

УДК 539.211

ВЛИЯНИЕ ПОВЕРХНОСТИ НА ОБЪЕМНУЮ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Э. Д. Алукер, С. Н. Нестерова, А. Ф. Нечаев

Для оценки глубины выхода носителей заряда на поверхность твердого тела в работе исследовано влияние степени дисперсности на объемную радиoluminesценцию щелочно-галогидных кристаллофосфоров. Полученные результаты позволяют оценить глубину выхода носителей заряда на поверхность, которая оказывается порядка 10 мкм. Наиболее вероятным механизмом миграции носителей заряда к поверхности, обеспечивающим такие значительные глубины выхода, является дрейф к поверхности в поле объемного заряда, формируемого облучением.

В [1] был исследован радиолиз воды на поверхности щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Анализ значений радиационно-химического выхода этого процесса, а также влияния дисперсности порошка на эффективность радиолиза позволили авторам сделать весьма интересный вывод. Согласно [1], при облучении ЩГК имеет место эффективный перенос электронных возбуждений к поверхности с расстояний порядка десятков мкм. Возможность таких больших смещений электронных возбуждений находится в резком противоречии со всем опытом, накопленным при изучении объемных процессов в ЩГК. Величины смещений, которыми обычно оперируют при описании объемных процессов, не превышают $100 \div 1000 \text{ \AA}$ [2]. По-видимому, большие значения смещений, полученные в [1], определяются специфическими условиями, возникающими в приповерхностном слое. Если размеры образца сравнимы с толщиной приповерхностного слоя, то можно ожидать появления размерных эффектов, связанных с влиянием поверхности на объемные рекомбинационные процессы. Обнаружение таких эффектов позволило бы провести независимую от [1] оценку глубин выхода электронных возбуждений на поверхность и послужить основой для разработки методов исследования процессов передачи энергии из объема твердого тела к поверхности, определяющего в значительной степени эффективность радиационных процессов на границе раздела фаз [3].

В связи с этим в данной работе была предпринята попытка обнаружения размерных эффектов в объемной радиoluminesценции активированных ЩГК.

1. Методы исследования

Объектами исследования служили порошки KCl-Tl , KI-Tl , CsI-Tl , CsI-Na и KI , получаемые размельчением монокристаллов, выращенных методом Стокбаргера из сырья марки «ОСЧ». Разделение порошков по фракциям проводилось просеиванием через сита. Исследовались две серии образцов — с большой ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) и малой ($\sim 10^{16} \text{ см}^{-3}$) концентрациями активатора.

Измерялись спектры рентгенолюминесценции (трубка БХВ-7-Сг, 40 кВ,

40 мА, мощность дозы на образце ~ 30 рад/с, спектрометр СДЛ-1) и кинетика люминесценции при возбуждении импульсами электронов (максимальная энергия 400 кэВ, длительность импульса 3 нс [4]).

2. Результаты исследования

В спектрах рентгенолюминесценции всех исследованных систем при 300 К преобладает активаторное свечение. В CsI—Tl с малой концентрацией активатора кроме активаторной полосы люминесценции наблюдается свечение автолокализованного экситона, интенсивность которого на порядок ниже активаторного. Для образцов с большой концентрацией

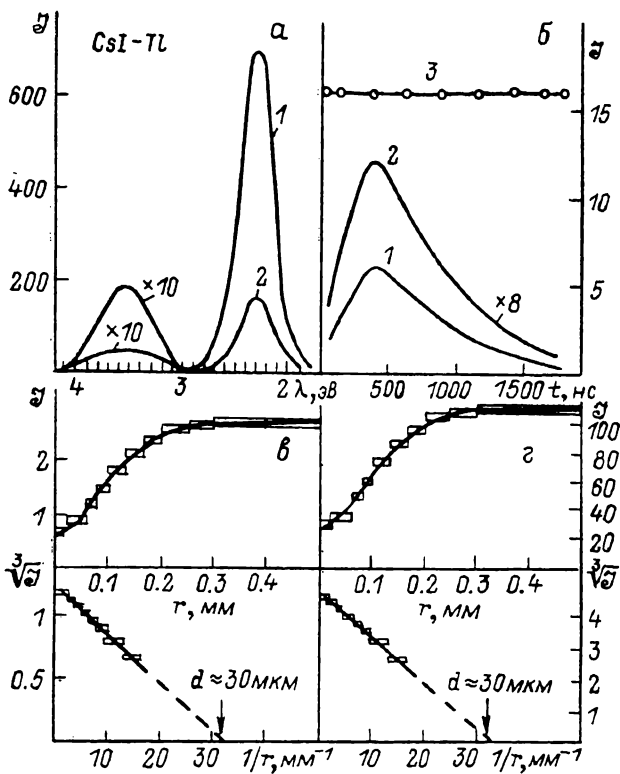


Рис. 1. Размерный эффект в рентгенолюминесценции CsI—Tl при комнатной температуре.

a — спектры рентгенолюминесценции: 1 — размер зерна 0.5—0.8 мм, 2 — размер зерна 0.06—0.08 мм, 3 — отношение 2 к 1; *б* — форма импульса катодолюминесценции: 1 — размер зерна 0.06—0.08 мм, 2 — размер зерна 0.5—0.8 мм, 3 — отношение 2 к 1; *в* — зависимость выхода экситонной рентгенолюминесценции от размера зерна; *г* — то же для активаторной рентгенолюминесценции.

активатора влияния дисперсности образца не наблюдается. Для образцов же с малой концентрацией активатора ($\sim 10^{16}$ см $^{-3}$) наблюдается четко выраженный размерный эффект — уменьшение размера зерна приводит к падению выхода люминесценции (рис. 1, 2) (спектр люминесценции при этом не меняется). Отжиг образцов до 700 К приводит к заметному изменению интенсивности люминесценции, не меняя характера зависимости выхода от размера зерна.

Сравнение люминесценции для образцов разной дисперсности при импульсном возбуждении показывает, что падение выхода люминесценции при уменьшении размера зерна не сопровождается изменением кинетики люминесценции (рис. 1, б).

Весьма существенным является следующее обстоятельство: при запрессовке порошка в таблетку различие в амплитудах люминесцентного импульса для крупно- и мелкодисперсного порошков исчезает.

Связь наблюдаемых размерных эффектов с состоянием поверхности демонстрируется данными рис. 3: напуск аргона существенно меняет интенсивность экситонной люминесценции, причем величина эффекта зависит от дисперсности порошка.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты могут быть просуммированы следующим образом. 1) При малых концентрациях активатора уменьшение размеров зерна приводит к падению выхода активатор-

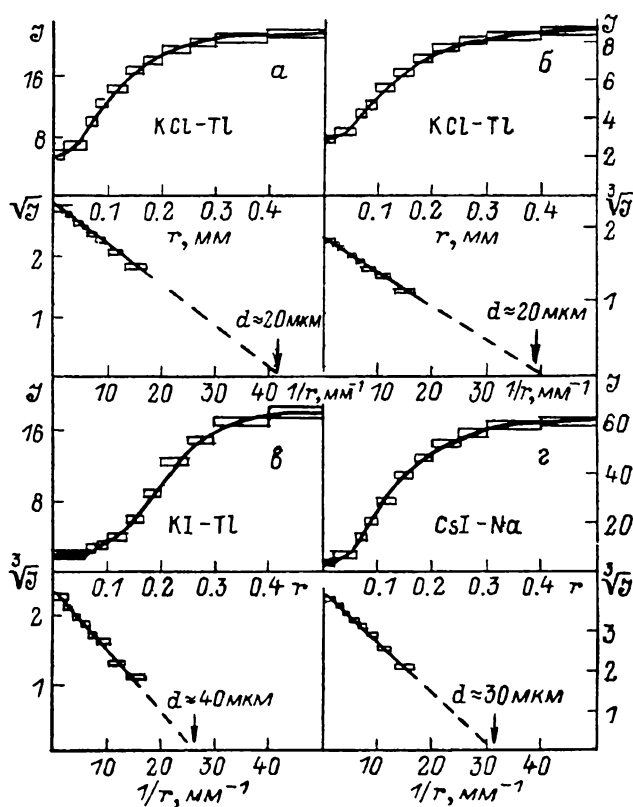


Рис. 2. Зависимость выхода рентгенолюминесценции от размеров зерна при комнатной температуре.

а — KCl—Tl непосредственно после раздробления; б — KCl—Tl после отжига до 700 К; в — KI—Tl; г — CsI—Tl.

ной люминесценции. При больших концентрациях активатора размерный эффект отсутствует. 2) Напуск аргона существенно меняет интенсивность экситонной люминесценции, причем величина эффекта зависит от размера зерна.

3. Обсуждение результатов

Можно ли объяснить полученные результаты, не привлекая представлений о наличии особых условий в приповерхностном слое («мертвый» слой), приводящих к тушению люминесценции в этом слое?

Можно предположить, что при дроблении кристалла в нем создаются дефекты, являющиеся центрами тушения, причем в более мелких зернах концентрации этих дефектов выше, что и приводит к падению выхода люминесценции с увеличением дисперсности. С этой точки зрения, однако, трудно понять одинаковую зависимость выхода люминесценции от размеров зерна для отожженных и неотожженных образцов, а также исчезновение размерного эффекта при запрессовке порошка в таблетку (прессование может только увеличить число дефектов, но не уменьшить). Прямым же экспериментальным доказательством определяющей роли поверхности

в наблюдаемом размерном эффекте является влияние напуска аргона на выход люминесценции (рис. 3).

Таким образом, наблюдаемый размерный эффект связан с наличием «мертвого» приповерхностного слоя с пониженным (или нулевым) выходом люминесценции.

Прежде чем обсуждать природу этого слоя, оценим грубо его толщину. Воспользуемся для этого простейшей моделью. Если считать, что во внешнем слое зерна толщиной d выход люминесценции равен нулю, то простые

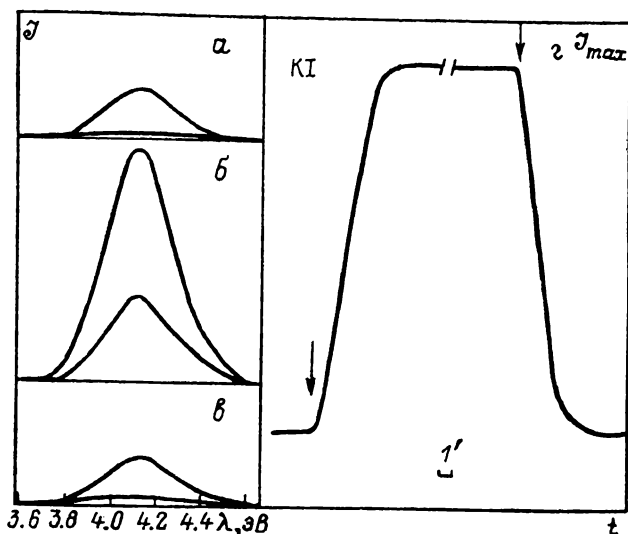


Рис. 3. Влияние газа на рентгенолюминесценцию KI (свечение синглетного экситона) при 80 К.

а, б, в — спектры рентгенолюминесценции: *а* — до напуска аргона, *б* — после напуска аргона, *в* — после откачки аргона, большая интенсивность — размер зерна 0.5—0.8 мм, малая интенсивность — размер зерна 0.06—0.08 мм; *г* — кинетика изменения интенсивности рентгенолюминесценции в максимуме полосы свечения синглетного экситона при напуске и откачке аргона. Стрелками обозначены включения напуска и откачки.

геометрические соображения дают для зависимости выхода от радиуса зерна следующее выражение

$$I \sim \left(1 - \frac{d}{r}\right)^3 \quad (1)$$

где I — интенсивность люминесценции в относительных единицах, r — параметр, характеризующий линейный размер зерна и равный половине размера ячейки сита, или

$$\sqrt[3]{I} \sim 1 - \frac{d}{r}. \quad (2)$$

Если вычесть из общей интенсивности свечения часть, не зависящую от размеров зерна и связанную, по-видимому, с рекомбинациями в генетических парах электрон—дырка [2], экспериментальные кривые хорошо спрямляются в координатах $\sqrt[3]{I}$ от $1/r$ и дают значения порядка 10 мкм (рис. 1, 2). Следует обратить внимание, что значения совпадают для активаторного и экситонного свечения (рис. 1, *в, г*).

Какова природа «мертвого» слоя? Простейшее предположение — концентрация дефектов в приповерхностном слое значительно превышает их концентрацию в объеме, что и обуславливает тушение люминесценции в этом слое. Однако объяснение с этих позиций данных по влиянию размеров зерна на кинетику люминесценции (рис. 1, *б*) и влиянию аргона на экситонную люминесценцию (рис. 3) требует введения ряда необоснованных и плохо согласующихся друг с другом предположений.

Возможной причиной возникновения «мертвого» слоя мог бы быть вылет из приповерхностного слоя образца достаточно высокоэнергетических

δ -электронов. Однако на вероятность этого процесса не могут влиять различия в кристалле активатора (~ 1 м%) или сорбция газов на поверхности образца. Следовательно, такая модель возникновения «мертвого» слоя противоречит полученным экспериментальным результатам.

Наиболее простая и логичная модель «мертвого» слоя — слой, из которого выходят на поверхность термализованные (или горячие) носители заряда. Выход носителей заряда на поверхность с глубины d конкурирует с их рекомбинацией на центрах свечения, что и приводит к тушению люминесценции в «мертвом» слое. С этой точки зрения становится понятным совпадение толщины «мертвого» слоя с глубиной выхода носителей на поверхность, полученной при исследовании радиолиза воды на поверхности [1]. Выход носителей заряда на поверхность с глубины d позволяет непринужденно объяснить с единой точки зрения всю совокупность экспериментальных результатов.

1) Увеличение концентрации активатора приводит к падению времени жизни носителей заряда до захвата или рекомбинации на активаторе, что и обуславливает уменьшение величины d с ростом концентрации активатора и при достаточно больших концентрациях — исчезновение размерного эффекта. Естественно, что значения d , определенные по размерному эффекту для различных полос рекомбинационной люминесценции,¹ совпадают (рис. 1, в, г).

2) Адсорбция газа приводит к изменению эффективности стока носителей к поверхности (например, из-за изменения заряда поверхности), что обуславливает влияние газа на объемную люминесценцию (рис. 3).

Каков же механизм, обеспечивающий выход носителей заряда на поверхность с достаточно больших глубин? Простейшее предположение — диффузионный выход носителей на поверхность.

Воспользуемся известными соотношениями

$$x = \sqrt{D\tau}, \quad (3)$$

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}, \quad (4)$$

где x — диффузионное смещение, D — коэффициент диффузии, τ — время диффузии (для электронов τ — полное время жизни в зоне), μ — дрейфовая подвижность, e — заряд электрона, k — постоянная Больцмана, T — температура.

Используя данные по дрейфовой подвижности электронов в ШГК $\mu \approx 30$ см²/В·с [2], из (3) и (5) получаем, что для обеспечения $x \approx 10$ мкм необходимо $\tau \approx 10^{-5}$ с.

Максимальное значение τ , полученное в эксперименте со сверхчистыми кристаллами при инъекции электронов в KCl (в условиях, исключающих рекомбинацию), составляет $7 \cdot 10^{-7}$ с [5]. Обычно для оценок принимается $\tau = 10^{-8} \div 10^{-10}$ с [2]. Следовательно, диффузия носителей заряда к поверхности не может обеспечить наблюдаемых значений d .

В опытах по экзополупроводниковой эмиссии обнаружено, что облучение ШГК приводит к возникновению на поверхности кристаллов достаточно большого положительного заряда и возникновению в приповерхностном слое электрического поля $E \approx 10^5 \div 10^6$ В/см [6].² Не может ли дрейф электронов в этом поле обеспечить наблюдаемые значения d за разумные времена жизни в зоне?

$$d = \mu E \tau. \quad (5)$$

¹ Экситонная люминесценция возникает при рекомбинации электрона с автолокализованной дыркой (V_k -центром) [2].

² Возможные причины возникновения эффектов радиационного заряжения, условия формирования и стабилизации заряда в зависимости от характеристик облучаемых образцов, от параметров источника излучения и свойств окружающей среды рассматриваются в [7].

Из (5) следует, что при $d \approx 30$ мкм, $\mu \approx 30$ см²/В·с, $E \approx 10^5 \div 10^6$ В/см, τ оказывается $10^{-10} \div 10^{-9}$ с, т. е. имеет вполне разумное значение.³

Эти оценки позволяют понять совпадение кинетики импульсов люминесценции образцов различной дисперсности при существенном различии амплитуды сигналов: тушение, связанное с выходом носителей на поверхность, происходит за времена, меньшие длительности возбуждающего импульса.

Таким образом, в настоящее время наиболее разумным механизмом, обеспечивающим выход электронов на поверхность с глубин ~ 10 мкм, представляется их дрейф в поле объемного заряда, создаваемого при облучении.

С этой точки зрения находит естественное объяснение возрастание экситонной люминесценции при напуске газа (рис. 3): сорбция ионов газа на поверхности образца нейтрализует поверхностный заряд, что приводит к прекращению или замедлению дрейфа электронов к поверхности.

Итак, 1) обнаружен размерный эффект в радиолюминесценции ЩГК, заключающийся в уменьшении выхода объемной люминесценции с уменьшением размера образца в области 800—40 мкм; 2) наиболее разумное объяснение наблюдаемого эффекта: дрейф электронов к поверхности образца с глубин ~ 10 мкм.

Авторы благодарны В. В. Гаврилову и С. А. Чернову за плодотворные дискуссии и помощь в эксперименте.

Л и т е р а т у р а

- [1] Александров А. Б., Нечаев А. Ф. Журнал физ. хим., 1984, т. 58, № 5, с. 1108—1111.
- [2] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 252 с.
- [3] Громов В. В., Котов А. Г. Химия высоких энергий, 1985, т. 19, № 4, с. 312—325.
- [4] Лурье А. М., Ситдииков А. М. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, 1983, № 2, с. 14—19.
- [5] Hirth H., Törheide-Haupt U. Phys. St. Sol., 1969, vol. 31, p. 425—433.
- [6] Попов В. В., Кортов В. С., Каленъев В. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 1982, т. 46, № 12, с. 2358—2360.
- [7] Громов В. В. Электрический заряд в облученных материалах. М.: Энергоиздат, 1982. 112 с.
- [8] Elango M. A., Kadchenko V. N., Saar A. M.-E., Zhurakovski A. P. J. Luminescence, 1976, vol. 14, N 5, 6, p. 375—388.

Институт физики АН ЛатвССР
Саласпилс

Поступило в Редакцию
29 июня 1987 г.

В окончательной редакции
8 октября 1987 г.

³ При облучении малыми дозами, когда поля такой напряженности сформироваться не успевают, наблюдаются малые глубины выходов ($\sim 10^3$ А), обусловленные диффузионным смещением электронных возбуждений [8].