении времени жизни электрона в $2p$ -состоянии F -центра [11], в увеличении полуширины F -полосы поглощения [12].

С позиций центров малого радиуса, т. е. не взаимодействующих дефектов, приведенные результаты объяснения не находят. Их можно рассматривать как свидетельство попарной локализации противоположно заряженных носителей. При этом носители заряда, образующие пару, связаны

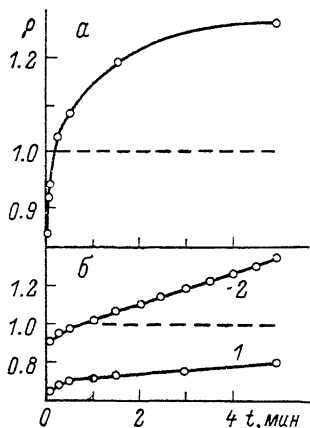


Рис. 1. Зависимости полевого коэффициента ФСЛ КС1—Т1 (0.1 мол.%) от времени предварительного возбуждения (а) и времени высвечивания (б).

E , В/см: а — $3.7 \cdot 10^4$, б — $4.5 \cdot 10^4$.

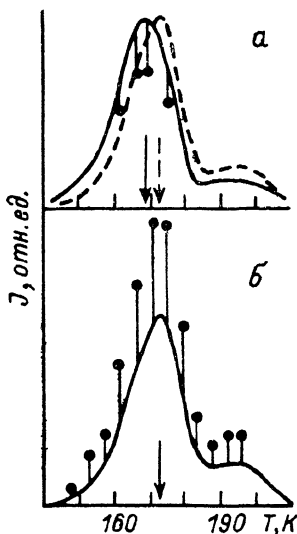


Рис. 2. Кривые термовысвечивания КС1—Т1 (0.1 мол.%).

Точками показаны интенсивности ТСЛ при кратковременном наложении поля, $E=3.7 \cdot 10^4$ В/см. Стрелки отмечают положение максимума T^0 -пика. Скорость нагрева 0.22 град/с.

силами кулоновского взаимодействия, т. е. представляют собой единый центр, имеющий комплексную структуру. Связь электрона, освобожденного из ловушки, со «своей» дыркой можно нарушить каким-либо внешним агентом, в частности электрическим полем. Ионизация возбужденных излучательных комплексов вызывает тушение люминесценции, а безызлучательных — усиление. При девозбуждении фосфора скорость воссоединения локализованных попарно носителей заряда (внутрикомплексные реакции) выше, чем несвязанных (рекомбинации), поэтому полевым коэффициент является функцией времени высвечивания (рис. 1, б).

Заключение о том, что внутрикомплексные реакции протекают без участия зонных состояний носителей заряда, можно получить при исследовании температурных зависимостей ФСЛ, фотостимулированной проводимости (ФСП) и полевого коэффициента ФСЛ при различных условиях предварительного возбуждения (рис. 3): а) фосфор рентгенизировался в течение 1 с при 260 К и после каждого измерения полностью девозбуждался нагреванием до 420 К; б) фосфор рентгенизировался в течение 2 ч при 300 К и частично обесвечивался F -светом при 260 К, $E=4.5 \cdot 10^4$ В/см (интенсивность ФСЛ в результате обесвечивания упала более чем на 2 порядка). После кратковременной рентгенизации ФСЛ тушится полем, ФСП отсутствует, а интенсивность ФСЛ слабо зависит от температуры

в широком интервале температур (спад в районе высоких температур совпадает с областью термической ионизации активаторных дырочных центров, чем, очевидно, и обусловлен). Каждая из этих особенностей в отдельности свидетельствует о внутрикомплексном характере ФСЛ. Можно заключить, что в рассматриваемой области температур возбужденные излучательные комплексы термически устойчивы. Для длительно рентгенизированного и частично обесцвеченного кристалла ход температурных зависимостей ФСЛ и ФСП одинаков — интенсивность ФСЛ и величина ФСП ступенчато уменьшаются с понижением температуры. Это показывает, что ФСЛ в данном случае целиком зависит от эффективного времени жизни электронов в зоне проводимости, т. е. состоит лишь из рекомбинационной составляющей. Вклад в рекомбинационный компонент вносят рекомбинации как с электронами, освобождающимися при термической ионизации возбужденных центров, так и с электронами, фото-

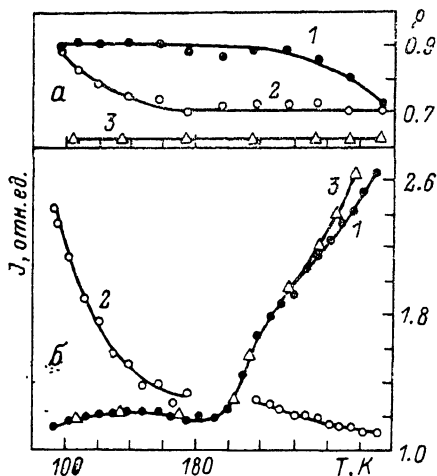


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности ФСЛ (1), полевого коэффициента ФСЛ (2) и ФСП (3) KI—Tl (0.1 мол. %).

ФСЛ и величины ФСП в интервале 220—190 К естественно связать с захватом электронов ионами таллия. В области 280—220 К сколько-нибудь значительные пики ТСЛ отсутствуют, т. е. нет емких центров захвата, что позволяет приписать уменьшение изучаемых величин «замораживанию» ионизации возбужденных безызлучательных центров. Это заключение подтверждается температурной зависимостью коэффициента усиления ФСЛ электрическим полем (рис. 3, б, кривая 2). В интервале 280—220 К при понижении температуры имеет место рост величины усиления, что свидетельствует об уменьшении вероятности термической ионизации, конкурирующей с полевой.

Подводя итог изучения температурных зависимостей, можно сделать вывод, что внутрикомплексный стимулированный обмен электроном осуществляется без участия зонных состояний. Об этом свидетельствует, кроме отсутствия стимулированной проводимости, независимость внутрикомплексной ФСЛ от эффективного времени жизни электронов в зоне проводимости.

Для выяснения механизма взаимодействия электрона с локализованной дыркой важным является факт расположения электронных центров в пределах сфер влияния электрического поля активаторных дырок. Как показывают эксперименты, в пределах этих сфер могут осуществляться перезахваты электрона. Один из таких опытов заключается в следующем. Кристалл предварительно возбуждался рентгеновскими лучами при комнатной температуре, затем охлаждался до 120 К. В таком кристалле Tl^0 -центры отсутствуют, возбуждение при высокой температуре привело

термически освобождаемыми из одиночных F-центров. Очевидно, что температурная зависимость рекомбинационной составляющей определяется термической стабильностью центров захвата, отвлекающих электроны, и термической устойчивостью безызлучательных и излучательных возбужденных центров. Последние, как только что найдено, термически стабильны. Спад интенсивности ФСЛ при понижении температуры (рис. 3, б) может быть связан с уменьшением эффективного времени жизни электронов в зоне проводимости как за счет захвата их ловушками, которые становятся термически стабильными, так и за счет «замораживания» ионизации возбужденных безызлучательных центров. Спад интенсивности

к заселению электронами анионных вакансий. Стимуляция светом из области F -полосы при низкой температуре вызывает люминесценцию и возникновение Tl^0 -центров. Если рентгеновское возбуждение достаточно кратковременно для того, чтобы ФСЛ тушилась электрическим полем, то наведение Tl^0 -центров F -светом приводит к тому, что последующая ТСЛ, связанная с разрушением атомарных центров, также тушится полем. При этом светосумма, высвечиваемая во время фотостимуляции, близка к той, что реализуется в последующем термовысвечивании. На основании последнего можно заключить, что для электрона, находящегося в поле дырочного центра, вероятность локализации на ионе таллия не меньше вероятности воссоединения с дыркой. Эти результаты наглядно свидетельствуют о неприменимости классического подхода к описанию движения электрона в рассматриваемой сфере, при котором поведение электрона трактуется как дрейф в направлении дырки; следовательно, вероятность локализации его на одной из нейтральных ловушек, количество которых в сфере радиуса R невелико, должна быть ничтожной.

Из описанных экспериментов видно, что при кратковременном рентгеновском возбуждении носители заряда противоположного знака локализируются попарно на взаимодействующих дефектах. Степень попарности тем выше, чем меньше доза возбуждения. Из этого очевиден вывод о том, что попарность локализации — особенность первичного акта, т. е. что это фундаментальная закономерность. Очевидно также, что уменьшение степени попарного распределения в процессе возбуждения представляет собой результат рекомбинации вновь возникающих носителей с локализованными попарно. Происходит это вследствие того, что захваченный поблизости от локализованной дырки электрон не компенсирует полностью ее заряд, и это создает возможность притяжения полем дырки следующего электрона. Поскольку объем трека рентгеновского фотоэлектрона имеет порядок $10^{-15}—10^{-16}$ см³ [13], то, учитывая способность иодистого калия поглощать рентгеновские лучи, можно заключить, что при использованных плотностях облучения (10 мА) перекрытие треков, а следовательно, и рекомбинационное разрушение попарного распределения локализованных носителей заряда осуществляются с первых секунд возбуждения. Этот эффект находит отражение в дозовой зависимости полевого коэффициента (рис. 1, а).

Следует заметить, что пространственные корреляции между дырочными и электронными центрами захвата, которые могут быть вызваны механизмом рождения френкелевских пар, в исследуемые явления вклада не вносят. В ряде работ [14–16] показано, что в щелочно-галогидных кристаллах с электронно-акцепторными примесями (Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ , Tl^+) процесс радиационного создания собственных дефектов решетки подавлен рекомбинациями на примеси. В опытах, проведенных при 10 К [16], найдено, что генерация F - и H -центров имеет место лишь после насыщения атомарных примесных и V_k -центров. Таким образом, собственным электронно-дырочным рекомбинациям предшествуют локализации носителей заряда на имеющихся центрах захвата.

Последовательность локализации носителей заряда разного знака при возбуждении определяется различием их свойств. Носитель, эффективная масса которого больше, сильнее взаимодействует с решеткой, и, следовательно, процесс релаксации, а в конечном счете и локализации, для него ускорен. Эффективная масса дырок, согласно расчетам [17], по крайней мере на порядок превосходит электронную. О более сильном взаимодействии дырок с решеткой свидетельствует и то, что процесс релаксации может доходить до стадии автолокализации [18–21]. Таким образом, следует признать, что первичной является локализация дырки, электрон же захватывается ловушкой, расположенной в поле локализованной дырки. Его поведение в этот момент описывается уравнением Шредингера для многоцентральной задачи

$$\{(-\hbar^2/2m^*) \Delta + U_1(r) + U_2(r)\} \psi = E\psi,$$

где $U_1(r)$, $U_2(r)$ — потенциалы электронного и дырочного дефектов (в общем случае следует учитывать сумму потенциалов $\sum_i U_i(r)$ всех электронных центров захвата, находящихся в сфере влияния дырки). Волновая функция, представляющая результат взаимодействия состояний рассматриваемых дефектов, соответствует состоянию молекулярного типа и может быть представлена в виде линейной комбинации волновых функций дырочного дефекта φ и электронных φ_i

$$\psi = a\varphi + \sum_i b_i\varphi_i,$$

где a , b_i — константы, определяемые вероятностями нахождения электрона у того или иного дефектов. Возникающая молекулярная связь является связью эксимероподобной, образованной с участием нерелаксированных состояний. В процессе релаксации сокращение размеров состояний уменьшает перекрытие атомных орбиталей, что может быть причиной выделения одного из атомных состояний. Заселение атомного состояния электронного или дырочного дефекта из молекулярного определяется соотношением вероятностей, природа которых различна. В случае дырочного дефекта на заключительной стадии релаксации имеет место многофононный или радиационный переход, в то время как выделение атомного состояния центра захвата может сопровождаться однофононными переходами. При исследовании эксимероподобных состояний, заселяемых при резонансном активаторном возбуждении [²²⁻²⁵], сделан вывод, что перекрытие состояний имеет место из-за большой протяженности заполняемого состояния ловушки. Следовательно, прохождение электроном в процессе релаксации участвующего в образовании молекулярной связи более компактного релаксированного возбужденного состояния дырочного центра не ведет к разрыву связи. Для того чтобы связь разрушилась с выделением атомного состояния дырочного дефекта, необходим радиационный или многофононный переход, приводящий к неизоэнергетичности состояний. Поскольку вероятность радиационного перехода ($\sim 10^7$ с⁻¹) на несколько порядков ниже вероятности решеточной релаксации ($\sim 10^{12}$ с⁻¹), то в комплексах, имеющих в своем составе центр свечения, в ходе релаксации происходит «затягивание» электрона ловушкой, его локализация. Последнее делает понятным совершенно необъяснимую с иных позиций возможность локализации на нейтральной ловушке электрона, испытывающего влияние захваченной дырки. Таким образом, причиной попарного запасаения носителей заряда является образование молекулярной связи. Обусловлено это тем, что эффективное сечение заряженного центра существенно выше, чем для ловушки. Потенциал локализованной дырки определяет привлечение электронов комплексами взаимодействующих дефектов.

Список литературы

- [1] Ландау Л. Д., Пекар С. И. // ЖЭТФ. 1948. Т. 18. № 5. С. 419—423.
- [2] Datars W. R. // Canad. J. Phys. 1963. V. 41. N 3. P. 712—715.
- [3] Грачев В. Г., Дейген М. Ф., Пекар С. И. // ФТТ. 1967. Т. 9. № 11. С. 3157—3166.
- [4] Евсеев З. Я., Толпыго К. Б. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 6. С. 1678—1683.
- [5] Wood R. F., Örik U. // Phys. Rev. 1969. V. 179. N 3. P. 783—796.
- [6] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Мезина И. П. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40. № 9. С. 1958—1961; Опт. и спектр. 1976. Т. 40. № 3. С. 604—605.
- [7] Лусис Д. Ю. // Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук. 1974. № 6. С. 35—40.
- [8] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. С. 251.
- [9] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолуминесценции кристаллов. М.: Наука, 1966. С. 324.
- [10] Лушчик Ч. Б. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1955. № 3. С. 230.
- [11] Мартьянович Е. Ф., Парфианович И. А. // Опт. и спектр. 1972. Т. 32. № 3. С. 570—575.
- [12] Лобанов Б. Д., Парфианович И. А., Шуралева Е. И. // ФТТ. 1973. Т. 15. № 8. С. 2518—2521.
- [13] Тургумбаев К. // Автореф. канд. дис. Фрунзе, 1974. 21 с.

- [14] Pooley D. // Proc. Phys. Soc. 1966. V. 89. Pt 3. N 565. P. 723—733.
[15] Pooley D. // J. Phys. C. 1968. Ser. 2. V. 1. N 2. P. 323—332.
[16] Kondo Y., Hirai M. // J. Phys. Soc. Jap. 1971. V. 30. N 6. P. 1765.
[17] Overhof H. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 43. N 2. P. 575—582.
[18] Castner T. G., Känzig W. // J. Phys. Chem. Sol. 1957. V. 3. N 3—4. P. 178—199.
[19] Känzig W. // Phys. Rev. 1955. V. 99. N 6. P. 1890—1891.
[20] Woodruff T. O., Känzig W. // J. Phys. Chem. Sol. 1958. V. 5. N 4. P. 268—287.
[21] Delbecq C. J., Smaller P., Yuster P. H. // Phys. Rev. 1958. V. 111. N 5. P. 1235—1240.
[22] Пологрудов В. В., Карнаухов Е. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3033—3037.
[23] Пологрудов В. В., Карнаухов Е. Н. // Опт. и спектр. 1985. Т. 59. № 3. С. 551—556.
[24] Пологрудов В. В., Карнаухов Е. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1380—1386.
[25] Пологрудов В. В., Карнаухов Е. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 179—186.

Иркутский государственный университет
НИИ прикладной физики

Поступило в Редакцию
13 июля 1989 г.
В окончательной редакции
11 декабря 1989 г.