



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО–ДЫРОЧНЫХ  
ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ  
ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ  
ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ

ТАРТУ 1987

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
Кафедра экспериментальной физики

**ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО—ДЫРОЧНЫХ  
ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ  
ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ  
ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ  
СПЕКТРОСКОПИИ**

**А.Ч. Лущик**

Методическое руководство к лабораторным работам  
по спектроскопии твердого тела для  
студентов физического отделения  
Тартуского государственного университета

ТАРТУ 1987

Утверждено на заседании совета физико-химического  
факультета ТГУ 15 апреля 1987 года

УСТАВ

*Арх.*

9411

## Предисловие

Предполагаемое руководство описывает группу лабораторных работ по спектроскопии твердого тела для специализирующихся в области оптики студентов IV курса физического отделения ТГУ. Работа состоит из теоретического раздела и описания экспериментальных методик. Приводятся ссылки на монографии и обзорные статьи, использованные при составлении руководства.

Цель настоящей работы - овладеть основами термоактивационной спектроскопии твердых тел и с помощью ее люминесцентного, абсорбционного и радиоспектроскопического вариантов исследовать один из важных твердотельных эффектов - явление автолокализации (полной потери подвижности) дырок в широкощелевых ионных кристаллах.

Автор считает своим приятным долгом выразить глубокую благодарность проф. Л. Пунгу и с.н.с. Иф АН ЭССР Т. Кярнеру за ознакомление с рукописью и ценные замечания.

# I. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ

## I.1. Основная идея люминесцентного варианта термоактивационной спектроскопии

Для элементарного понимания сути методики термоактивационной спектроскопии рассмотрим простейшую квантовомеханическую модель люминесцирующего диэлектрика, введенную в начале тридцатых годов советским физиком-теоретиком Д.И. Блохинцевым.

На рис. 1а приведен упрощенный энергетический спектр

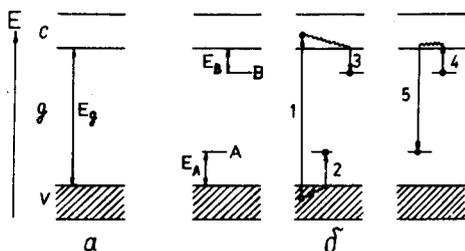


Рис. I. Энергетическая диаграмма чистого диэлектрика (а) и кристалла с уровнями захвата для дырок А и уровнями захвата для электронов В (б).

идеального кристалла-диэлектрика, состоящий из полностью заполненной электронами валентной зоны ( $v$ -зоны), "пустой" зоны проводимости ( $c$ -зоны) и зоны запрещенных энергий ( $g$ -зоны,  $E_g$ - ширина этой зоны), которыми электрон в идеальном кристалле обладать не может. На рис. 1б схематически приведен энергетический спектр реального диэлектрика, содержащего два типа дефектов (А и В), создающих в кристалле локальные уровни (показаны короткими черточками) в  $g$ -зоне идеального кристалла, служащие уровнями захвата дырок (А) и электронов (В).

При облучении кристалла излучением достаточно большой энергии (переход I) электрон из  $\nu$ -зоны переходит в  $s$ -зону. Образовавшаяся в  $\nu$ -зоне дырка ( $e^+$ ) движется по кристаллу и, встречая А-дефект, локализуется на нем (переход 2). Появившийся в  $s$ -зоне электрон ( $e^-$ ), двигаясь по кристаллу и встретив дефект В, локализуется на нем (переход 3). Возникает ситуация, когда  $e^-$  и  $e^+$  пространственно разделены и не могут рекомбинировать друг с другом. Если теперь, прекратив облучение, нагреть кристалл, то электрон освобождается с локального уровня (освобождается от дефекта В (см. переход 4 на рис. I), приобретает возможность двигаться по кристаллу и рекомбинировать с локализованной на дефекте А дыркой (переход 5). Такая рекомбинация, как правило, происходит с излучением кванта люминесценции. На нашей энергетической схеме принято, что локальный уровень В расположен ближе к дну зоны проводимости, чем локальный уровень А к потолку  $\nu$ -зоны. В этом случае при нагреве кристалла сначала происходит термическое освобождение электрона и возникающая в результате его рекомбинации с  $e^+$  люминесценция называется электронной рекомбинационной люминесценцией. Если же в кристалле реализуется ситуация  $E_A < E_B$ , то при нагреве приобретают подвижность дырки, ранее локализованные на дефектах А, и наблюдается дырочная рекомбинационная люминесценция.

Если возбуждение кристалла производилось при низкой температуре, то освобождение электронов с уровня В и дырок с уровня А не происходит (заморожено). Последующий нагрев приводит к освобождению электронов и возрастанию интенсивности электронной рекомбинационной люминесценции. Однако это возрастание не беспредельно, так как запас электронов на уровнях В истощается. Поэтому освобождению электронов с уровней В соответствует характерный пик термостимулированной люминесценции. Чем больше  $E_B$ , тем выше температура соответствующего максимума пика термостимулированной люминесценции (ТСЛ). При наличии в кристалле ловушек электронов нескольких сортов кривая

ТСЛ содержит несколько пиков, что позволяет судить о термоактивационном спектре диэлектрика (о наборе величин  $E_{B1}$ ,  $E_{B2}$  и т.д.).

## 1.2. Общие принципы термоактивационной спектроскопии

После прекращения облучения при низкой температуре кристалла, энергетическая модель которого приведена на рис. 1, во время перехода системы из созданного облучением стационарного электронного состояния в другое состояние изменяются различные оптические, электрические и магнитные характеристики: интенсивность люминесценции (переходы 5), оптическое поглощение (переходы 4), парамагнитное поглощение, электронная и дырочная электропроводность, электронная эмиссия и т.д. По временной зависимости этих характеристик при возбуждении (облучении) и девозбуждении кристалла можно следить за протекающими в кристаллической решетке сложными переходными (релаксационными) процессами.

В течение многих лет преобладало изучение релаксационных процессов в люминесцирующих кристаллах при постоянной температуре (в изотермических условиях). Однако этот режим не всегда является оптимальным. В случае исследования релаксационных процессов при постоянном девозбуждающем факторе (например, в изотермических условиях) конечные стадии процесса протекают несравненно медленнее, чем начальные. Если же мы хотим весь процесс релаксации изучить за приемлемое время с помощью одной экспериментальной установки, то целесообразно использовать режим с растущим по определенному закону девозбуждающим фактором. Такой режим позволяет поддерживать "скорость релаксации" во время сложного релаксационного процесса примерно постоянной. Особенно перспективно исследование релаксационных процессов в неизотермических условиях, при нагреве кристалла. Применение такого режима позволяет выделить элементарные стадии релаксационных процессов, которые для твердых тел имеют, как правило, сложный, многоступенчатый характер.

Обычно элементарная стадия сложного релаксационного про-

цесса соответствует освобождению электронов или дырок с одного определенного сорта уровней захвата. Такая стадия может быть охарактеризована энергией активации. Сложный релаксационный процесс может быть охарактеризован набором энергий активации - термоактивационным спектром исследуемого процесса (зависимость числа уровней захвата глубиной  $E = E_T$  от глубины уровней захвата  $E_T$ ). В последние годы термоактивационная спектроскопия (ТАС) кристаллов стала предметом широких и плодотворных исследований. Основные успехи ТАС связаны с применением методов неизотермической релаксации.

На рис. 2 схематически изображены применявшиеся в

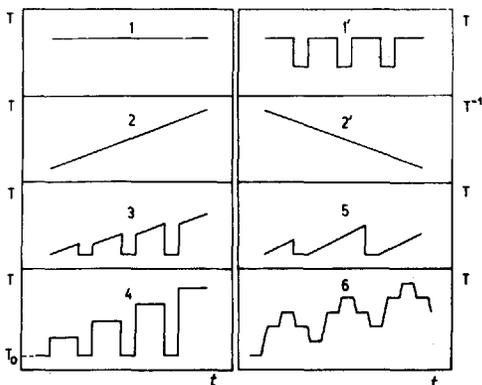


Рис. 2. Применяемые режимы нагрева облученных кристаллов при реализации различных вариантов термоактивационной спектроскопии.

различных работах температурные режимы. Случай 1 соответствует изотермическому режиму. В случае 2 температура кристалла после прекращения облучения возрастает с постоянной скоростью  $\rho = dT/dt$ . При "линейном нагреве" релаксацион-

ные процессы изучают наиболее часто. Иногда имеет смысл применять более сложную зависимость  $T(t)$ . Если, например,  $T^{-1} \sim t$  (случай 2), то упрощаются некоторые теоретические формулы, применяемые для обработки результатов.

Для решения многих задач использован "импульсно-линейный" нагрев (случай 3). Если при  $T = T_0$  скорость релаксационных процессов практически равна нулю, то такая зависимость  $T(t)$  эквивалентна линейному нагреву. При быстром охлаждении от  $T_i$  до  $T_0$  "замораживается" состояние кристалла, характерное для  $T_i$ . Его можно детально изучить при  $T_0$ , а затем продолжить процесс релаксации после быстрого увеличения температуры до  $T_i$  с последующим линейным нагревом. Некоторые экспериментальные неудобства, возникающие при реализации импульснолинейного режима, вынудили многих авторов использовать более просто осуществимые режим "ступенчатого нагрева" (случай 4) или "пилообразный" режим нагрева (случай 5). В последнее время находит применение метод "модуляционной термоактивационной спектроскопии": при нагреве температуру кристалла модулируют, что позволяет изучить тонкую структуру различных стадий отжига дефектов и определить соответствующие им энергии активации. Случай 6 соответствует одному из оптимальных режимов изменения температуры при реализации модуляционной ТАС. Одно из преимуществ данного режима - возможность разделения термоактивированных и туннельных компонент процесса: при промежуточных охлаждениях системы термоактивированные процессы ослабляются, а вероятность туннельных процессов почти не изменяется.

Долгое время для исследования неизотермических релаксационных процессов применялся в основном метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ) - при нагреве облученного кристалла с постоянной скоростью регистрируется интенсивность свечения  $I(T)$ . При исследовании электронно-дырочных процессов в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) перспективным оказалось и применение абсорбционного варианта ТАС. Измерение при нагреве кристалла наведенного облучением оптического

поглощения, пропорционального числу определенных дефектов, позволило прямо следить за отжигом (уменьшением) числа электронов и дырок на различных ловушках. Этот метод "термостимулированного обесцвечивания" (ТСО) часто используют в режиме ступенчатого нагрева кристалла, когда все измерения осуществляются при одной достаточно низкой температуре. Поэтому в одной серии опытов удастся изучить неизотермическую релаксацию всего спектра наведенного облучением поглощения, характеризующего несколько сортов ловушек для электронов и дырок. Импульсный вариант отжига используется также при реализации радиоспектроскопического варианта ТАС, когда при  $T_0$  регистрируется полный спектр электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) облученного кристалла.

Отметим, что при ЭПР-варианте ТАС нельзя использовать режим непрерывного нагрева кристалла, т.к. интенсивность линии поглощения ЭПР при неизменном числе центров уменьшается с увеличением температуры из-за уширения линии вследствие усиления спин-решеточного взаимодействия. Все измерения интенсивности ЭПР-поглощения в этом методе проводятся при одной и той же температуре, когда электроны и дырки на интересующих нас уровнях захвата еще термически стабильны (реализуется случай 4 на рис. 2). При таком методе нагрева изменения интенсивности ЭПР-линий поглощения будут характеризовать изменение количества электронов и дырок на уровнях захвата.

Ниже мы рассмотрим приближенные теории простейших вариантов ТАС. Отметим сразу, что существующие теории применимы для определения энергии активации элементарных релаксационных процессов лишь в ограниченном числе случаев, когда реализуются трудно достижимые предельные ситуации.

Прежде всего, однако, следует более строго определить понятие "глубины" уровней захвата в кристаллах. Можно говорить об оптическом спектре уровней захвата в твердом теле и о "тепловом спектре" уровней захвата.

Из оптических характеристик центров захвата важнейшей является спектр поглощения центров захвата. Спектр поглощения

центров захвата одной природы обычно представляет собой широкую полосу, соответствующую электронно-колебательным переходам в поле микродефекта кристаллической решетки, служащего центром захвата для электронов. Энергию  $E_x = h\nu_x$ , соответствующую максимуму этой полосы, называют оптической энергией активации центра захвата. Если же электронно-колебательный переход соответствует ионизации центра захвата, то величину  $E_x$  можно называть энергией оптической ионизации. Из тепловых характеристик центров захвата важнейшей является энергия тепловой ионизации  $E_T$ .

Итак, независимо от конкретной природы любой центр захвата можно охарактеризовать величинами  $E_T$  и  $E_x$ , конкретный физический смысл которых может быть наглядно представлен, если центр захвата рассматривать методом адиабатических потенциалов (см. рис. 3). Потенциальную энергию центра захвата

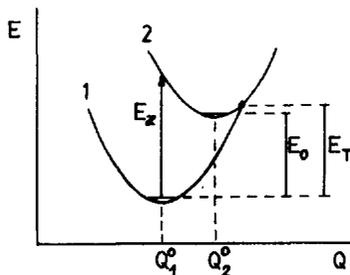


Рис. 3. Потенциальные кривые основного (1) и ионизованного (2) состояний электронного центра захвата.

Е можно рассматривать как функцию некоей конфигурационной координаты  $Q$ , каждое значение которой соответствует мгновенной конфигурации ионов, окружающих микродефект. На рис. 3 схематически изображены адиабатические потенциалы основного (1) и ионизованного (2) состояний электронного центра захвата. Мини-

мумы кривых соответствуют равновесным конфигурациям ионов, причем равновесные положения ионов различны для разных электронных состояний 1 и 2. Если опыт ведется в условиях теплового равновесия, то экспериментально может быть определена величина  $E_0$ , соответствующая разности энергии между минимумами потенциальных кривых для основного и ионизованного состояний центров захвата. Именно эта величина может быть строго названа энергией тепловой ионизации. В термически неравновесных условиях опыта эксперимент дает величину  $E_T > E_0$ .

При оптических переходах в твердых телах выполняется принцип Франка-Кондона: оптический переход с возбуждением легкой частицы — электрона идет при неизменном положении и скоростях тяжелых частиц — ионов. Таким образом, согласно принципу Франка-Кондона имеют место прямые (вертикальные) переходы между состояниями 1 и 2 (что соответствует неизменности положения ионов). Оптическому переходу с нижайшего колебательного уровня для перехода  $1 \rightarrow 2$  соответствует энергия  $E_x$ .

В точке А пересекаются потенциальные кривые основного и ионизованного состояний. В этой точке (ей соответствует энергия  $E_T$ ) происходит тепловой переход из одного электронного состояния в другое ( $1 \rightarrow 2$ ). Отметим, что такой тепловой, безызлучательный переход  $1 \rightarrow 2$  осуществляется в системе при неизменных положениях и скоростях тяжелых частиц.

Если привлечь и квантовомеханическое рассмотрение (принцип Франка-Кондона применим в случае классического рассмотрения), то нужно учесть и возможность туннельного перехода  $1 \rightarrow 2$  при  $E = E_0$ . Поэтому при достаточно низких температурах вероятность тепловой ионизации

$$p = p_0^* \exp(-E_0/kT), \quad (I)$$

а для случая высоких температур вероятность тепловой ионизации центров захвата имеет вид

$$\rho = \rho_0 \exp(-E_T/kT) . \quad (2)$$

Причем обычно вероятность туннельного перехода  $1 \rightarrow 2$  мала и  $\rho_0 \gg \rho_0^*$ .

Тепловой переход между электронными состояниями 1 и 2 осуществляется изоэнергетически и сводится к перераспределению полной энергии системы между потенциальной и кинетической энергиями.  $E_0$  — это минимальная энергия системы, при которой соблюдается изоэнергетичность состояний при электронном переходе. Изоэнергетичность будет соблюдаться и при всех  $E > E_0$ .

Вероятность тепловой ионизации центра захвата определяется произведением вероятностей двух процессов ( $\rho = \alpha\beta$ ); вероятностью наличия двух изоэнергетических состояний ( $\alpha$ ) и вероятностью перехода системы между этими состояниями ( $\beta$ ). Вероятность наличия изоэнергетических состояний с энергией  $E$  определяется бoльцмановским множителем

$$\alpha = \exp(-E/kT) . \quad (3)$$

Согласно принципу Франка-Кондона вероятность  $\beta$  максимальна в точке пересечения потенциальных кривых двух электронных состояний. Следовательно, энергия  $E_T$  имеет смысл энергии, которой должна обладать система, чтобы  $\beta = \rho_0$  была максимальна. Отметим, что вероятность для изоэнергетического перехода при энергии  $E$  резко убывает при увеличении  $|E - E_T|$ .

Можно выделить два крайних случая тепловой ионизации центров захвата:

а) Система обладает энергией  $E_T$  и с вероятностью  $\rho_0$  осуществляется переход  $1 \rightarrow 2$ . Вероятность процесса определяется

$$\rho_1 = \rho_0 \exp(-E_T/kT) . \quad (4)$$

б) Система обладает энергией  $E_0$  и с вероятностью  $\rho_0^*$  ( $\rho_0^* \ll \rho_0$ ) переходит из электронного состояния 1 в 2. Вероятность этого

процесса

$$p_2 = p_0^* \exp(-E_0/kT) . \quad (5)$$

Относительная вероятность отмеченных процессов определяется температурой

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{p_1}{p_0^*} \exp[-(E_T - E_0)/kT] = \frac{p_1}{p_0^*} \exp(-\Delta E/kT) . \quad (6)$$

Так как  $\Delta E > 0$ , то для высоких температур  $\Delta E/kT \ll 1$  и  $p_1 \gg p_2$ . В этом случае зависимость вероятности тепловой ионизации от  $T^{-1}$  имеет экспоненциальный характер и экспериментальная величина энергии тепловой ионизации имеет смысл  $E_T$  (см. рис. 3). Именно этот крайний случай обычно осуществляется при исследовании термоактивационных характеристик кристаллов.

### 1.3. Простейшая теория метода термостимулированной люминесценции

Мы уже отмечали, что вероятность освобождения электронов с уровня захвата зависит от температуры:  $p = p_0 \exp(-E/kT)$ , это резко возрастающая от температуры функция. Число электронов, запасенных на ловушках,  $n$  - убывающая со временем и температурой функция. Интенсивность регистрируемого в эксперименте свечения пропорциональна вероятности освобождения электронов и некоторой функции от  $n$  (концентрация электронов на ловушках)

$$I = p \cdot f(n) . \quad (7)$$

С ростом температуры один из сомножителей возрастает, а другой убывает. Следовательно, при какой-то температуре  $T_m$  интенсивность принимает экстремальное значение  $I_m$ . В результате,

в эксперименте фиксируется пик ТСЛ (см. рис. 4 б), характеризующий определенный сорт ловушек для электронов (их термическую стабильность). Если в кристалле имеется несколько сортов

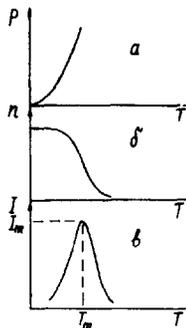


Рис. 4. Зависимости вероятности освобождения электронов с уровня захвата (а), числа запасенных на ловушках электронов (б) и интенсивности люминесценции (в) от температуры нагрева предварительно облученного кристалла.

ловушек, то будет наблюдаться набор пиков термостимулированной люминесценции.

Если в кристалле создать некоторое число свободных электронов и дырок, то рассмотрение вопроса о их поведении в кристалле, о их рекомбинациях, в частности, может вестись в двух основных приближениях.

1. Можно не учитывать корреляцию в пространственном распределении электронов и дырок друг относительно друга и считать, что каждый электрон имеет вероятность рекомбинации с любой дыркой и наоборот. Если реализуется это приближение, то говорят о бимолекулярной кинетике процесса.

2. С другой стороны, возможна и такая ситуация, когда электроны и дырки рождаются попарно и каждая пара слабо

взаимодействует с другими парами. В этом случае говорят о мономолекулярной кинетике рекомбинаций.

Очевидно, что для мономолекулярной кинетики должна быть благоприятна малая плотность возбуждений, а также малые длины свободного пробега электронов и дырок. В этом случае электрон и дырка каждой пары расположены недалеко друг от друга, а пары - далеко друг от друга. Для бимолекулярной же кинетики благоприятны большая плотность возбуждения и большие пробеги электронов и дырок.

Итак, рассмотрим случай (см. рис. 10), когда в кристалле имеются уровни захвата строго одной глубины (В) и центры рекомбинации одного сорта (А), а кинетика носит бимолекулярный характер. Уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на уровнях захвата определяется выражением

$$-\frac{dn_i}{dt} = \rho n_i \frac{\delta_p n}{\delta_p n + \delta_z (N_B - n_i)} = \rho n_i \frac{W_p}{W_p + W_z} \quad (8)$$

Здесь  $n_i$  - число электронов на уровнях захвата,  $N_B$  - число уровней захвата,  $n$  - число ионизованных центров свечения,  $\rho$  - вероятность тепловой ионизации центров захвата,  $\delta_p, \delta_z$  - эффективные сечения рекомбинации электронов с центрами свечения и повторных захватов электронов на центрах захвата.

$W_p, W_z$  - характеризуют соответственно вероятности для освобожденного с уровня захвата электрона прорекомбинировать с дыркой на ионизованном центре свечения (с выделением кванта свечения) или повторно захватиться на уровне захвата.

Итак, соотношение (8) имеет простой физический смысл: уменьшение в единицу времени числа электронов, находящихся на центрах захвата, определяется числом электронов, выбрасываемых в единицу времени в зону проводимости ( $\rho n_i$ ), умноженному на вероятность рекомбинации каждого из этих электронов с ионизованными центрами свечения ( $W_p / (W_p + W_z)$ ).

Выражение (8) можно несколько упростить, если учесть,

что время жизни свободных электронов в зоне проводимости (появившихся после тепловой ионизации центров захвата) существенно меньше времени жизни электронов на уровнях захвата, т.е. число свободных электронов  $f \ll n_i$  и, следовательно,  $n_i \approx n$  (отметим, что облучение обычно создает в равном количестве центры захвата и центры свечения). Так как обычно  $n_i \ll N_B$ , то

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n \frac{\delta_p n}{\delta_p n + \delta_j N_B} \quad (9)$$

Проанализируем выражение (9) в зависимости от соотношения между величинами  $W_p$  и  $W_j$ .

а) Пусть  $W_p \gg W_j$ , тогда (9) принимает вид

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n \quad (10)$$

Если нагрев облученного кристалла осуществляется с постоянной скоростью  $\beta = dT/dt = \text{const}$  (случай 2 на рис. 2), то

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{\rho n}{\beta} \quad (11)$$

и, проинтегрировав последнее выражение при условии  $n(T_0) = n_0$ , получаем

$$n = n_0 \exp\left\{-\frac{\rho_0}{\beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_T/kT) dT\right\} \quad (12)$$

где вероятность тепловой ионизации центров захвата  $\rho$  определяется по (4). Итак, в случае малой вероятности повторных захватов интенсивность термостимулированной люминесценции (величина, которую и фиксируют в эксперименте) определяется

выражением

$$I = -\frac{dn}{dt} = n\rho = n_0\rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_0}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_T/\kappa T} dT\right). \quad (I3)$$

б) Если же осуществляется обратное соотношение  $W_3 \gg W_0$ , то имеем

$$-\frac{dn}{dt} = \rho n^2 \frac{\partial \rho}{\partial_3 N_B}. \quad (I4)$$

Видим, что в отличие от случая а) имеем реакцию второго порядка относительно  $n$ . Если нагрев кристалла осуществляется с постоянной скоростью  $\beta$ , то

$$-\frac{dn}{dT} = \rho n^2 \frac{\partial \rho}{\beta \partial_3 N_B}, \quad (I5)$$

и после интегрирования для зависимости числа электронов на центрах захвата и интенсивности рекомбинационного свечения от температуры в случае большой вероятности повторных захватов имеем выражения:

$$n = n_0 \left\{ 1 + \frac{\partial \rho n_0 \rho_0}{\partial_3 N_B \beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_T/\kappa T) dT \right\}^{-1}, \quad (I6)$$

$$I = \frac{\frac{\partial \rho n_0^2}{\partial_3 N_B} \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T)}{\left\{ 1 + \frac{\partial \rho n_0 \rho_0}{\partial_3 N_B \beta} \int_{T_0}^T \exp(-E_T/\kappa T) dT \right\}^2}. \quad (I7)$$

Выражения (I3) и (I7) дают теоретическую зависимость



интенсивности ТСЛ от температуры при равномерном нагреве облученного кристалла. Рассмотрим теперь зависимость формы кривых ТСЛ от числа запасенных электронов  $n_0$ , основных тепловых характеристики центров захвата  $E_T$  и  $\rho_0$  и от условий регистрации люминесценции (скорости нагрева  $\beta$ ). Кривые ТСЛ обычно характеризуют тремя параметрами: температурой  $T_m$ , соответствующей максимальному значению интенсивности свечения  $I_m$ ; полушириной пика ТСЛ  $\delta$  и площадью, ограниченной кривой  $I(T)$  и осью абсцисс -  $L$ .

Оказывается, что положение пика ТСЛ ( $T_m$ ) существенно зависит от величин  $E_T$ ,  $\rho_0$  и  $\beta$ . Увеличение скорости нагрева приводит к смещению пика ТСЛ в высокотемпературную область, т.е. к увеличению  $T_m$ . Рост предэкспоненциального множителя  $\rho_0$  в выражении, определяющем вероятность тепловой ионизации центра захвата (освобождение  $e^-$  от дефекта В), приводит к уменьшению  $T_m$ . Также независимо от соотношения между  $w_p$  и  $w_3$  с высокой степенью точности соблюдается пропорциональность между  $T_m$  и  $E_T$ .

Особый интерес представляет зависимость положения пика ТСЛ  $T_m$  от числа запасенных электронов  $n_0$ . В случае отсутствия повторных захватов ( $w_3 \ll w_p$ )  $T_m \neq T_m(n_0)$ . Если же вероятность повторных захватов велика, то изменение числа запасенных электронов приводит к смещению пика ТСЛ -  $T_m = T_m(n_0)$ . Следовательно, исследуя зависимость  $T_m$  от  $n_0$  можно решить вопрос об относительной вероятности рекомбинаций и повторных захватов.

Элементарный расчет приводит к выводу, что независимо от соотношения  $w_p$  и  $w_3$

$$L = \int_0^{\infty} I(T) dT = n_0 \beta, \quad (18)$$

т.е. площадь  $L$  пропорциональна числу запасенных на уровнях захвата электронов (числу дефектов В на рис. 1б).

Анализ выражений (I3) и (I7) показывает, что по характеру зависимости интенсивности свечения на начальном участке кривой ТСЛ от числа запасенных электронов можно судить о характере кинетики в исследуемом кристалле. Действительно, пока число запасенных электронов мало меняется с температурой, зависимость  $I(T)$  определяется характером зависимости  $p(T)$ . В случае  $W_p \gg W_3$  начальная стадия кривой  $I(T)$  определяется выражением

$$I = n_0 \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) ; \quad (I9)$$

а при  $W_p \ll W_3$

$$I = n_0^2 \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \quad (20)$$

и имеем кинетику второго порядка относительно  $n_0$ .

На практике о характере кинетики в кристалле с определенным сортом ловушек судят следующим образом.

а) Для случая  $W_p \gg W_3$  мы имеем

$$I = \rho n = \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) \cdot n , \quad (21)$$

т.е. справедливо соотношение

$$\ln\left(\frac{I}{n}\right) = \ln \rho_0 - \frac{E_T}{\kappa T} . \quad (22)$$

б) Для случая  $W_p \ll W_3$  имеем

$$I = \rho_0 \exp(-E_T/\kappa T) n^2 \frac{\partial p}{\partial_j N_B} \quad (23)$$

откуда

$$\ln\left(\frac{I}{n^2}\right) = \ln\left(\rho_0 \frac{\partial p}{\partial_j N_B}\right) - \frac{E_T}{\kappa T} . \quad (24)$$

Порядок реакции мы можем теперь определить, если выясним по какому из законов ((22) или (24)) осуществляется спрямление относительно  $T^{-1}$ .

Величину  $I(T)$  мы непосредственно регистрируем приемником излучения (например, ФЭУ), а число электронов, запасенных на уровнях захвата,  $n$  определяется площадью под кривой  $I(T)$  (см. (18)). Зная порядок реакции можно легко определить величину  $E_T$  (по наклону прямой), а также  $\rho_0$ , т.е. получить тепловые характеристики центров захвата данного сорта.

В реальных кристаллах очень редко имеются уровни захвата только одной глубины. Обычно имеется целый набор уровней захвата, характеризующихся значительно отличающимися значениями  $E_T$ . Поэтому кривая ТСЛ состоит из ряда неперекрывающихся между собой пиков ТСЛ, соответствующих освобождению электронов из разных центров захвата. Для случая кинетики бимолекулярного характера и  $W_3 \ll W_p$  кривая ТСЛ представляет собой суперпозицию пиков, форма каждого из которых дается выражением аналогичным (13):

$$I = n_{i0} \rho_{i0} \exp(-E_{iT}/kT) \cdot \exp\left(-\frac{\rho_0}{\beta} \int_{T_i}^T e^{-E_{iT}/kT} dT\right) . \quad (25)$$

Из последнего соотношения можно рассчитать разрешающую способность и светосилу метода ТСЛ, представляющие большой интерес для экспериментатора. За меру разрешающей способности  $R$  принимают величину, обратную минимальной разности  $E_T$  двух центров захвата, которым соответствуют пики ТСЛ с еще разрешаемыми максимумами. Оказывается, что  $R$  растет при уменьшении  $\beta$ . Поэтому в тех случаях, когда требуется высокая разрешающая способность, приходится работать с малыми скоростями нагрева кристалла.

Несмотря на высокую чувствительность метода ТСЛ (по сравнению с абсорбционными методиками), часто приходится регистрировать весьма слабые световые потоки, излучаемые кристаллом.

Поэтому желательно работать в условиях, обеспечивающих большую светосилу метода (определяется отношением интенсивности свечения при  $I_m$  к числу запасенных на уровнях захвата электронов, т.е. фактически светосила  $R \sim I_m/L$ ). Светосила метода ТСЛ существенно зависит от скорости нагрева  $\beta$ , причем  $R$  понижается с уменьшением скорости нагрева. Уменьшение отношения  $I_m/L$  приводит к уменьшению чувствительности метода, так как уширение пика ТСЛ за счет уменьшения  $I_m$  усложняет регистрацию полезного сигнала-люминесценции на фоне шумовых сигналов в регистрирующем тракте. Другими словами, уменьшение скорости нагрева уменьшает отношение сигнал-шум.

Итак антибатность в поведении  $R$  и  $P$  относительно изменений  $\beta$  вынуждает выбирать оптимальную скорость нагрева кристалла при регистрации ТСЛ. В зависимости от характера конкретной задачи эксперимента  $\beta$  варьируется в широких пределах 0,001–1,0 К/с.

#### 1.4. Метод термического обесцвечивания

Рассмотренный в предыдущем разделе метод ТСЛ не может быть использован для исследования центров захвата нелюминесцирующих кристаллов (в них рекомбинация созданных предварительным облучением дефектов не приводит к выделению кванта свечения, который и регистрировался в методе ТСЛ). С другой стороны, хорошо известно, что облучение кристалла приводит к существенному изменению спектра поглощения этого кристалла. Коэффициент добавочного (наведенного радиацией) поглощения  $\Delta\chi_i$  пропорционален числу электронов (дырок), запасенных на уровнях захвата данного типа. Если измерять зависимость коэффициента оптического поглощения  $\Delta\chi_i$  на центрах захвата определенного типа от температуры при постоянной скорости нагрева  $\beta$  облученного кристалла, то в достаточно узком температурном интервале должен осуществляться резкий спад кривой  $\Delta\chi_i(T)$ . Температура, соответствующая этому спаду, будет характеризовать глубину соответствующих уровней захвата. Методом термического обесцвечи-

вания называется метод, в основе которого лежит измерение зависимости  $\Delta x_i(T)$ .

В максимуме полосы добавочного поглощения  $\Delta x_i$  пропорционален числу электронов, запасенных на уровнях данного типа

$$(\Delta x_i)_{max} = B_i n_i \quad (26)$$

Расчеты показывают, что зависимость  $B_i(T)$  незначительна по сравнению с резкой зависимостью  $n_i(T)$ , т.е. можно считать  $B_i \neq B_i(T)^*$ . Таким образом, кривая термического обесцвечивания  $\Delta x_{i,max}(T)$  с достаточной степенью точности отражает изменение числа запасенных на данных уровнях захвата электронов  $n_i(T)$ . Последняя зависимость уже была получена нами в предыдущем разделе для бимолекулярного случая кинетики и уровней захвата одного сорта. Вид  $n_i(T)$  определяется формулами (I2) или (I6) для случаев  $w_3 \ll w_p$  и  $w_3 \gg w_p$ , соответственно.

В случае малой вероятности повторных захватов согласно (I0) имели

$$-\frac{dn_i}{dt} = p_i n_i = p_{oi} \exp(-E_T/kT) \cdot n_i \quad (27)$$

откуда после обработки экспериментальной кривой термообесцвечивания легко получить параметры  $E_T$  и  $p_{oi}$  центра захвата

$$\ln \left( -\frac{dn_i}{dt} \cdot \frac{1}{n_i} \right) = \ln p_{oi} - \frac{E_T}{kT} \quad (28)$$

---

\* При строгом рассмотрении зависимости  $\Delta x_i(T)$  следует учитывать, что форма полосы поглощения зависит от температуры регистрации. Оказалось, что при  $n_i = const$   $\Delta x_{i,max} \sim T^{-1/2}$ , на что нужно делать поправку при использовании непрерывного режима нагрева.

Как и в случае метода ТСЛ, исследование зависимости формы кривой  $n_i(T)$  от числа запасенных электронов может служить удобным критерием характера кинетики в исследуемых кристаллах.

Характерным параметром кривых  $n_i(T)$  является температура  $T_m$ , при которой  $n_i = 0,5 n_0$ , причем с большой точностью выполняется соотношение

$$T_m = \alpha E_T, \quad (29)$$

где  $\alpha$  - коэффициент пропорциональности (отметим, что аналогичным соотношением связаны  $E_T$  и температура  $T_m$ , соответствующая максимуму пика ТСЛ). Параметр  $\alpha$  различен для случаев  $W_j \ll W_p$  и  $W_j \gg W_p$  и существенно зависит от  $\beta$  - при увеличении скорости нагрева  $T_m$  смещается в сторону высоких температур.

Если в кристалле после облучения создается несколько типов уровней захвата и им соответствуют неперекрывающиеся полосы добавочного оптического поглощения, то используя режим импульсного нагрева (например, случай 4 на рис. 2) можно одновременно следить за температурным изменением числа электронов (дырок) на различных центрах захвата.

#### I.5. Метод термоактивационной радиоспектроскопии

Так как парамагнитное поглощение  $\mu$  пропорционально числу парамагнитных центров (аналог (26) для оптического поглощения), то наряду с методом оптической термоактивационной спектроскопии в ряде случаев успешно используется и термоактивационный вариант метода электронного парамагнитного резонанса.

Метод ЭПР (явление открыто в 1944 г. Е.К. Завойским) является наиболее удобным для исследования структуры и электронных свойств основного состояния дырочных центров окраски (в нашем случае  $V_K$ -центров). Суть явления ЭПР состоит в том, что системы с неспаренными электронами (парамагнитные вещества) при их помещении в постоянное магнитное поле резонансно

поглощают энергию радиочастотного поля.

Для простоты рассмотрим систему, в которой имеется один неспаренный  $s$ -электрон (его орбитальный момент равен 0). Взаимодействие такой системы с постоянным магнитным полем  $H_0$  приводит к расщеплению энергетических уровней на два, соответствующих двум возможным ориентациям спина электрона

$S = 1/2$  по отношению к направлению магнитного поля. Величина расщепления между уровнями

$$\Delta E = g \beta_0 H_0, \quad (30)$$

где  $g$  - фактор спектроскопического расщепления,  $\beta_0$  - магнетон Бора. Уровни будут заселены в соответствии с распределением Больцмана, причем имеется некоторый избыток частиц на нижнем (с меньшей энергией) уровне. При использовании магнитных полей с индукцией порядка нескольких десятых долей тесла величина  $\Delta E = (10^{-5} + 10^{-4})$  эВ, что соответствует частоте электромагнитного излучения  $\sim 10^{10}$  Гц. Если частота такого радиочастотного поля удовлетворяет соотношению

$$h\nu = g \beta_0 H_0 = \Delta E \quad (31)$$

( $h$  - постоянная Планка), то возможны переходы между двумя зеемановскими уровнями. Преимущественная заселенность нижнего уровня приводит к поглощению электромагнитной энергии.

Если неспаренный электрон обладает отличным от нуля орбитальным моментом количества движения, то связанный с орбитальным движением магнитный момент будет суммироваться с собственным магнитным моментом электрона. Вследствие такого спин-орбитального взаимодействия значение  $g$ -фактора будет отличаться от  $g$ -фактора свободного электрона ( $g_0 = 2,0023$ ). Отметим, что обычно  $g$ -фактор имеет анизотропный характер, т.е. зависит от ориентации внешнего магнитного поля относительно кристаллографических осей. Спин-орбитальное взаимодействие приводит к так называемому тонкому расщеплению линий ЭПР.

Дополнительное сверхтонкое расщепление линий ЭПР обусловлено взаимодействием неспаренного электрона с магнитным моментом ядра, около которого преимущественно локализован электрон. Для ядра со спином  $I$  возникает  $N = 2I + 1$  компонент сверхтонкой структуры (СТС). Обычно зеемановское расщепление  $\Delta E$  больше энергии взаимодействия электрона со спином ядра и линии СТС расположены эквидистантно по  $H$  (расстояния между линиями СТС одинаковы).

Если неспаренный электрон взаимодействует и с ядерными моментами атомов из следующей координационной сферы (т.е. орбита электрона кроме преимущественной локализации на одном атоме охватывает и несколько более удаленных атомов), то в спектре ЭПР наблюдается и суперсверхтонкая структура (ССТС).

При исследовании ШГК методом ЭПР можно получить важную информацию о магнитных свойствах кристалла. Спектр ЭПР сам по себе говорит о наличии в кристалле парамагнитных дефектов. Площадь под спектром ЭПР (т.е. площадь полосы парамагнитного поглощения) пропорциональна концентрации дефектов (аналогично формуле (26)). Из соотношения (31) по положению резонанса в спектре можно вычислить  $g$ -фактор и по отклонению его значения от  $g_0$  определить вклад орбитального момента в основное состояние. Изучение СТС и ССТС позволяет судить о месте преимущественной локализации электрона и характере ближайшего окружения парамагнитного центра. Исследуя зависимость полного расщепления в спектре ЭПР (расстояние между крайними линиями в спектре ЭПР в единицах напряженности или индукции магнитного поля)\* от ориентации кристалла относительно магнитного поля можно судить об ориентации и симметрии парамагнитных центров в кристаллической решетке — чем меньше угол

\* Отметим, что условие резонанса (31) может быть достигнуто двумя путями: либо изменением  $H_0$ , либо изменением  $\nu$ . Экспериментальная техника предпочитает иметь дело с фиксированной частотой  $\nu$  (задается клистроном), а резонанс достигается плавным изменением  $H_0$ .

между молекулярной осью парамагнитного центра и направлением магнитного поля, тем больше расщепление в ЭПР спектре.

Метод термоактивационной радиоспектроскопии (ТАС ЭПР) сводится к исследованию зависимости наведенного облучением парамагнитного поглощения, отражающего число запасенных на данном уровне захвата электронов или дырок, от температуры  $- \mu_i (T)$ . Об относительной величине  $\mu_i$  в эксперименте судят по интенсивности линий ЭПР поглощения, относящихся к данному парамагнитному центру (достаточно следить за интенсивностью одной линии в ЭПР-спектре данного центра). Однако, при исследовании зависимости  $\mu_i (T)$  надо учитывать, что ширина линии ЭПР-поглощения резко зависит от температуры регистрации. По этой причине целесообразно применять (как это уже было отмечено в п. 1.2) режим импульсного нагрева образца (рис. 2, случай 4).

Отметим, что метод ТАС ЭПР и метод оптического обесцвечивания во многих аспектах одинаковы. Оба метода являются абсорбционными и их чувствительность почти одинакова. Однако метод ТАС ЭПР обладает в ряде случаев явными преимуществами. Дело в том, что из-за взаимного перекрытия в спектрах наведенного облучением оптического поглощения трудно выделить полосы поглощения отдельных типов центров окраски. Соответствующие же спектры ЭПР благодаря наличию в них СТС и ССТС являются многокомпонентными. Поэтому при наложении спектров ЭПР центров окраски нескольких типов обычно можно выделить "одиочные" линии, которые и используются для измерения. Можно следовательно сказать, что разрешающая способность по оптическим характеристикам метода ТАС ЭПР часто значительно превышает разрешающую способность метода термообесцвечивания.

## 2. ЭФФЕКТ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Упрощенная квантово-механическая модель полупроводников или диэлектриков предполагает высокую подвижность электронов в зоне проводимости или возникающих в валентной зоне положительных дырок. Однако детальное теоретическое рассмотрение реальных твердых тел разных классов показывает, что учет взаимодействия электронов и дырок с колебаниями кристаллической решетки (фононами) может существенно усложнить ситуацию. Лишь в случае слабого электрон-фононного взаимодействия, которое реализуется в узкощелевых полупроводниках ( $E_g = 0,5 + 4,0$  эВ), электроны и дырки даже при экстремально низких температурах сохраняют высокие подвижности. Во многих широкощелевых кристаллах ( $E_g = 5 + 10$  эВ), в которых реализуется сильное электрон-фононное взаимодействие, носители тока при низких температурах могут полностью потерять подвижность и оказываются локализованными в регулярных (бездефектных) участках кристаллической решетки.

Еще в 1933 г. советский физик Л.Д. Ландау впервые теоретически показал, что при сильной связи электрона с акустическими колебаниями кристалла возможен эффект автолокализации электрона - полная потеря его подвижности при низких температурах. Мотт и Пекар рассмотрели возможность автолокализации электронов в результате их взаимодействия с оптическими поляризационными колебаниями кристаллической решетки.

Экспериментально эффект автолокализации электронов к настоящему времени наблюдался лишь в весьма экзотических ситуациях. С другой стороны, эффект автолокализации менее подвижных, как правило, дырок зафиксирован во многих широкощелевых системах на основе галогидных соединений металлов первой и второй группы периодической системы Менделеева.

В 1957 г. В. Кэнциг дал строгое экспериментальное доказательство существования при низких температурах эффекта автолокализации дырок во многих щелочно-галогидных кристаллах ( $NaCl$ ,  $KCl$ ,  $RbCl$ ,  $KBr$ ,  $KI$  и т.д.). Если в ШГК ввести примесные ионы,

служащие эффективными ловушками для электронов (например, ионы  $Tl^+$  или  $Ag^+$ ), то при низкотемпературном облучении таких кристаллов часть создаваемых облучением электронов проводимости образует атомы  $Tl^0$  или  $Ag^0$ , а эквивалентное число дырок автолокализуется в регулярных узлах кристаллической решетки, образуя легко регистрируемые оптическими и ЭПР методами  $V_K$ -центры (названы так в честь Кэнцига). При низких температурах (даже при 77 К) автолокализованные дырки совершенно неподвижны и могут существовать в кристалле многие дни. При нагреве до достаточно высоких температур (150 – 220 К) автолокализованные дырки приобретают возможность двигаться по кристаллу. Вероятность прыжковой миграции  $V_K$ -центров по кристаллической решетке определяется экспоненциальной функцией  $p = p_0 \exp(-E_a/kT)$ , где  $E_a$  в разных ЦГК варьируется в пределах 0,2 ± 0,6 эВ.

На рис. 5 приведена упрощенная модель  $V_K$ -центра в кристалле  $KCl$ . Образовавшаяся при отрыве электрона от иона  $Cl^-$  с замкнутой электронной оболочкой р-дырка после кратковременного

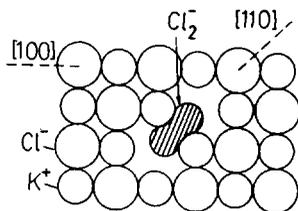


Рис. 5. Модель  $V_K$ -центра в кристалле  $KCl$ . Изображена (100)-плоскость гранецентрированного кубического кристалла.

движения по кристаллу локализуется на двух ионах галоида с образованием неподвижной молекулы  $Cl_2^-$ . Расстояние между двумя ядрами в такой молекуле примерно вдвое меньше, чем между двумя ядрами  $Cl^-$  в регулярной решетке. Вероятность туннельной миграции  $Cl_2^-$ -состояния по кристаллу при 77 К близка к нулю. При

$T \sim 200$  К за счет тепловых флуктуаций возможен разрыв связи в молекуле  $Cl_2^-$ , в результате чего возникает ион  $Cl^-$  и атом  $Cl^0$ . Последний может связаться с одним из окружающих ионов  $Cl^-$  с образованием молекулы  $Cl_2^-$ , смещенной на один "шаг" от того положения, которое занимала эквивалентная  $Cl_2^-$ -молекула раньше. Такая прыжковая миграция автолокализованной дырки характеризуется в  $KCl$   $E_a = 0,54$  эВ и существенно отличается по механизму от когерентного движения электрона проводимости, вероятность которого почти не зависит от температуры (слабо уменьшается с ростом температуры).

В качестве примера на рис. 6 приведен ЭПР-спектр  $V_K$ -центров в кристалле  $LiF$ . При ориентации  $H_0$  вдоль кристаллографического направления  $[100]$  в спектре четко выражены три линии с

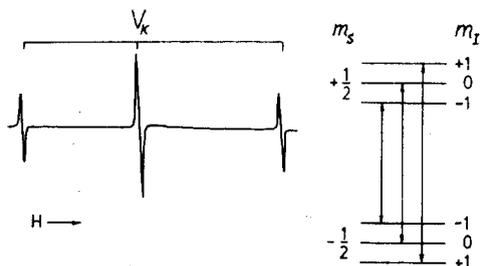


Рис. 6. Спектр ЭПР  $V_K$ -центров в кристалле  $LiF$  при  $\vec{H} // [100]$ . Указана схема возникновения разрешенных переходов, дающих линии ЭПР-поглощения.  $m_s$ - и  $m_I$ - электронные и ядерные квантовые числа.

соотношением интенсивностей 1:2:1. Этот триплет отражает существование сверхтонкого взаимодействия спинового момента дырки с суммарным ядерным моментом двух ядер фтора, входящих в состав  $V_K$ -центра. Фтор имеет ядерный момент  $1/2$  (у хлора и брома  $I = 3/2$ ), поэтому полный ядерный момент  $I = 1$  и на-

блюдается  $N = 2I + 1 = 3$  компоненты СТС.

ЭПР-спектр  $V_k$ -центров в ЦГК может быть описан спин-гамильтонианом в форме

$$\mathcal{H} = \beta_0 \vec{H} \hat{g} \vec{S} + \vec{I} \hat{A} \vec{S}, \quad (32)$$

где  $\vec{H}$  - внешнее магнитное поле,  $\vec{S}$  и  $\vec{I}$  - электронный и ядерный спины системы,  $\hat{A}$  и  $\hat{g}$  - симметричные тензоры, которые достаточно хорошо описываются приближением осевой симметрии

$$\mathcal{H} = \beta_0 [g_{\perp}(S_x H_x + S_y H_y) + g_{\parallel} S_z H_z] + A_{\perp}(I_x S_x + I_y S_y) + A_{\parallel} I_z S_z. \quad (33)$$

Здесь использованы обозначения:  $\beta_0$  - магнетон Бора;  $S_i$  - компоненты тензора эффективного спина (у нас совпадает с истинным,  $S = 1/2$ ),  $I_i$  - компоненты полного спина ядер ( $I_1 + I_2$ ),  $A_{\perp}$  и  $A_{\parallel}$  - компоненты сверхтонкого расщепления,  $g_{\parallel}$  и  $g_{\perp}$  - компоненты  $g$ -тензора (индексы  $\parallel$  и  $\perp$  различают величины  $g$  и  $A$  при ориентациях внешнего магнитного поля параллельно или перпендикулярно оси симметрии  $V_k$ -центра).

Первый член учитывает взаимодействие неспаренного электрона с магнитным полем и представляет собой расщепление уровня электрона за счет эффекта Зеемана на  $2S + 1$  уровней. Два последних члена описывают взаимодействие электрона с ядрами, вокруг которых преимущественно локализована дырка. Это взаимодействие приводит к дополнительному расщеплению каждого из зеемановских уровней на  $2I + 1$  подуровней.

На правой части рис. 6 пояснено возникновение трех линий поглощения в ЭПР-спектре  $V_k$ -центров в  $LiF$ . Разрешенные переходы между уровнями подчиняются правилам отбора  $\Delta m_s = \pm 1$  и  $\Delta m_I = 0$ . Соотношение интенсивностей определяется статистическим весом линий ЭПР, который определяется набором возможных комбинаций  $m_{I1}$  и  $m_{I2}$ , дающих определенное значение  $m_I = m_{I1} + m_{I2}$ . Так число таких комбинаций для  $m_I = 0$  равно двум

( $I/2, -I/2$  и  $-I/2, I/2$ ), а для  $m_I = +1$  или  $m_I = -1$  существует только одна комбинация. Этим и объясняется 1:2:1 отношение интенсивностей линий на рис. 6.

Отметим, что обычно спектр ЭПР  $V_K$ -центров в других ЦГК усложнен вследствие изотопического эффекта (изотопы галоида имеют несколько различные магнитные моменты, что приводит к появлению дополнительных линий в спектре ЭПР) и вследствие того, что в гранецентрированном кубическом кристалле имеется 6 кристаллографических направлений  $\langle 110 \rangle$ , по которым равномерно располагаются  $V_K$ -центры (поэтому угол между молекулярной осью  $V_K$ -центра и  $\vec{H}_0$  будет различен для разных групп центров).

Приведем, наконец, пример использования различных методик ТАС для исследования электронно-дырочных процессов в кристаллах  $KCl-Ag$ , облученных рентгеновской радиацией при 77 К (см. рис. 7). Под действием рентгеновских квантов в кристалле возникают высокоподвижные электроны проводимости и быстро переходящие в автолокализованное состояние дырки ( $V_K$ -центры). Электроны захватываются ионами  $Ag^+$  с образованием парамагнитных атомарных  $Ag^0$ -центров, оптическое поглощение которых лежит в синей

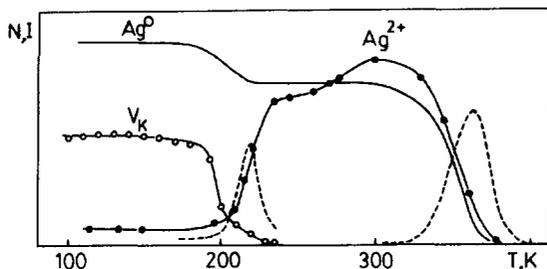


Рис. 7. Электронно-дырочные процессы в облученных при 77 К кристаллах  $KCl-Ag$ . Отжиг оптического поглощения  $Ag^0$ -центров и парамагнитного поглощения  $V_K$ - и  $Ag^{2+}$ -центров. Пунктиром приведены пики ТСЛ, возникающие в процессе рекомбинации  $V_K$  и  $Ag^0$  или  $Ag^0$  и  $Ag^{2+}$  центров.

области спектра ( $\sim 2,7$  эВ). Это оптическое поглощение при нагреве  $KCl-Ag$  частично отжигается в области 190 - 220 К и окончательно пропадает в области 320 + 400 К. В высокотемпературной области отжиг  $Ag^0$  связан с термической ионизацией  $Ag^0$ -центров. В области 190 - 220 К уменьшение числа  $Ag^0$  связано с прыжковой диффузией автолокализованных дырок и их частичной рекомбинацией с  $Ag^0$ . Значительная часть подвижных  $V_K$ -центров взаимодействует и с  $Ag^+$ -центрами, что приводит к резкому возрастанию числа  $Ag^{2+}$ -ионов. ЭПР-сигнал  $Ag^{2+}$  в области 190 - 220 К резко возрастает. Происходит это как раз в той области температур, где отжигается ЭПР-сигнал  $V_K$ -центров (исчезают автолокализованные дырки). Процесс отжига парамагнитных  $Ag^0$ - и  $Ag^{2+}$ -центров в области 320 - 400 К сопровождается интенсивным пиком ТСЛ, в котором доминирует свечение  $Ag^+$ -центров, возникающее при термической ионизации  $Ag^0$ -центров и рекомбинации возникающих электронов проводимости с  $Ag^{2+}$ -центрами. В результате последней рекомбинации возникает возбужденный ( $Ag^+$ )\*-центр, переходящий в основное состояние с характерным излучением 4,5 эВ. Прыжковая диффузия  $V_K$ -центров в области 190 - 220 К тоже сопровождается термостимулированной люминесценцией. В этом пике ТСЛ доминирует зеленое свечение, возникающее при туннельной рекомбинации подвижных  $V_K$ -центров с  $Ag^0$ -центрами.

### 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

#### 3.1. Аппаратура для исследования ЭПР и его неизотермической релаксации

В данной работе используется радиоспектрометр типа РЭ-1301, принцип действия которого основан на резонансном поглощении энергии СВЧ электромагнитного поля парамагнитным образцом при одновременном воздействии на образец постоянным магнитным полем в направлении, перпендикулярном магнитной составляющей СВЧ поля. Радиоспектрометр состоит из следующих основных частей:

1. Источник постоянного магнитного поля  $H_0$ , с диапазоном регулировки 0 - 0,5 Тл.
2. Источник электромагнитных колебаний - отражательный клистрон со схемой автоматической подстройки частоты. Рабочая частота 9,3 ГГц.
3. Поглощающая ячейка - объемный резонатор, содержащий парамагнитный образец, помещается в поле электромагнита. СВЧ излучение клистрона подается в резонатор по волновому тракту через ответвитель мощности, аттенуатор (позволяет варьировать мощность радиочастотного поля) и согласователь.
4. Устройство для детектирования, усиления и регистрации сигналов ЭПР. В качестве детектора используется кристаллический диод, который фиксирует изменение поглощения СВЧ-энергии в момент резонанса (выполнение соотношения (31)). Сигнал усиливается модуляционным методом и на экране осциллографа или ленте самописца КСП-4 фиксируется первая производная от кривой парамагнитного поглощения.

Радиационные дефекты в исследуемых ШГК создаются рентгеновской радиацией. Кристалл помещается в специальный сосуд Дьюара с жидким азотом ( $T = 77$  К). После рентгенизации (осуществляет только преподаватель!) кристалл быстро переносится в другой сосуд Дьюара (чтобы не мешали сигналы ЭПР облученного кварца, из которого сделан сосуд), последний помещается в радиоспектрометр. Сосуд Дьюара имеет сложную форму,

позволяющую поместить образец в полость резонатора. Температура облучения и регистрации спектров ЭПР выбирается из соображений обеспечения термической стабильности исследуемых дефектов. Для исследования азимутальной зависимости спектра ЭПР кристаллодержатель с кристаллом может быть повернут на любой заданный угол относительно вертикальной оси (т.е. меняется угол между направлением постоянного магнитного поля  $\vec{H}_0$  и кристаллографическими осями кристалла). Для регистрации напряженности магнитного поля  $H_0$  используется измеритель напряженности магнитного поля Ш-I, точное значение частоты СВЧ-излучения  $\nu$  определяется с помощью магнитомера SMM (данные необходимы для вычисления  $g$ -фактора по формуле (31)).

Термическая стабильность парамагнитных центров (относительное число парамагнитных центров пропорционально интенсивности ЭПР линии в спектре данного центра) исследуется в режиме ступенчатого нагрева образца (см. случай 4 на рис. 2 с соответствующими пояснениями и п. 1.5). Ступенчатый нагрев кристалла осуществляется вне резонатора в специальном приспособлении, позволяющем выдерживать кристалл при необходимой температуре  $T_i$  в течение 2 мин и быстро охлаждать его до 77 К. Температура образца регистрируется при помощи медь-константановой термопары.

### 3.2. Аппаратура для исследования оптического поглощения и термического обесцвечивания

Спектры оптического поглощения (наведенного предварительным облучением) регистрируются на автоматическом двухлучевом спектрофотометре "Spectord UV VIS", служащем для измерения поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях спектра (185 + 800 нм). Прибор служит для регистрации коэффициента пропускания  $\eta = I/I_0$  [%] или оптической плотности  $D = \log(I_0/I) = \alpha d/2,3$  ( $I_0$ ,  $I$  - падающий и прошедший через образец световые потоки,  $d$  - толщина образца) в зависимости от волнового числа  $\tilde{\nu}$  [ $\text{см}^{-1}$ ] =  $10^7/\lambda$  [нм]. Зная оптическую плотность  $D$ , можно легко определить коэффициент поглощения  $\alpha = 2,3 D/d$  [ $\text{см}^{-1}$ ].

Спектрометр оснащен двумя источниками излучения: дейтериевая лампа  $D_2E$  излучает сплошной спектр в области спектра ( $185 \pm 360$  нм), а лампа накаливания -  $340 \pm 800$  нм.

Предварительно рентгенизованный (преподавателем!) кристалл находящийся в криостате (приспособление, позволяющее проводить оптические измерения при фиксированной температуре образца; например,  $T = 80$  К) помещается в измерительную камеру спектрофотометра в один из его световых каналов. Свет от источника в приборе попадает во встроенный монохроматор, разлагается в спектр и направляется на фотометрическое устройство, где преобразуется модулятором в прерывистый поток. Последний благодаря вращающемуся зеркалу попеременно проходит по двум каналам: в одном находится кристалл, другой является сравнительным (мы измеряем поглощение кристалла относительно воздуха). На выходе детектора излучения (ФЗУ) получают чередующиеся аналоговые электрические сигналы, соответствующие световым потокам измерения и сравнения. После преобразования в электрической системе результат регистрируется самописцем.

Если использовать режим импульсного нагрева образца в криостате (температура промежуточного нагрева фиксируется термопарой, выдержка при каждой  $T_i$  2 минуты), то по изменению в спектрах оптического поглощения можно судить о термической стабильности дефектов, ответственных за соответствующие полосы в спектре поглощения согласно формуле (26) (см. п. I.4).

Отметим, что спектрофотометр позволяет следить и за непрерывным изменением оптического поглощения на фиксированной  $\lambda$  (или  $\tilde{\nu}$ ) при реализации режима линейного нагрева (случай I на рис. 2). В этом случае для получения зависимости  $n_i(T)$  следует учитывать примечание в п. I.4.

### 3.3. Аппаратура для исследования термостимулированной люминесценции

На рис. 8 приведена блок-схема экспериментальной установки для регистрации ТСЛ щелочно-галогидных кристаллов. Кристалл помещается в криостат, через одно из окошек которого (алюминиевая

фольга) осуществляется предварительная рентгенизация при  $T = 100$  К. Через оптическое кварцевое окошко кристата регистрируется интенсивность ТСЛ посредством фотометра, состоящего из ФЭУ-39 А и усилителя постоянного тока. Сигнал регистрируется самописцем КСП-4. Возможна регистрация как интегрального свечения, так и ТСЛ определенного спектрального состава, выделяемого специальным светофильтром.

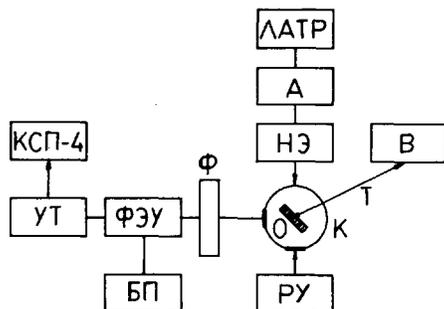


Рис. 8. Блок-схема регистрации ТСЛ. К - кристат, О - образец, Т - термопара, ПУ - рентгеновская установка, В - милливольтметр, НЭ - нагревательный элемент, А - амперметр, ЛАТР - автотрансформатор, БП - блок питания ФЭУ, УТ - усилитель постоянного тока.

Нагрев кристалла осуществляется с помощью нагревательного элемента, вставляемого в азотную камеру кристата (служит для охлаждения кристалла, находящегося в вакуумированном объеме кристата, жидким азотом). Скорость нагрева образца  $\beta$  можно регулировать изменяя силу тока через нагревательный элемент с помощью автотрансформатора. Обычно используют скорость нагрева  $\beta = 0,2 \pm 0,6$  град/с. Температура кристалла регистрируется медь-константановой термопарой (термо э.д.с. измеряется милливольтметром М I98/2).

#### 4. ХОД РАБОТЫ

1. В рентгенизованных при 77 К кристаллах  $KCl$  и  $KBr$  зарегистрировать сигнал ЭПР  $V_k$ -центров. Объяснить структуру ЭПР сигнала (определенное количество линий ЭПР-поглощения) исходя из модели  $V_k$ -центра. Определить по какому из кристаллографических направлений (  $[100]$  или  $[110]$  ) ориентирована молекулярная ось  $V_k$ -центров. Исследовать термическую стабильность  $V_k$ -центров в кристаллах в области температур 120 - 260 К (импульсный режим отжига с шагом 10 К).

2. Снять кривую ТСЛ для каждого из облученных кристаллов (  $KCl$  и  $KBr$  ) в интегральном режиме. Исходя из данных п. 1 отожествить пик ТСЛ, соответствующий термическому отжигу  $V_k$ -центров. Определить порядок кинетики в пике ТСЛ и вычислить параметры  $E_T$  и  $p_0$ . С помощью светофильтров, выделяющих разные спектральные области, определить спектральный состав свечения в пике ТСЛ  $V_k$ -центров. Качественно выяснить влияние скорости нагрева  $\beta$  на положение максимума пика ТСЛ  $V_k$ -центров  $T_m$ .

3. Зафиксировать спектр наведенного облучением при 80 + 100 К оптического поглощения для одного из кристаллов. Исследуя отжиг оптического поглощения в режиме импульсного нагрева и учитывая результаты, полученные в п. 1 и п. 2, приблизительно определить полосу оптического поглощения, соответствующую  $V_k$ -центрам.

### Литература

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
2. Луцкич Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. - Тр. ИФА АН ЭССР, 1955, т. 3.
3. Альтшулер С.А., Козырев Б.М. Электронный парамагнитный резонанс. 2-е изд. М.: Наука, 1972.
4. Алукер Э.Д., Лусис Д.Ю., Чернов С.А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979.
5. Пунг Л.А., Луцкич А.Ч. Дырочные процессы в кристаллах  $CsBr$ . - Тр. ИФ АН ЭССР, 1975, т. 44, с. 69 - 87.

## Оглавление

Предисловие .....	3
1. ФИЗИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ КРИСТАЛЛОВ .....	4
1.1. Основная идея люминесцентного варианта термо- активационной спектроскопии .....	4
1.2. Общие принципы термоактивационной спектроскопии ..	6
1.3. Простейшая теория метода термостимулированной люминесценции .....	13
1.4. Метод термического обесцвечивания .....	21
1.5. Метод термоактивационной радиоспектроскопии .....	23
2. ЭФФЕКТ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ .....	27
3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ .....	33
3.1. Аппаратура для исследования ЭПР и его неизотерми- ческой релаксации .....	33
3.2. Аппаратура для исследования оптического поглощения и термического обесцвечивания .....	34
3.3. Аппаратура для исследования термостимулированной люминесценции .....	35
4. ХОД РАБОТЫ .....	37
Литература .....	38

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК  
В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.  
Методическое руководство к лабораторным работам по спектроскопии  
твёрдого тела для студентов отделения физики ТГУ.  
Составитель Александр И у ц и к.  
На русском языке.  
Тартуский государственный университет,  
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Дзержинского, 18.  
Ответственный редактор И. Пунг.  
Подписано к печати 29.04.1987.  
Формат 60x84/16.  
Бумага ротаторная.  
Машинный. Ротапринт.  
Условно-печатных листов 2,33.  
Учтно-издательских листов 2,30. Печатных листов 2,5.  
Тираж 200.  
Заказ № 483.  
Цена 10 коп.  
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.

ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННО-ЛЫРОЧНЫХ ПРОЦЕССОВ И АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ ДЫРОК  
В КРИСТАЛЛАХ МЕТОДАМИ ТЕРМОАКТИВАЦИОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.  
Методическое руководство к лабораторным работам по спектроскопии  
твёрдого тела для студентов отделения физики ТГУ.  
Составитель Александр И у ц и к.  
На русском языке.  
Тартуский государственный университет,  
ЭССР, 202400, г.Тарту, ул. Дзержинского, 18.  
Ответственный редактор И. Пунг.  
Подписано к печати 29.04.1987.  
Формат 60x84/16.  
Бумага ротаторная.  
Машинный. Ротапринт.  
Условно-печатных листов 2,33.  
Учтно-издательских листов 2,30. Печатных листов 2,5.  
Тираж 200.  
Заказ № 483.  
Цена 10 коп.  
Типография ТГУ, ЭССР, 202400, г.Тарту, ул.Тийги, 78.