

Фосфоресценция $\text{CaF}_2\text{—Dy}$

© В.В. Пологрудов, И.В. Григоров

Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия

E-mail: iohann@mail.ru

(Поступила в Редакцию 25 августа 2003 г.
В окончательной редакции 19 февраля 2004 г.)

Исследовалась кинетика затухания послесвечения, возбуждаемого в $\text{CaF}_2\text{—Dy}$ рентгеновскими лучами. Обнаружено, что рекомбинация локализованных носителей заряда происходит благодаря туннельному процессу. Сделан вывод, что на начальных стадиях облучения запасание носителей заряда является попарным. Этот процесс обусловлен формированием при возбуждении кристалла эксимероподобных молекулярных состояний.

Работа поддержана программой „Университеты России“ (грант УР.01.01.045).

Воздействие на кристалл ионизирующей радиации, генерирующей свободные (зонные) носители заряда, приводит к локализации зарядов противоположного знака на дырочных и электронных ловушках. До настоящего времени принято считать, что электронные и дырочные ловушки, поскольку это точечные микродефекты, влияния друг на друга не оказывают, и процесс локализации одних носителей происходит независимым образом от того, в каком состоянии, свободном или локализованном, находятся другие. На представлении о невзаимодействующих (ни в момент локализации, ни при дальнейшем высвечивании) носителях противоположного знака была основана и теория термовсвечивания [1], и большое количество работ, посвященных релаксационным процессам в возбужденных фосфорах.

Экспериментальное обнаружение попарного запасания носителей в широкозонных (ионных) кристаллах [2,3] привело к рассмотрению статистических (случайных) [4] и коррелированных [5,6] или генетических [4] пар. При этом вопрос о влиянии одного носителя на другого, противоположно заряженного в момент локализации, не рассматривается. Между тем возможность локализации носителя заряда, находящегося в поле противоположно заряженного, является основополагающим моментом при исследовании механизма взаимодействия носителей заряда.

Одним из наглядных проявлений попарного запасания является туннельная люминесценция. Согласно традиционному подходу, основанному на газокинетической теории взаимодействия носителей заряда, принимается, что электронные процессы, связанные с точечным дефектом, не выходят за пределы кристаллического узла. Поскольку процесс туннелирования свидетельствует о наличии перекрытия волновых функций электронных состояний пространственно разделенных дефектов, очевидна непригодность газокинетического приближения в данном случае. Принципиальная возможность влияния заряженного центра рекомбинации на энергетические

параметры ловушки предусматривается в рамках диффузионной теории фосфоресценции [7] (представляющей вариант классического подхода к описанию движения электрона до локализации или рекомбинации), однако вероятность захвата ловушкой, находящейся в поле локализованной дырки, согласно этой теории, ничтожна. В работах [8–10] обращено внимание на то, что размер нерелаксированных электронных состояний точечных дефектов достаточно велик для осуществления взаимодействия пространственно разделенных дефектов благодаря перекрытию их состояний. С этих позиций в данной работе исследуется кинетика затухания фосфоресценции CaF_2 , активированного диспрозием.

Регистрировалось свечение с $\lambda = 585 \text{ nm}$, соответствующее внутриконтинуальным $4f \rightarrow 4f$ переходам трехвалентного диспрозия, после возбуждения кристалла рентгеновскими лучами (10 mA, 40 kV, трубка БСВ2-Сu рентгеновского аппарата УРС-55) в интервале времен от нескольких секунд до десятков минут. Измерения проведены при комнатной температуре и температуре кипения жидкого азота. Люминесценция регистрировалась через монохроматор фотоумножителем ФЭУ-79. Использовался самопишущий потенциометр с временем пробега каретки 1 s. Концентрация активатора в кристаллах варьировалась от 0.4 до 1.3 mol.%.

На рис. 1 представлено затухание фосфоресценции двух кристаллов с разными концентрациями активатора после 30-секундного облучения. Кривые описываются законом Беккереля, т. е. аппроксимируются гиперболами вида

$$J = (a + bt)^{-\alpha}, \quad (1)$$

где a , b и α — некоторые постоянные.

Как видно из рисунка, показатель степени α выше для кристалла с большей концентрацией активатора ($\alpha \approx 0.7$) по сравнению с образцом, содержащим меньше диспрозия ($\alpha \approx 0.6$). Увеличение дозы облучения (рис. 1) делает зависимость, представленную в двойных логарифмических координатах, более пологой,

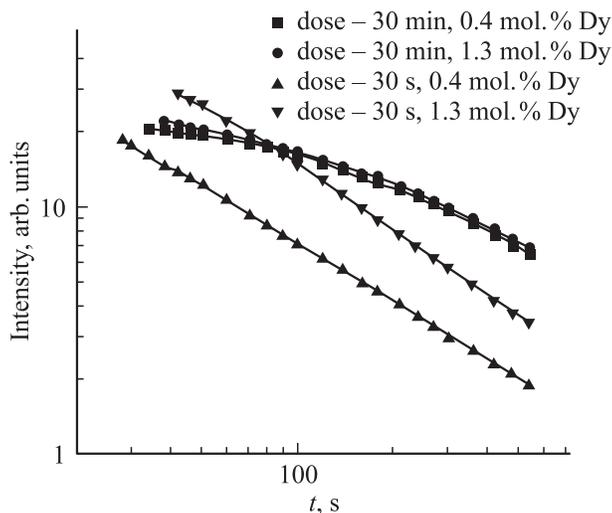


Рис. 1. Затухание фосфоресценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ при комнатной температуре.

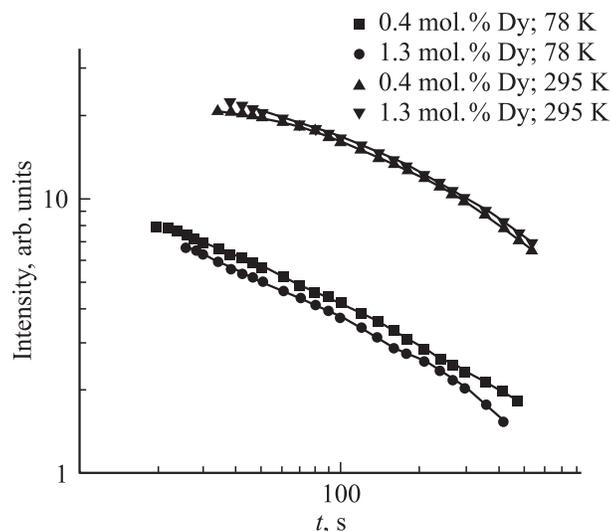


Рис. 2. Затухание фосфоресценции кристаллов $\text{CaF}_2:\text{Dy}$ при температурах 78 и 295 K после 30-минутной рентгенизации.

т. е. уменьшает показатель степени гиперболы при большей дозе облучения до значения $\alpha \approx 0.5$ для кристаллов с разными концентрациями. Охлаждение кристаллов, облученных при комнатной температуре, до температуры кипения жидкого азота не ведет к исчезновению фосфоресценции, а влечет лишь некоторое снижение интенсивности свечения, практически не сказываясь на ходе затухания (рис. 2).

Как температурное поведение фосфоресценции, так и аппроксимация кривых затухания гиперболами с показателем степени, меньшим единицы, однозначно свидетельствуют о том, что воссоединение локализованных носителей заряда осуществляется без участия зонных состояний благодаря туннельному процессу. Кинетика затухания свечения в этом случае может быть представ-

лена выражением

$$J = \int_0^{\infty} f(r) w_T e^{-w_T t} dr, \quad (2)$$

где $f(r)$ — функция распределения локализованных электронов по расстоянию r относительно заполненных дырочных центров, которая зависит от интеграла перекрытия орбиталей S электронных и дырочных центров и от вероятности нахождения ближайшего соседа w : $f(r) \sim Sw$, w_T — вероятность туннельного перехода, t — время. Вероятность нахождения ближайшего соседа w является функцией концентрации взаимодействующих локализованных носителей. Предполагая, что как дырочные, так и электронные ловушки обусловлены примесью, можно принять вероятность w в форме [11]

$$w = 4\pi r^2 c \exp(-4\pi r^3 c/3),$$

где c — концентрация дефектов. Известно, что электронными центрами захвата в кристаллах CaF_2-Dy являются ионы Dy^{3+} , преобразующиеся при рентгенизации в Dy^{2+} [12]. Для активаторных дырок экспериментально зарегистрированы две формы: дырки локализуются либо возле редкоземельного иона [13], либо непосредственно на нем с изменением его зарядового состояния [14,15], в данном случае до Dy^{4+} . В нашем рассмотрении конкретная структура дырочных центров не существенна, поскольку в том и другом случае электронно-дырочная рекомбинация сопровождается излучением редкоземельного иона. Кривые, описываемые выражением (2), аппроксимируются гиперболами вида (1) [9]. При этом наклон кривых тем больше, чем выше концентрация дефектов.

Наблюдаемое в эксперименте увеличение показателя степени аппроксимирующей гиперболы с ростом концентрации активатора согласуется с выражением (2). Длительное возбуждение кристалла ионизирующей радиацией модифицирует функцию распределения $f(r)$ за счет рекомбинационного высвечивания. Суть рекомбинационного высвечивания сводится к разрушению возникших ранее пар, т. е. высвечивание способствует созданию пар с большим расстоянием между локализованными носителями во взаимодействующих парах. А это ведет к уменьшению показателя степени гиперболы α , что и наблюдается в эксперименте. Эффект должен быть наиболее выраженным на кристаллах с большей концентрацией примеси, что также имеет место.

Из приведенных экспериментов можно заключить, что на начальных стадиях облучения кристалла ионизирующей радиацией запасание носителей заряда является попарным. Причину этого явления мы усматриваем в формировании при возбуждении кратковременных эксимероподобных молекулярных состояний [16].

Список литературы

- [1] Ч.Б. Лушик. Тр. ИФА ФН ЭССР 3, 230 (1995).
- [2] G. Chiarott, N. Inchauspe. Phys. Rev. **109**, 2, 345 (1958).
- [3] R.G. Kaufman, W.B. Hadley. J. Chem. Phys. **47**, 1, 264 (1967).
- [4] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. Электронные возбуждения и радиоломинесценция щелочно-галогидных кристаллов. Зинатне, Рига (1979). С. 251.
- [5] H. Von Seggern. Cryst. Lattice Defects and Amorph. Mat. **18**, 1-3, 399 (1989).
- [6] H. Von Seggern. Brazilian Journal of Physics **29**, 2, 254 (1999).
- [7] В.В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолюминесценции кристаллов. Наука, М. (1966). С. 324.
- [8] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **27**, 5, 1380 (1985).
- [9] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **31**, 2, 179 (1989).
- [10] В.В. Пологрудов. ФМР **1/2**, 51 (2002).
- [11] С. Чандрасекар. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М. (1947). С. 168.
- [12] J.L. Merz, P.S. Pershan. Phys. Rev. **162**, 1, 217 (1967).
- [13] Ю.С. Громовой, В.Г. Грачев, В.В. Тесленко. ФТТ **16**, 1, 122 (1974).
- [14] С.Х. Батыгов. Спектроскопия кристаллов. М. (1970). С. 167.
- [15] С.Х. Батыгов. ФИАН. М. (1972). Т. 60. № 1. С. 131.
- [16] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **32**, 6, 1727 (1990).