

ФОТОННОЕ УМНОЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

ФОТОННОЕ УМНОЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛАХ

Известно, что тому, чья работа основатель советской школы по физическим свойствам кристаллов, академик Вавилов, рассматривая принципы спектральной трансформации света конденсированными системами, высказал мысль, что если кристалл ультрафиолетовой радиации в принципе может создавать два и более фотонов света меньшей энергии. Фабрикант отметил, что это явление может найти важное применение в электронных лампах.

В 1963 г. Ильинс, Ливаль и Лунин на многих активно выращенных новых кристаллах убедительно доказали существование фотонного умножения с абсолютным квантовым выходом, достигающим 2. Это явление было названо фотонным умножением в оптической области спектра. Дальнейшие эксперименты, осуществленные в Института физики и астрономии АН ЭССР, показали несколько различных механизмов фотонного умножения в кристаллах ультрафиолетовых и инфракрасных областей спектра.

Очевидно, что фотонное умножение в оптической области спектра является элементарным актом давно известного явления спонтанной эмиссии, возникающих в кристаллах под действием рентгеновских и гамма-квантов большой энергии. В этих условиях наблюдается люминесценция с квантовым выходом 10^{-10} . За последние двадцать лет спонтанно-индуцированные системы нашли широкое применение в науке и технике, что делает фотонное умножение в кристаллах одним из самых активных направлений современной физики.

Редакционная коллегия «Трудов»

Ф. Д. Клемент (председатель)

Х. П. Керес, Ю. Р. Лепик, Ч. Б. Лушник, К. К. Ребане, Х. Х. Ыйглане

Ответственный редактор Р. И. Гиндина

Редактор Л. Я. Рийвес

Печатается по постановлению Редакционно-издательского совета

Академии наук Эстонской ССР

РИСО № 587

P₁



ПРЕДИСЛОВИЕ

Двадцать лет тому назад основатель советской школы по люминесценции академик Вавилов, рассматривая принципы спектральной трансформации света конденсированными системами, высказал идею, что один квант ультрафиолетовой радиации в принципе может создавать два и более одинаковых кванта свечения меньшей энергии. Фабрикант отметил, что это явление может найти важное применение в люминесцентных лампах.

В 1963 г. Ильмас, Лийдья и Лущик на многих активированных ионных кристаллах убедительно доказали существование фотолюминесценции с абсолютным квантовым выходом, достигающим 2. Это явление было названо фотонным умножением в оптической области спектра. Дальнейшие эксперименты, осуществленные в Институте физики и астрономии АН ЭССР, выявили несколько важнейших микромеханизмов фотонного умножения кристаллофосфорами разных классов.

Очевидно, что фотонное умножение в оптической области спектра является элементарным актом давно известного явления сцинтилляций, возникающих в кристаллах под действием рентгеновских и гаммаквантов большой энергии. В этих условиях наблюдается люминесценция с квантовым выходом 10^2 — 10^4 . За последние двадцать лет сцинтилляционные счетчики нашли широкое применение в науке и технике, что делает выяснение конкретных механизмов их действия весьма актуальной задачей.

Настоящий тематический сборник посвящен фотонному умножению в кристаллах. Рассматриваются механизмы явления фотонного умножения в оптической области спектра, элементарные процессы размножения электронных возбуждений в ионных кристаллах, различные механизмы фотонного умножения и миграции энергии в неорганических скнтилляторах.

В сборник включены оригинальные и обзорные работы, выполненные в секторе экспериментальной физики Института физики и астрономии Академии наук ЭССР в течение 1965 г.

1 декабря 1965 г.

Член-корреспондент АН ЭССР

Ч. Б. Луцик

ЭЛЕМЕНТАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ РАЗМНОЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ *

Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик

При поглощении кристаллом фотонов с энергией большей некоторой пороговой величины $h\nu_t$, в результате распада созданных непосредственно в момент поглощения высокоэнергетических электронных возбуждений, каждый фотон генерирует в кристалле более одного электронного возбуждения меньшей энергии. Рассматриваются различные оптические и электрические проявления этих процессов размножения электронных возбуждений в ионных кристаллах. Сопоставление различных экспериментальных проявлений процесса размножения электронно-дырочных пар приводит к выводу, что в твердых телах разных классов он может начинаться при $2E_g \leq h\nu_t \leq 4E_g$. Нижняя граница $h\nu_t$ характерна для ионных кристаллов, верхняя — для гомеополярных.

Введение

При воздействии на твердое тело жесткой радиации каждый фотон с энергией 10^3 — 10^5 eV создает сотни и тысячи электронно-дырочных пар и других электронных возбуждений кристаллической решетки. Экспериментально это проявляется в виде «пачки» эмитированных кристаллом электронов, в виде обусловленного возникновением многих электронно-дырочных пар импульса проводимости, в виде многофотонной вспышки свечения (сцинтилляции) и т. д.

* Доложено на XIV Совещании по люминесценции (г. Рига, 23 сентября 1965 г.).

Цель настоящей работы — в основном на примере ионных кристаллов рассмотреть элементарные процессы размножения электронных возбуждений (РЭВ), при которых один квант ультрафиолетовой радиации генерирует в кристалле два-три электронных возбуждения.

Первое экспериментальное проявление элементарного акта создания в твердом теле одним фотоном двух электронно-дырочных пар было обнаружено в 1952 г. Апкером, Тафтом и Дикке [1]. Наблюдалось резкое изменение распределения по энергиям эмитированных сурьмяноцезиевым фотокатодом электронов при увеличении энергии фотонов. При энергиях фотонов больших некоторой пороговой величины $h\nu_t$ число быстрых фотоэлектронов резко уменьшалось и появлялась группа медленных электронов. Явление было интерпретировано [1] как результат неупругого рассеяния быстрых фотоэлектронов на валентных электронах, что приводит к созданию вторичных электронно-дырочных пар. Впоследствии этот эффект наблюдался на многих кристаллах [2—4].

Второе, еще более важное, экспериментальное проявление элементарных процессов РЭВ было получено в 1956 г. Коцем [5]. Удалось показать, что при увеличении энергии фотонов квантовый выход фотопроводимости германия, начиная с некоторой пороговой величины $h\nu_t$, резко возрастает, превышая единицу. Спектры создания электронно-дырочных пар были исследованы для нескольких полупроводниковых кристаллов в серии изящных работ Вавилова, Тауца, Шокли и др. [6—9].

Третье экспериментальное проявление элементарных актов РЭВ в кристаллах было получено в 1963 г. Ильмасом, Лийдья и Лушиком [10—12] на активированных ионных кристаллах. При возбуждении в вакуумной ультрафиолетовой области ($h\nu_t = 12\text{—}21,2\text{ eV}$) была обнаружена фотолюминесценция с квантовым выходом $\eta > 1$. Фотонное умножение кристаллами в оптической области спектра было в дальнейшем подробно изучено в работах [13—15].

В последнее время найдены и другие оптические и электрические проявления элементарных актов РЭВ в ионных кристаллах [16—18]. Это позволяет довольно детально рассмотреть характерные особенности РЭВ в ионных кристал-

лах, сравнить их с процессами РЭВ в гомеоплярных полупроводниках и высказать некоторые качественные суждения о микромеханизмах этих явлений.

Фотонное умножение ионными кристаллами в оптической области спектра

Еще Вавилов [19] указывал на принципиальную возможность получения фотолюминесценции конденсированных фаз с квантовым выходом большим единицы. Бутаева и Фабрикант [20] и Джонсон [21] предпринимали попытки обнаружить это явление в фосфатных и силикатных кристаллофосфорах. В Тарту в 1963 г. была разработана экспериментальная методика исследования спектров квантового выхода фотолюминесценции кристаллов в широкой области энергий фотонов (4—21,2 eV), с помощью которой были подробно исследованы многие кристаллофосфоры и прежде всего активированные ионные кристаллы [11, 12]. В качестве примера на рис. 1 приведен спектр квантового выхода стационарного свечения In^+ -центров для RbJ-In в области 5,5—21,2 eV. При прямом возбуждении In^+ -центров квантовый выход свечения $\eta = 1$. При создании фотонами электронно-дырочных пар в резуль-

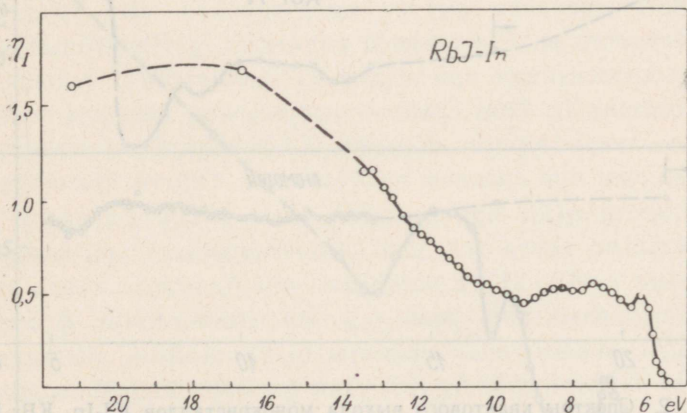


Рис. 1. Спектр абсолютного квантового выхода RbJ-In при возбуждении в области поглощения основного вещества.

тате некоторых миграционных потерь выход $\eta = 0,5$. При $h\nu = 11 \text{ eV}$ квантовый выход начинает резко возрастать, при $h\nu = 13,5 \text{ eV}$ — удваивается, а при $h\nu = 16,7 \text{ eV}$ — утраивается. При этом абсолютное значение выхода $\eta > 1$. Рис. 1 одновременно приблизительно характеризует спектр создания электронно-дырочных пар в кристалле RbJ. Фотонное умножение

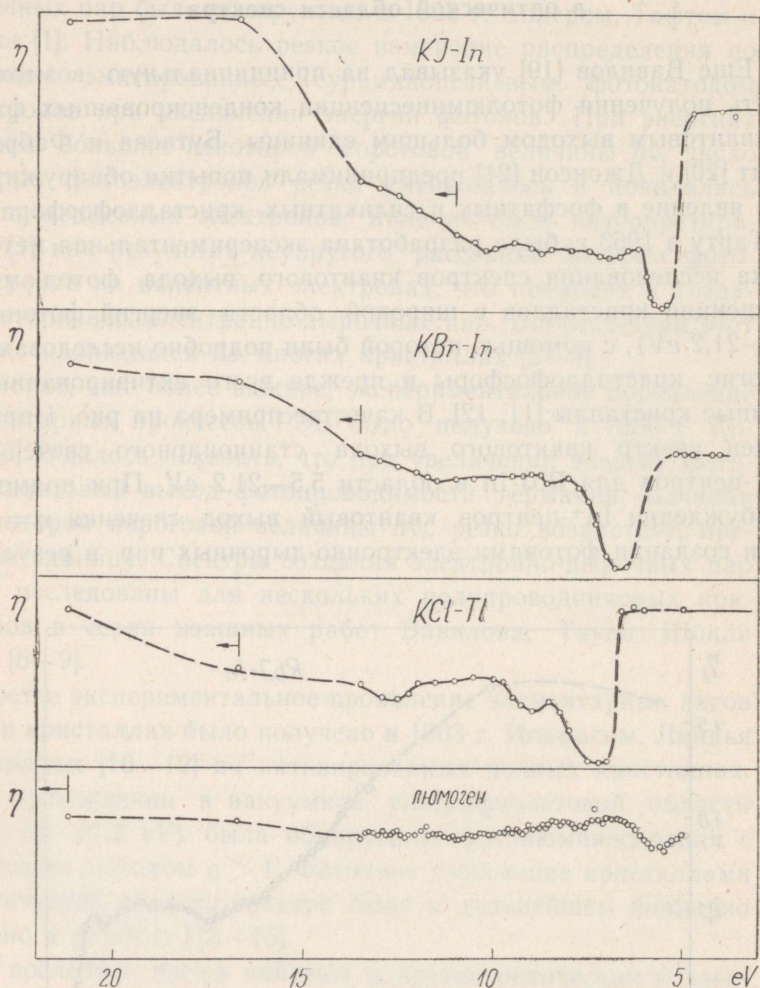


Рис. 2. Спектры квантового выхода монокристаллов KJ-In, KBr-In, KCl-Tl и желтого люмогена, измеренные относительно салицилата натрия.

(иногда на фоне еще больших миграционных потерь) наблюдалось для всех исследованных щелочногалоидных кристаллов.

На рис. 2 приведены спектры возбуждения активаторного свечения фосфоров KCl-Tl , KBr-In и KJ-In . Для KJ-In , как и для RbJ-In , фотонное умножение возникает при $h\nu > 11 \text{ eV}$, для KBr-In фотонное умножение обнаруживается лишь при $h\nu = 16,7 \text{ eV}$, для KCl-Tl фотонное умножение хорошо выражено лишь при $h\nu = 21,2 \text{ eV}$. Увеличение пороговой энергии явления фотонного умножения в гомологическом ряду $\text{KJ} \rightarrow \text{KBr} \rightarrow \text{KCl}$ хорошо согласуется с увеличением ширины зоны запрещенных энергий (E_g) в этом ряду кристаллов. Как следует из рис. 2 для люмогена во всей исследованной области спектра квантовый выход свечения приблизительно постоянен, что прямо указывает на отсутствие в примененной методике исследования каких-либо грубых погрешностей.

Фотонное умножение наблюдается не только для стационарной фотолюминесценции ионных кристаллов, но и для типичной рекомбинационной фосфоресценции. В качестве примера на рис. 3 приведен спектр возбуждения активаторной фосфоресценции кристалла KCl-Tl . Измерялась интен-

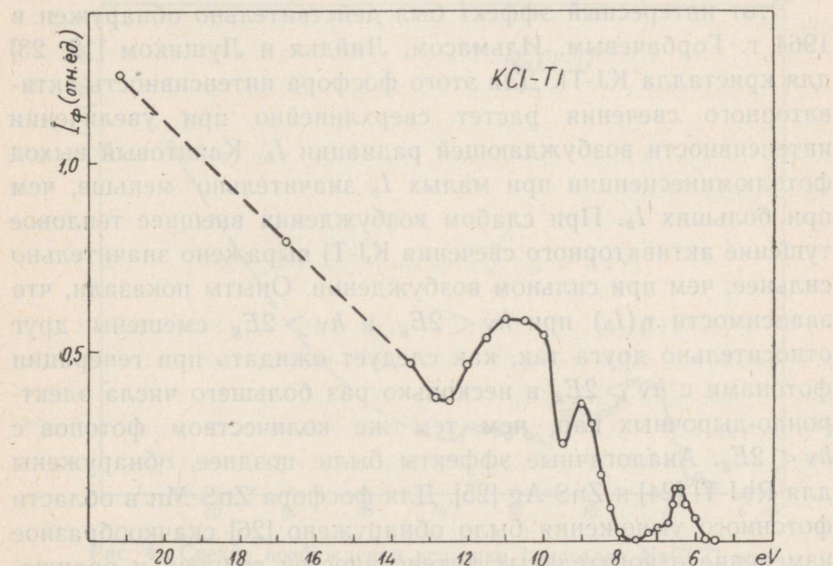


Рис. 3. Спектр возбуждения фосфоресценции монокристалла KCl-Tl .

сивность фосфоресценции (I_{Φ}) через 1 сек после прекращения возбуждения фосфора. Как и для стационарного свечения эффективность возбуждения фосфоресценции приблизительно постоянна в области 8—13,5 eV. При $h\nu = 21,2$ eV интенсивность фосфоресценции резко возрастает.

Фосфоресценция KCl-Tl при комнатной температуре несомненно связана с электронно-дырочными процессами (см., например, [22]). Следовательно, нет сомнений, что эффект фотонного умножения в KCl-Tl при $h\nu = 21,2$ eV связан с размножением числа электронно-дырочных пар в кристаллической решетке. В KCl-Tl этот эффект возникает при $h\nu > 2E_g$.

Нелинейные эффекты при создании одним фотоном двух электронно-дырочных пар

Если один квант света, дающий фотонное умножение, создает в кристалле две электронно-дырочные пары, то следует ожидать, что при одинаковых квантовых интенсивностях возбуждающей радиации объемная плотность генерируемых в кристалле электронно-дырочных пар при наличии фотонного умножения будет примерно вдвое больше, чем при отсутствии фотонного умножения.

Этот интересный эффект был действительно обнаружен в 1964 г. Горбачевым, Ильмасом, Лийдья и Лушиком [12, 23] для кристалла KJ-Tl. Для этого фосфора интенсивность активаторного свечения растет сверхлинейно при увеличении интенсивности возбуждающей радиации I_b . Квантовый выход фотолюминесценции при малых I_b значительно меньше, чем при больших I_b . При слабом возбуждении внешнее тепловое тушение активаторного свечения KJ-Tl выражено значительно сильнее, чем при сильном возбуждении. Опыты показали, что зависимости $\eta(I_b)$ при $h\nu < 2E_g$ и $h\nu > 2E_g$ смещены друг относительно друга так, как следует ожидать при генерации фотонами с $h\nu > 2E_g$ в несколько раз большего числа электронно-дырочных пар, чем тем же количеством фотонов с $h\nu < 2E_g$. Аналогичные эффекты были позднее обнаружены для RbJ-Tl [24] и ZnS-Ag [25]. Для фосфора ZnS-Mn в области фотонного умножения было обнаружено [26] скачкообразное изменение относительных интенсивностей голубой и оранже-

вой полос излучения, что также можно рассматривать как прямое проявление резкого увеличения числа электронно-дырочных пар при возбуждении фосфора фотонами, энергия которых достаточна для возникновения явления фотонного умножения.

РЭВ и создание радиационных дефектов

Проведенное в Тарту исследование спектров создания F -центров в ионных кристаллах ультрафиолетовой радиацией показало, что один из важнейших механизмов генерации F -центров начинается с создания фотонами электронно-дырочных пар [27, 28]. В 1965 г. Ильмас, Лущик и Роозе [16] расширили область измерения спектров создания F -центров до 21,2 eV и обнаружили для кристаллов NaCl-Tl и NaBr-Tl резкое возрастание эффективности создания F -центров при переходе от $h\nu < 2E_g$ к $h\nu > 2E_g$. Рис. 4 иллюстрирует существование этого эффекта для NaCl-Tl. Удвоение эффективности создания F -центров, также как и эффект фотонного умножения наблюдается для NaCl-Tl при $h\nu > 2E_g$. Эффект несом-

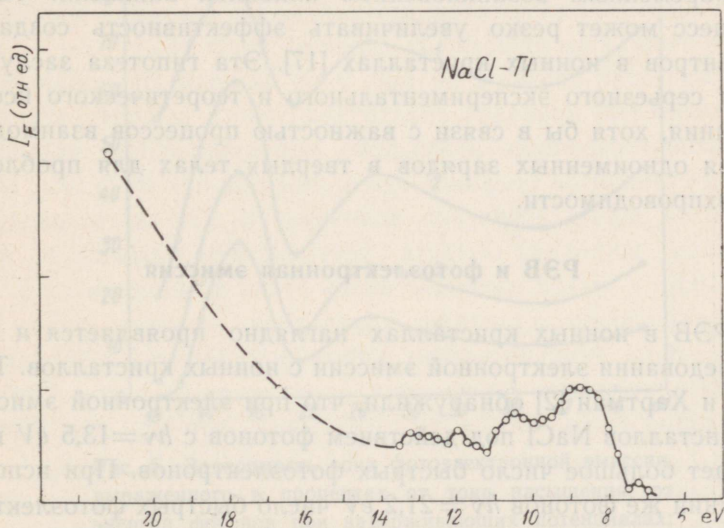


Рис. 4. Спектр возбуждения вспышки кристалла NaCl-Tl при стимуляции в F -полосе поглощения.

ненно возникает в результате создания одним фотоном двух электронно-дырочных пар, каждая из которых с некоторой вероятностью может создать F -центр.

Некоторые тонкие особенности этого явления указывают на то, что генерируемые одним фотоном две электронно-дырочные пары создаются поблизости друг от друга [16]. Об этом же говорят и некоторые особенности фотонного умножения в фосфорах ZnS-Ag [25] и ZnS-Mn [26]. Локальная объемная плотность электронно-дырочных пар, создаваемых потоком фотонов I_b в области РЭВ, больше, чем плотность электронно-дырочных пар, создаваемая потоком фотонов $2I_b$ в области отсутствия РЭВ.

Не исключено, что в ионных кристаллах, благодаря сильному электрон-фононному взаимодействию (особенно при температурах близких к температуре автолокализации дырок) созданные одним фотоном поблизости друг от друга дырки могут образовывать «дырочные пары» типа квазимолекул Cl_2 . Если же в кристаллической решетке каким-либо способом созданы молекулы Cl_2 , то, как впервые указал Клик [29], открывается возможность для локализации этой молекулы в одном анионном узле кристаллической решетки с одновременным возникновением анионной вакансии. Такой процесс может резко увеличивать эффективность создания F -центров в ионных кристаллах [17]. Эта гипотеза заслуживает серьезного экспериментального и теоретического исследования, хотя бы в связи с важностью процессов взаимодействия одноименных зарядов в твердых телах для проблемы сверхпроводимости.

РЭВ и фотоэлектронная эмиссия

РЭВ в ионных кристаллах наглядно проявляется и при исследовании электронной эмиссии с ионных кристаллов. Тейлор и Хартман [2] обнаружили, что при электронной эмиссии с кристаллов NaCl под действием фотонов с $h\nu = 13,5 \text{ eV}$ возникает большое число быстрых фотоэлектронов. При использовании же фотонов $h\nu = 21,2 \text{ eV}$ число быстрых фотоэлектронов резко уменьшается и появляются медленные фотоэлектроны. Аналогичный эффект в 1963 г. наблюдал Ньюбург [4]

на кристаллах KCl и LiF. Для исследованных [2, 4] кристаллов эффект наблюдался при $h\nu \geq 2E_g$.

На рис. 5 приведена часть полученных Ньюбургом результатов. Табличные данные Ньюбурга представлены нами в виде семейства зависимостей эмиссионных токов с сублимированной пленки KCl при нескольких фиксированных значениях задерживающего потенциала V_3 . Из рис. 5 следует, что при возрастании энергии фотонов от 10,2 до 16,7 eV эмиссионные токи при $V_3 = \text{const.}$ растут. При $h\nu = 21,2$ eV имеет место резкое уменьшение эмиссионных токов (для быстрых фотоэлектронов) до уровня, характерного для 12 eV. При $h\nu = 26,9$ eV токи вновь возрастают, а при $h\nu = 40,7$ eV — снова несколько уменьшаются. Резкое уменьшение числа быстрых фотоэлектронов происходит в KCl при $h\nu \geq 2E_g$. Некоторое уменьшение числа быстрых фотоэлектронов обнаруживается и при $h\nu > 3E_g$.

В 1965 г. Даккетт и Метцгер [18] расширили область измерения спектров квантового выхода внешнего фотоэлектронного эффекта со щелочногалоидных кристаллов до 21,2 eV и обнаружили, что при $h\nu \geq 2E_g$ выход фотоэмиссии в несколь-

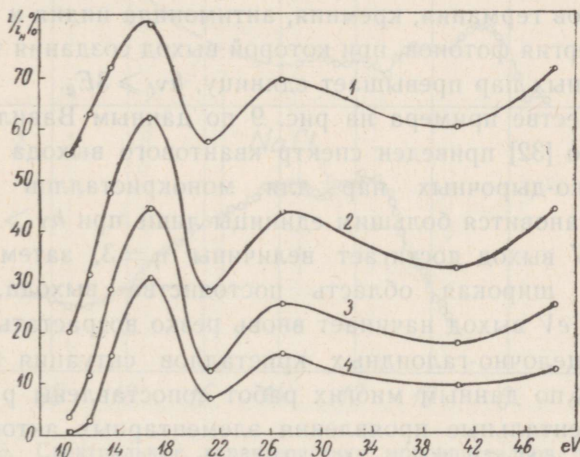


Рис. 5. Зависимость тока фотоэлектронной эмиссии, выраженного в процентах от тока насыщения, от энергии фотонов при задерживающих потенциалах:

1 — $V_3 = -1V$, 2 — $V_3 = -2V$, 3 — $V_3 = -3V$.

4 — $V_3 = -4V$ [4].

ко раз уменьшается. Для кристаллов NaCl, KBr и KJ этот эффект хорошо выражен на рис. 6, 7, 8. Быстрые фотоэлектроны теряют свою энергию на создание вторичных электронно-дырочных пар и в меньшем количестве вылетают из кристалла.

Если привлечь данные о величине энергии сродства электрона к кристаллу χ (см., например, [30, 31]), то из данных Даккетта и Метцгера [18] (рис. 8,в) следует также вывод, что при $h\nu > 2(E_g + \chi)$ квантовый выход фотоэмиссии вновь возрастает.

Особенности РЭВ для кристаллов разных классов

Если сопоставить известные в настоящее время экспериментальные проявления элементарных процессов размножения электронно-дырочных пар в разных классах твердых тел, то ясно видно, что в экстремальных случаях — для диэлектрических ионных кристаллов и полупроводниковых гомеопольярных кристаллов — они различаются весьма сильно.

Из работ Вавилова, Шошли и др. [8, 9] известно, что для кристаллов германия, кремния, антимонида индия и др. пороговая энергия фотонов, при которой выход создания электронно-дырочных пар превышает единицу, $h\nu_t \geq 3E_g$.

В качестве примера на рис. 9 по данным Вавилова [8] и Туззолино [32] приведен спектр квантового выхода создания электронно-дырочных пар для монокристаллов кремния. Выход становится большим единицы лишь при $h\nu > 3E_g$. При $h\nu > 6 \text{ eV}$ выход достигает величины $\eta = 3$, затем следует довольно широкая область постоянства выхода, а при $h\nu > 10,5 \text{ eV}$ выход начинает вновь резко возрастать.

Для щелочно-галогидных кристаллов ситуация иная. На рис. 6—8 по данным многих работ сопоставлены различные экспериментальные проявления элементарных актов РЭВ в кристаллах NaCl, KBr и KJ. Учитывая, что E_g для NaCl, KBr и KJ соответственно равны 8,4; 7,8 и 6,1 eV, из рис. 6—8 с несомненностью следует, что для щелочногалогидных кристаллов РЭВ начинается в области $h\nu \cong 2E_g$. Аналогичная ситуация наблюдается и для фосфоров CdJ₂-Pb [14].

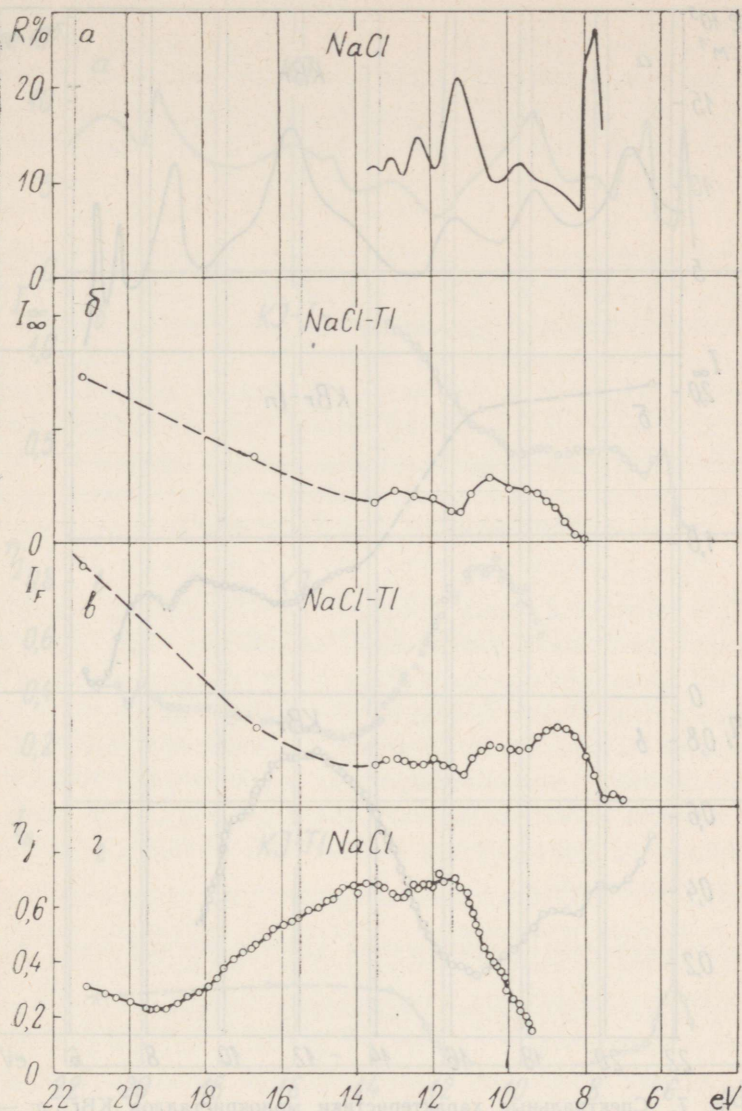


Рис. 6. Спектральные характеристики монокристаллов NaCl и NaCl-Tl: *a* — спектр отражения NaCl, *б* — спектр возбуждения стационарной активаторной люминесценции NaCl-Tl (измерен через фильтр УФС-1), *в* — спектр возбуждения вспышки свечения Tl^{+} -центров NaCl-Tl при стимуляции в *F*-полосе поглощения, *г* — спектральная зависимость квантового выхода внешнего фотоэффекта NaCl [18].

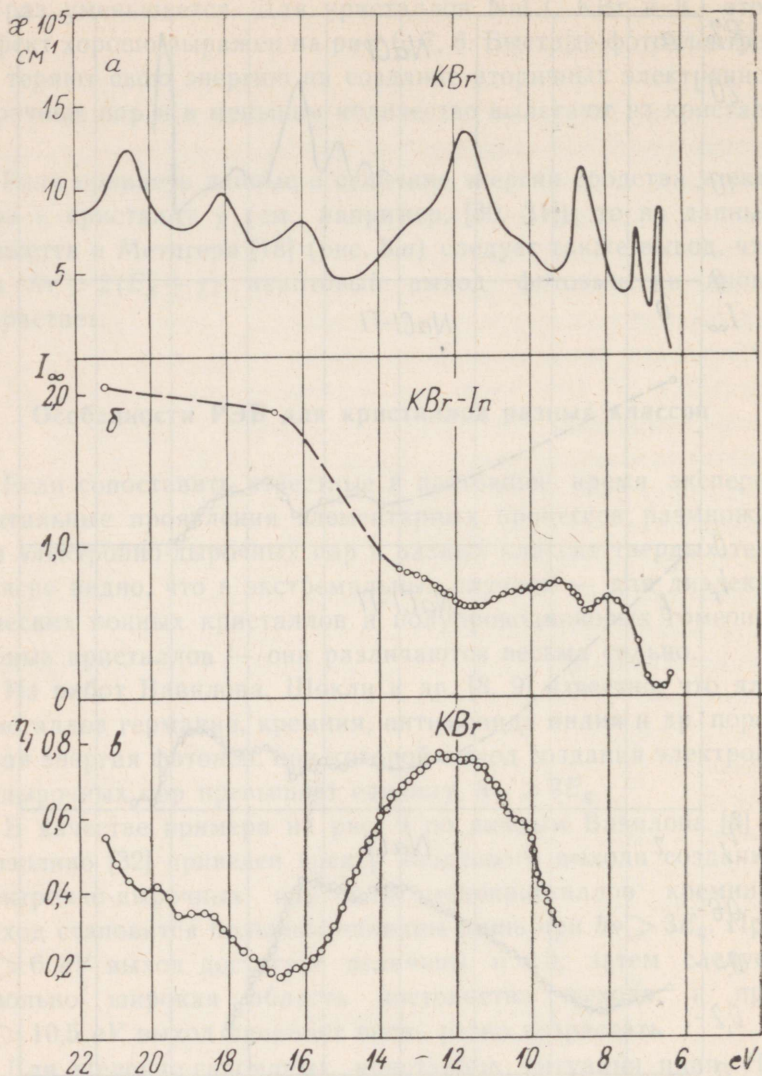


Рис. 7. Спектральные характеристики монокристаллов KBr: а — спектр поглощения KBr, б — спектр возбуждения стационарной активарной люминесценции KBr-In (измерен через фильтр ЖС-11), в — спектральная зависимость квантового выхода внешнего фотоэффекта KBr [18].

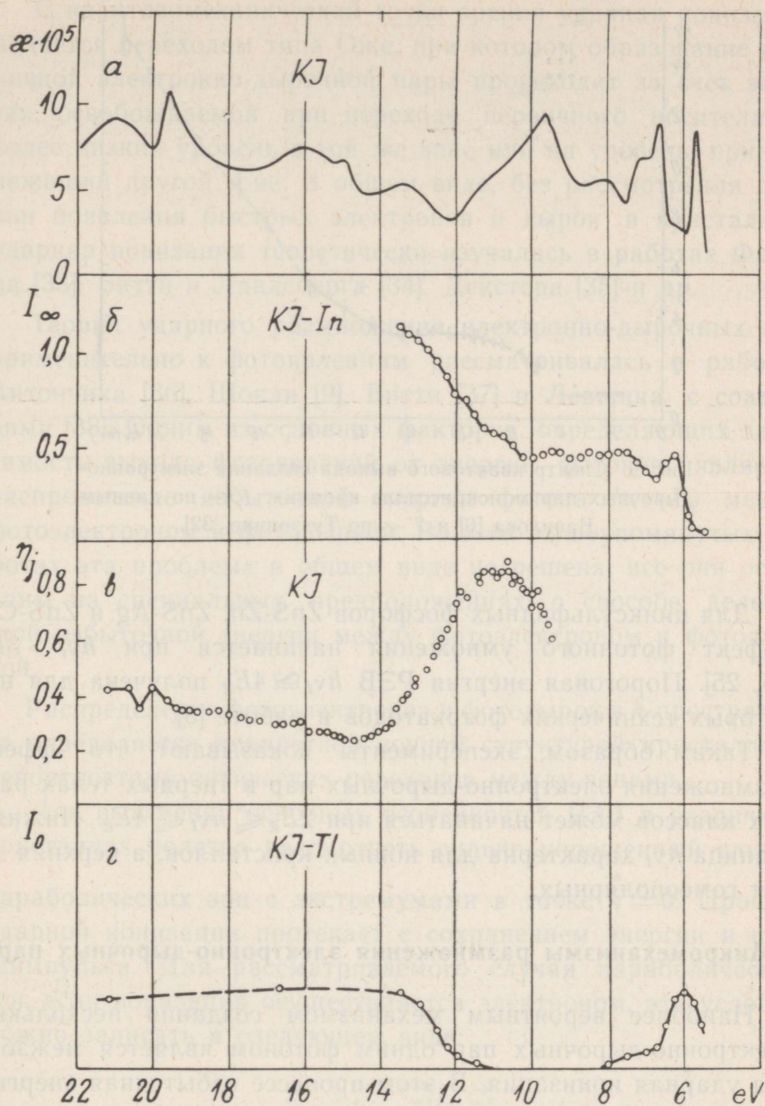


Рис. 8. Спектральные характеристики монокристаллов КЖ: а — спектр поглощения КЖ, б — спектр возбуждения стационарной активаторной люминесценции КЖ-In (измерен через фильтры ЖС-16+СЗС-18), в — спектральная зависимость квантового выхода внешнего фотоэффекта КЖ [18], г — спектр возбуждения мгновенной компоненты активаторного свечения КЖ-Tl (фильтр СЗС-18).

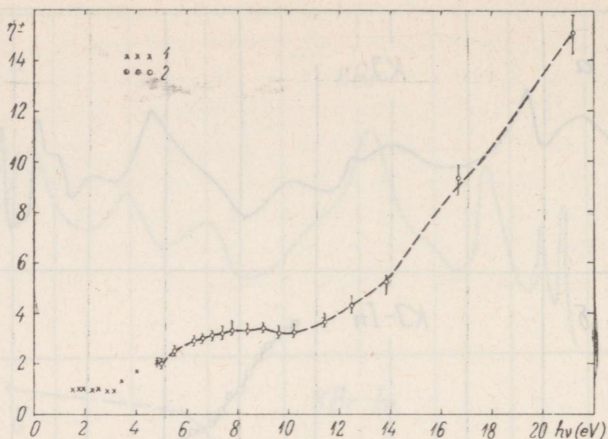


Рис. 9. Спектр квантового выхода создания электронно-дырочных пар монокристалла кремния: 1 — по данным Вавилова [6] и 2 — по Туззолино [32].

Для цинксulfидных фосфоров ZnS-Zn , ZnS-Ag и ZnS-Cu , эффект фотонного умножения начинается при $h\nu_t > 3E_g$ [14, 25]. Пороговая энергия РЭВ $h\nu_t \cong 4E_g$ получена для некоторых технических фотокатодов в работе [3].

Таким образом, эксперименты показывают, что эффект размножения электронно-дырочных пар в твердых телах разных классов может начинаться при $2E_g \leq h\nu_t \leq 4E_g$. Нижняя граница $h\nu_t$ характерна для ионных кристаллов, а верхняя — для гомеоплярных.

Микромеханизмы размножения электронно-дырочных пар

Наиболее вероятным механизмом создания нескольких электронно-дырочных пар одним фотоном является межзонная ударная ионизация. В этом процессе избыточная энергия фотона $h\nu - E_g$, поглощаемого кристаллом с минимальной шириной запрещенной зоны E_g , определенным образом делится между рождающимися электроном и дыркой. Если один из этих носителей приобретает достаточную энергию, он может создать вторичную электронно-дырочную пару при взаимодействии с валентными электронами атомов или ионов основного вещества кристалла.

С квантовомеханической точки зрения ударная ионизация является переходом типа Оже, при котором образование вторичной электронно-дырочной пары происходит за счет энергии, освобождаемой при переходе первичного носителя на более низкий уровень в той же зоне или на уровень, принадлежащий другой зоне. В общем виде, без рассмотрения причин появления быстрых электронов и дырок в кристаллах, ударная ионизация теоретически изучалась в работах Франца [33], Битти и Ландсберга [34], Декстера [35] и др.

Теория ударного размножения электронно-дырочных пар применительно к фотоявлениям рассматривалась в работах Антончика [36], Шокли [9], Битти [37] и Левшина с соавторами [38]. Одним из основных факторов, определяющих зависимость выхода фотоявлений от энергии фотонов, является распределение избыточной энергии фотона $h\nu - E_g$ между фотоэлектроном и фотодыркой. Во всех вышеупомянутых работах эта проблема в общем виде не решена, все они основаны на специальных предположениях о способе деления этой избыточной энергии между фотоэлектроном и фотодыркой.

Распределение фотоэлектронов и фотодырок в k -пространстве определяется конкретной зонной структурой кристалла и вероятностями оптических переходов между зонами.

Для выяснения основных особенностей РЭВ в различных кристаллах полезно рассмотреть сильно упрощенный случай параболических зон с экстремумами в точке $\vec{k} = 0$. Процесс ударной ионизации протекает с сохранением энергии и квазиимпульса. Для рассматриваемого случая параболических зон, если ионизация осуществляется электроном, эти условия можно записать в следующем виде:

$$\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}'_1 + \vec{k}'_2, \quad (1)$$

$$\frac{\hbar^2 k_1^2}{2m_c} = \frac{\hbar^2 k_1'^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k_2'^2}{2m_c} + \frac{\hbar^2 k_2^2}{2m_v} + E_g, \quad (2)$$

где $\vec{k}_1$ — квазиимпульс фотоэлектрона до соударения, $\vec{k}'_2$ — квазиимпульс того же электрона после соударения, $\vec{k}_2$ — ква-

импульс электрона в валентной зоне до соударения и $\vec{k}'_2$ — квазиимпульс электрона в зоне проводимости, созданного в процессе ударной ионизации. Из приведенных соотношений можно определить пороговое значение энергии фотонов $h\nu_t$, при которой выход создания электронно-дырочных пар начинает превышать единицу. Для этого необходимо найти минимальное значение $\vec{k}_1$, совместимое с условием (2). Вычисления приводят к величине

$$k_{1min}^2 = \frac{2m_c}{\hbar^2} E_g \frac{2m_c + m_v}{m_c + m_v},$$

которой соответствует пороговая энергия электрона проводимости, равная

$$E_{cmin} = E_g \frac{3m_c + 2m_v}{m_c + m_v}.$$

Энергия, соответствующая вершине валентной зоны, принята за 0. Если рассматривать только прямые переходы, то создаваемая при поглощении фотона дырка имеет квазиимпульс равный квазиимпульсу электрона и энергию

$$E_v = -\frac{\hbar^2 k_{1min}^2}{2m_v} = -\frac{2m_c + m_v}{m_c + m_v} E_g.$$

Таким образом, пороговая энергия фотона для ударной ионизации электроном получается равной

$$h\nu_{tc} = E_{cmin} - E_v = 2E_g \left(1 + \frac{m_c}{m_v}\right). \quad (3)$$

Подобным же путем можно найти пороговую энергию фотона, для случая ионизации дыркой. Она оказывается равной

$$h\nu_{tv} = 2E_g \left(1 + \frac{m_c}{m_v}\right) \left(\frac{m_c}{m_v}\right)^{-1}. \quad (4)$$

Зависимости пороговых энергий ударной ионизации для электронов и дырок от отношения эффективных масс m_c/m_v изображены графически на рис. 10. Из рисунка видно, что электроны и дырки начинают участвовать в процессе ударной ионизации, вообще говоря, при разных энергиях фотонов.

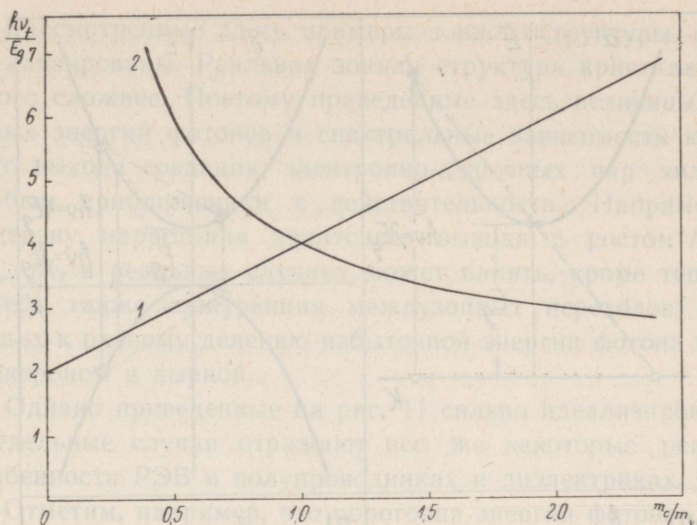


Рис. 10. Зависимость пороговых энергий ударной ионизации $h\nu_t$ для электронов (1) и дырок (2) от отношения эффективных масс электронов и дырок m_c/m_v .

Лишь при равенстве их эффективных масс пороговые энергии для электронов и дырок совпадают. В зависимости от отношения эффективных масс энергия, соответствующая началу ударной ионизации (независимо от рода носителей), меняется в пределах от $2E_g$ до $4E_g$.

На рис. 11 для иллюстрации происходящих при ударной ионизации междужонных переходов приведены два крайних случая зонной структуры. В первом случае (рис. 11,а) валентная зона предельно узка, т. е. эффективная масса дырки очень велика. Во втором случае (рис. 11,б) эффективные массы электронов и дырок равны по величине. Если осуществляются прямые фотопереходы, то в первом случае пороговая энергия фотона, необходимая для создания фотоэлектрона с энергией E_g , $h\nu_t \cong 2E_g$. Во втором случае в генерации вторичных электронно-дырочных пар участвуют как электрон, так и дырка, причем пороговая энергия фотона $h\nu_t = 4E_g$. При $h\nu = 3E_g$ генерация вторичных пар может осуществляться лишь с участием фононов (иначе закон сохранения квазиимпульса не выполняется).

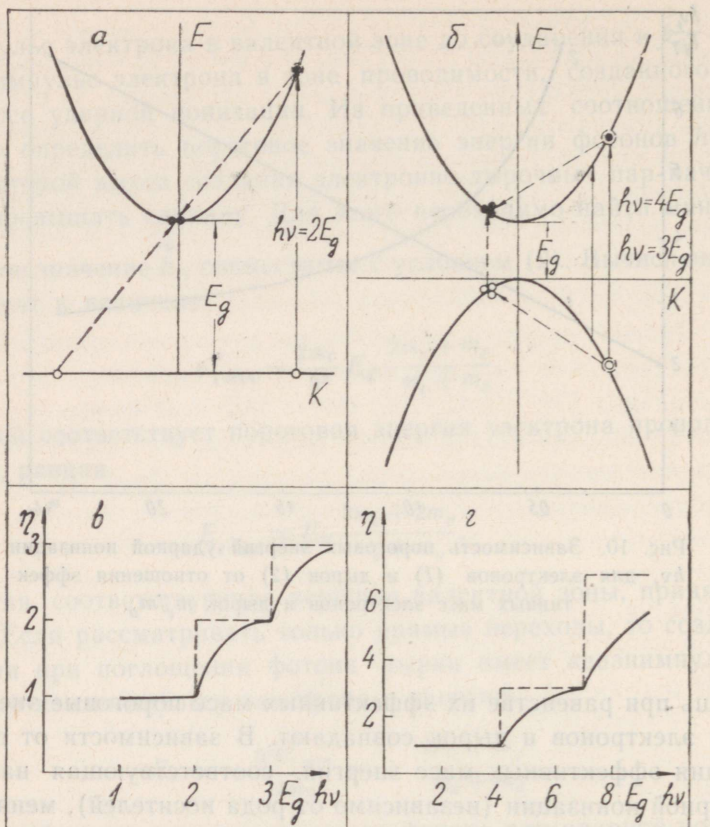


Рис. 11. Упрощенные схемы зонной структуры кристалла при большой эффективной массе дырок (а) и при равных эффективных массах дырок и электронов (б) и междузонные переходы при ударной ионизации для этих случаев. Зависимости квантового выхода создания электронно-дырочных пар (в, г) без учета (пунктирные кривые) и с учетом (сплошные кривые) тепловых потерь. Электроны изображены точками, а дырки кружками.

Если тепловые потери энергии при размножении электронно-дырочных пар в указанных двух предельно идеализированных случаях невелики, то зависимости квантового выхода создания электронно-дырочных пар от энергии фотонов могут быть схематически изображены кривыми, показанными пунктиром на рис. 11, в и г. Учет тепловых потерь размывает ступеньки (см. сплошные линии на рис. 11, в и г).

Рассмотренные здесь примеры зонной структуры сильно идеализированы. Реальная зонная структура кристаллов намного сложнее. Поэтому приведенные здесь величины пороговых энергий фотонов и спектральные зависимости квантового выхода создания электронно-дырочных пар являются грубым приближением к действительности. Например, на крутизну нарастания квантового выхода с ростом $h\nu$ при $h\nu > h\nu_t$ в реальных случаях может влиять, кроме тепловых потерь, также конкуренция междוזонных переходов, приводящих к разному делению избыточной энергии фотона между электроном и дыркой.

Однако приведенные на рис. 11 сильно идеализированные предельные случаи отражают все же некоторые реальные особенности РЭВ в полупроводниках и диэлектриках.

Отметим, например, что пороговая энергия фотонов, необходимая для размножения электронно-дырочных пар, как было показано в предыдущем разделе, действительно для разных классов твердых тел лежит в пределах от 2 до 4 E_g . В щелочногалоидных кристаллах с узкими по сравнению с E_g валентными зонами эффективная масса дырок много больше эффективной массы электронов (при 100° К дырки автолокализуются [39] и $m_v = \infty$). В соответствии с этим для щелочногалоидных кристаллов $h\nu_t \cong 2E_g$. Для кристаллов кремния валентные зоны и зона проводимости шире запрещенной зоны, а $m_c \cong m_v$. В соответствии с этим для германия и кремния $h\nu_t > 3E_g$, и реальная зависимость $\eta(h\nu)$ (см. рис. 9) близка к ожидаемой для модели рис. 11 а, в.

РЭВ с учетом экситонов

Ильмасом, Лийдья и Лушиком [12] в 1964 г. было показано, что один фотон ультрафиолетовой радиации может создавать в щелочногалоидном кристалле электронно-дырочную пару и экситон. Создание «вторичных экситонов» хорошо выражено у активированных таллием щелочных йодидов. В этих кристаллах экситоны хорошо возбуждают кратковременное ($\tau < 10^{-6}$ сек [40]) свечение Tl^+ -центров. В спектрах возбуждения кратковременного свечения этих фосфоров было

обнаружено [12, 41] резкое возрастание эффективности в области $h\nu \geq E_g + E_{e^0}$ (E_{e^0} — энергия прямого оптического создания экситона).

Для кристаллов KJ-Tl и RbJ-Tl создание «вторичных экситонов» демонстрируется на рис. 12 (см. также рис. 8, г). Спектр возбуждения кратковременного ($\tau \ll 10^{-3}$ сек) свечения Tl⁺-центров имеет две области с примерно равным выходом: область прямого оптического создания экситонов ($h\nu \cong 5,5\text{—}6,0$ eV) и область $h\nu = 11\text{—}13,5$ eV, где генерируются «вторичные экситоны». Создание «вторичных экситонов» в кристаллах KCl, KBr и KJ проявляется также, как показано в работах [12, 45], в спектрах создания F-центров.

Механизм создания одним фотоном электронно-дырочной пары и экситона заслуживает серьезного экспериментального

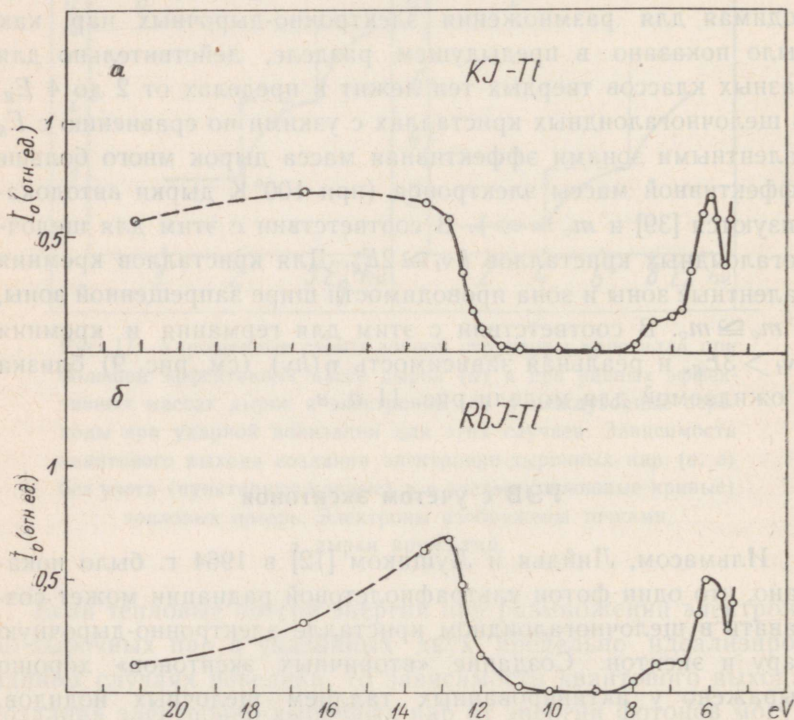


Рис. 12. Спектральные зависимости интенсивности быстрой компоненты люминесценции монокристаллов: а — KJ-Tl, б — RbJ-Tl, при возбуждении в области поглощения основного вещества.

и теоретического исследования. Этот процесс можно трактовать как ударное возбуждение ионов основного вещества кристалла быстрыми фотоэлектронами, а также как распад высокоэнергетических электронных возбуждений кристаллической решетки на электронно-дырочную пару и экситон.

Вторая возможность для щелочногалогидных кристаллов особенно заманчива, учитывая обнаруженное экспериментально явление распада высокоэнергетических электронных возбуждений на электронно-дырочные пары и экситоны [41—44]. Очевидно, что распад высокоэнергетических электронных возбуждений в некоторых случаях может сопровождаться размножением числа электронных возбуждений.

РЭВ с участием локальных электронных возбуждений

В 1957 г. Декстер [46] теоретически рассмотрел возможность создания одним фотоном двух локальных электронных возбуждений в результате сенсibilизационной передачи энергии от центра поглощения фотона к двум пространственно близким центрам свечения. Этот процесс в твердых телах пока не обнаружен. В работе [47] рассмотрены некоторые экспериментальные пути его обнаружения.

Размножение электронных возбуждений в твердых телах может возникнуть и в результате создания одним фотоном электронно-дырочной пары с последующим ударным возбуждением примесных центров быстрыми фотоэлектронами и быстрыми фотодырками.

Первая экспериментальная попытка обнаружить этот процесс была предпринята в работе [12]. Однако для кристаллов KJ-Tl с максимальной концентрацией Tl⁺-центров порядка 0,1% обнаружить ударное возбуждение центров быстрыми фотоэлектронами не удалось. По-видимому, в ионных кристаллах средний пробег быстрых фотоэлектронов по кристаллической решетке меньше 10 постоянных решетки.

Для фосфоров ZnS-Mn, где пробег быстрых фотоэлектронов по кристаллу, по-видимому, превышает 10 постоянных решетки, эффект ударного возбуждения Mn⁺⁺-центров быстрыми носителями тока удалось обнаружить [26]. При содержании марганца $c \geq 0,1\%$ фотонное умножение в фосфоре

ZnS-Mn начинается при энергиях фотонов на несколько электронвольт меньших, чем размножение электронно-дырочных пар. В свечении фосфора появляется характерная малоинерционная компонента, которая, как показал анализ [26], связана, вероятнее всего, с ударным возбуждением центров свечения быстрыми фотоэлектронами или фотодырками.

Представляет большой интерес подробное исследование процессов создания быстрыми фотоэлектронами и фотодырками самых разнообразных локальных электронных возбуждений кристаллической решетки. В частности, интересно изучить роль этих процессов в явлении высвечивающего действия возбуждающего света, обнаруженного для ряда кристаллофосфоров Антоновым-Романовским [48].

Некоторые практические применения РЭВ

Процессы размножения электронных возбуждений лежат в основе многих технических применений. В неорганических сцинтилляторах, полупроводниковых счетчиках, специальных фотоэмиттерах явления РЭВ давно находят широкое практическое применение. Детальное исследование элементарных актов РЭВ может дать полезную информацию для решения ряда практических задач. Отметим, например, что на основе исследования фотонного умножения в оптической области спектра удалось дать [49, 50] оценку средней энергии, необходимой для создания одной электронно-дырочной пары в ионном кристалле жесткими излучениями. Оказалось, что для йодидов щелочных металлов $E_i \cong 1,5E_g$ (для кристаллов кремния $E_i \cong 3E_g$ [8, 9]). Это позволило оценить предельную эффективность неорганических сцинтилляторов. Было отмечено [20], что фотолюминесценция кристаллов с $\eta > 1$ может быть использована для создания люминесцентных ламп нового типа. Фотонное умножение в оптической области спектра может также найти применение и для создания селективных приемников коротковолнового излучения.

Дальнейшие эксперименты с кристаллами разных классов в широком диапазоне энергии фотонов (до 100 eV) и широкой температурной области (до гелиевых температур) с привлечением сильных электрических полей должны дать важную ин-

формацию об элементарных процессах размножения электронных возбуждений в ионных кристаллах.

Поступило в редакцию
23 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. Apker, E. Taft, J. Dickey, J. Opt. Soc. Amer., **43**, 78, 1953.
2. P. Hartmann, I. Taylor, Phys. Rev., **113**, 1421, 1959.
3. W. Spicer, J. Phys. Chem. Solids, **22**, 365, 1961.
4. G. Newburgh, Phys. Rev., **132**, 1570, 1963.
5. С. Кос, Czech. J. Phys., **7**, 91, 1957.
6. В. С. Вавилов, J. Phys. Chem. Solids, **8**, 223, 1959.
7. J. Tauc, J. Phys. Chem. Solids, **8**, 219, 1959.
8. В. С. Вавилов, Усп. физ. наук, **75**, 277, 1961.
9. У. Шокли, Усп. физ. наук, **77**, 161, 1962.
10. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 213, 1964.
11. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр., **18**, 453, 1965.
12. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр., **18**, 631, 1965.
13. Э. Р. Ильмас, Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 93, 1964.
14. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.
15. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, Тезисы докладов XIV сов. по люминесценции, Рига, 1965, стр. 53, 1966.
16. Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Н. С. Роозе, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 84, 1966.
17. Ч. Б. Лушик, Г. К. Вале, Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, А. А. Эланго, М. А. Эланго, Опт. и спектр., **21**, 1966.
18. S. Duckett, P. Metzger, Phys. Rev., **137**, A953, 1965.
19. С. И. Вавилов, Собр. соч. т. 2, стр. 293, Изд. АН СССР, М., 1952.
20. Ф. А. Бутаева, В. А. Фабрикант, Изв. АН ЭССР, сер. физ., **21**, 541, 1957.
21. P. Johnson, J. Opt. Soc. Am., **51**, 1235, 1961.
22. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ., **9**, 389, 1945.
23. Б. Н. Горбачев, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 80, 1964.
24. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Материалы IV совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965 г.
25. Б. Н. Горбачев, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1965.
26. Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 30, 1966.
27. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк, Proc. Inter. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1960, p. 717.
28. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдья, М. А. Эланго, ФТТ, **6**, 2265, 1965.
29. C. Klick, Phys. Rev., **120**, 760, 1960.

30. J. Eby, K. Teegarden, D. Dutton, Phys. Rev., **116**, 1099, 1959.
31. А. И. Белкинд, Диссертация ТГУ, 1966.
32. A. Tuzzolino, Phys. Rev., **134**, A205, 1964.
33. W. Franz, Handb. Physik, Bd. 17, 1956.
34. A. Beattie, Landsberg, Proc. Roy. Soc., A249, 16, 1959.
35. D. Dexter, Proc. Inter. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1960, p. 122.
36. E. Antoncik, Czech. J. Phys., **7**, 674, 1957.
37. A. Beattie, J. Phys. Chem. Solids, **23**, 1049, 1962.
38. В. Л. Левшин, Э. Я. Арапова, А. И. Блажевич, Ю. В. Воронов, И. Г. Воронова, В. Б. Гутан, А. В. Лавров, Ю. М. Попов, С. А. Фридман, В. А. Чихачева и В. В. Щаенко, Труды ФИАН, **23**, 64, 1963.
39. W. Känzig, Proc. Inter. Conf. Semiconductor Physics, Prague, 1960, p. 705.
40. Т. А. Соовик, Х. Э. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
41. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 27, 1965.
42. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 103, 1961.
43. Ч. Б. Лущик, сб. Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 245.
44. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 221, 1963.
45. Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, Опт. и спектр., **21**, 1966.
46. D. Dexter, Phys. Rev., **108**, 630, 1957.
47. Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, И. А. Мерилоо, Х. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 49, 1966.
48. В. В. Антонов-Романовский, Изв. АН СССР, сер. физ. **13**, 91, 1949.
49. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Радиационная физика, IV, Рига, 1966 г., стр. 71.
50. Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 68, 1966.

ELEMENTARY PROCESSES OF MULTIPLICATION OF ELECTRON EXCITATIONS IN IONIC CRYSTALS

E. Ilmas, Ch. Lushchik

When a crystal absorbs quanta exceeding some threshold value $h\nu_t$, each quantum generates in the crystal more than one electron excitation. This is a result of dissociation of high energy electron excitations, created initially, into electron excitations of lower energy. Various optical and electrical manifestations of these processes of multiplication of electron excitations (M. E. E.) in ionic crystals are discussed.

A number of physical effects can be observed in ionic crystals under the influence of quanta $h\nu > h\nu_t$ as an immediate consequence of the M. E. E.:

(1) "The photon multiplication" — generation of two photons of energy $h\nu_2$ by one photon of energy $h\nu_1$, whereas $h\nu_2 < 1/2 h\nu_1$. Such an effect occurs, for example, in RbI-In, where the luminescence quantum efficiency is of the order of 0.5 in the region $h\nu = 11$ eV (it is less than unity in result of some migration losses), and it increases rapidly with the quantum energy $h\nu > 11$ eV and is twofold as high at $h\nu = 13.5$ eV and threefold at $h\nu = 16.7$ eV.

(2) The rapid enhancement of the volume excitation density, resulting in the nonlinear dependences of the luminescence intensity on the excitation density.

(3) The rapid enhancement of the F-centre formation efficiency.

(4) The rapid decrease of the energy of photoelectrons, emitted from the crystal.

(5) The rapid decrease of the quantum yield of the external photoelectric effect.

Comparison of various experimental manifestations of the M.E.E. leads to the conclusion that $h\nu_t \geq 2E_g$ (E_g — the band gap) in alkali halide crystals. In homeopolar semiconductors the effects listed above appear at $h\nu_t \geq 3E_g$. These differences can be accounted for by the differences in the band structure of ionic and homeopolar crystals.

ФОТОННОЕ УМНОЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ ZnS-Mn

Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина

Исследованы спектры возбуждения оранжевой люминесценции фосфоров ZnS-Mn в широкой области спектра 3—16,7 eV. При малых концентрациях марганца ($c < 10^{-3}$ г/г) фотонное умножение начинается при $h\nu > 11$ eV. При больших концентрациях марганца ($c > 10^{-3}$ г/г) фотонное умножение начинается при $h\nu > 8$ eV. В последнем случае свечение состоит из инерционной электронно-дырочной люминесценции и быстрой фотолюминесценции с $\tau \approx 10^{-3}$ сек. Обсуждается малоинерционный механизм фотонного умножения в кристаллах с большим содержанием активатора. Делается вывод об ударном возбуждении марганцевых центров быстрыми фотоэлектронами или фотодырками.

1. Введение

Предсказанное Вавиловым [1] для конденсированных систем явление фотолюминесценции с квантовым выходом, превышающим единицу, было обнаружено в 1963 г. Ильмасом, Лийдья и Лушиком для активированных щелочногалоидных кристаллов [2—4], а затем и для многих других кристаллофосфоров на основе сульфида цинка [5—9] и окиси цинка [6, 7, 10].

В работе [4] были рассмотрены различные возможные микромеханизмы фотонного умножения в оптической области спектра:

1. Генерация фотоном электронно-дырочной пары с последующим созданием вторичных электронно-дырочных пар.
2. Генерация фотоном электронно-дырочной пары с последующим созданием вторичного экситона.
3. Генерация фотоном электронно-дырочной пары с после-

дующим возбуждением центров свечения быстрым электроном или дыркой.

4. Генерация фотоном электронного возбуждения с последующей сенсбилизационной передачей энергии двум центрам свечения.

В исследованных до настоящего времени системах основную роль играет первый механизм [2—10]. Для активированных щелочногалоидных кристаллов был обнаружен также второй механизм [4]. Третий механизм для KJ-Tl обнаружить не удалось [4]. Четвертый механизм был теоретически рассмотрен Декстером [11], но экспериментально пока также не обнаружен (подробнее см. [12]).

Обнаружение ударного возбуждения центров люминесценции в твердых телах фотоэлектронами (фотодырками) представляло бы большой интерес. Такое явление, насколько нам известно, в прямых опытах пока никем не наблюдалось.

Для обнаружения люминесценции кристаллов при ударном возбуждении примесных центров быстрыми фотоэлектронами следует выбрать систему с большой концентрацией центров свечения, имеющих малую энергию возбуждения. Предпочтительно использовать системы с большими пробегами электронов по кристаллической решетке. Кристаллофосфоры ZnS-Mn хорошо удовлетворяют этим условиям. Они и были основными объектами наших исследований.

В настоящей статье описывается серия экспериментов, которые привели к обнаружению нового механизма фотонного умножения в кристаллах ZnS-Mn, связанного, как мы считаем, с ударным возбуждением Mn^{++} -центров быстрыми фотоэлектронами (или фотодырками).

2. Методика эксперимента

Спектры возбуждения ZnS-Mn в области 3—4,25 eV измерены на спектрофотометре СФ-4, а в области 4,25—16,7 eV — на вакуумном монохроматоре СП-68. Источником возбуждения при измерениях на вакуумном монохроматоре служила проточная капиллярная лампа. Для возбуждения в области 4,25—13,5 eV применялся рязряд в водороде, в области 16,7 eV — в неоне.

Квантовая интенсивность возбуждающего света поддерживалась постоянной по всему спектру возбуждения. Абсолютная интенсивность возбуждающей радиации составляла 10^9 квант/см² · сек. Изменение интенсивности возбуждения производилось с помощью щелей вакуумного монохроматора. Образцом для сравнения служил салициловокислый натрий, квантовый выход которого постоянен для всех использованных нами длин волн возбуждающего света [13]. Подробнее методика эксперимента описана в работе [3].

Свечение фосфоров регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-39. Усиленный сигнал записывался потенциометром ЭПП-09 со временем пробега каретки 1 сек. Оранжевая и голубая полосы излучения регистрировались через фильтры ОС-12 и СС-5 соответственно.

При измерении спектров возбуждения мгновенной компоненты после каждого акта возбуждения фосфор девозбуждался красным светом лампы накаливания через фильтр КС-11. Для исследования спектров возбуждения при низких температурах фосфоры помещались в специальной криостат, герметически соединяющийся с вакуумным монохроматором.

Спектры излучения фосфоров измерялись с помощью универсального монохроматора УМ-2 и фотоумножителя ФЭУ-38. Источником возбуждения служила ртутная лампа СВД-120А, спектральная область возбуждения 3,7 eV выделялась зеркальным монохроматором SPM-1. В спектры излучения внесены поправки на чувствительность ФЭУ-38.

Абсолютный квантовый выход фосфоров определялся методом сравнения излучения фосфоров с излучением салициловокислого натрия при одинаковой геометрии опыта и одинаковой интенсивности возбуждения. Квантовый выход салициловокислого натрия по данным работы [14] равен 0,64. Были внесены необходимые поправки на различие в спектрах излучения и на спектральную чувствительность ФЭУ.

3. Объекты исследования

Кристаллофосфоры ZnS-Mn изучались ранее многими авторами. Особенно следует выделить цикл работ Крёгера [15],

Левшина с сотрудниками [16], Толстого с сотрудниками [17] и Осико [18]. Во всех этих работах спектральные характеристики ZnS-Mn изучались в узкой области спектра 1—6 eV.

Для целей настоящей работы в Государственном институте прикладной химии была приготовлена большая серия порошкообразных фосфоров ZnS-Mn. Фосфоры были приготовлены по стандартной методике из сернистого цинка марки «для люминофоров» с применением плавня NaCl путем прокалики шихты в атмосфере печного пространства при 950°C в течение 1 часа. В нашем распоряжении имелся концентрационный ряд из 13 фосфоров с содержанием марганца 10^{-5} ; 10^{-4} ; $2 \cdot 10^{-4}$; $4 \cdot 10^{-4}$; $8 \cdot 10^{-4}$; 10^{-3} ; $2 \cdot 10^{-3}$; $4 \cdot 10^{-3}$; $8 \cdot 10^{-3}$; 10^{-2} ; $2 \cdot 10^{-2}$; $4 \cdot 10^{-2}$ и $8 \cdot 10^{-2}$ г/г.

На рис. 1 приведены спектры излучения части исследованных нами фосфоров ZnS-Mn при возбуждении ультрафиолетовой радиацией с $h\nu = 3,7 \text{ eV}$. При малом содержании активатора в спектре излучения ZnS-Mn преобладает синяя

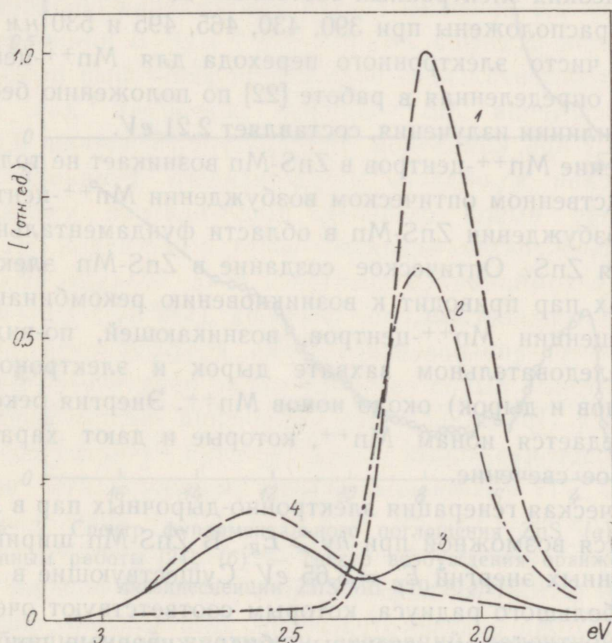


Рис. 1. Спектры излучения ZnS-Mn с разной концентрацией марганца: 1 — 10^{-2} г/г, 2 — 10^{-3} г/г, 3 — 10^{-4} г/г, 4 — 10^{-5} г/г.

полоса излучения, характерная и для неактивированного ZnS. При увеличении содержания марганца возрастает интенсивность оранжевой полосы свечения, характерной для марганцевых центров. По современным представлениям эта полоса излучения соответствует электронным переходам ${}^4G \rightarrow {}^6S$ в ионах Mn^{++} , замещающих ионы цинка в регулярных узлах кристаллической решетки ZnS. При этих переходах электронная конфигурация иона Mn^{++} не изменяется. В состоянии 6S все пять валентных d -электронов имеют параллельные спины. В состоянии 4G для одного из d -электронов спин антипараллелен спинам остальных четырех электронов. Электронные переходы ${}^6S \rightarrow {}^4G$ запрещены правилом Лапорта и правилом интеркомбинаций. В соответствии с этим время жизни Mn^{++} в 4G -состоянии в ZnS-Mn достигает 10^{-3} сек [19].

В спектрах возбуждения ZnS-Mn при больших концентрациях активатора наблюдается несколько максимумов, соответствующих возбуждению ионов Mn^{++} до состояния 4G и более высоких электронных состояний. Для ZnS-Mn эти максимумы расположены при 390, 430, 465, 495 и 530 нм [20, 21]. Энергия чисто электронного перехода для Mn^{++} -центров в ZnS-Mn, определенная в работе [22] по положению бесфононной квазилинии излучения, составляет 2,21 eV.

Свечение Mn^{++} -центров в ZnS-Mn возникает не только при непосредственном оптическом возбуждении Mn^{++} -центров, но и при возбуждении ZnS-Mn в области фундаментального поглощения ZnS. Оптическое создание в ZnS-Mn электронно-дырочных пар приводит к возникновению рекомбинационной люминесценции Mn^{++} -центров, возникающей, по-видимому, при последовательном захвате дырок и электронов (или электронов и дырок) около ионов Mn^{++} . Энергия рекомбинации передается ионам Mn^{++} , которые и дают характерное оранжевое свечение.

Оптическая генерация электронно-дырочных пар в ZnS-Mn становится возможной при $h\nu \geq E_g$. В ZnS-Mn ширина зоны запрещенных энергий $E_g = 3,65$ eV. Существующие в ZnS экситоны большого радиуса, которым соответствуют очень слабые квазилинейчатые спектры, обнаруживаемые при низких температурах в области длинноволнового спада фундаментального поглощения (см., например, [23]), существенной ро-

ли в возбуждении Mn^{++} -центров при комнатной температуре, по-видимому, не играют.

На рис. 2, а по данным работы [24] воспроизведен спектр однофотонного поглощения монокристалла ZnS кубической модификации. В области 6 eV абсолютная величина коэффициента поглощения достигает 10^6 см^{-1} . В области 8—16,7 eV коэффициент поглощения изменяется относительно слабо и превосходит по величине 10^6 см^{-1} . В спектре поглощения наблюдается ряд ступенек и пиков, которые связываются с прямыми междузонными переходами в точках с сингулярно-

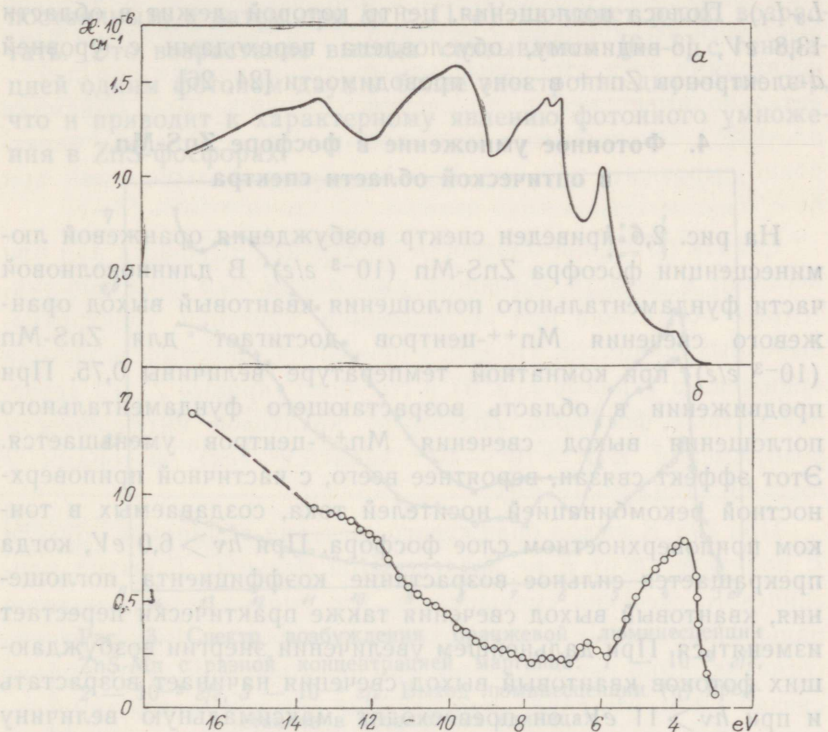


Рис. 2. Спектр фундаментального поглощения ZnS (а) по данным работы [24], (б) — спектр возбуждения оранжевой люминесценции ZnS-Mn (10^{-3} г/г).

стью объединенной плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости $\Gamma(k=0)$, $L(k_x=k_y=k_z=\frac{\pi}{2})$, $X(k_x=\frac{2\pi}{a}; k_y=0; k_z=0)$ и $\Lambda(k_x=k_y=k_z)$ внутри зоны Брилл-

люэна (см., например, [24, 25]). Самый низкоэнергетический двойной максимум (3,66 и 3,76 eV при комнатной температуре) соответствует переходам в точке $\Gamma(\vec{k} = 0)$ из расщепленной спин-орбитальным взаимодействием на две подзоны верхней валентной зоны (Γ_{15}) в нижнюю зону проводимости (Γ_1). Следующий максимум при 7,8 eV соответствует переходу $\Gamma_{15} - \Gamma_{15}$ из валентной зоны в следующую зону проводимости. Двойной максимум в области 7—7,5 eV обусловлен переходами в точке $X(X_5 - X_4$ и $X_5 - X_3)$, а максимум в области 9—11 eV — переходами в точке L зоны Бриллюэна ($L_3 - L_3$ и $L_3 - L_1$). Полоса поглощения, центр которой лежит в области 13,8 eV, по-видимому, обусловлена переходами с уровней d -электронов Zn^{++} в зону проводимости [24, 26].

4. Фотонное умножение в фосфоре ZnS-Mn в оптической области спектра

На рис. 2,б приведен спектр возбуждения оранжевой люминесценции фосфора ZnS-Mn (10^{-3} г/г). В длинноволновой части фундаментального поглощения квантовый выход оранжевого свечения Mn^{++} -центров достигает для ZnS-Mn (10^{-3} г/г) при комнатной температуре величины 0,75. При продвижении в область возрастающего фундаментального поглощения выход свечения Mn^{++} -центров уменьшается. Этот эффект связан, вероятнее всего, с частичной приповерхностной рекомбинацией носителей тока, создаваемых в тонком приповерхностном слое фосфора. При $h\nu > 6,0$ eV, когда прекращается сильное возрастание коэффициента поглощения, квантовый выход свечения также практически перестает изменяться. При дальнейшем увеличении энергии возбуждающих фотонов квантовый выход свечения начинает возрастать и при $h\nu > 11$ eV он превосходит максимальную величину выхода при $h\nu = 3,65$ eV. При $h\nu = 16,7$ eV квантовый выход оранжевого свечения фосфора ZnS-Mn достигает величины 1,5. Один фотон ультрафиолетовой радиации создает в среднем 1,5 фотона видимого свечения. Для ZnS-Mn, как и для многих активированных ионных кристаллов [2], наблюдается эффект абсолютного фотонного умножения в оптической области спектра.

Для выяснения механизмов фотонного умножения цинксульфидных фосфоров нами были подробно исследованы спектры возбуждения оранжевого свечения Mn^{++} -центров в серии фосфоров $ZnS-Mn$ с разными концентрациями активатора от 10^{-5} до 10^{-3} г/г. Эти данные приведены на рис. 3. Спектры возбуждения $ZnS-Mn$ (10^{-5} г/г) и $ZnS-Mn$ (10^{-4} г/г) мало отличаются от спектров возбуждения фосфоров $ZnS-Cu$ [6] и $ZnS-Ag$ [8] с малым содержанием активатора ($\approx 10^{-4}$ г/г). Для всех ZnS -фосфоров с небольшим содержанием активатора в области 3,7—7,5 eV выход свечения в несколько раз уменьшается, в области 7,5—11,0 eV остается приблизительно постоянным, а затем при $h\nu > 11$ eV начинает резко возрастать. Это возрастание выхода связывается [6—8] с генерацией одним фотоном двух и более электронно-дырочных пар, что и приводит к характерному явлению фотонного умножения в ZnS -фосфорах.

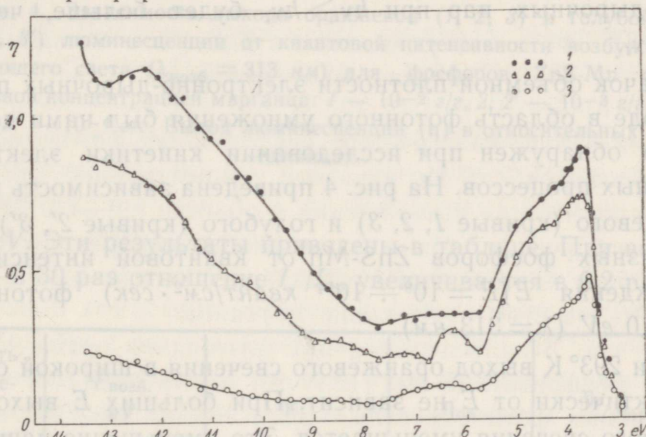


Рис. 3. Спектр возбуждения оранжевой люминесценции $ZnS-Mn$ с разной концентрацией марганца: 1 — 10^{-2} г/г, 2 — 10^{-3} г/г, 3 — 10^{-4} г/г. Выход люминесценции (η) представлен в абсолютных единицах.

Для фосфоров $ZnS-Mn$ (10^{-3} г/г) и $ZnS-Mn$ (10^{-2} г/г) резкое нарастание квантового выхода оранжевой фотолюминесценции наблюдается не при $h\nu > 11$ eV, а значительно раньше — при $h\nu > 8,0$ eV. Для фосфора $ZnS-Mn$ (10^{-2} г/г) уже при $h\nu = 13,5$ eV квантовый выход фотолюминесценции достигает величины $\eta = 1,5$.

5. Фотонное умножение в ZnS-Mn и ударная ионизация ионов основного вещества

Для цинксulfидных люминофоров с малой концентрацией активатора физическое фотонное умножение начинается при $h\nu = 11 \text{ eV}$. Учитывая, что для ZnS ширина запрещенной зоны $h\nu = 3,65 \text{ eV}$, можно заключить, что в этом случае пороговая энергия фотонного умножения $h\nu_t > 3E_g$ (см. также [6, 8]).

Фотонное умножение связано с ударной ионизацией основного вещества создаваемыми ультрафиолетовой радиацией быстрыми электронами и дырками. Если генерация быстрыми носителями тока вторичных электронно-дырочных пар действительно имеет место, то следует ожидать, что объемная плотность генерируемых одинаковым числом фотонов электронно-дырочных пар при $h\nu > h\nu_t$ будет больше, чем при $h\nu < h\nu_t$.

Скачок объемной плотности электронно-дырочных пар при переходе в область фотонного умножения был нами действительно обнаружен при исследовании кинетики электронно-дырочных процессов. На рис. 4 приведена зависимость выхода оранжевого (кривые 1, 2, 3) и голубого (кривые 2', 3') свечений разных фосфоров ZnS-Mn от квантовой интенсивности возбуждения $E (E = 10^9 \div 10^{14} \text{ квант/см}^2 \cdot \text{сек})$ фотонами с $h\nu = 4,0 \text{ eV}$ ($\lambda = 313 \text{ нм}$).

При 293° K выход оранжевого свечения в широкой области E практически от E не зависит. При больших E выход марганцевого свечения уменьшается. Это уменьшение начинается раньше при малых концентрациях активатора. Выход синего свечения резко увеличивается при увеличении E . Этот эффект связан с тем, что синее свечение уже при комнатной температуре испытывает внешнее тепловое тушение, которое в большей степени выражено при малых E . При увеличении E отношение интенсивностей голубой и оранжевой полос фосфора ZnS-Mn возрастает.

Была исследована также зависимость интенсивностей голубой (I_g) и оранжевой (I_{op}) полос излучения ZnS-Mn (10^{-4} г/г) от интенсивности возбуждения для фотонов $h\nu =$

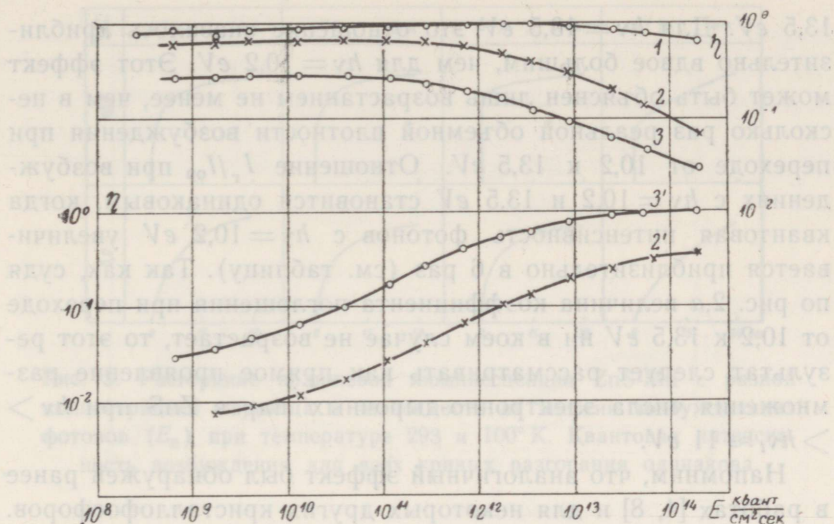


Рис. 4. Зависимость выхода оранжевой (1, 2, 3) и голубой (2', 3') люминесценции от квантовой интенсивности возбуждающего света ($\lambda_{\text{возб}} = 313 \text{ нм}$) для фосфоров ZnS-Mn с разной концентрацией марганца: 1 — 10^{-2} г/г , 2, 2' — 10^{-3} г/г , 3, 3' — 10^{-4} г/г . Выход люминесценции (η) в относительных единицах.

$= 10,2 \text{ eV}$. Эти результаты приведены в таблице. При возрастании E в 30 раз отношение $I_r / I_{\text{ор}}$ увеличивается в 6,2 раза.

Плотность возбужде- ния (в отн. ед.)	$E_{\text{возб.}}$ eV	η_r	$\eta_{\text{од}}$	$\eta_r / \eta_{\text{ор}}$
1	10,2	0,07	0,43	0,16
2	10,2	0,12	0,53	0,23
4,1	10,2	0,16	0,53	0,30
7,8	10,2	0,25	0,59	0,42
16	10,2	0,40	0,60	0,67
32	10,2	0,56	0,56	1,00
1	13,5	0,27	0,72	0,37

При одинаковой квантовой интенсивности возбуждающей радиации были измерены отношения $I_r / I_{\text{ор}}$ для $h\nu = 10,2$ и

13,5 eV. Для $h\nu = 13,5$ eV это отношение оказалось приблизительно вдвое большим, чем для $h\nu = 10,2$ eV. Этот эффект может быть объяснен лишь возрастанием не менее, чем в несколько раз реальной объемной плотности возбуждения при переходе от 10,2 к 13,5 eV. Отношение I_r/I_{op} при возбуждениях с $h\nu = 10,2$ и 13,5 eV становится одинаковым, когда квантовая интенсивность фотонов с $h\nu = 10,2$ eV увеличивается приблизительно в 6 раз (см. таблицу). Так как, судя по рис. 2,а величина коэффициента поглощения при переходе от 10,2 к 13,5 eV ни в коем случае не возрастает, то этот результат следует рассматривать как прямое проявление размножения числа электронно-дырочных пар в ZnS при $h\nu > h\nu_t \approx 11$ eV.

Напомним, что аналогичный эффект был обнаружен ранее в работах [4, 8] и для некоторых других кристаллофосфоров.

6. Фотонное умножение в ZnS-Mn с большим содержанием активатора

Спектрально-кинетическое исследование фотолюминесценции фосфоров ZnS-Mn с разной концентрацией активатора показало, что при возбуждении в области 8,0—11,0 eV свечение фосфоров ZnS-Mn с большими концентрациями активатора имеет совсем другой механизм, чем свечение фосфоров ZnS-Mn с малым содержанием марганца.

На рис. 5 приведены кривые разгорания оранжевого свечения фосфоров ZnS-Mn (10^{-4} г/г) и ZnS-Mn (10^{-3} г/г), возбуждаемых фотонами с $h\nu = 8,0$ и 10,2 eV при 293 и 100° K. Для фосфора ZnS-Mn (10^{-4} г/г) при 293° K свечение разгорается инерционно с $\tau \gg 1$ сек без мгновенного скачка в момент включения возбуждения. Кинетика свечения при возбуждении фотонами с $h\nu = 8,0$ и 10,2 eV примерно одинакова. Для фосфора ZnS-Mn (10^{-3} г/г) разгорание свечения при 293 и 100° K для $h\nu = 8,0$ eV происходит также инерционно ($\tau \gg 1$ сек). Однако для этого фосфора при возбуждении фотонами с $h\nu = 10,2$ eV свечение как при 293, так и при 100° K разгорается в две четко разделенные друг от друга стадии: быструю и инерционную. При $h\nu = 10,2$ eV инерционная часть свечения имеет те же характеристики, что и при

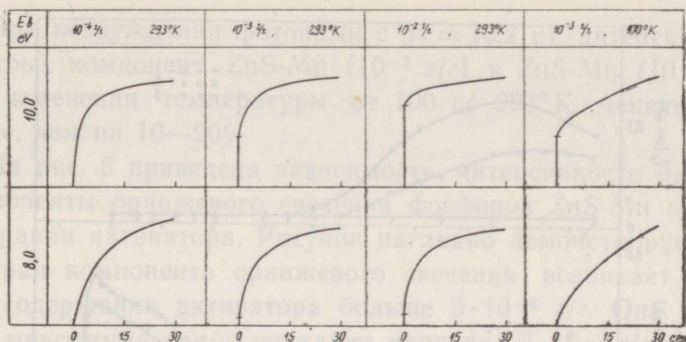


Рис. 5. Разгорание оранжевой люминесценции ZnS-Mn с разной концентрацией марганца в зависимости от энергии возбуждающих фотонов (E_B) при температуре 293 и 100° K. Квантовая интенсивность возбуждения для всех кривых разгорания одинакова.

$h\nu = 8,0 \text{ eV}$. Быстрая компонента свечения осуществляется за время $\tau \ll 1 \text{ сек}$. Одна секунда — характеристическое время использованного при измерениях регистрирующего прибора ЭПП-09. Специальные опыты с осциллографом ЭНО-1 показали, что для ZnS-Mn (10^{-2} г/г) при возбуждении с $h\nu = 10,2 \text{ eV}$ $\tau \leq 10^{-3} \text{ сек}$, т. е. не превосходит времени жизни Mn^{++} -центра в 4G -состоянии.

На рис. 6 приведены спектры возбуждения быстрой и инерционной компонент оранжевой фотолюминесценции фосфоров ZnS-Mn с содержанием марганца 10^{-4} , 10^{-3} и 10^{-2} г/г . Инерционная компонента во всех трех фосфорах ведет себя почти одинаково. Нарастание ее интенсивности начинается при $h\nu > 11,0 \text{ eV}$. В области $h\nu = 13,0 \text{ eV}$ интенсивность инерционной компоненты по сравнению с $h\nu = 8,0 \text{ eV}$ примерно удваивается. Быстрая компонента в фосфоре ZnS-Mn (10^{-4} г/г) во всей исследованной области практически отсутствует. Для ZnS-Mn (10^{-3} г/г) и ZnS-Mn (10^{-2} г/г) быстрая компонента практически отсутствует в области 5—8 eV. Она появляется при $h\nu > 8,0 \text{ eV}$, достигает насыщения при $h\nu \approx 10,0 \text{ eV}$ и затем при $h\nu > 11,0 \text{ eV}$ начинает несколько уменьшаться.

На рис. 7 приведены спектры возбуждения быстрой компоненты фотолюминесценции ZnS-Mn (10^{-3} г/г) и ZnS-Mn

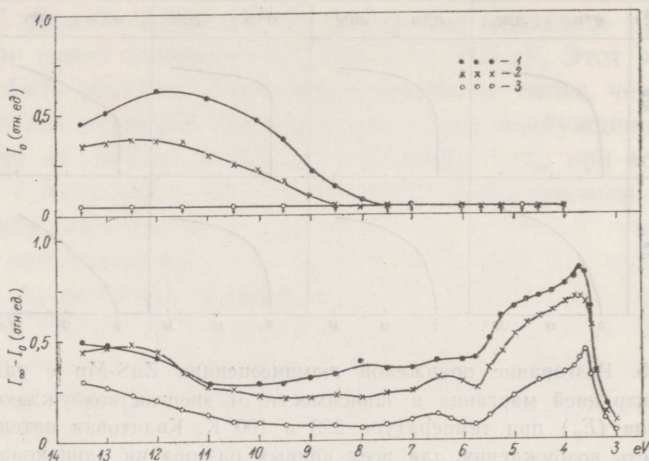


Рис. 6. Спектры возбуждения мгновенной компоненты (I_0) и инерционной компоненты ($I_\infty - I_0$) оранжевого свечения ZnS-Mn с разной концентрацией марганца при комнатной температуре: 1 — 10^{-2} г/г, 2 — 10^{-3} г/г, 3 — 10^{-4} г/г.

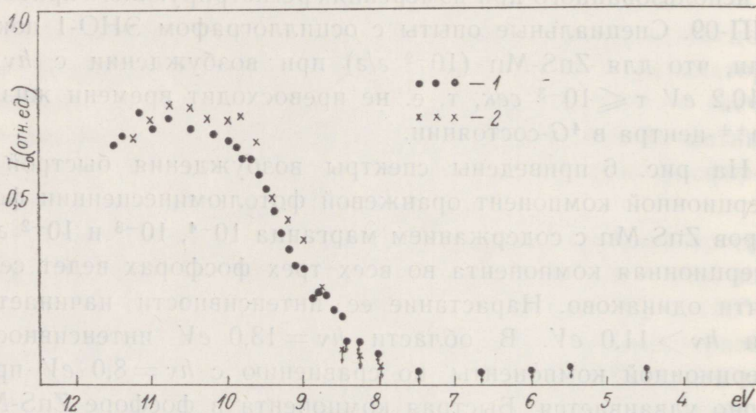


Рис. 7. Спектры возбуждения мгновенной компоненты оранжевой люминесценции ZnS-Mn при температуре 100°K : 1 — 10^{-2} г/г, 2 — 10^{-3} г/г.

(10^{-2} г/г), измеренные при 100°K . Они мало отличаются от спектров, измеренных при 293°K . Возможно, при 100°K в области нарастания в спектре возбуждения быстрой компоненты проявляется слабая структура, требующая, однако, специального дополнительного исследования.

При возбуждении фотонами с $h\nu = 10,2 \text{ eV}$ интенсивности быстрых компонент ZnS-Mn (10^{-3} г/г) и ZnS-Mn (10^{-2} г/г) при изменении температуры от 100 до 293°K меняются не более, чем на 10—20%.

На рис. 8 приведена зависимость интенсивности быстрой компоненты оранжевого свечения фосфоров ZnS-Mn от концентрации активатора. Рисунок наглядно демонстрирует, что быстрая компонента оранжевого свечения возникает лишь при содержании активатора больше $3 \cdot 10^{-4} \text{ г/г}$. Она достигает максимума при содержании марганца $2 \cdot 10^{-2} \text{ г/г}$ и затем ослабевает вследствие концентрационного тушения.

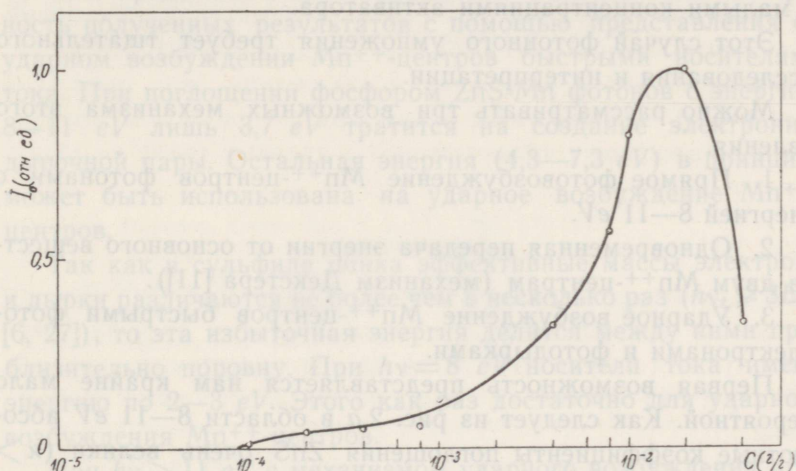


Рис. 8. Зависимость мгновенной компоненты оранжевой люминесценции ZnS-Mn от концентрации марганца ($T = 293^\circ \text{K}$).

7. Фотонное умножение в ZnS-Mn и ударное возбуждение примесных центров

Описанные в предыдущем параграфе опыты показывают, что в кристаллофосфорах ZnS-Mn с большими концентрациями активатора наблюдается необычный случай фотонного умножения со следующими основными особенностями.

1. Он осуществляется лишь в кристаллах с большой концентрацией Mn^{++} -центров (с $C \geq 10^{-4} \text{ г/г}$).

2. Он имеет не зависящую от температуры малую инер-

ционность, не превышающую время жизни Mn^{++} -центров в возбужденном состоянии ($\tau \cong 10^{-3}$ сек).

3. Спектр возбуждения кратковременного свечения имеет характерный вид: в области 8,0—10,0 eV нарастает от нуля, в области 10,0—11,5 eV меняется мало, а при $h\nu > 11,5$ eV несколько уменьшается.

4. Квантовый выход кратковременного свечения в области $h\nu = 10$ —11 eV достигает единицы.

5. Кратковременное свечение наблюдается на фоне обычной инерционной электронно-дырочной рекомбинационной люминесценции ZnS-Mn, хорошо выраженной и для фосфоров с малыми концентрациями активатора.

Этот случай фотонного умножения требует тщательного исследования и интерпретации.

Можно рассматривать три возможных механизма этого явления.

1. Прямое фотовозбуждение Mn^{++} -центров фотонами с энергией 8—11 eV.

2. Одновременная передача энергии от основного вещества двум Mn^{++} -центрам (механизм Декстера [11]).

3. Ударное возбуждение Mn^{++} -центров быстрыми фотоэлектронами и фотодырками.

Первая возможность представляется нам крайне мало вероятной. Как следует из рис. 2,а в области 8—11 eV абсолютные коэффициенты поглощения ZnS очень велики ($\kappa > 10^6$ см⁻¹). При концентрациях Mn^{++} в фосфоре 10^{-3} — 10^{-2} г/г, когда хорошо наблюдается обсуждаемое явление, на прямое фотовозбуждение Mn^{++} -центров должно тратиться не более сотой доли падающих на фосфор фотонов, чего явно недостаточно для получения эффекта с квантовым выходом $\eta \approx 0,5$ —1,0.

Вторая возможность очень интересна, однако, и она представляется нам не очень вероятной. Мотивируем это утверждение. Для фосфора ZnS-Mn (10^{-2} г/г) при $h\nu = 12$ eV квантовый выход оранжевой фотолюминесценции достигает значения $\eta = 1,4$. Соотношение быстрой и инерционной компонент в этом случае 5:2. Следовательно, квантовый выход быстрой люминесценции $\eta_0 = 1,0$ и квантовый выход инерционного свечения $\eta_{ин} \approx 0,4$. Учет потерь инерционного свечения

на приповерхностные рекомбинации может привести к двукратному возрастанию выхода, т. е. $\eta_{\text{ин}} = 0,4 \cdot 2 = 0,8$. Таким образом, почти каждый поглощенный фотон создает в кристалле одну электронно-дырочную пару (один фотон «инерционного» свечения) и возбуждает один Mn^{++} -центр за счет какого-то быстрого процесса (один фотон «быстрого» свечения). Это не характерно для процесса, предсказываемого Декстером [11], для которого следовало бы ожидать исчезновения электронно-дырочной пары и возникновения двух возбужденных Mn^{++} -центров (два фотона «быстрого» свечения и отсутствие «инерционного» свечения).

Нам представляется возможным объяснить всю совокупность полученных результатов с помощью представления об ударном возбуждении Mn^{++} -центров быстрыми носителями тока. При поглощении фосфором ZnS-Mn фотонов с энергией 8—11 eV лишь 3,7 eV тратится на создание электронно-дырочной пары. Остальная энергия (4,3—7,3 eV) в принципе может быть использована на ударное возбуждение Mn^{++} -центров.

Так как в сульфиде цинка эффективные массы электрона и дырки различаются не более чем в несколько раз ($h\nu_i \geq 3E_g$) [6, 27]), то эта избыточная энергия делится между ними приблизительно поровну. При $h\nu = 8$ eV носители тока имеют энергию по 2—3 eV. Этого как раз достаточно для ударного возбуждения Mn^{++} -центров.

При $h\nu > 11$ eV с механизмом ударного возбуждения примесных центров начинает конкурировать механизм ударной ионизации основного вещества. В результате этого эффективность возбуждения инерционного электронно-дырочного свечения возрастает, а эффективность возбуждения кратковременного свечения несколько уменьшается.

После классических исследований Франка и Герца [28] процессы возбуждения свободных атомов электронами изучены очень подробно (см., например, обзоры [29—31]). Для твердых тел исследование взаимодействия с медленными электронами представляет весьма трудную задачу. В этом направлении также получены интересные результаты (см., например, обзоры [32—34]). На твердых телах изучено взаимодействие медленных электронов с кристаллической решет-

кой, приводящее к созданию плазмонов, электронно-дырочных пар и, возможно, экситонов.

В работах [35, 36] исследовано возбуждение свечения ZnO медленными электронами (3—16 eV), создающими электронно-дырочные пары. В работе [37] исследовано возбуждение люминесценции активированных ионных кристаллов медленными электронами (50—500 eV). Однако, насколько нам известно, ударное возбуждение центров люминесценции в твердых телах электронами и дырками ранее никем не наблюдалось.

В связи с полученными результатами хотелось бы обратить внимание на необходимость создания теории ударного возбуждения примесных центров в твердых телах быстрыми фотоэлектронами и фотодырками. Представляется, что экспериментальное и теоретическое исследование этих процессов может дать ценную информацию как о примесном центре, так и о важнейших квазичастицах в твердых телах — электронах и дырках.

Заключение

Детальное исследование для фосфоров ZnS-Mn явления фотонного умножения в оптической области спектра показало, что для твердых тел этого класса существуют, по крайней мере, два механизма размножения электронных возбуждений.

Первый механизм, уже рассматривавшийся в ряде работ ранее, сводится к созданию одним фотоном электронно-дырочной пары с избыточной энергией, с последующим созданием вторичных электронно-дырочных пар в результате ударной ионизации основного вещества кристаллофосфора. Этот процесс сопровождается скачкообразным увеличением объемной плотности создаваемых фотонами электронно-дырочных пар.

Второй механизм, впервые описываемый в настоящей работе, сводится к созданию одним фотоном электронно-дырочной пары с избыточной энергией, с последующим созданием локальных электронных возбуждений в результате ударного возбуждения примесных центров кристаллофосфора. Для этого процесса характерна малая инерционность.

Быстрый механизм размножения электронных возбуждений в цинксulfидных фосфорах может, в принципе, играть важную роль в явлениях радиолюминесценции, катодолюминесценции и электролюминесценции. Некоторые особенности этих видов люминесценции для фосфора ZnS-Mn с большими концентрациями активатора неоднократно отмечались в литературе (см., например, [18, 38, 39]).

Процессы ударного возбуждения примесных центров в твердых телах заслуживают тщательного теоретического и экспериментального исследования.

В заключение авторы приносят глубокую благодарность Ф. М. Пекерман и Е. Н. Кочуговой за изготовление кристаллофосфоров и Н. С. Роозе за помощь в работе.

Поступило в редакцию

25 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Собр. соч., т. 2, М., 1952, стр. 297.
2. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 213, 1964.
3. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр. 18, 453, 1965.
4. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр., 18, 631, 1965.
5. Э. Р. Ильмас, Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 93, 1964.
6. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.
7. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Тезисы докладов XIV сов. по люминесценции, Рига, 1965, стр. 51.
8. Б. Н. Горбачев, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1966.
9. R. Sussmann, G. Gergely, A. Gavini, Phys. Stat. Sol., 9, No. 3, K173, 1965.
10. Ф. Вилесов, А. Заглубский, Я. Зеликин, ФТТ, 7, 2232, 1965.
11. D. Dexter, Phys. Rev. 108, 630, 1957.
12. Ч. Б. Лушик, Х. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 68, 1966.
13. K. Watanabe, E. Inn. J. Opt. Soc. Amer., 43, 32, 1953.
14. N. Kristianpöler, J. Opt. Soc. Amer. 54, 10, 1285, 1964.
15. F. Kröger, Some aspects of the Luminescence of solids. Elsevier publishing company. INC. New-Jork—Amsterdam—London—Brussels. 1948.
16. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ. ГИТТЛ М.—Л., 1951.
17. А. И. Рыскин, Н. А. Толстой, Оптика и спектроскопия, Сб. статей, 1, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 257.
18. В. В. Осико, Оптика и спектроскопия, Сб. статей, 1, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 249.

19. B. Selle, Phys. Stat. Sol. 5, 649, 1964.
20. F. Kröger, Physica Haag 6, 764, 1939.
21. В. В. Осико, Оптика и спектроскопия, Сб. статей, 1, Изд-во АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 239.
22. D. Langer, S. Ibuki, Phys. Rev. 138, A3, 809, 1965.
23. Е. Ф. Гросс, УФН, 76, 433, 1962.
24. M. Cardona, G. Harbeke, Phys. Rev. 137, A1467, 1965.
25. M. Cardona, D. Greenaway. Phys. Rev. 131, 98, 1963.
26. J. Phillips, Phys. Rev. 133, A452, 1964.
27. Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 5, 1966.
28. I. Franc, H. Herz. Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 15, 34, 613, 1924.
29. Г. Месси, Е. Бархон, Электронные и ионные столкновения, ИЛ, 1958.
30. Г. Ф. Друкарев, Теория столкновений электронов с атомами, Гос. изд-во физ.-мат. литературы, М., 1963.
31. С. Э. Фриш, Оптические спектры атомов, ФМ, М.—Л., 1963.
32. Характеристические потери энергии электронов в твердых телах, ИЛ, 1959.
33. Д. Пайнс, Элементарные возбуждения в твердых телах, Изд. Мир, М., 1965.
34. А. Р. Шульман, С. А. Фридрихов, Физика щелочногалогидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 263.
35. S. Kaisel, C. Klark, J. Opt. Soc. Amer. 44, 134, 1954.
36. P. Wachter, Z. Phys. 161, 62, 1961.
37. Т. И. Эксина, Изв. АН СССР, сер. физ. 29, 50, 1965.
38. А. В. Москвин, Катодолюминесценция, Гостехиздат, 1949.
39. А. Н. Георгобиани, Труды ФИАН, 23, 3, 1963.

PHOTON MULTIPLICATION IN ZnS-Mn PHOSPHORS

B. Gorbachev, E. Ilmas, Ch. Lushchik, T. Savikhina

The excitation spectra of orange luminescence of ZnS-Mn were investigated in a wide spectral region 3—16.7 eV. If the phosphor contains a little amount of manganese ($C < 10^{-3}$ g/g), the photon multiplication arises at $h\nu \approx 11$ eV. At the great manganese concentrations ($C > 10^{-3}$ g/g) the photon multiplication appears at $h\nu \approx 8$ eV. In the last case emission consists of the inertial electron-hole (recombinational) luminescence and of a fast luminescence with $\tau \leq 10^{-3}$ sec. The fast mechanism of photon multiplication in the crystals with large activator concentration is discussed. A conclusion is drawn that the manganese centres can be excited through the impact with fast photoelectrons or photoholes.

МИГРАЦИЯ ЭНЕРГИИ И ФОТОННОЕ УМНОЖЕНИЕ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ МАРГАНЦЕМ

Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик, И. А. Мерилоо, Х. А. Соовик

Работа выполнена с целью оценить перспективы использования процессов миграции энергии в активированных марганцем кристаллофосфорах для получения фотонного умножения в оптической области спектра.

Для активированных марганцем кристаллофосфоров $\text{CaF}_2\text{-Mn}$, NaF-Mn , NaCl-Mn , CaO-Mn , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-In, Mn}$, CaS-Mn и ZnS-Mn , а также для фосфоров NaCl-Eu , CaS-Bi , CaS-Sb и др. измерены спектры возбуждения фотolumинесценции ультрафиолетовой радиацией с энергией фотонов 3—13,5 eV.

Фотolumинесценция ионов Mn^{++} (электронные переходы $^4G \rightarrow ^6S$) наблюдается при прямом оптическом возбуждении ионов активатора до различных электронных состояний, при создании околоактиваторных возбуждений, при возбуждении примесей-сенситизаторов, а также при создании ультрафиолетовой радиацией экситонов и электронно-дырочных пар.

Предсказанное Декстером явление передачи энергии одного электронного возбуждения двум ионам марганца обнаружено пока не было. Фотонное умножение в активированных марганцем фосфорах возникает при размножении электронно-дырочных пар, а также при возбуждении ионов Mn^{++} быстрыми фотоэлектронами.

Введение

В последние годы убедительно показано, что во многих люминесцентных, фотохимических, фотоэлектрических и биофизических явлениях существенную роль играет миграция энергии (см., например, [1—6]). Миграция энергии, в частности, широко используется в кристаллических спектральных

трансформаторах, преобразующих ультрафиолетовую радиацию широкого спектрального диапазона в видимое свечение (см., например, [7]).

Обычно считается, что процессы миграции энергии от мест поглощения фотонов к центрам свечения сопровождаются некоторыми «миграционными потерями», в результате которых квантовый выход фотолюминесценции при наличии миграции энергии меньше, чем при прямом фотовозбуждении центров свечения.

Недавно было, однако, показано [8, 9], что в некоторых (и не очень редких) случаях при миграции энергии от центров поглощения к центрам свечения могут осуществляться физические процессы, ведущие к появлению фотонного умножения в оптической области спектра, в результате которых выход фотолюминесценции при наличии миграции энергии оказывается больше, чем при прямом возбуждении центров свечения. В работах [8—11] рассмотрены различные возможные механизмы фотонного умножения в оптической области спектра, которые в принципе могут обеспечить получение квантового выхода фотолюминесценции $\eta > 1$.

Настоящая работа выполнена с целью оценить перспективы использования процессов миграции энергии в активированных марганцем кристаллофосфорах для получения фотонного умножения в оптической области спектра. Особое внимание было уделено поискам предсказанной теоретически Декстером [11, 12] возможности сенсibilизационной передачи энергии одного электронного возбуждения двум люминесцирующим ионам. Именно поэтому исследовались предложенные Декстером фосфоры, активированные марганцем.

Ниже будет показано, что предсказанный эффект на целой серии активированных марганцем фосфоров пока что обнаружить не удастся. Фотонное умножение в этом классе фосфоров возникает в результате размножения электронно-дырочных пар, а также ударного возбуждения ионов Mn^{2+} быстрыми фотоэлектронами (см. также [8—10]).

В качестве основных объектов исследования была выбрана серия порошкообразных кристаллофосфоров, активированных марганцем: $\text{CaF}_2\text{-Mn}$, NaF-Mn , NaCl-Mn , CaO-Mn , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-In}$, Mn , CaS-Mn , ZnS-Mn . В качестве дополнительных объектов, необходимых для выявления специфики марганцевых центров, были также исследованы порошкообразные фосфоры NaCl-Eu , CaO-Bi , CaS-Bi , CaS-Sb . Все фосфоры были изготовлены в ИФА АН ЭССР по следующим методам:

Фосфор $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ изготовлялся путем прогрева в откачанной кварцевой ампуле порошка CaF_2 и MnCl_2 (5 мол. %). Прогрев осуществлялся 1,5 часа при температуре 1100°C .

Фосфор NaF-Mn изготовлялся путем прогрева порошка NaF и MnCl_2 (5 мол. %) в помещенном в откачанную кварцевую ампулу графитовом тигле. Прогрев осуществлялся 2 часа при 900°C .

Фосфор NaCl-Mn изготовлялся путем расплавления NaCl и MnCl_2 (5 и 1 мол.%) в эвакуированной кварцевой ампуле.

Фосфор NaCl-Eu изготовлялся путем расплавления NaCl и EuCl_2 (5 и 0,5 мол. %) в эвакуированной кварцевой ампуле.

Для изготовления фосфора CaO-Bi порошок CaO смешивался с 3% NaCl и $3 \cdot 10^{-2}\%$ Bi_2O_3 . Смесь прокаливалась при 1100°C в вакууме в течение 1 часа.

Фосфор CaO-Mn изготовлялся из смеси CaO , 4 мол.%, Na_2SO_4 и 2 мол. % MnSO_4 путем прокали в вакууме при 1100°C в течение 2 часов.

Для изготовления $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ порошок ZnO смешивался с SiO_2 и 2 или 0,2 мол.% MnCl_2 . Шихта прокаливалась в откачанной кварцевой ампуле при 1100°C в течение 1 часа.

Для изготовления CaS-Mn порошок CaS (полученный из CaSO_4 в потоке водорода и содержащий 95% CaS) смешивался с 4% Na_2SO_4 и 3 мол.% MnCO_3 . Смесь прокаливалась в атмосфере серы при 1100°C в течение 1 часа.

Фосфор CaS-Bi готовился из CaS , в который добавлялся плавень Na_2SO_4 (4 мол. %) и соль активатора $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ (10-1%). Прокалка велась в откачанной кварцевой ампуле при 1100°C в течение 1 часа.

Фосфор CaS-Sb готовился из порошка CaS , который смешивался с 4 мол. % Na_2SO_4 и 10^{-2} мол. % Sb_2S_3 . Прокалка велась в откачанной кварцевой ампуле при 1100°C в течение 1 часа.

Фосфор ZnS-Mn изготовлялся путем прокали ZnS , MnS (2 мол. %) и NaCl (2 мол. %) при 950°C в течение 1 часа в атмосфере печного пространства.

Все фосфоры после прокали быстро охлаждались (закаливались).

Для того, чтобы создать оптимальные условия для фотонного умножения по механизму Декстера, все фосфоры изготовлялись с большими концентрациями марганца (несколько молярных процентов). Мы не можем, однако, утверждать, что весь использованный активатор вошел в кристаллическую решетку.

Спектры возбуждения активированных марганцем фосфоров в области энергий от 3 до 13,5 eV

Для всех описанных выше кристаллофосфоров были измерены спектры возбуждения люминесценции радиацией с энергией фотонов от 3 до 13,5 eV. Спектры измерялись при возбуждении фосфоров равными квантовыми световыми потоками разных частот. Абсолютная интенсивность возбуждения была порядка 10^9 квант/см²·сек.

В области 3—5,5 eV спектры измерялись на установке с монохроматором спектрофотометра СФ-4. Источником возбуждения служила водородная лампа. Эталонем сравнения служил «люмоген желтый» — стандартный люминофор с независящим от частоты возбуждающей радиации квантовым выходом.

В области 5—13,5 eV спектры измерялись на установке с вакуумным монохроматором ВМР-2. Источником возбуждающей радиации служила мощная водородная лампа со стабилизированным питанием (см. [13]). Эталонем сравнения служил салицилат натрия, квантовый выход которого в используемой области спектра не зависит от частоты ультрафиолетовой радиации [14].

Свечение кристаллофосфоров регистрировалось фотоэлектрическим фотометром с ФЭУ-39 или ФЭУ-38. Активаторное свечение выделялось специальными светофильтрами, помещаемыми перед окошком умножителя. Марки использованных светофильтров указаны в подписях к рисункам.

На рис. 1 приведены спектры возбуждения марганцевого свечения семи порошкообразных кристаллофосфоров $\text{CaF}_2\text{-Mn}$, NaF-Mn , NaCl-Mn , CaO-Mn , $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$, CaS-Mn и ZnS-Mn . Все они имеют сложный вид. Наблюдается большое число

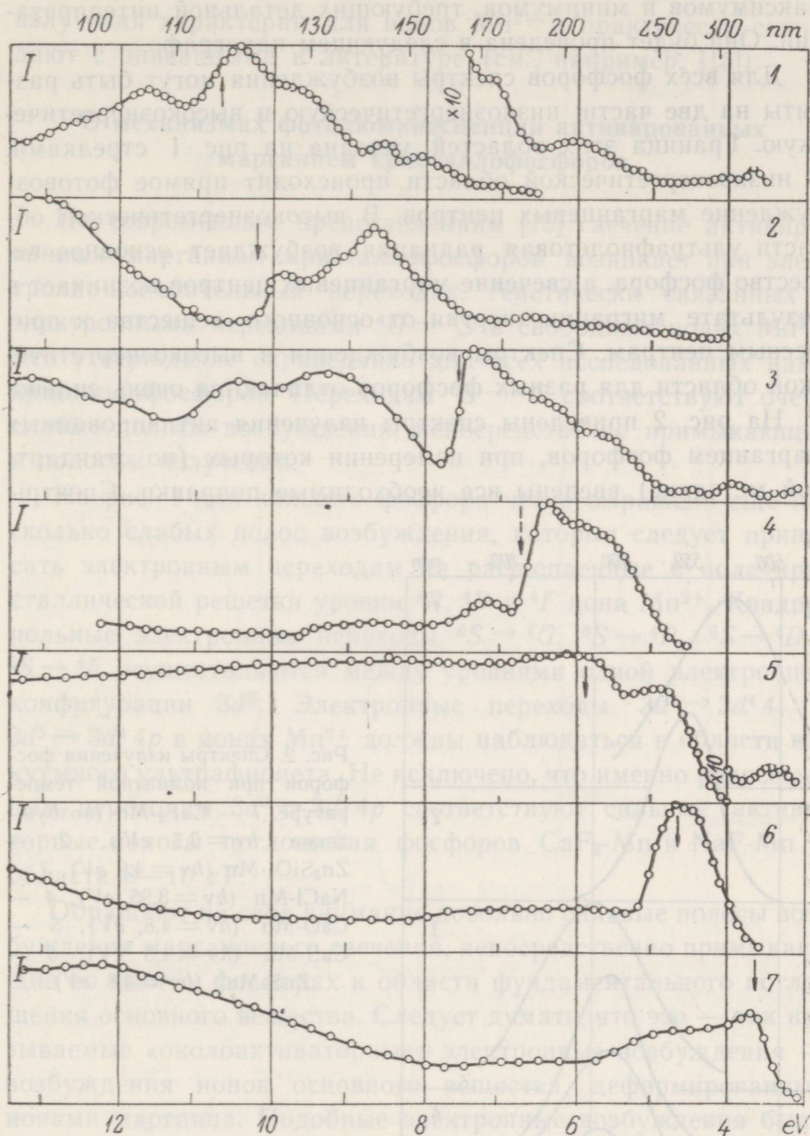


Рис. 1. Спектры возбуждения активаторной фотолюминесценции при комнатной температуре: 1 — $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ (фильтры ЖС-4, ЗС-1), 2 — NaF-Mn (ЖС-4, ОС-12), 3 — NaCl-Mn (ЖС-4, ОС-12), 4 — CaO-Mn (ЖС-4, ЖС-18), 5 — $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (ЖС-4, ЗС-1), 6 — CaS-Mn (ЖС-4, ЖС-18), 7 — ZnS-Mn (ОС-12).

максимумов и минимумов, требующих детальной интерпретации. Она будет проведена в следующем параграфе.

Для всех фосфоров спектры возбуждения могут быть разбиты на две части: низкоэнергетическую и высокоэнергетическую. Граница этих областей указана на рис. 1 стрелками. В низкоэнергетической области происходит прямое фотовозбуждение марганцевых центров. В высокоэнергетической области ультрафиолетовая радиация возбуждает основное вещество фосфора, а свечение марганцевых центров возникает в результате миграции энергии от основного вещества к примесным центрам. Спектры возбуждения в высокоэнергетической области для разных фосфоров отличаются очень сильно.

На рис. 2 приведены спектры излучения активированных марганцем фосфоров, при измерении которых (по стандартной методике) введены все необходимые поправки. Спектры

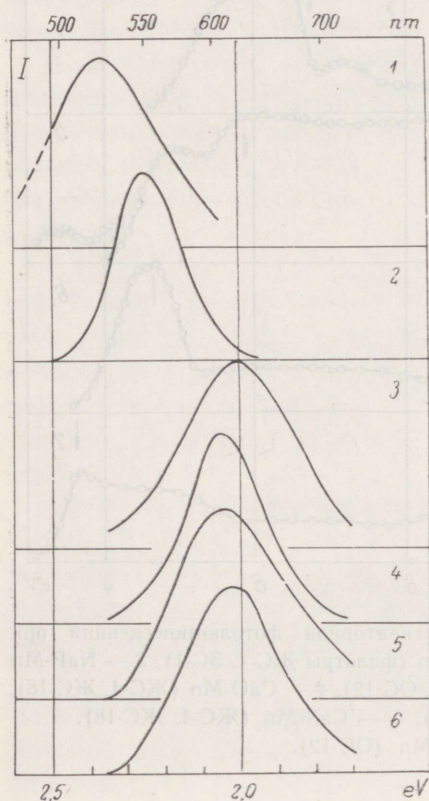


Рис. 2. Спектры излучения фосфоров при комнатной температуре. 1 — $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ (возбуждение $h\nu = 3,7 \text{ eV}$), 2 — $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ ($h\nu = 4,9 \text{ eV}$), 3 — NaCl-Mn ($h\nu = 3,95 \text{ eV}$), 4 — CaO-Mn ($h\nu = 4,8 \text{ eV}$), 5 — CaS-Mn ($h\nu = 4,8 \text{ eV}$), 6 — ZnS-Mn ($h\nu = 4,8 \text{ eV}$).

излучения характерны для ионов Mn^{2+} и практически совпадают с описанными в литературе (см., например, [15]).

О механизмах фотолюминесценции активированных марганцем кристаллофосфоров

По современным представлениям [15] свечение активированных марганцем кристаллофосфоров возникает при электронно-колебательных переходах, генетически связанных с электронными переходами ${}^4G \rightarrow {}^6S$ в свободных ионах Mn^{2+} . Это утверждение справедливо для всех исследованных нами кристаллофосфоров. Переходам ${}^6S \rightarrow {}^4G$ соответствуют очень слабые полосы возбуждения, непосредственно примыкающие к полосам излучения.

На рис. 1 для каждого фосфора четко выражено еще несколько слабых полос возбуждения, которые следует приписать электронным переходам на расщепленные в поле кристаллической решетки уровни 4P , 4D и 4F иона Mn^{2+} . Квадрупольные электронные переходы ${}^6S \rightarrow {}^4G$, ${}^6S \rightarrow {}^4P$, ${}^6S \rightarrow {}^4D$ и ${}^6S \rightarrow {}^4F$ осуществляются между уровнями одной электронной конфигурации $3d^5$. Электронные переходы $3d^5 \rightarrow 3d^4 4s$ и $3d^5 \rightarrow 3d^4 4p$ в ионах Mn^{2+} должны наблюдаться в области вакуумного ультрафиолета. Не исключено, что именно разрешенным переходам $3d^5 \rightarrow 3d^4 4p$ соответствуют сильные активаторные полосы поглощения фосфоров CaF_2-Mn и $NaF-Mn$ в области 8—10 eV .

Обращают на себя внимание довольно сильные полосы возбуждения марганцевого свечения, непосредственно примыкающие во многих фосфорах к области фундаментального поглощения основного вещества. Следует думать, что это — так называемые «околоактиваторные» электронные возбуждения — возбуждения ионов основного вещества, деформированные ионами марганца. Подобные электронные возбуждения были ранее обнаружены в щелочногалоидных кристаллах, активированных ртутеподобными ионами [16—18].

На рис. 3 приведены спектры возбуждения активаторного свечения фосфоров $NaCl-Mn$ и $NaCl-Eu$ с разными концентрациями активатора. Во всех четырех образцах в области 7,4 eV наблюдаются четко выраженные полосы возбуждения, слабо

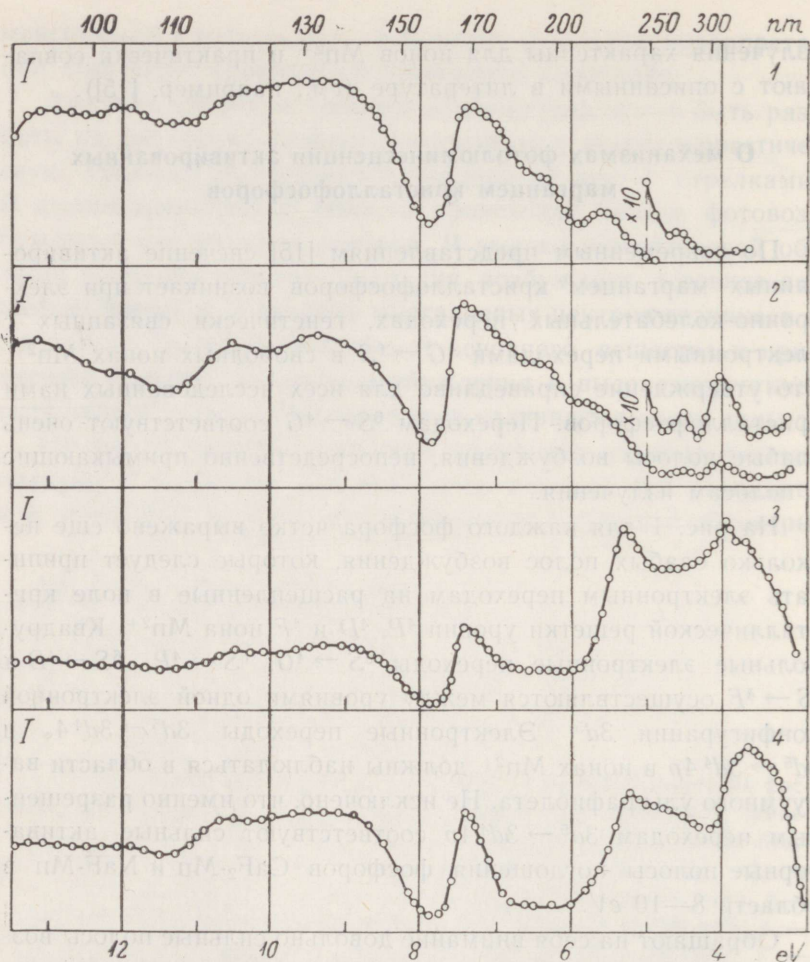


Рис. 3. Спектры возбуждения активаторной фотолюминесценции при комнатной температуре: 1 — NaCl-Mn (1 мол.%, фильтры ЖС-4 ОС-12), 2 — NaCl-Mn (5 мол.%, ЖС-4, ОС-12), 3 — NaCl-Eu (0,5 мол.%, ЖС-4, СС-5), 4 — NaCl-Eu (5 мол.%, ЖС-4, СС-5).

зависящие от сорта активирующих ионов и непосредственно примыкающие к экситонным полосам поглощения. Вероятнее всего, эти полосы возбуждения соответствуют «околомарганцевым» и «околоевропиевым» электронным возбуждениям. При возбуждении ионов основного вещества энергия передается ионам активатора, которые затем и дают характерное для ионов Mn^{2+} и Eu^{2+} свечение.

В области экситонных полос поглощения NaCl свечение одновалентных ионов Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Cu^+ и Ag^+ возбуждается с очень низким выходом [19, 20]. В кристаллах NaCl экситоны слабо взаимодействуют с одновалентными катионными примесями. Для NaCl-Mn и NaCl-Eu в области экситонной полосы поглощения (7,8 eV) в спектрах возбуждения люминесценции также наблюдаются довольно сильные провалы. Однако они значительно меньше, чем для кристаллов с одновалентными активаторами. Не исключено, что в NaCl-Eu и особенно в NaCl-Mn экситоны возбуждают двухвалентные примесные ионы. Возможность таких экситонных реакций предполагалась в работе [17].

Эффективность активаторного свечения NaCl-Mn и NaCl-Eu резко возрастает при возбуждении фотонами с $h\nu > 8 \text{ eV}$, которые создают в кристалле NaCl электронно-дырочные пары. Рекомбинационное свечение ионов Mn^{2+} и Eu^{2+} возникает при рекомбинации электронов и дырок около ионов активатора. Этому, вероятно, способствует наличие около ионов Mn^{2+} и Eu^{2+} катионных вакансий, компенсирующих их избыточный электрический заряд. Катионные вакансии около ионов Mn^{2+} и Eu^{2+} могут захватывать дырки. Рекомбинация электронов с этими дырками должна приводить к возбуждению ионов Mn^{2+} (в момент возбуждения ионы Mn^{2+} не ионизируются). Рекомбинационное свечение ионов Mn^{2+} может, по-видимому, возникать и при рекомбинации дырок с электронами, локализованными на ионах марганца.

Электронно-дырочный механизм рекомбинационного свечения ионов Mn^{2+} хорошо выражен не только в NaCl-Mn, но и в остальных активированных марганцем кристаллофосфорах. Для $\text{CaF}_2\text{-Mn}$ электронно-дырочный механизм миграции преобладает при возбуждении фотонами с $h\nu > 12 \text{ eV}$, для NaF-Mn — при возбуждении фотонами с $h\nu > 11 \text{ eV}$, для фосфоров CaS-Mn и ZnS-Mn область начала электронно-дырочных процессов отмечена на рис. 1 стрелками. Электронно-дырочный механизм возбуждения марганцевого свечения в кристаллофосфорах весьма эффективен и является, пожалуй, основным способом миграции энергии от основного вещества к центрам люминесценции.

Рекомбинационная люминесценция марганцевых центров является по-существу сенсibilизованной рекомбинационной люминесценцией. Ранее это явление было подробно исследовано на нескольких других кристаллофосфорах [21—24]. При возбуждении этого своеобразного вида рекомбинационного свечения ионизации активатора не происходит. Центр рекомбинации может находиться в непосредственной близости от иона Mn^{2+} . В некоторых случаях он может быть пространственно удален от иона Mn^{2+} .

Для активированных марганцем кристаллофосфоров давно известно также явление сенсibilизованной флуоресценции (см., например, обзор в работе [25]). В щелочногалоидных кристаллах сенсibilизаторами марганцевого свечения могут служить ионы Pb^{2+} , Tl^{+} , Sn^{2+} , In^{+} , Eu^{2+} и т. д. (см., например, [26—28]). При этом возможна как межцентровая сенсibilизация (сенсibilизатор и активатор пространственно разделены), так и внутрицентровая сенсibilизация (сенсibilизатор и активатор входят в состав одного и того же центра) [27]. В первом случае спектр возбуждения свечения активатора полностью совпадает со спектром возбуждения свечения сенсibilизатора. Характерный в этом отношении случай приведен на рис. 4, где изображены спектры возбуждения свечения ионов In^{+} и Mn^{2+} для фосфоров $Ca_3(PO_4)_2-In$, Mn (см. также [29]). В области полос поглощения ионов In^{+} (область 6,2—4,0 eV) возбуждается свечение ионов марганца.

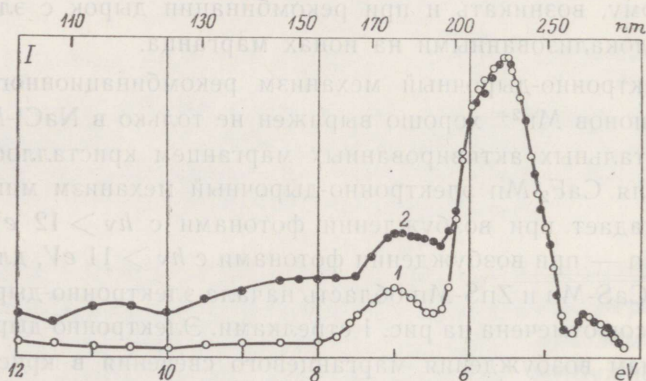


Рис. 4. Спектры возбуждения фотолуминесценции $Ca_3(PO_4)_2-In, Mn$: 1 — свечения ионов In^{+} (фильтры БС-8, СС-5), 2 — свечения ионов Mn^{2+} (ЖС-4, ОС-14).

Фотонное умножение в активированных марганцем кристаллофосфорах

При облучении кристаллофосфоров в области фундаментального поглощения основного вещества почти вся возбуждающая радиация поглощается фосфором (потери на отражение и рассеяние малы). Поэтому интенсивность свечения в этих условиях практически характеризует относительный квантовый выход фотолюминесценции. Если измерять интенсивность свечения фосфора относительно интенсивности свечения эталонного люминофора с известным квантовым выходом, то можно довольно точно оценить и абсолютный квантовый выход фотолюминесценции.

В качестве эталонного люминофора мы использовали салициловокислый натрий, для которого квантовый выход при комнатной температуре колеблется по данным авторов [30—31] в пределах от 0,48 до 0,64. Относительно этого люминофора были определены квантовые выходы ряда активированных марганцем кристаллофосфоров. При этом вводились все необходимые поправки на различие спектров излучения.

Если для выхода свечения салицилата натрия принять значение $\eta = 0,64$, то абсолютный выход фотолюминесценции всех марганцевых фосфоров, спектры которых приведены на рис. 1 (кроме ZnS-Mn), оказывается в области поглощения основного вещества меньше единицы. Наблюдаются «миграционные потери» энергии. Квантовый выход марганцевого свечения $\eta \leq 1$ и для всех пока что исследованных случаев сенсibilизованной флуоресценции (в частности и для $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{-In}$, Mn). Лишь для ZnS-Mn при $h\nu > 10 \text{ eV}$ абсолютный квантовый выход превышает единицу, т. е. наблюдается фотонное умножение в оптической области спектра. Механизм этого явления — ударное возбуждение марганцевых центров быстрыми фотоэлектронами — подробно рассмотрен в работе [10]. При $h\nu > 11 \text{ eV}$ в ZnS-фосфорах начинается размножение электронно-дырочных пар [36].

На рис. 5 приведены спектры возбуждения активаторной фотолюминесценции трех CaS-фосфоров , активированных марганцем, сурьмой и висмутом. Полоса возбуждения свечения CaS-Mn в области $4,65 \text{ eV}$ соответствует, вероятно, «око-

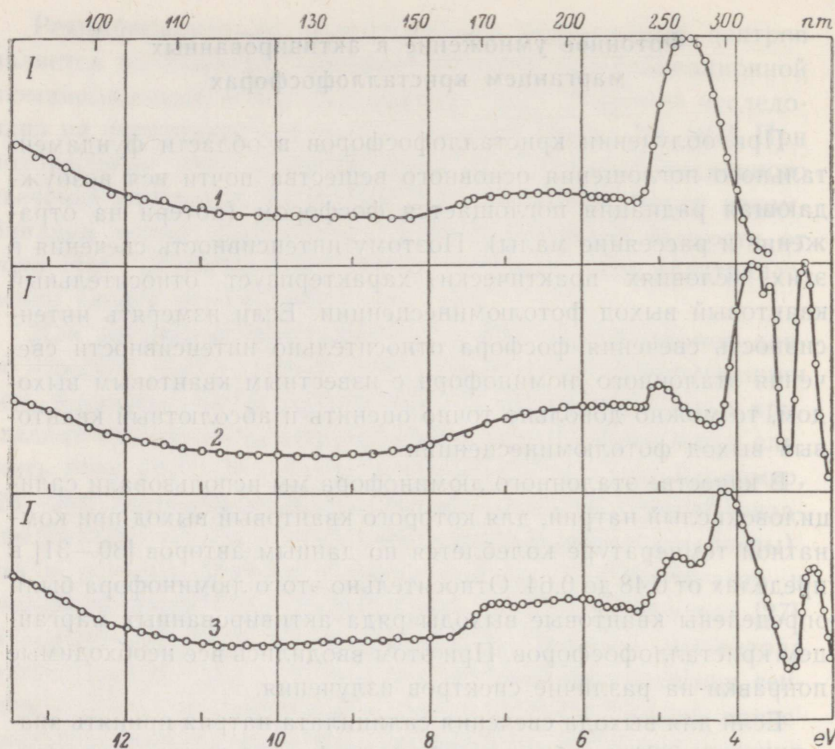


Рис. 5. Спектры возбуждения стационарной фотолуминесценции при комнатной температуре: 1 — CaS-Mn (фильтры ЖС-4, ЖС-18), 2 — CaS-Sb (ЖС-4, ЖС-17), 3 — CaS-Bi (БС-8, СС-5).

ломарганцевым» электронным возбуждениям. Полосы возбуждения люминесценции CaS-Sb при 3,1 и 3,8 eV соответствуют, по нашему мнению, электронным переходам $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ионах Sb^{3+} . Полосы возбуждения свечения CaS-Bi при 3,0 и 3,7 eV соответствуют, вероятно, электронным переходам $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ и $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ в ионах Bi^{3+} . Свечение ионов Mn^{2+} , Sb^{3+} и Bi^{3+} возбуждается также в области вакуумного ультрафиолета. В области энергий от 8 до 11 eV эффективность возбуждения активаторного свечения почти не зависит от энергии возбуждающих фотонов. При $h\nu > 11$ eV выход активаторного свечения всех трех фосфоров начинает нарастать и при $h\nu > 13,5$ eV удваивается. На фоне «миграционных потерь» в CaS-фосфорах несомненно наблюдается фотонное умножение в оптической области спектра.

В CaS минимальная ширина зоны запрещенных энергий $E_g \approx 4,7 \text{ eV}$. Сопоставляя пороговую энергию фотонного умножения в CaS-фосфорах $h\nu_t = 11 \text{ eV}$ с величиной $E_g \approx 4,7 \text{ eV}$, следует сделать вывод, что в соответствии с теорией размножения электронно-дырочных пар (см., например, [9]) в кристаллах со сравнимыми эффективными массами электронов и дырок $h\nu_t > 2 E_g$. Для получения на CaS-фосфорах в области $13,5 \text{ eV}$ абсолютного фотонного умножения необходимо ликвидировать потери энергии, приводящие к сильному уменьшению выхода свечения при переходе от прямого возбуждения примесных центров к возбуждению основного вещества фосфора.

Большой интерес представляет проблема квантового выхода фотолюминесценции $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Именно на этом фосфоре в работах [33, 34] были осуществлены опыты, которые привели авторов к выводу, что при возбуждении $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ фотонами $h\nu = 6,7 \text{ eV}$ возникает фотолюминесценция с квантовым выходом $\eta > 2$. С другой стороны, в выполненной затем работе [35] было показано, что для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ при возбуждении фотонами $h\nu = 6 - 8 \text{ eV}$ квантовый выход $\eta \leq 1$.

Принципиальный интерес представляет установление истины. Так как, если правы авторы работ [33, 34], то в фосфоре $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ может проявляться какой-то новый механизм фотонного умножения, не основанный на размножении электронно-дырочных пар ($h\nu_t < 2 E_g$!).

На рис. 6. приведены спектры возбуждения трех образцов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Два из них изготовлены в ИФА АН ЭССР и отличаются концентрациями активатора (2 и 0,2 мол. %). Третий образец был нам любезно предоставлен Ф. А. Бутаевой. По нашим оценкам для всех образцов квантовый выход свечения в области $6 - 13,5 \text{ eV}$ близок к единице. Лишь при возбуждении фосфоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ фотонами $h\nu = 16 - 21 \text{ eV}$ квантовый выход свечения $\eta \cong 2$ [36]. В этой области спектра в $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ становится возможным процесс размножения электронно-дырочных пар.

Таким образом, наши опыты подтверждают вывод работы [35] об отсутствии для фосфоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ при $h\nu = 6 - 8 \text{ eV}$ эффекта фотонного умножения. Ясны и причины ошибочного вывода, сделанного в работах [33, 34].

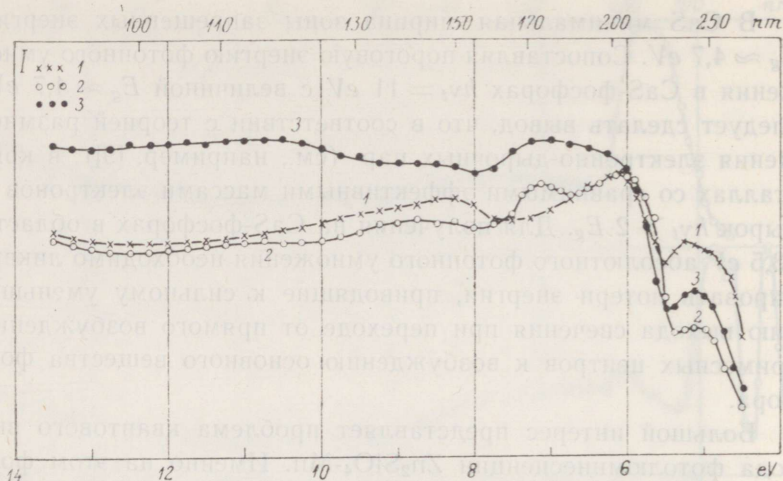


Рис. 6. Спектры возбуждения фотолуминесценции при комнатной температуре: 1 — $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (2 мол. %), 2 — $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (0,2 мол. %), 3 — $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Свечение измерено через фильтры ЖС-4, ЗС-1.

Работа [33] опиралась на экспериментально измеренное отношение интенсивностей свечения $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ при возбуждении фотонами $h\nu = 6,7$ и $4,9$ eV и предположение, что для $h\nu = 4,9$ eV квантовый выход свечения $\eta_{\Phi}(4,9)$ близок к единице. В работе [34] квантовый выход при возбуждении фотонами $h\nu = 6,7$ eV вычислялся по формуле

$$\eta_{\Phi}(6,7) = \eta_{\Phi}(4,9) \frac{I_{\Phi}(6,7)}{I_{\Phi}(4,9)}. \quad (1)$$

Наши опыты и оценки показывают, что для порошкообразных фосфоров $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ технический квантовый выход свечения $\eta(4,9) < 1$. Отклонения от единицы особенно велики для фосфоров с малым содержанием активатора (например, 0,2 мол. %). В этом случае возбуждающая радиация проникает в довольно толстый слой фосфора, и выходящее из фосфора свечение значительно ослаблено за счет процессов рассеяния. При больших концентрациях марганца (2,0 мол. %) возбуждающая радиация с $h\nu = 4,9$ eV проникает в значительно более тонкий слой фосфора, и эффекты рассеяния в меньшей мере ослабляют интенсивность свечения. При возбуждении в области фундаментального поглощения ($h\nu = 6,7$ eV) глубина проникновения света в фосфор еще меньше, и рассеяние сказывается еще в меньшей степени.

Если не учитывать этого, то по формуле (1) для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (0,2 мол. %) мы получим $\eta(6,7) = 1 \cdot 2,3 = 2,3$. Однако уже для $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (2 мол. %), где соотношение (1) дает меньшие ошибки, можно получить $\eta(6,7) = 1 \cdot 1,26 = 1,26$.

Оценку квантового выхода фотолюминесценции при возбуждении $h\nu = 6,7 \text{ eV}$ гораздо корректнее вести путем прямого сравнения квантовых интенсивностей свечения фосфора I_{Φ} и салицилата натрия I_c при возбуждении слабопроникающей радиацией $h\nu = 6,7 \text{ eV}$ по формуле

$$\eta_{\Phi}(6,7) = \eta_c(6,7) \cdot \frac{I_{\Phi}(6,7)}{I_c(6,7)}. \quad (2)$$

Если нет возможности строго сравнивать квантовые интенсивности свечения при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета, можно эти измерения выполнить при $h\nu = 4,9 \text{ eV}$. В этом случае расчет следует вести по формуле

$$\eta_{\Phi}(6,7) = \eta_c(4,9) \cdot \frac{I_{\Phi}(4,9)}{I_c(4,9)} \cdot \frac{I_{\Phi}(6,7)}{I_{\Phi}(4,9)}. \quad (3)$$

Принимая для салицилата натрия $\eta_c = 0,64$ [31], из данных рис. 6, позволяющих получить отношение $I_{\Phi}(6,7)/I_{\Phi}(4,9)$, и специальных опытов при возбуждении фотонами с $h\nu = 4,9 \text{ eV}$ оценили $\eta_{\Phi}(6,7)$ для трех образцов $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$. Результаты приведены в таблице. Они свидетельствуют, что для всех трех образцов $\eta \leq 1,0$. Погрешность опытов не превышает 15%.

Фосфор	$\frac{I_{\Phi}(4,9)}{I_c(4,9)}$	$\frac{I_{\Phi}(6,7)}{I_{\Phi}(4,9)}$	$\eta_{\Phi}(4,9)$	$\eta_{\Phi}(6,7)$
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (2 мол.%)	1,15	1,26	0,74	0,93
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$ (0,2 мол.%)	0,65	2,31	0,41	0,95
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{-Mn}$	0,90	1,75	0,60	1,05
Салицилат натрия	1,0	1,0	0,64	0,64

О возможностях обнаружения передачи энергии одного электронного возбуждения двум ионам активатора

В 1957 г. Декстер высказал гипотезу о возможности передачи энергии одного электронного возбуждения двум ионам активатора [11]. В результате такого процесса в принципе может быть получена фотолюминесценция с квантовым выходом

$\eta = 2$. Сущность предсказанного Декстером явления иллюстрируется рис. 7, а. На этом рисунке электронно-колебательные диаграммы электронного возбуждения сенсibilизатора обозначены символом S , а диаграммы двух активаторов --- символами A . Сенсibilизирующим возбуждением могут служить возбуждения других примесных ионов, околоактиваторные возбуждения, экситоны и другие электронные возбуждения кристаллической решетки.

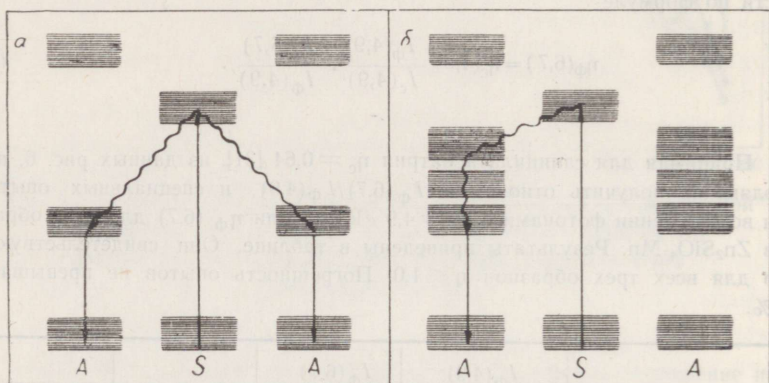


Рис. 7. Передача энергии одного электронного возбуждения двум ионам активатора (а) и конкурирующий процесс передачи энергии одного электронного возбуждения одному иону активатора (б).

Несмотря на очевидный теоретический и прикладной интерес этого явления, до сих пор, насколько нам известно, фотонное умножение такого типа экспериментально обнаружено не было. Результаты настоящей работы не содержат каких-либо убедительных проявлений этого эффекта на многих активированных марганцем кристаллофосфорах.

Почему же, несмотря на большие концентрации активатора и использование электронных возбуждений — сенсibilизаторов с $E_S \geq 2E_A$, эффект Декстера до сих пор не удалось обнаружить? Дело в том, что это явление обычно должно конкурировать со значительно более вероятными процессами, при которых энергия электронного возбуждения передается только одному иону активатора. Рис. 7, б иллюстрирует характер таких процессов. Энергия передается одному центру

свечения. Центр оказывается в возбужденном состоянии, затем переходит на «уровень излучения» и, наконец, испускает один квант люминесценции.

Для того, чтобы избавиться от таких конкурирующих процессов и наблюдать непосредственно передачу энергии одного электронного возбуждения двум ионам активатора, в спектре активатора должна существовать широкая область (от E_A до E_S), лишенная энергетических уровней. Такая ситуация не типична для марганцевых центров свечения, имеющих большое число уровней самой различной энергии, и вообще является большой редкостью для конденсированных систем.

Именно поэтому пока не удалось обнаружить декстеровский механизм фотонного умножения.

В кристаллофосфорах значительно легче реализовать фотонное умножение, связанное с размножением электронно-дырочных пар или с возбуждением примесных центров быстрыми фотоэлектронами. Эти механизмы фотонного умножения играют в активированных марганцем фосфорах очень важную роль.

В заключение авторы приносят благодарность Э. Р. Ильмасу и Т. И. Савихиной за помощь в работе и обсуждение результатов.

Поступило в редакцию
29 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. И. Вавилов, Микроструктура света, Изд. АН СССР, М., 1951.
2. А. Н. Теренин, В. Л. Ермолаев, УФН, 43, 347, 1951; 58, 37, 1956.
3. Н. В. Риль, Миграция энергии, ГИТТЛ, М., 1948.
4. В. Л. Левшин, Фотолюминесценция жидких и твердых веществ, ГИТТЛ, М.-Л., 1951.
5. Ч. Б. Лущик, Сб. «Физика щелочногалоидных кристаллов», Рига, 1962, стр. 245.
6. Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 19, 1966.
7. Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 3, 1960.
8. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Оптика и спектроскопия, 18, 453, 631, 1965.
9. Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 5, 1966.

10. Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 30, 1966.
11. D. L. Dexter, Phys. Rev., **108**, 630, 1957.
12. D. L. Dexter, Phys. Rev., **126**, 1962, 1962.
13. Ф. И. Вилесов, ПТЭ, № 4, 89, 1958.
14. K. Watanabe, E. Inn, JOSA, **43**, 32, 1953.
15. F. A. Kröger, Some Aspects of the Luminescence of Solids, Elsevier Publishing Company. Inc., New-York—Amsterdam—London—Brussels, 1948.
16. P. Yuster, C. Delbecq, J. Chem. Phys., **21**, 892, 1953.
17. Ч. Б. Лушик, Н. Е. Лушик, Г. Г. Лийдья, Л. А. Тейсс, Труды ИФА АН ЭССР, № 6, 63, 1957.
18. Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдья, И. А. Мерилоо, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 3, 1964.
19. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 27, 1965.
20. Ч. Б. Лушик, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 10, 1965.
21. В. Я. Карк, Ч. Б. Лушик, И. В. Яэк, Опт. и спектр., **8**, 144, 1960.
22. И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 12, 278, 1960.
23. Х. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 88, 1964.
24. Н. А. Толстой, А. А. Рыскин, Опт. и спектр., Сб. статей 1, М.-Л. 1963 г., стр. 257.
25. К. К. Шварц, Диссертация, ТГУ, Тарту, 1960.
26. К. К. Шварц, У. А. Зирнитис, Труды ИФА АН ЭССР, № 11, 3, 1960.
27. Х. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 78, 1963.
28. Я. Я. Кирс, А. А. Нийлиск, Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 36, 1962.
29. Н. Е. Лушик, И. А. Мууга, Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 51, 1962.
30. З. Л. Моргенштерн, В. Б. Веуструев, М. И. Эпштейн, Прикладная спектроскопия, **3**, 49, 1965.
31. N. Kristianpoller, JOSA, **54**, 1285, 1964.
32. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 108, 1963.
33. Ф. А. Бутаева, В. А. Фабрикант, Изв. АН СССР, сер. физ., **13**, 271, 1949.
34. Ф. А. Бутаева, В. А. Фабрикант, Изв. АН СССР, сер. физ. **21**, 541, 1957.
35. P. Johnson, JOSA, **51**, II, 1961.
36. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.

ENERGY MIGRATION AND PHOTON MULTIPLICATION IN MANGANESE DOPED PHOSPHORS

N. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Meriloo, H. Soovik

The photoexcitation spectra of manganese doped CaF_2 , NaF , NaCl , CaO , Zn_2SiO_4 , CaS , ZnS and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ -In, Mn, NaCl-Eu , CaS-Bi and CaS-Sb were investigated in the spectral region 3 — 13.5 eV.

Irradiation in a wide spectral region including the activator transitions and regions of creation of "near-activator" excitations, excitons, and electron-hole pairs leads to luminescence of Mn^{2+} ions ($^4G \rightarrow ^6S$ electronic transition).

The phenomenon of energy migration from one electronic excitation to a pair of Mn^{2+} ions, predicted by Dexter, was not observed. In manganese doped phosphors the photon multiplication is due to multiplication of electron-hole pairs.

НЕКОТОРЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СЦИНТИЛЛЯТОРОВ*

Ч. Б. Лушик, Т. А. Соовик

Рассматривается общая схема процессов возникновения свечения в неорганических сцинтилляторах и анализируются энергетические потери и задержки во времени на разных стадиях сцинтилляционного процесса.

Выполнена оценка предельнодостижимых характеристик неорганических сцинтилляторов. В самом лучшем случае от неорганических сцинтилляторов можно ожидать $q = 0,50$; $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$ сек, $R = 0,01$ и $q_a/q_3 = 10$.

Введение

Сцинтилляционные счетчики существуют 20 лет (см., например, [1]). Исследования и разработки в области физики, химии и технологии сцинтилляторов ведутся очень интенсивно, и их фронт непрерывно расширяется. К сожалению, однако, работы в области сцинтилляторов постепенно принимают подчеркнуто технологический оттенок, и на фоне многих требующих решения весьма существенных деталей не очень отчетливо вырисовываются общие перспективы и тенденции развития работ в области физики сцинтилляторов. Между тем, по крайней мере в области неорганических сцинтилляторов, период «бури и натиска», когда за несколько лет были получены лучшие из существующих ныне сцинтилляторов

* Доложено на IV Совещании по сцинтилляторам (апрель 1965 г., Харьков).

(NaJ-Tl, CsJ-Tl, ZnS-Ag и др.), уже прошел. Дальнейший прогресс в развитии неорганических сцинтилляторов будет базироваться на основе детального и глубокого научного анализа физико-химических процессов, происходящих в сцинтилляторах.

Целью настоящей статьи является рассмотрение общего механизма возникновения сцинтилляций в неорганических кристаллах, а также основанные на этом рассмотрении оценки предельно достижимых характеристик сцинтилляторов и анализ перспектив их достижения.

Требования к неорганическому сцинтиллятору

Хорошо известно, что сцинтиллятор должен обладать многими особыми качествами:

1. Свечением в согласованной с ФЭУ спектральной области — $h\nu$;
2. Высоким энергетическим выходом свечения — q ;
3. Малым временем высвечивания — τ ;
4. Хорошим разрешением — R ;
5. Селективностью действия — q_α/q_β ;
6. Достаточно большими размерами.

В существующих ныне неорганических сцинтилляторах (с синим свечением) по имеющимся в литературе данным достигнуты следующие величины перечисленных параметров: $q = 0,25$, $\tau = 10^{-7}$ сек, $R = 0,03$, $q_\alpha/q_\beta = 2$. Следует отметить, что эти качества реализованы порознь на различных сцинтилляторах.

Достигнутые характеристики неорганических сцинтилляторов нас не очень-то удовлетворяют хотя бы потому, что существуют полупроводниковые детекторы ядерных излучений, которые по некоторым параметрам (например, по R) значительно превосходят сцинтилляционные кристаллы (см., например, [2]).

Учитывая совместную работу в сцинтилляционном счетчике сцинтилляционного кристалла (своеобразного фотонного умножителя) и фотоэлектронного умножителя, полезно было бы иметь в своем распоряжении сцинтилляционные кристаллы с $q = 0,50$, $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$ сек, $R(5 \text{ MeV}) = 0,01$ и $q_\alpha/q_\beta = 10$.

Возможно ли это? Чтобы ответить на этот вопрос, надо оценить предельные возможности неорганических сцинтилляторов, что чрезвычайно трудно. Постараемся это сделать хотя бы грубо приближенно на основе рассмотрения строения неорганических сцинтилляторов и особенно на основе анализа механизма самого сцинтилляционного процесса в кристаллах.

О строении неорганических сцинтилляторов

Заключительный акт сцинтилляционного процесса — испускание кристаллом фотона — осуществляется в особых микроучастках кристаллической решетки, называемых центрами люминесценции или центрами свечения.

Применительно к активированным ионным кристаллам (например, KCl-Tl , KJ-Tl) существуют две концепции строения центров свечения. По первой из них (см., например, [3]) фосфор (в частности, сцинтиллятор) рассматривается как твердый раствор ионов активатора в основном веществе. Основой центра свечения служит ион активатора, располагающийся в регулярном узле кристаллической решетки. Приняв эту точку зрения, следует стремиться к получению возможно более совершенных и однородных кристаллов, лишенных каких-либо точечных, линейных и поверхностных структурных дефектов, в которых ионы активатора возможно более равномерно распределены по объему.

По второй гипотезе (см., например, [4]) фосфор рассматривается как существенно гетерофазная система, в которой области твердого раствора в кристалле не люминесцируют, свечение же возникает на примесях, расположенных в ослабленных, дефектных местах кристаллической решетки. Характер дефектов, в которых локализованы центры свечения четко не определяется. Предполагалось, что это могут быть границы блоков, дислокации, гипотетическая субструктура Борна, двухмерные выпадения примеси, возникающие в процессе роста кристалла. Сейчас Шамовский считает наиболее вероятной последнюю возможность.

Дискуссия по вопросу о реальной природе центров свечения в ионных кристаллах длится уже десять лет, ее, конечно, следует продолжать и впредь. Однако мы думаем, что ближе

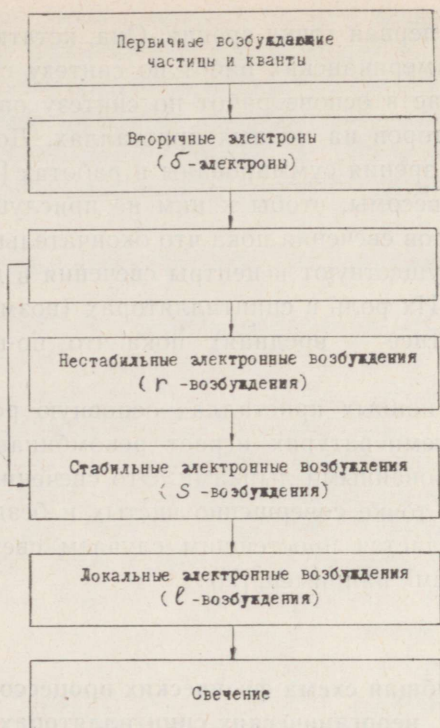
к реальности первая точка зрения. Она, кстати была положена в основу американских работ по синтезу сцинтилляторов, и лежит сейчас в основе работ по синтезу оптических квантовых генераторов на ионных кристаллах. Доводы в пользу первой точки зрения суммированы в работах [5, 6]. Эти доводы слишком весомы, чтобы к ним не прислушаться. Однако природа центров свечения пока что окончательно не выяснена. Несомненно существуют и центры свечения в дефектных местах решетки. Их роль в сцинтилляторах (возможно — полезная, а вероятнее — вредная) пока что по-настоящему не выяснена.

В чистых ионных кристаллах основную роль в свечении при низких температурах играет рекомбинация электронов с автолокализованными дырками. Это свечение может возникать в любой точке совершенно чистых и бездефектных кристаллов и является простейшим случаем свечения кристаллов вообще (см., например, [7]).

Общая схема физических процессов в неорганических сцинтилляторах

В течение последних лет в Тарту проводилось комплексное исследование оптических и электрических явлений в люминесцирующих ионных кристаллах (см., например, [8, 9]). Одним из практических аспектов наших исследований было выяснение механизма радиолюминесценции неорганических кристаллов типа AlBVII , AlBVI и $\text{AlI}(\text{BVII})_2$ (см., например, 10—13).

Обширный литературный материал [1, 16—18], а также полученные в Тарту результаты позволяют рассмотреть общую схему физических процессов в неорганических сцинтилляторах. Она приведена ниже. В этой схеме далеко еще не все ясно. С одной стороны, имеется большой цикл работ, в которых изучены физические процессы, непосредственно следующие за взаимодействием ядерных излучений с кристаллом. С другой стороны, довольно хорошо изучены явления, примыкающие к заключительному этапу радиолюминесценции — свечение центров люминесценции. Промежуточные процессы изучены плохо.



До сих пор на схеме физических процессов в сцинтилляторе существует «белое пятно», не изученное ни теоретически, ни экспериментально. Правда, следует сказать, что по сравнению с 1960 г., когда на третьем совещании по сцинтилляторам мы рассматривали эту же схему [10], белое пятно на схеме существенно сузилось. Это достигнуто в основном в результате экспериментов в области энергии фотонов от 6 до 21 eV [19—21], где удалось обнаружить явление фотонного умножения в оптической области спектра и в области энергий электронов от 50 до 1000 eV [22]. Оставшемуся белому пятну соответствует область энергий фотонов от 21 до 1000 eV .

Остановимся несколько подробнее на рисунке. При взаимодействии с кристаллом ядерного излучения не слишком большой энергии в кристаллической решетке возникают в основном фотоэлектроны и комптоновские электроны. Они в свою очередь дают каскады вторичных электронов (δ -элек-

троны), а также каскады дырок как на внешних, так и на внутренних электронных оболочках кристаллообразующих частиц. Дальнейшую детальную судьбу этих вторичных электронов и дырок, имеющих энергии в диапазоне $10-10000\text{ eV}$ мы пока не знаем. Можно думать, что вторичные электроны и дырки генерируют в кристаллической решетке разнообразные индивидуальные и коллективные электронные возбуждения кристаллической решетки.

Из анализа спектров фотонного поглощения и отражения ионных кристаллов в области от 5 до 100 eV следует, что существуют десятки максимумов и других спектральных особенностей, соответствующих очень большому числу различных сортов электронных возбуждений в кристаллах. По спектрам электронного поглощения и отражения ионных кристаллов можно заключить, что при электронном возбуждении в кристаллах генерируются не только одноэлектронные («индивидуальные»), но и многоэлектронные («коллективные») возбуждения. Коллективные возбуждения (плазмоны) играют, по-видимому, важную роль в треках тяжелых частиц, однако, изучены эти процессы очень плохо. Даже если пока не учитывать возникновения плазмонов, создается очень запутанная ситуация. Вторичные электроны и дырки генерируют десятки различных одноэлектронных возбуждений кристаллической решетки. Можно было бы ожидать, что в кристаллах будут осуществляться и десятки механизмов передачи энергии самых различных электронных возбуждений к центрам свечения. К счастью, при не слишком низких температурах реальная ситуация значительно проще.

В тартуских работах было показано [11], что электронные возбуждения кристаллов могут быть разбиты на два больших класса: стабильные электронные возбуждения (мы их условно называем s -возбуждениями) и нестабильные электронные возбуждения (r -возбуждения). Электронные возбуждения стабильны в том смысле, что за время существования они успевают вступить во взаимодействия со структурными дефектами кристаллической решетки (в частности, с центрами люминесценции). Нестабильные возбуждения за время $10^{-10} - 10^{-14}\text{ сек}$ спонтанно распадаются, так и не успев вступить во взаимодействие с дефектами. Это — своеобразные

квазичастицы — резонансы, отдаленно напоминающие резонансы в мире элементарных частиц.

Благодаря s, r -превращениям за экспериментально пока неуловимый интервал времени, десятки различных одноэлектронных возбуждений кристаллической решетки превращаются в стабильные s -возбуждения, число сортов которых в кристаллах невелико. При не слишком низких температурах s -возбуждениям соответствуют 1—2—3 самых низкоэнергетических максимума в спектрах фотонного поглощения бездефектного кристалла. Эти s -возбуждения во многом определяют протекание физических процессов в неорганических сцинтилляторах. Их необходимо изучить особенно тщательно и подробно. Для щелочногалоидных кристаллов энергии s -возбуждений лежат в области 5—15 eV. Эти возбуждения удалось изучить довольно хорошо. В данном типе кристаллов наименьшая энергия нужна для создания безтоковых (нейтральных) подвижных электронных возбуждений, названных Френкелем экситонами (e^0). Несколько большая энергия нужна для создания разделенных друг от друга электрона и дарки ($e^\pm$). Возбуждения типа e^0 и $e^\pm$ — это два основных вида s -возбуждений в ионных кристаллах. Более высокоэнергетические электронные возбуждения через очень короткое время превращаются в e^0 и $e^\pm$.

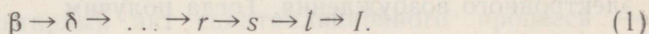
Во втором классе практически важных сцинтилляторов — в цинксульфидных фосфорах — ситуация несколько другая. В этом классе фосфоров основную роль играет один тип s -возбуждений — электронно-дырочные пары. Экситоны в этих веществах имеют большой радиус и определяющей роли в возбуждении центров свечения не играют.

В кристаллах с дефектами существует еще один тип электронных возбуждений — локальные электронные возбуждения. Мы их условно называем l -возбуждениями. Они соответствуют одноэлектронным возбуждениям в окрестности дефектов кристаллической решетки. Частным случаем l -возбуждений являются электронные возбуждения примесных ионов, играющие роль центров свечения.

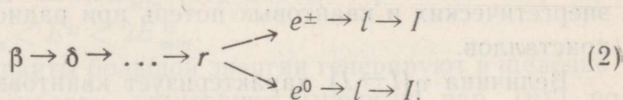
Для физики сцинтилляторов весьма существенными оказываются взаимодействия стабильных электронных возбуждений основного вещества со структурными дефектами, т. е.

s, l -превращения. Эти превращения в зависимости от сорта s -возбуждений и особенностей структурного дефекта могут быть весьма различными, и суть основных дискуссий о механизме радиолюминесценции сводится к обсуждению именно этой фазы процесса.

Таким образом, общую схему явления люминесценции под действием частиц и квантов большой энергии (обозначим их β) можно, вероятно, записать следующей упрощенной реакцией:



Применительно к активированным щелочногалоидным кристаллофосфорам выражение (1) можно детализировать [12]:



На всех стадиях этого сложного процесса возможны потери энергии и задержки во времени, анализ которых и должен позволить оценить предельно достижимые величины q и τ неорганических сцинтилляторов.

Об энергетическом выходе люминесценции неорганических сцинтилляторов

Энергетический выход радиолюминесценции определяется как отношение излученной энергии $N_I \bar{h\nu}_I$ к поглощенной энергии E_β :

$$q_\beta = \frac{\bar{h\nu}_I N_I}{E_\beta}. \quad (3)$$

Учитывая возможность возбуждения центров люминесценции несколькими сортами стабильных электронных возбуждений, следует считать, что

$$q_\beta = \sum_s q_\beta^s. \quad (4)$$

Для определенного s -механизма возбуждения центров свечения

$$q_{\beta}^s = \frac{h\bar{\nu}_I}{E_{\beta}} \eta(\beta \rightarrow s) \eta(s \rightarrow l) \eta(l \rightarrow I). \quad (5)$$

Здесь множители соответствуют квантовым выходам различных превращений в схеме (1).

Можно принять, что

$$\eta(\beta \rightarrow s) = \frac{E_{\beta}}{\bar{E}^s}, \quad (6)$$

где $\bar{E}^s$ — средняя энергия генерации одного стабильного электронного возбуждения. Тогда получим

$$q_{\beta}^s = \frac{h\bar{\nu}_I}{E_{min}^s} \frac{E_{min}^s}{\bar{E}^s} \eta(s \rightarrow l) \eta(l \rightarrow I). \quad (7)$$

Каждый множитель в (7) соответствует различным видам энергетических и квантовых потерь при радиолюминесценции кристаллов.

Величина $\eta(l \rightarrow I)$ характеризует квантовый выход свечения при непосредственном фотовозбуждении центра люминесценции (здесь проявляются внутрицентровые квантовые потери). Величина $\eta(s \rightarrow l)$ характеризует квантовый выход процессов передачи энергии от s -возбуждений к центру свечения (здесь проявляются квантовые миграционные потери). Величина $h\bar{\nu}_I/E_{min}^s$ — учитывает неизбежные энергетические потери, возникающие при преобразовании s -возбуждения с минимальной энергией E_{min}^s в фотон со средней энергией $h\bar{\nu}_I$. Величина $E_{min}^s/\bar{E}^s$ учитывает потери энергии, затрачиваемой на создание ядерным излучением одного s -возбуждения.

Применительно к щелочногалоидным кристаллофосфорам (см. схему (2)) выражения (4) и (7) можно записать в следующем виде:

$$q_{\beta} = \frac{h\bar{\nu}_I}{E_{min}^{\pm}} \frac{E_{min}^{\pm}}{\bar{E}^{\pm}} \eta(e^{\pm} \rightarrow l) \eta(l \rightarrow I) + \frac{h\bar{\nu}_I}{E_{min}^0} \frac{E_{min}^0}{\bar{E}^0} \eta(e^0 \rightarrow l) \eta(l \rightarrow I). \quad (8)$$

В благоприятных условиях для активированных щелочных йодидов $\eta(l \rightarrow I) \rightarrow 1$; $\eta(e^{\pm} \rightarrow l) \rightarrow 1$; $\eta(e^0 \rightarrow l) \rightarrow 1$ по работам

[11, 23, 24]. Поэтому предельнодостижимые величины q_{β} определяются прежде всего «генерационными потерями»

$$q_{\beta \text{ lim}} = \frac{\hbar \bar{\nu}_I}{E^{\pm}} + \frac{\hbar \bar{\nu}_I}{\bar{E}^0}. \quad (9)$$

Таким образом, оценка предельнодостижимых значений q сводится к определению величин $\bar{E}^{\pm}$ и $\bar{E}^0$, т. е. средних энергий образования электронно-дырочной пары и экситона. Это приближенно удалось сделать лишь в последнее время, после того как удалось обнаружить и подробно исследовать элементарный акт сцинтилляционного процесса — фотонное умножение в оптической области спектра [35—38].

Приближенная оценка средней энергии образования в щелочногалоидном кристалле одной электронно-дырочной пары дает величину $\bar{E}^{\pm} \cong 1,5 E_{\min}^{\pm}$ [11]. Совсем строго можно утверждать, что $E_{\min}^{\pm} < \bar{E}^{\pm} < 2E_{\min}^{\pm}$.

Частицы и кванты большой энергии генерируют в щелочногалоидных кристаллах электронно-дырочных пар ($n^{\pm}$) по крайней мере в несколько раз больше, чем экситонов (n^0) [11, 19, 20]. Поэтому $\bar{E}^0 \cong 1,5 \frac{n^{\pm} + n^0}{n^0} \cdot E_{\min}^0 \cong 10E_{\min}^0$.

Для активированных щелочных йодидов с синим свечением получаем

$$q_{lim}^{\pm} = \frac{3}{1,5 \cdot 6,2} = 0,30; \quad q_{lim}^0 = \frac{3}{10 \cdot 5,8} = 0,05.$$

В таблице приведены оценки различных видов потерь энергии в отдельных классах твердых тел при электронно-дырочном механизме свечения. Для цинксulfидных фосфоров, как и для щелочногалоидных фосфоров $q_{lim}^{\pm} = 0,30$. Для галоидных соединений металлов второй группы (например, для CdJ_2) $q_{lim}^{\pm} = 0,50$.

В таблице приведены также величины энергетического выхода суммарной радиолуминесценции ($q_{\Sigma}^{\pm}$) и сцинтилляций ($q_0^{\pm}$) уже достигнутые для твердых тел разных классов. Для суммарной радиолуминесценции ZnS-Ag достигнуты, по-видимому, величины 0,25 [1], которые незначительно ниже предельной. Для α - и γ -сцинтилляций в чистых щелочногалоидных кристаллах при низких температурах $q_0^{\pm} = 0,20 - 0,30$

Фосфор	$q_{lim}^{\pm}$	q_{lim}^0	q_{Σ}^3	q_0^3
NaJ-Tl	0,30	0,05	—	0,15 [26]
KJ-Tl	0,30	0,05	19,6 [27]	0,03 [26]
CsJ-Tl	0,30	0,05	—	0,06 [26]
KBr-Tl	0,30	—	0,14 [27]	—
NaJ	—	—	—	0,27 [25]
KJ	—	—	—	0,20 [25]
RbJ	—	—	—	0,20 [25]
CsJ	—	—	—	0,25 [25]
CaJ ₂ -Eu	0,50	—	—	0,25 [28]
ZnS-Ag	0,35	—	0,25 [29]	—

[25], т. е. получена величина, близкая к предельной. Для NaJ-Tl получено $q_0^3 = 0,15$, для CsJ-Tl — 0,06, для KJ-Tl — 0,03 [26]. Величины q_0^3 в 5 и 10 раз меньше предельно достижимой величины. По данным работы [27] для активированных ионных кристаллов $q_{\Sigma}^3 \approx 0,20$.

Почему же, кроме редких случаев (чистые щелочные йодиды), реальные сцинтилляционные эффективности заметно меньше предельно достижимых? Отчасти это объясняется тем, что в реальных кристаллах еще не сведены до минимума миграционные потери энергии. Однако это, как мы считаем, не главное. Основная причина сильного расхождения реальных и оцененных нами величин — наличие еще одного вида потерь энергии при сцинтилляциях, которые можно условно назвать «инерционными потерями». Значительная часть свечения реальных кристаллов растягивается во времени настолько, что уже не может быть использована в период измерения сцинтилляций. Эта проблема будет рассмотрена нами ниже.

Сейчас же следует четко указать, что в реальных сцинтилляторах имеется довольно большая возможность повышения величины q . Для этого нужно минимизировать все указанные виды потерь энергии. Внутрицентровые, миграционные и инерционные потери энергии в кристаллах, в принципе, устранимы. В этом отношении особенно перспективно использование в качестве сцинтилляторов сверхчистых щелочных йодидов при низких температурах.

Для минимизации генерационных потерь следует работать с веществами, имеющими в энергетическом спектре узкую зону запрещенных энергий и узкую валентную зону. Практически используемые сцинтилляторы типа AIBVII (NaJ, KJ, CsJ, например) имеют более широкие ($\approx 5 - 6$ eV), чем это желательно для сцинтилляторов, зоны запрещенных энергий. Практически используемый сцинтиллятор ZnS-Ag при относительно узкой зоне запрещенных энергий (3,7 eV), имеет слишком широкую валентную зону. Поэтому ясно, нужно развернуть поиски новых веществ, сочетающих в себе сразу два качества — и узкую зону запрещенных энергий, и узкую валентную зону, а следовательно, имеющих малую величину $\bar{E}^{\pm}$. Для определения $\bar{E}^{\pm}$ прежде всего необходимо в широкой области энергий 5—100 eV изучить спектры квантового и энергетического выхода свечения. Так как генерационные потери энергии не зависят от качества данного кристалла, опыт можно легко осуществить на порошках, еще до того, как будет разработана детальная технология синтеза монокристаллов.

Такой прогноз на основе изучения $q(E)$ в области от 3 до 21 eV удалось дать, например, для систем типа MeJ₂ (Me — металл второй группы). Для этих систем зона запрещенных энергий и валентная зона узки, и опыты обнаруживают сильный эффект фотонного умножения в оптической области спектра, из анализа которого следует, что для этих систем для фотонов с $h\nu_1 = 2,5$ eV можно получить $q \approx 0,50$. На подобной системе CaJ₂-Eu американцы совсем недавно получили, идя чисто эмпирическим путем, $q = 0,25$ [28]. Необходимы поиски и других новых перспективных классов неорганических сцинтилляторов.

На уже существующих классах неорганических сцинтилляторов основная борьба предстоит с инерционными потерями (см. ниже), а также с миграционными потерями. Последние далеко не во всех реальных сцинтилляторах устранены полностью. Вероятность передачи энергии s-возбуждений к центру свечения может быть записана в таком виде

$$\eta(s \rightarrow l) \sim \frac{\sigma_I N_I}{\sigma_I N_I + \sigma_{g_1} N_{g_1} + \sigma_{g_2} N_{g_2} + \dots} \quad (7)$$

здесь σ_I и N_I — эффективное сечение и число центров свечения, а σ_{g_i} и N_{g_i} — эффективные сечения и числа различных дефектов-конкурентов, перехватывающих s -возбуждения и трансформирующих их энергию в тепло. Очевидно, что $\eta(s \rightarrow l) \rightarrow 1$, когда

$$\sigma_I N_I \gg \sigma_{g_1} N_{g_1} + \sigma_{g_2} N_{g_2} + \dots \quad (8)$$

Для достижения условия (8) обычно повышают концентрацию активатора, т. е. увеличивают N_I . Возможен, хотя и не испытан полностью, и второй путь — понижение числа вредных дефектов кристаллической решетки. Это позволит работать с меньшими концентрациями активатора, что может существенно помочь получению однородных по объему сцинтилляторов.

О длительности сцинтилляций в неорганических кристаллах

Для радиoluminesценции, осуществляющейся в соответствии с общей схемой (1), длительность $\tau(\gamma \rightarrow I)$ определяется инерционностью элементарных стадий сцинтилляционного процесса

$$\tau(\beta \rightarrow s), \tau(s \rightarrow l), \tau(l \rightarrow I).$$

При этом следует подчеркнуть, что для сцинтилляторов необходимо говорить о двух временах релаксации — о времени разгорания светового импульса (τ_p) и времени затухания светового импульса (τ_3). Как правило в неорганических сцинтилляторах $\tau_p < \tau_3$.

Из теоретических соображений и некоторых оценок следует, что $\tau(\beta \rightarrow s) \ll \tau(s \rightarrow l)$ и $\tau(\beta \rightarrow s) \ll \tau(l \rightarrow I)$. Поэтому практически важные при работе сцинтиллятора задержки во времени возникают на последних этапах процесса и определяются $\tau(s \rightarrow l)$ и $\tau(l \rightarrow I)$. Величины $\tau(l \rightarrow I)$ часто определяют τ_3 . Величина τ_p зачастую определяется параметром $\tau(s \rightarrow l)$.

Для разных стабильных электронных возбуждений время передачи энергии центрам свечения может различаться очень сильно. Экситонный процесс по своей природе малоинерционен. Грубая оценка фактического времени жизни экситона в бездефектном ионном кристалле, основанная на определении «интеграла экситонного поглощения», приводит к величине $\tau_{e0} \approx 3 \cdot 10^{-9}$ сек. В кристаллах с дефектами (реальный сцинтиллятор) величина τ_{e0} может уменьшаться.

Электронно-дырочный механизм может осуществляться в двух отличающихся по длительности вариантах. Если электроны и дырки рекомбинируют на центрах свечения без промежуточных локализаций на других ловушках, то длительность процесса должна слабо зависеть от температуры и имеет величину $\tau_{e\pm} = 10^{-3} - 10^{-10}$ сек. (Явление существенно усложняется при температурах, когда начинается автолокализация дырок). Если электроны и дырки рекомбинируют на центрах свечения после промежуточной локализации на каких-либо других уровнях захвата, то происходит дополнительная «задержка» процесса свечения, причем ее длительность является резкой функцией температуры.

В зависимости от глубины уровней захвата и температуры опыта величина $\tau_{e\pm}$ может колебаться в очень широких пределах от 10^{-9} до 10^{+9} сек. Обычно величина $\tau_{e\pm}$ складывается из нескольких величин, характеризующих различные ловушки. Можно отметить, что в этом случае величина $\tau_{e\pm}$ оказывается непосредственно связанной с параметрами соответствующего пика на кривой термического высвечивания. Грубая оценка показывает, что в ионных кристаллах при комнатной температуре $\tau_{e\pm} < 10^{-5}$ сек, если положение максимума пика термовывсвечивания $T_m < 150^\circ \text{K}$.

Величина $\tau(I \rightarrow I)$ для различных примесных центров в отдельных кристаллах может колебаться в довольно широких пределах от 10^{-9} до 10^{-2} сек. Длительности $10^{-9} - 10^{-8}$ сек соответствуют полностью разрешенным правилами отбора электронным переходам. Длительности $10^{-8} - 10^{-5}$ сек соответствуют интеркомбинационным электронным переходам. Длительности $10^{-6} - 10^{-2}$ сек соответствуют электронным переходам, запрещенным для свободных ионов строгими правилами отбора.

Таким образом, можно утверждать, что в различных кристаллах-сцинтилляторах величина $\tau(\beta \rightarrow I)$ может определяться в зависимости от конкретных условий как величиной $\tau(s \rightarrow I)$ так и величиной $\tau(l \rightarrow I)$. При этом может оказаться, что τ_p и τ_s могут определяться разными характеристическими временами.

В наиболее благоприятном случае, который пока что для неорганических сцинтилляторов никому реализовать не удалось, можно, по-видимому, в принципе, получить $\tau(\beta \rightarrow I) = 3 \cdot 10^{-9}$ сек. На меньшие величины τ рассчитывать не приходится. При этом ясно, что переход от реальных $\tau(\beta \rightarrow I) = 10^{-7}$ сек к предельной величине $3 \cdot 10^{-9}$ сек будет весьма труден.

Во многих работах (см., например, [30—35, 13]) осуществлено подробное исследование длительностей разгорания и затухания фотосцинтилляций в цинксulfидных и щелочно-галогенидных кристаллах при фотовозбуждении искровыми разрядами (длительностью $\approx 10^{-7}$ сек) непосредственно центров свечения, а также при прямом фотосоздании экситонов или электронно-дырочных пар. Эти работы позволили выяснить реальные задержки во времени, возникающие в этих фосфорах на различных заключительных этапах сцинтилляционного процесса. Удалось также провести сравнения этих «элементарных задержек» с общим τ_p и τ_s сцинтилляционного процесса при возбуждении α -, β - и γ -лучами.

Оказалось [11, 34], что высокую сцинтилляционную эффективность ($q > 0,1$) имеют лишь те кристаллы, для которых длительность электронно-дырочной передачи энергии центрам свечения мала ($< 10^{-5}$ сек). Для таких кристаллов главные пики термовысвечивания имеют $T_m < 150^\circ \text{K}$. К числу таких сцинтилляторов относятся NaJ-Tl и ZnS-Ag. Для кристалла KJ-Tl один из основных пиков термовысвечивания имеет $T_m \approx 180^\circ \text{K}$. Из-за этого электронно-дырочный процесс при комнатной температуре растянут на многие миллисекунды. Нужно отметить, что вредные ловушки для электронов в KJ-Tl — это сами неионизованные Tl^+ -центры. Поэтому их можно устранить, лишь перейдя к какому то другому активатору, не служащему в KJ глубокой электронной ловушкой.

Можно было бы ожидать, что наименьшая длительность свечения будет наблюдаться в ионных кристаллах при прямой рекомбинации электронов с автолокализованной дыркой в бездефектном ионном кристалле. К сожалению, в щелочно-галоидных кристаллах в этом случае до излучения возникает, по-видимому, промежуточное возбужденное состояние центра рекомбинации, приводящее к $\tau \approx 10^{-6}$ сек [25]. Устранима ли эта особенность в ионных или каких-либо других кристаллах, пока сказать нельзя. Очевидно, однако, что охлажденные до низких температур (возможно, до 4° К) сцинтилляторы могут обладать и уже обладают характеристиками значительно лучшими, чем сцинтилляторы при комнатных температурах. Низкотемпературную сцинтилляционную технику, несмотря на некоторую ее конструктивную громоздкость, нужно развивать.

Для получения кратковременных сцинтилляций в ионных кристаллах некоторые перспективы может открыть использование возникающих при сверхнизких температурах ($T < 100^\circ \text{K}$) новых полос излучения в примесных центрах (см., например, [36]), связанных с разрешенными электронными переходами (на таллиевых кристаллах это может дать $\tau \geq 3 \cdot 10^{-8}$ сек), а также разработка новых сцинтилляторов с малоинерционными центрами свечения.

Очень заманчиво для получения сцинтилляций в ионных кристаллах использовать малоинерционный по своей природе экситонный механизм возбуждения центров свечения, существование которого экспериментально доказано [10, 33]. Перспективы этой возможности до конца не проанализированы. Малоинерционные сцинтилляции можно, в принципе, получить и при ударном возбуждении примесных центров электронами в кристаллах с большим содержанием активатора [37].

О собственном разрешении сцинтиллятора

Этот вопрос нами глубоко не анализировался. Ему посвящены многие работы [16—18]. Однако так как этот вопрос имеет важное практическое значение, остановимся вкратце и на нем.

Существует тривиальная причина относительно плохого разрешения неорганических сцинтилляторов, связанная с несовершенством технологии изготовления сцинтилляционных кристаллов. Очевидно, что неоднородность характеристик сцинтиллятора по объему, очень сильно выраженная во многих случаях, обязательно должна привести к ухудшению разрешения. В принципе, из кристаллохимической модели сцинтиллятора, как твердого раствора активатора в основном веществе, следует, что эти неоднородности можно исключить. В лучших существующих в мире сцинтилляторах это, по-видимому, сделано. Некоторым лабораториям предстоит еще этого добиться. В этом отношении перспективно перейти к работе со сверхчистыми материалами и к сверхчистым методам выращивания, что должно облегчить борьбу с неоднородностями в кристаллах, возникающими особенно часто при высоких концентрациях активатора (парные центры, ассоциации с дефектами и т. д.).

Однако и в реальном практически однородном ионном кристалле останутся причины, не позволяющие получить совсем малые величины R . В последнее время в литературе подробно обсуждается одна из важных причин такого рода — слабая зависимость энергетического выхода люминесценции от энергии электронов и фотонов [18]. Имеется целый ряд причин, ведущих к отклонению величины q от постоянства. Некоторые из этих отклонений, особенно при малых E (см., например, [11]), довольно велики и неизбежны.

Пока что основным оружием в борьбе за разрешение было (наряду с улучшением однородности образца) повышение эффективности неорганических сцинтилляторов, что в силу статистических законов улучшает разрешение примерно пропорционально $\sqrt{q}$. С этой точки зрения необходимо добиваться новых высокоэффективных сцинтилляторов.

Строго оценить предельнодостижимую величину R для неорганических сцинтилляторов мы пока не можем. Можно, однако, подойти к этому вопросу полуэмпирически. При воздействии на CsJ-Tl коллимированного пучка α -частиц с энергией 5 MeV получено $R = 0,035$ [38, 39]. Для этой системы $q_0 = 0,06$. Если использовать сцинтилляторы с $q_0 = 0,50$, то, по-видимому, можно будет достигнуть величины $R = 0,01$.

На такой оценке, естественно, трудно настаивать. При наличии хороших сцинтилляторов определяющую роль в практическом разрешении сцинтилляционных счетчиков будет играть разрешение фотоэлектронного умножителя.

О селективности неорганических сцинтилляторов

Для многих практических задач необходимо иметь селективные сцинтилляторы («сцинтилляторы избирательного действия»), позволяющие регистрировать определенный тип излучений или частиц в смешанном потоке фотонов и частиц разного типа. Эта проблема сейчас еще только начинает разрабатываться.

Для избирательной регистрации определенных частиц естественно использовать особенность электронных возбуждений, возникающих в кристаллах при прохождении через них различных квантов и частиц.

Для конкретности рассмотрим некоторые пути разделения протонов (p) и электронов (e). Трек протона отличается от следа электрона по крайней мере в двух отношениях:

1. Средней глубиной проникновения частицы в кристалл (l_p и l_e).

2. Средней объемной плотностью генерированных в кристалле электронно-дырочных пар ($N_p^\pm$ и $N_e^\pm$) и экситонов (N_p^0 и N_e^0). Для экспериментального разделения протонов и электронов можно поэтому использовать различия в $N^\pm$ и N^0 .

Дискриминация по l успешно используется в тонких сцинтиллирующих пластинах [38] и поверхностно активированных сцинтилляторах [39], представляющих собой кристаллы, поверхность которых активирована люминесцирующими ионами методом диффузии из газовой фазы. Дискриминация по $N^\pm$ осуществляется в двух вариантах: по зависимости от $N^\pm$ длительности сцинтилляций (CsJ-Tl) и по зависимости от $N^\pm$ энергетического выхода сцинтилляций (ZnS-Ag). Возможно, конечно, и сочетание нескольких способов дискриминации различных частиц.

Детальный механизм зависимостей $\tau(N^\pm, N^0)$ и $\varrho(N^\pm, N^0)$ пока что не совсем ясен. Осуществлены лишь первые попытки разобраться в этой проблеме (см., например, [13]). Сейчас

ясно, что в основу дискриминации по $q(N)$ следует положить явление нелинейной зависимости квантового выхода электронно-дырочной фотолюминесценции от объемной плотности возбуждения в условиях внешнего тушения. На фоне многочисленных безызлучательных переходов люминесцентный сигнал от легких частиц будет потушен в большей степени, чем люминесцентный сигнал от тяжелых частиц. Это явление особенно хорошо выражено «в нелинейных» цинксульфидных фосфорах.

Необходимо дальнейшее детальное изучение особенностей $\tau(N^\pm, N^0)$ и $q(N^\pm, N^0)$ для разных сцинтилляторов в условиях импульсного возбуждения при разных температурах и разной концентрации тушащих центров. На базе этих исследований можно ожидать в некоторых случаях увеличения отношения q_α/q_β до 10, что было бы очень существенным шагом вперед.

Заключение

Возвращаясь к поставленной во введении проблеме, мы можем теперь сказать, что задача получения для неорганических сцинтилляторов величин $q = 0,50$ (для синего свечения), $\tau = 3 \cdot 10^{-9}$ сек, $R(5 \text{ MeV}) = 0,01$ и $q_\alpha/q_\beta = 10$, в принципе, не является явно нереальной. Можно предположить, что именно эти величины следует рассматривать как предельно-достижимые для неорганических сцинтилляторов. В то же время ясно, что эти предельные величины являются весьма трудно достижимыми, особенно на одном и том же сцинтилляторе.

Рассмотренные выше представления о механизме действия и потенциальных возможностях неорганических сцинтилляторов основаны на многих фактах и на некоторых умозаключениях, они еще во многом неполны, во многом приближенны, а, в какой-то мере, возможно, и ошибочны. Поэтому в заключение нам хотелось бы призвать к критическому отношению к изложенным точкам зрения и к быстрому и интенсивному развитию исследований в области физики неорганических сцинтилляторов.

Поступило в редакцию
22 ноября 1965 г.

1. В. С. Вяземский, И. И. Ломоносов и др. Сцинтилляционный метод в радиометрии, Госатомиздат, М., 1961.
2. Полупроводниковые счетчики, Сб. статей, Госатомиздат, М., 1962.
3. Ф. Д. Клемент, Труды ИФА АН ЭССР, № 1, 3, 1955.
4. А. А. Дунина, З. Л. Моргенштерн, Л. М. Шамо́вский, Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, М., 1960.
5. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, Изв. АН СССР, сер. физич., 29, 373, 1965.
6. Р. И. Гиндина, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, А. А. Маароос, Материалы IV Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
7. M. N. Kabler, Phys. Rev., 136, 1296, 1964.
8. Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физич., 29, 10, 1965.
9. Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 3, 1965.
10. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 103, 1961.
11. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Сб. Радиационная физика IV, Рига, 1966, стр. 71.
12. Ч. Б. Лущик, Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, И. В. Яэк. Материалы IV Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
13. Б. Н. Горбачев, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1966.
14. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы (Материалы II координационного совещания по сцинтилляторам, 1957) М., 1960.
15. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, Изд. Харьковского государственного университета, 1963.
16. Proceedings of the Sixth Scintillation Counter Symposium, Washington, 1960.
17. Proceedings of the Seventh Scintillation Counter Symposium, Washington, 1962.
18. Proceedings of the Eighth Scintillation Counter Symposium, Washington, 1964.
19. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Опт. и спектр., 18, 453, 1965.
20. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физич., 29, 27, 1965.
21. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.
22. Т. И. Эксина, Изв. АН СССР, сер. физич., 29, 50, 1965.
23. К. К. Шварц, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 40.
24. Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 10, 196, 1959.
25. H. Watts, L. Reiffel, M. Oestreich, Nuclear Electronics 1. Proc. Conf. on Nuclear Electronics at Belgrade, 1961, p. 3—15. International Atomic Energy Agency, Vienna, 1962.
26. А. Н. Перцев, А. Н. Писаревский, Л. Д. Сошин, Журнал прикладной спектроскопии 1, 175, 1964.
27. Г. А. Михальченко, М. Я. Шукан, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 191.

28. R. Hofstadter, E. O'Dell, C. Schmidt, IEEE Trans. on Nuclear Science, **NS 11**, 12, 1964.
29. J. Broser, H. Kallmann, C. Reuber, Z. f. Naturforsch., **5a**, 79, 1949.
30. Н. Д. Галанин, А. А. Беликова, Опт. и спектр., сб. статей, **1**, Изд. АН СССР, М.—Л., 1963, стр. 281.
31. И. К. Плявинь, Диссертация, ФИАН СССР, 1958.
32. И. К. Плявинь, Б. Я. Берзинь, Сб. «Радиационная физика», Изд. АН ЛССР, Рига, 1964, стр. 149, 163, 175, 181.
33. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
34. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Материалы IV Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
35. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 000, 1966.
36. R. Edgerton, K. Teegarden, Phys. Rev., **136**, 1091, 1964.
37. Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лущик, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 30, 1966.
38. Л. М. Беляев, А. Б. Гильварг, В. П. Панова, Атомная энергия, **10**, 502, 1961; Кристаллография, **6**, 133, 1961.
39. Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Л. А. Пиногорова, Н. А. Янсон, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 160, 1966.

SOME PROBLEMS IN THE PHYSICS OF INORGANIC SCINTILLATORS

Ch. Lushchik, T. Soovik

The general scheme of the emission processes in inorganic scintillators is discussed and energy losses and time delays in different stages of the scintillation process are analysed.

The best obtainable parameters for an inorganic scintillator are estimated with the following results: $q=0.50$, $\tau=3 \cdot 10^{-9}$ sec, $R=0.01$, $q_a/q_s=10$.

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ И ЯВЛЕНИЯ ФОТО-, КАТОДО- И РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ *

Ч. Б. Лушик, В. П. Денкс, Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья,
Т. А. Соовик, Т. И. Трофимова (Эксина), И. В. Яэк

С целью познания детальных микромеханизмов фото-, катодо- и радиолюминесценции активированных ионных кристаллов проведено экспериментальное исследование роли различных электронных возбуждений кристаллической решетки в явлениях люминесценции. Электронные возбуждения разного типа селективно создавались монохроматическими потоками фотонов (энергии от 3 до 21,2 eV) и моноэнергетическими пучками электронов (энергии от 50 до 500 eV). Для сравнения изучалась люминесценция ионных кристаллов под действием рентгеновских и γ -лучей, быстрых электронов, α -частиц.

На основании проведенных ранее авторами экспериментальных и теоретических исследований рассматривается природа различных электронных возбуждений ионных кристаллов (локальные и псевдолокальные возбуждения, различные катионные и анионные экситоны, электронно-дырочные пары разных сортов и т. д.). Электронные возбуждения кристаллов могут быть разделены на два класса: s -возбуждения (стабильные возбуждения), r -возбуждения (нестабильные возбуждения — резонансы). В ионных кристаллах при комнатной температуре существуют два вида s -возбуждений: простейшие анионные экситоны и электронно-дырочные пары. Нестабильные r -возбуждения за времена 10^{-10} — 10^{-14} распадаются на s -возбуждения. При низких температурах (r, s) -превращения усложняются.

Введение

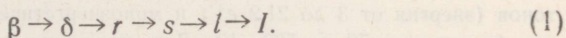
Возможны различные подходы к исследованию детальных механизмов радио- и катодолюминесценции кристаллофосфоров (см., например, [1, 2, 3]). В Тарту эта проблема в течение

* Доложено на IV Совещании по сцинтилляторам и фотоэлектронным умножителям (Харьков, 1965 г.).

последних лет решалась применительно к простейшим ионным кристаллам спектрально-кинетическим методом элементарных возбуждений (например, [4, 5]). Мы стремились выяснить роль различных электронных возбуждений, избирательно создаваемых монохроматическими потоками фотонов или моноэнергетическими потоками электронов, в явлениях радио- и катодолюминесценции ионных кристаллов. Для выяснения элементарных стадий этих явлений особенно актуальна область энергии фотонов и электронов от 1 до 1000 eV.

Цель настоящей статьи — дать краткий обзор полученных на этом пути результатов. В настоящей работе мы уделим особое внимание активированным щелочным йодидам, являющимся типичными неорганическими сцинтилляторами.

В работах [6—8] было показано, что явления люминесценции ионных кристаллов под действием частиц и квантов большой энергии могут быть схематически представлены следующей многостадийной реакцией:



Высокоэнергетические частицы или кванты (β) создают в кристалле каскады вторичных электронов (δ). При взаимодействии δ -электронов с кристаллической решеткой возникают самые разнообразные нестабильные электронные возбуждения (r), которые быстро превращаются в небольшое число (1—2—3) стабильных электронных возбуждений (s). При взаимодействии s -возбуждений со структурными дефектами кристалла возникают локальные электронные возбуждения (l), аннигилирующие с излучением квантов люминесценции (I).

В настоящей работе мы сконцентрируем внимание на одном из основных звеньев реакции (1). Будут рассмотрены s -возбуждения ионных кристаллов и микромеханизмы их взаимодействия с центрами люминесценции. Этот тип (s , l)-превращений играет важнейшую роль в радио- и катодолюминесценции и широко дискутируется в литературе и на совещаниях по физике сцинтилляторов (см., например, [9—11]).

Прежде всего коротко рассмотрим сложившиеся к настоящему времени представления об электронных возбуждениях в типичных ионных кристаллах. На рис. 1 по данным Филиппа и Эренрайха [12] приведены спектры однофотонного поглощения ультрафиолетовой радиации кристаллов KCl, KBr и KJ, измеренные в области энергии фотонов от 5 до 25 eV. Спектры эти имеют весьма сложную структуру, интерпретация которой велась в течение двадцати лет и окончательно не завершилась и к настоящему времени. Однако сегодня в этой сложной проблеме есть и строго обоснованные представления, на которых мы и сосредоточим внимание.

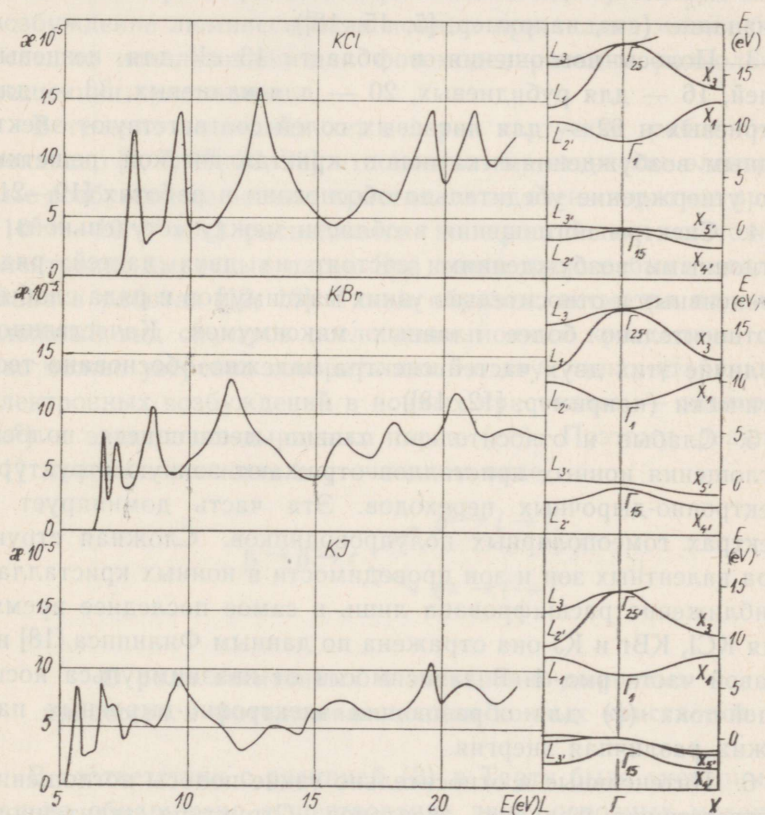


Рис. 1. Спектры поглощения [12] и схема энергетических зон [18] KCl, KBr и KI.

1. Наиболее длинноволновая интенсивная полоса фундаментального поглощения всех щелочногалоидных кристаллов соответствует созданию экситонов — бестоковых подвижных возбуждений кристаллической решетки. Это утверждение доказано огромным экспериментальным материалом и солидно обосновано теоретически (например, [13—15, 4—7]).

2. Следующая за этой полосой слабая ступенька в спектре поглощения соответствует созданию электронов и дырок, т. е. оптическим переходам между валентной зоной и зоной проводимости. Эта точка зрения высказана в работе [16] и впервые доказана экспериментально в тартуских работах [6, 17]. В дальнейшем такая интерпретация «ступеньки» получила множество дополнительных подтверждений и полное признание (см., например, [5, 15, 18]).

3. Полосы поглощения в области 13 eV для цезиевых солей, 16 — для рубидиевых, 20 — для калиевых, 33 — для натриевых и 62 — для литиевых солей соответствуют электронным возбуждениям катионов кристаллической решетки. Это утверждение убедительно обосновано в работах [19—21].

4. Спектры поглощения в области между «ступенькой» и катионными возбуждениями состоят из двух частей: ряда интенсивных и относительно узких максимумов и ряда слабых и относительно более плавных максимумов. Качественное различие этих двух частей спектра надежно обосновано теоретически (например, [12, 18]).

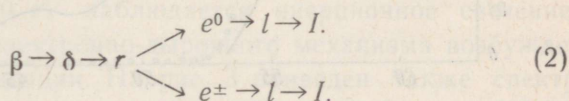
5. Слабые и относительно плавно меняющиеся полосы поглощения ионных кристаллов отражают зонную структуру электронно-дырочных переходов. Эта часть доминирует в спектрах гомеополярных полупроводников. Сложная структура валентных зон и зон проводимости в ионных кристаллах приближенно расшифрована лишь в самое последнее время. Для KCl, KBr и KI она отражена по данным Филиппса [18] на правой части рис. 1. В зависимости от квазимпульса носителей тока (k) для образования электронно-дырочных пар нужна различная энергия.

6. Интенсивные и относительно узкие полосы поглощения соответствуют созданию экситонов. Структура экситонного поглощения как бы повторяет структуру электронно-дырочного поглощения. С каждой элементарной электронно-

дырочной зоной связана своя экситонная полоса поглощения. В спектрах поглощения гомеополярных полупроводников экситонная часть спектра дает ничтожный вклад в общее поглощение.

В последнее время Хопфельд с сотрудниками изучили спектры двухфотонного поглощения KJ и CsJ [22]. Для двухфотонного поглощения правила отбора иные, чем для однофотонного, в результате чего в двухфотонном спектре экситонная часть спектра подавлена и доминирует электронно-дырочная часть. При двухфотонном процессе электронно-дырочные пары генерируются не в тонком приповерхностном слое (как при однофотонном процессе), а в многомиллиметровом слое кристаллической решетки. Поэтому двухфотонное возбуждение люминесценции ионных кристаллов может быть успешно использовано для фотомоделирования радиолуминесценции кристаллов.

В течение последних лет в серии тартуских работ было показано [6, 7, 19, 20, 23], что высокоэнергетические электронные возбуждения ионных кристаллов за очень короткое время (10^{-14} — 10^{-10} сек) распадаются на простейшие экситоны и электронно-дырочные пары. Эта точка зрения была поддержана в работах [12, 18]. Таким образом, несмотря на очень сложный вид спектров поглощения ионных кристаллов, сейчас можно уверенно говорить лишь о двух типах стабильных электронных возбуждений в ионных кристаллах — экситонах (e^0) и электронно-дырочных парах ($e^\pm$). Поэтому реакцию (1) можно переписать в уточненном виде



О роли экситонных и электронно-дырочных процессов в фотолюминесценции ионных кристаллов

В соответствии с реакцией (2) в Тарту было экспериментально обнаружено существование двух основных механизмов возбуждения фотолюминесценции примесных центров в щелочных йодидах — экситонный и электронно-дырочный

(см., например, [24—27, 4—7, 17]). Эти механизмы во многом отличаются друг от друга.

1. На рис. 2 по данным [27, 28] приведены спектры ослабления постоянным электрическим полем (несколько kV/cm) фотолюминесценции Tl^+ -центров для монокристаллов NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl.

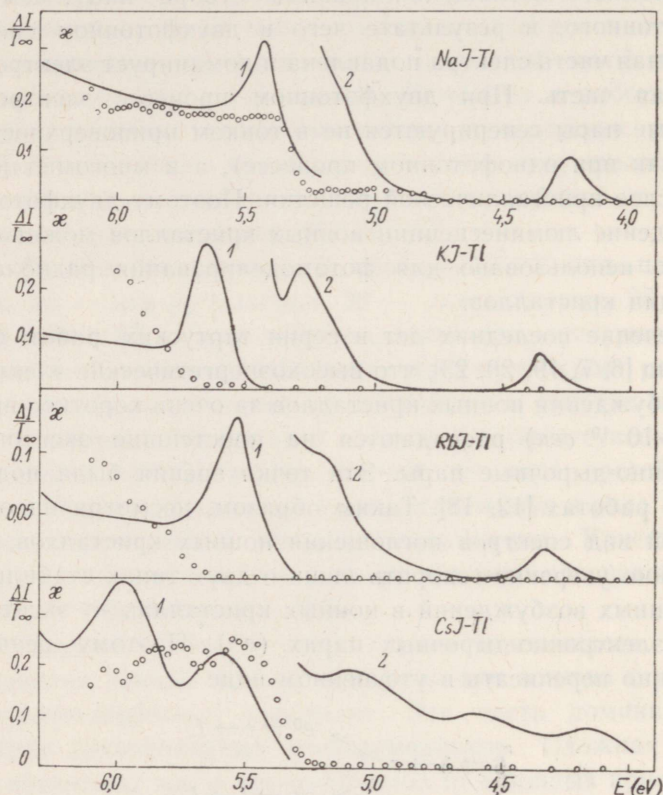


Рис. 2. Влияние постоянного электрического поля (отношение ослабления свечения в момент включения поля ΔI к интенсивности стационарного свечения I_∞) на фотолюминесценцию кристаллов NaJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.% в кристалле, $E = 50 kV \cdot cm^{-1}$); KJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.% в кристалле, $E = 100 kV \cdot cm^{-1}$), RbJ-Tl ($7 \cdot 10^{-2}$ мол.% в кристалле, $E = 44 kV \cdot cm^{-1}$) и CsJ-Tl (10^{-2} мол.% в расплаве, $E = 66 kV \cdot cm^{-1}$) при комнатной температуре (точки); 1 — фундаментальное поглощение по данным [79], 2 — активаторное поглощение.

Для KJ-Tl и RbJ-Tl электрическое поле не влияет на свечение Tl^+ -центров, возбуждаемое в области длинноволновой полосы фундаментального поглощения. Это — давно ожидавшееся прямое экспериментальное проявление бестоковости (нейтральности) экситонных возбуждений в ионных кристаллах. Возбуждение в области «ступеньки» спектра поглощения вызывает электронно-дырочные процессы, легко подверженные действию электрического поля.

Для NaJ-Tl и CsJ-Tl при комнатной температуре электрическое поле влияет на фотолюминесценцию Tl^+ -центров, возбуждаемую во всей исследованной области фундаментального поглощения. Следует считать (см., также [29, 30]), что для этих кристаллов при комнатной температуре происходит ионизация не только высокоэнергетических экситонов, как во всех щелочногалогидных кристаллах, но и некоторой части самых низкоэнергетических экситонов. Этот процесс обуславливает «необычные» свойства фотолюминесценции этих фосфоров при оптической генерации экситонов [20, 29—31].

2. На рис. 3 по данным [31, 32] приведены спектры возбуждения фотолюминесценции Tl^+ -центров для кристалла KJ-Tl. Один из спектров измерен для стационарного свечения. Второй — для кратковременной компоненты свечения Tl^+ -центров длительностью $\approx 10^{-7}$ сек с помощью методики фотосцинтилляций. При прямом фотовозбуждении Tl^+ -центров (4,30—5,30 eV) в свечении доминирует кратковременная компонента. При экситонном возбуждении Tl^+ -центров (5,5—5,7 eV) свечение также почти целиком кратковременное. В области $h\nu > 6,0$ eV наблюдается инерционное свечение, характерное для электронно-дырочного механизма возбуждения фотолюминесценции. На рис. 3 приведен также спектр длительности фотолюминесценции Tl^+ -центров при 293° K, который будет обсужден ниже.

3. На рис. 4,а по данным [6, 33] приведены кривые температурного тушения свечения Tl^+ -центров в кристаллах KJ-Tl. При экситонном механизме возбуждения основная доля свечения Tl^+ -центров тушится за счет безызлучательных переходов внутри Tl^+ -центров, подробно изученных в работе [34]. При электронно-дырочном механизме возбуждения основная доля свечения Tl^+ -центров тушится при значительно более

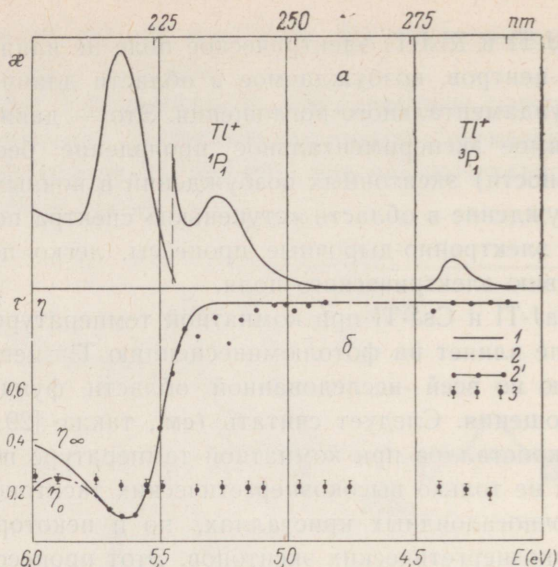


Рис. 3. Монокристалл KJ-Tl: *a* — спектр поглощения (для $h\nu > 5,45$ eV по данным [79]), *б* — спектр квантового выхода стационарной люминесценции — 1, «мгновенной» компоненты ($\tau \ll 1$ сек) фотолуминесценции — 2 и фотосцинтилляции — 2', зависимость длительности фотосцинтилляции от энергии возбуждающих квантов при комнатной температуре — 3.

низких температурах в результате внешнего теплового тушения, очень сильно выраженного и при рентгенолюминесценции KJ-Tl [6, 35].

4. На рис. 4,б по данным [29, 36] приведена зависимость квантового выхода фотолуминесценции Tl^+ -центров в KJ-Tl от интенсивности возбуждающей радиации (E), создающей либо экситоны, либо электронно-дырочные пары. В первом случае выход не зависит от E , во втором при малых E наблюдается резкая зависимость выхода. Электронно-дырочный процесс в щелочногалогенидных кристаллах, как и во многих типичных полупроводниках, явно нелинеен. При больших E безызлучательные процессы играют меньшую роль, чем при слабом возбуждении. Эти процессы еще более резко выражены для электронно-дырочных процессов в цинксульфидных фосфорах (см., например, [37, 38]).

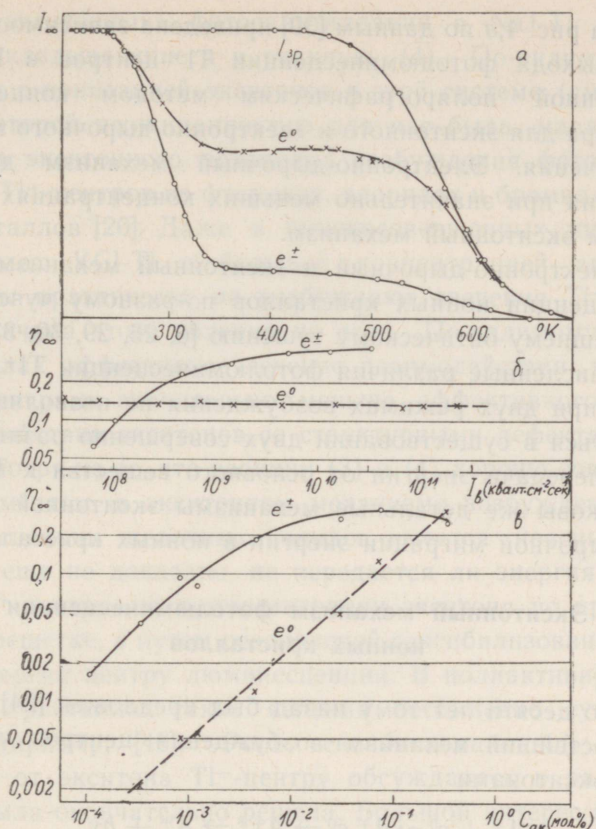


Рис. 4. Характерные особенности люминесценции кристаллофосфора КЖ-Тl при возбуждении в активаторной полосе поглощения (I_{3p_1}), в экситонной полосе (e^0) и в области переходов зона-зона ($e^\pm$): а — кривые температурного тушения стационарной люминесценции (I_{3p_1} , $E_{\text{возб}} = 4,35$ eV; e^0 , $E_{\text{возб}} = 5,8$ eV; $e^\pm$, $E_{\text{возб}} = 6,4$ eV), б — зависимость выхода стационарной люминесценции от плотности возбуждения (e^0 , $E_{\text{возб}} = 5,6$ eV; $e^\pm$, $E_{\text{возб}} = 10,2$ eV). Концентрация активатора в кристалле $5 \cdot 10^{-2}$ мол.%. в — зависимость выхода стационарной люминесценции от концентрации активатора (e^0 , $E_{\text{возб}} = 5,6$ eV; $e^\pm$, $E_{\text{возб}} = 8,6$ eV). Плотность возбуждения $I_B = 10^9$ квант/см⁻²·сек⁻¹.

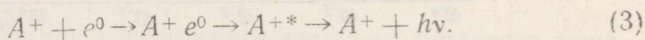
5. На рис. 4,в по данным [39] приведена зависимость квантового выхода фотолюминесценции Tl^{+} -центров в KJ-Tl от определенной полярографическим методом концентрации активатора для экситонного и электронно-дырочного механизмов свечения. Электронно-дырочный механизм достигает насыщения при значительно меньших концентрациях активатора, чем экситонный механизм.

6. Электронно-дырочный и экситонный механизмы фотолюминесценции ионных кристаллов по-разному чувствительны к внешнему оптическому тушению [6, 26, 29, 30, 33].

Перечисленные различия фотолюминесценции Tl^{+} -центров в KJ-Tl при двух режимах возбуждения не позволяют более сомневаться в существовании двух совершенно разных механизмов передачи энергии от основного вещества к Tl^{+} -центрам. Каковы же детальные механизмы экситонной и электронно-дырочной миграции энергии в ионных кристаллах?

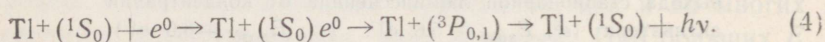
Экситонный механизм фотолюминесценции ионных кристаллов

Около десяти лет тому назад был предложен [24] следующий простейший механизм возбуждения центров люминесценции экситонами



Подвижный экситон, мигрируя по кристаллу, сталкивается с ионом активатора и локализуется около него. Возникает околосрединное возбуждение (подробнее см. [24, 40—42]). Его энергия передается примесному иону. Возбужденный примесный ион переходит в основное состояние с излучением кванта люминесценции.

Применительно к сцинтиллятору KJ-Tl реакция (3) может быть детализирована [43, 44, 31]



Для этого фосфора, а также для RbJ-Tl [31] весь имеющийся экспериментальный материал хорошо согласуется с реакцией (4). Для этих систем реакцию (4) следует считать весьма вероятной. В работах [31, 44] обсуждены некоторые особен-

ности «экситонных» фотосцинтилляций в NaJ-Tl и CsJ-Tl , плохо укладываемые в реакцию (4). По-видимому, они связаны с ионизацией экситонов в этой системе (см. рис. 2).

Некоторой неожиданностью для нас была малая эффективность экситонного механизма возбуждения фотолюминесценции Tl^+ -центров во фторидах, хлоридах и бромиды щелочных металлов [20]. Даже в высокосовершенных нитевидных кристаллах KCl-Tl с большой концентрацией активатора экситоны практически не возбуждают свечения Tl^+ -центров [45]. Причина этого явления не ясна. По-видимому, в этих кристаллах эффективное сечение взаимодействия экситонов с Tl^+ -центрами значительно меньше эффективного сечения взаимодействия экситонов со структурными дефектами*.

Несмотря на то, что реакции (3) и (4) хорошо совпадают с экспериментом, в экситонном механизме возбуждения фотолюминесценции щелочных йодидов имеется неясный пункт. Строго еще не доказано, не передается ли энергия от экситона Tl^+ -центру не путем миграции экситона по кристаллической решетке, а путем резонансной сенсibilизованной передачи энергии центру люминесценции. В полиактивированных ионных кристаллах такие явления несомненно существуют (см., например, [46]). Роль сенсibilизационной передачи энергии от экситона Tl^+ -центру обсуждалась в работе [47], но не была окончательно решена. Большой интерес представляет также выяснение возможности автолокализации экситонов в ионных кристаллах в результате сильного электрон-фононного взаимодействия (ср. с [23]).

Электронно-дырочные механизмы фотолюминесценции ионных кристаллов

Принципиально возможны следующие четыре электронно-дырочных механизма возбуждения свечения центров люминесценции (см., например, [6, 48])

* В хлоридах, например, экситоны весьма эффективно генерируют радиационные дефекты типа F -центров. После облучения кристаллов KCl-Tl в области экситонной полосы поглощения, эти кристаллы дают интенсивную фотостимулированную (в области F -поглощения) люминесценцию Tl^+ -центров.

$$L + e^- + e^+ \rightarrow Le^+ + e^- \rightarrow Le^+e^- \rightarrow L^* \rightarrow L + h\nu, \quad (5)$$

$$L + e^- + e^+ \rightarrow Le^- + e^+ \rightarrow Le^-e^+ \rightarrow L^* \rightarrow L + h\nu, \quad (6)$$

$$L + R + e^- + e^+ \rightarrow L + Re^+ + e^- \rightarrow L + Re^+e^- \rightarrow \\ \rightarrow L^* + R \rightarrow L + R + h\nu, \quad (7)$$

$$L + R + e^- + e^+ \rightarrow L + Re^- + e^+ \rightarrow L + Re^-e^+ \rightarrow \\ \rightarrow L^* + R \rightarrow L + R + h\nu. \quad (8)$$

В первых двух случаях свечение возникает в результате последовательного захвата дырки и электрона (или электрона и дырки) непосредственно центром люминесценции. В последних двух случаях рекомбинация электрона и дырки (или дырки и электрона) осуществляется на особых центрах рекомбинации, выделяющаяся энергия затем сенсibilизационно передается центрам свечения. При этом L и R пространственно разделены.

Нами были осуществлены поиски всех этих электронно-дырочных механизмов возбуждения свечения активированных ионных кристаллов. Оказалось, что по крайней мере механизмы (5) и (6) реально осуществляются. Механизм (7) очень редкий. Его удалось наблюдать лишь на некоторых специально подобранных полиактивированных фосфорах [49, 50]. В огромном большинстве ионных кристаллов центры рекомбинации и центры свечения пространственно совпадают. Об этом свидетельствуют обнаружение и подробное исследование эффекта «запоминания места возбуждения» [51—53].

В сцинтилляционных кристаллах на основе йодидов щелочных металлов основную роль играют механизмы (5) и (6). В последние годы ведется широкая дискуссия об их относительной роли. В работах нашего коллектива показано, что возможна как электронная рекомбинационная люминесценция (механизм 5), так и дырочная рекомбинационная люминесценция (механизм 6) [4, 5, 48, 51, 54]. В работах [55—58] долгое время возможность электронной рекомбинационной люминесценции практически отрицалась на основании соображений о том, что центры свечения в ионных кристаллах служат центрами захвата для электронов, но не могут захватывать дырки [59].

Эксперименты последних лет доказали, что центры свечения в типичных активированных ионных кристаллах могут захватывать как электроны так и дырки. Электроны захватываются непосредственно одновалентными или двухвалентными примесными ионами (см., например, [60—64]). Дырки в кристаллах с двухвалентными активаторами захватываются на компенсирующих их заряд и расположенных рядом катионных вакансиях [63]. В кристаллах с одновалентными активаторами дырки захватываются либо на ионах активатора (Ag^+ , Cu^+) [64—66], либо на ионах галоида рядом с ионами активатора (Tl^+) [51, 67]. Именно благодаря тому, что центры свечения могут захватывать как электроны, так и дырки открывается принципиальная возможность для осуществления обоих механизмов электронно-дырочной передачи энергии (5) и (6). Однако в конкретных случаях может доминировать один из этих механизмов.

В этом отношении типичен пример фосфора KCl-Ag . На рис. 5 приведены оптические, электрические и магнитные характеристики этого фосфора, исследованные в Тарту. После рентгенизации KCl-Ag при 100°K в термолюминесценции можно наблюдать характерные пики 210°K и 370°K . Как показало измерение спектров термолюминесценции, в пике 210°K доминирует зеленое свечение, а ультрафиолетовое свечение ионов серебра не наблюдается. В пике 370°K доминирует свечение ионов серебра, но наблюдается и слабое зеленое свечение.

По данным Халдре и Пунга [68] (см., также качественные результаты [65]) в области 210°K происходит исчезновение парамагнитного поглощения автолокализованных дырок. Одновременно появляются дырки на Ag^+ -центрах и возникают дырочные центры окраски, связанные с захватом дырок ионами Br^- , присутствующими в виде следов в кристаллах KCl-Ag . Это однозначно показывает, что в области 210°K происходит движение дырок, и зеленое свечение KCl-Ag имеет характер дырочной рекомбинационной люминесценции.

По данным [65, 68] в области 370°K происходит исчезновение сигналов ЭПР для Ag^{++} -центров и Ag^0 -центров. Одновременно возрастает число электронных B -центров, и появляется термостимулированная электронная эмиссия [69]. Это показы-

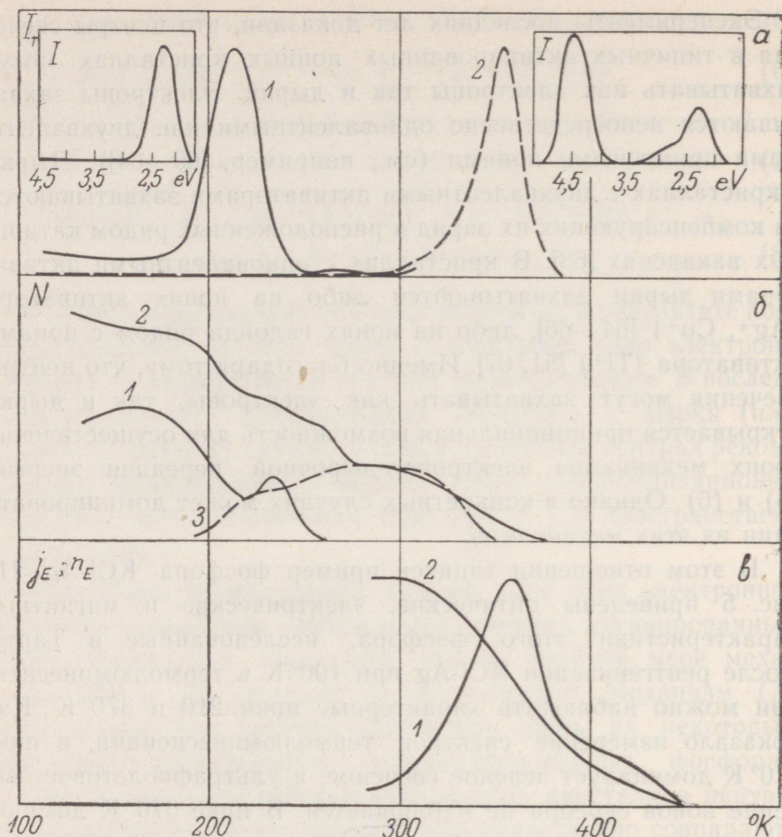


Рис. 5. Электронно-дырочные процессы в фосфоре KCl-Ag: а — термовысвечивание рентгенизованного при 100° K образца с указанием спектрального состава главных пиков. Термолюминесценция измерена через монохроматор: $\lambda_{\text{изл}} = 550 \text{ нм}$ (1) и $\lambda_{\text{изл}} = 273 \text{ нм}$ (2), б — неизотермическая релаксация парамагнитного поглощения Cl⁻-центров (1), Ag⁰-центров (2) и Ag²⁺-центров (3) по данным [68]. Рентгенизация и измерение проведены при 100° K, в — термостимулированная электронная эмиссия (1) и обесцвечивание E-полосы (Ag⁰-центры) рентгенизованного при комнатной температуре образца (2).

важн, что в области 370° K происходит освобождение электронов, и ультрафиолетовое свечение ионов серебра носит характер электронной рекомбинационной люминесценции (реакция 5). Реакция (6) в KCl-Ag практически не осуществляется.

По-видимому, энергия, выделяющаяся при рекомбинации дырок с Ag^0 -центрами, недостаточна для возбуждения Ag^+ -центров. Уменьшение энергии возбуждения ионов серебра в фосфоре KCl-AgJ приводит к тому, что свечение Ag^+J -центров возникает и в области 210°K , где происходит освобождение дырок [54].

Аналогичная ситуация имеет место и для фосфоров, активированных таллием. В KCl-Tl основную роль играет электронная рекомбинационная люминесценция [70]. Однако в KJ-Tl — типичном неорганическом сцинтилляторе — могут осуществляться оба главных электронно-дырочных механизма (реакция 5 и 6) [71].

На рис. 6 приведены измеренные в неизотермическом режиме оптические характеристики рентгенизованного при 85°K кристалла KJ-Tl . В термолюминесценции четко выражены

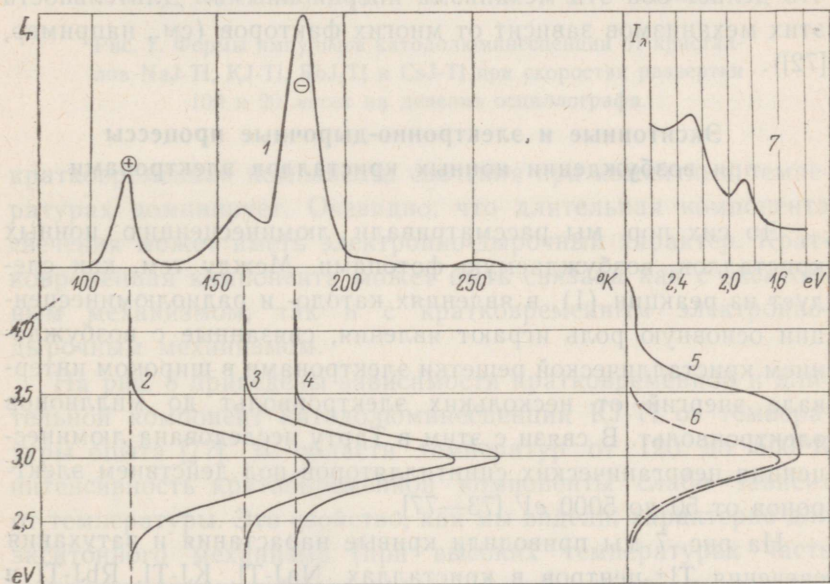


Рис. 6. Кривая термовысвечивания (1), спектры термолюминесценции (2, 3, 4), соответствующие пикам при 110 , 160 и 180°K и спектр фотостимулированной вспышки (5) ($E_{\text{тим}} = 1,8\text{ eV}$) в фосфоре KJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%) после рентгенизации при 80°K . Спектр фотостимулированной вспышки (6) того же кристалла после промежуточного прогрева до 130°K и повторного охлаждения до 80°K и спектр стимуляции после возбуждения кристалла при температуре 80°K (7).

тики при 110, 180° К. Пик 110° К связан с освобождением автолокализованных дырок [71], пик 180° К с термической ионизацией Tl^0 -центров и освобождением электронов [72]. В обоих случаях, как показало сравнение спектров термолюминесценции (рис. 6,б), наблюдается свечение Tl^+ -центров. Свечение Tl^+ -центров возникает и при оптическом выбросе электронов с F - и Tl^0 -центров.

Таким образом, в неорганических сцинтилляторах на основе активированных щелочных йодидов важнейшую роль играют два механизма рекомбинационного свечения — электронная рекомбинационная люминесценция (5) и дырочная рекомбинационная люминесценция (6), возникающие при рекомбинации электронов и дырок на центрах свечения. В обоих случаях возможны более или менее длительные промежуточные локализации электронов и дырок на уровнях захвата, что делает оба эти механизма инерционными. Длительность этих механизмов зависит от многих факторов (см., например, [72]).

Экситонные и электронно-дырочные процессы при возбуждении ионных кристаллов электронами

До сих пор мы рассматривали люминесценцию ионных кристаллов, возбуждаемую фотонами. Между тем, как следует из реакции (1), в явлениях катодо- и радиолюминесценции основную роль играют явления, связанные с возбуждением кристаллической решетки электронами в широком интервале энергий от нескольких электронвольт до миллионов электронвольт. В связи с этим в Тарту исследована люминесценция неорганических сцинтилляторов под действием электронов от 50 до 5000 eV [73—77].

На рис. 7 мы приводили кривые нарастания и затухания свечения Tl^+ -центров в кристаллах $NaJ-Tl$, $KJ-Tl$, $RbJ-Tl$ и $CsJ-Tl$ под действием прямоугольных импульсов пучка электронов с энергией 5 keV [75]. При комнатной температуре свечение щелочных йодидов состоит из двух компонент: кратковременной ($t < 10^{-6}$ сек) и длительной ($t > 10^{-6}$ сек). Для $KJ-Tl$ и $RbJ-Tl$ кратковременная компонента приблизительно в два раза слабее длительной. Для $CsJ-Tl$ и особенно $NaJ-Tl$

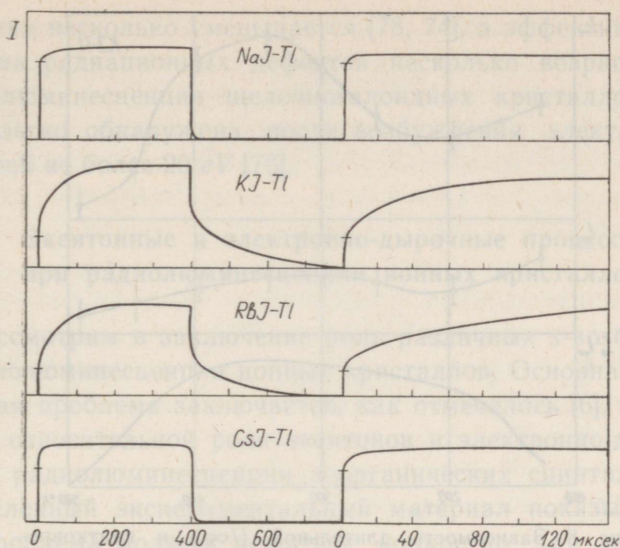


Рис. 7. Формы импульсов катодолуминесценции от кристаллов NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl при скоростях развертки 100 и 20 мксек на деление осциллографа.

кратковременная компонента свечения при комнатных температурах доминирует. Очевидно, что длительная компонента свечения может иметь электронно-дырочный характер. Кратковременная компонента может быть связана как с экситонным механизмом, так и с кратковременным электронно-дырочным механизмом.

На рис. 8 приведены зависимости кратковременной и длительной компонент катодолуминесценции KJ-Tl от температуры опыта [77]. В области температур от 120 до 500°K интенсивность кратковременной компоненты слабо зависит от температуры. Это свойство, как мы видели, характерно для экситонного механизма (при высоких температурах часть экситонов может ионизоваться). Интенсивность длительной компоненты сложным образом зависит от температуры. Ее длительность в области температур от 120 до 500°K варьируется от 50 до по крайней мере 1500 мксек, она зависит, кроме того, от плотности возбуждения. Эти свойства характерны для электронно-дырочных процессов. В KJ-Tl при комнатной температуре эти процессы очень инерционны, и по-

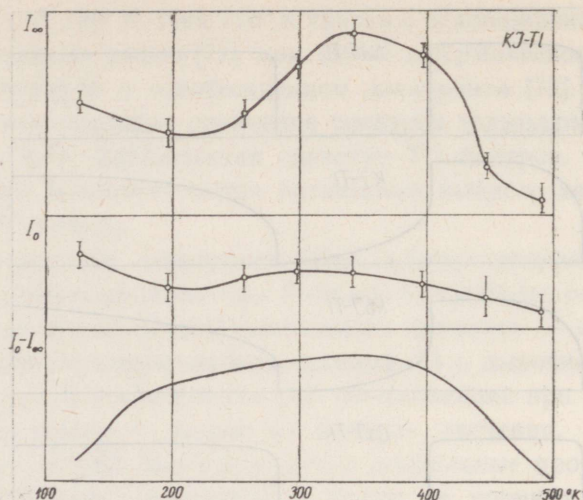


Рис. 8. Зависимость длительной (I_{∞}) и кратковременной (I_0) компонент свечения, разности этих кривых ($I_{\infty} - I_0$) от температуры для фосфора КЖ-Тl 4,9 · 10⁻¹ мол.%) при возбуждении электронами энергии 5000 eV.

тому эти кристаллофосфоры не могут быть полностью использованы в радиoluminesценции. При нагреве КЖ-Тl до 350° К длительность электронно-дырочных процессов несколько сокращается, и эффективность сцинтилляций возрастает почти в два раза. Дальнейший нагрев еще больше сокращает длительность электронно-дырочной компоненты, но не дает повышения эффективности сцинтилляций из-за сильного внешнего теплового тушения luminesценции (уход дырок с Тl⁺-центров).

Отношение кратковременной компоненты к длительной для КЖ-Тl при температуре 340° К достигает величины 0,25. Электроны энергии 5 keV, создают в КЖ-Тl электронно-дырочных пар в несколько раз больше, чем экситонов.

В работе [76] наблюдалась luminesценция Тl⁺-центров в ионных кристаллах при бомбардировке их медленными электронами энергии 50—5000 eV. В этой области энергий механизмы luminesценции ионных кристаллов не обнаруживают каких-либо резких или принципиальных изменений. Лишь в области *L*-краев рентгеновского поглощения эффективность

свечения несколько уменьшается [78, 74], а эффективность генерации радиационных дефектов несколько возрастает [80]. Термолюминесценция щелочногалоидных кристаллов может быть легко обнаружена после возбуждения электронами с энергией не более 20 eV [76].

Экситонные и электронно-дырочные процессы при радиолюминесценции ионных кристаллов

Рассмотрим в заключение роль различных s -возбуждений в радиолюминесценции ионных кристаллов. Основная дискуссионная проблема заключается, как отмечалось [6], в определении относительной роли экситонов и электронно-дырочных пар в радиолюминесценции неорганических сцинтилляторов. Накопленный экспериментальный материал показывает, что эта проблема должна решаться конкретно для различных сцинтилляторов, в том числе даже для различных щелочных йодидов.

Важную информацию об относительной роли экситонных и электронно-дырочных процессов в люминесценции ионных кристаллов дало исследование спектров возбуждения люминесценции в широкой области энергий от 3 до 21,2 eV [7, 81—84], приведшее к обнаружению элементарных актов сцинтилляционного процесса — фотонного умножения в оптической области спектра [83].

На рис. 9 по данным [7] приведены спектры энергетического выхода стационарной I_∞ и кратковременной I_0 ($\tau \ll 1$ сек) люминесценции Tl^+ -центров для кристаллов NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl. Из этих спектров следует, что в области больших энергий отношение I_0/I_∞ приблизительно постоянно и колеблется для разных фосфоров в пределах 0,1—0,25. Эта важная закономерность (как и описанная выше величина I_0/I_∞ для катодолюминесценции KJ-Tl) свидетельствует, что ионизирующие излучения и частицы генерируют в ионных кристаллах по крайней мере в несколько раз больше электронно-дырочных пар $N^\pm$, чем экситонов N_0 .

На рис. 9 мы приводим по данным работ [85, 86] эффективности радиолюминесценции активированных щелочных йодидов при возбуждении α -частицами энергии 5 MeV и γ -кванта-

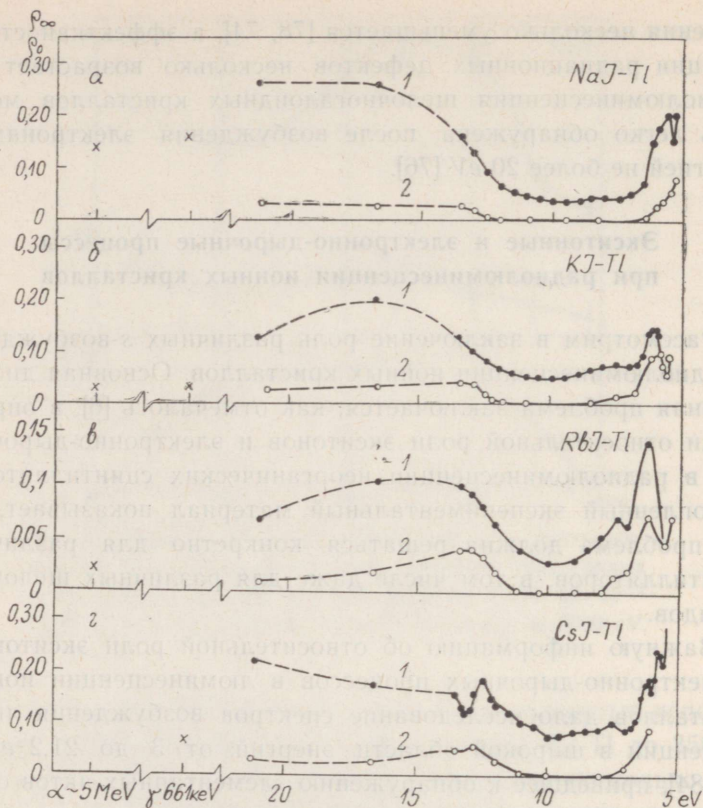


Рис. 9. Зависимость энергетического выхода стационарной люминесценции (1) и безынерционной компоненты фотолюминесценции ($\tau \ll 1$ сек) (2) от энергии возбуждающих квантов для кристаллов NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl. Крестики изображают энергетический выход радиолюминесценции соответствующих фосфоров при α - и γ -возбуждении.

ми энергии 661 keV . Для KJ-Tl и RbJ-Tl энергетический выход сцинтилляций ($q_0 = 0,03$) по величине близок к энергетическому выходу кратковременной фотолюминесценции, возникающей при возбуждении Ti^+ -центров экситонами. Для этих фосфоров сцинтилляционный выход значительно меньше выхода стационарной фотолюминесценции, включающей инерционную электронно-дырочную компоненту. Для NaJ-Tl энергетический выход сцинтилляций ($q_0 = 0,15$) значительно превышает эффективность кратковременной фотолюминесценции

и приближается (хотя и не достигает) к эффективности стационарной фотолюминесценции, которая при больших объемных плотностях возбуждения должна включать малоинерционную электронно-дырочную компоненту. Кристаллы CsJ-Tl также обнаруживают кратковременную электронно-дырочную компоненту, играющую важную роль в их радиолюминесценции.

Таким образом, в радиолюминесценции щелочных йодидов важную роль играют электронно-дырочные процессы. Именно это приводит к зависимости радиолюминесценции от электрического поля [87], к нелинейной зависимости радиолюминесценции от объемной плотности ионизации [88], к подверженности радиолюминесценции (и рентгенолюминесценции) влиянию внешнего теплового тушения [6, 89, 90] и влиянию внешнего оптического тушения [6, 91]. Именно это делает радиолюминесценцию весьма чувствительной к существова-

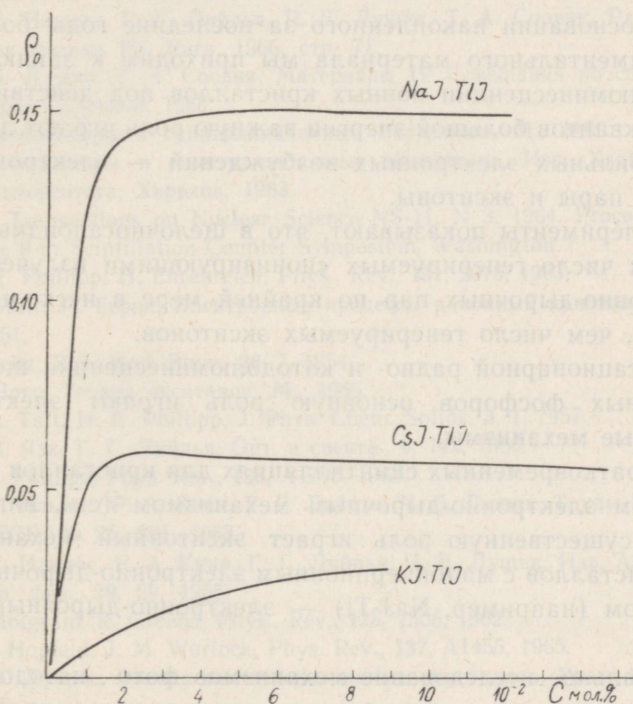


Рис. 10. Концентрационные зависимости энергетического выхода γ -сцинтилляций.

нию и заполнению электронами и дырками различных ловушек для носителей тока [92—94].

На рис. 10 приведены зависимости сцинтилляционных эффективностей кристаллов NaJ-Tl, KJ-Tl и CsJ-Tl от концентраций активатора [95—97]. Для кристаллов NaJ-Tl и CsJ-Tl с преимущественно электронно-дырочным механизмом сцинтилляций при комнатных температурах оптимальная концентрация активатора почти на порядок меньше, чем для кристаллов KJ-Tl, в которых существенную роль в сцинтилляциях играет экситонный механизм. Эта закономерность хорошо согласуется с приведенными на рис. 4 результатами прямых определений концентрационной зависимости фотолюминесценции при экситонном и электронно-дырочном механизмах свечения KJ-Tl.

Заключение

На основании накопленного за последние годы большого экспериментального материала мы приходим к заключению, что в люминесценции ионных кристаллов под действием частиц и квантов большой энергии важную роль играют два сорта стабильных электронных возбуждений — электронно-дырочные пары и экситоны.

Эксперименты показывают, что в щелочногалоидных кристаллах число генерируемых «ионизирующими излучениями» электронно-дырочных пар по крайней мере в несколько раз больше, чем число генерируемых экситонов.

В стационарной радио- и катодолюминесценции щелочногалоидных фосфоров основную роль играют электронно-дырочные механизмы.

В кратковременных сцинтилляциях для кристаллов с инерционным электронно-дырочным механизмом (см., например, KJ-Tl) существенную роль играет экситонный механизм, а для кристаллов с малоинерционным электронно-дырочным механизмом (например, NaJ-Tl) — электронно-дырочный механизм.

Детальное исследование механизмов фото-, катодо- и радиолюминесценции ионных кристаллов позволяет утверждать, что важнейшую роль в этих явлениях играют следующие s , l -превращения:

1. $A^+ + e^+ + e^- \rightarrow A^+e^+ + e^- \rightarrow A^+e^+e^- \rightarrow A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu,$
2. $A^+ + e^+ + e^- \rightarrow A^+e^- + e^+ \rightarrow A^+e^-e^+ \rightarrow A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu,$
3. $A^+ + e^0 \rightarrow A^+e^0 \rightarrow A^{+*} \rightarrow A^+ + h\nu.$

Поступило в редакцию
24 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. В. Моксвин, Катодолюминесценция, ч. 1, ГИТТЛ, М.-Л., 1948.
2. Лж. Биркс, Сцинтилляционные счетчики, ИЛ, М., 1955.
3. В. Л. Левшин, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 346, 1965.
4. Ч. Б. Лушик, Изв. АН СССР, сер. физ. **29**, 10, 1965.
5. Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 3, 1965.
6. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 103, 1961.
7. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Т. А. Соовик, Радиационная физика IV, Рига, 1966, стр. 71.
8. Ч. Б. Лушик, Т. А. Соовик, Материалы IV Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
9. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, М., 1960.
10. Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы, Изв. Харьковского университета, Харьков, 1963.
11. JEE Transactions on Nuclear Science NS-11, N 3, 1964. Proceedings of the 9-th Scintillation Counter Symposium, Washington.
12. H. R. Phillipp, H. Ehrenreich, Phys., Rev., **131**, 2016, 1963.
13. H. Mott, Р. Герни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, 1951.
14. F. Seitz, Rev. Mod. Phys., **26**, 7, 1954.
15. Р. Нокс, Теория экситонов, М., 1966.
16. E. A. Taft, H. R. Phillipp, J. Phys. Chem. Solids, **3**, 1, 1957.
17. И. В. Яэк, Г. Г. Лийдья, Опт. и спектр., **8**, 142, 1960.
18. J. C. Phillips, Phys. Rev., **136**, A1705, 1964.
19. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 221, 1963.
20. Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 29, 1965.
21. A. Molgram, R. Groens, Phys., Rev., **125**, 1506, 1962.
22. J. J. Hopfield, J. M. Worlock, Phys. Rev., **137**, A1455, 1965.
23. Ч. Б. Лушик, Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 245.
24. Ч. Б. Лушик, Н. Е. Лушик, Г. Г. Лийдья, А. А. Тейсс, Труды ИФА АН ЭССР, № 6, 63, 1957.

25. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 101.
26. Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 10, 196, 1959; № 17, 93, 1961.
27. В. П. Денкс, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 219, 1964.
28. В. П. Денкс, Материалы XIV Совещания по люминесценции, Рига, 1965.
29. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 72, 1962.
30. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 109, 1963.
31. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Материалы IV Совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
32. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
33. Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 236, 1961.
34. К. К. Шварц, Г. К. Вале, Б. Я. Зунде, Труды ИФА АН ЭССР № 12, 77, 1960.
35. К. К. Шварц, Э. Д. Алукер, И. П. Мезина, М. М. Трубе, Радиационная физика I, Рига, 1964, стр. 73.
36. Б. Н. Горбачев, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 80, 1964.
37. К.-С. Ребане, Труды ИФА АН ЭССР, № 8, 105, 1958.
38. Б. Н. Горбачев, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 229, 1965.
39. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, А. А. Маароос, Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 216, 1964.
40. Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдья, И. А. Мерилоо, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 3, 1964.
41. С. Г. Зазубович, Г. Г. Лийдья, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 373, 1965.
42. P. Yuster, C. Delbecq, J. Chem. Phys., 21, 892, 1953.
43. Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 272, 1961.
44. Б. Я. Берзинь, И. К. Плявинь, Радиационная физика III, Рига, 1965, стр. 65.
45. Г. К. Вале, Р. И. Гиндина, Ч. Б. Лущик, А. А. Эланго, Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 3, 1964.
46. Х. А. Соовик, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 383, 1965.
47. M. Tomura, Y. Kaifu, J. Phys. Soc. Japan, 15, 1295, 1960.
48. Ch. Lushchik, I. Jaek, Acta Physica Polonica, 26, 703, 1964.
49. В. Я. Карк, Ч. Б. Лущик, И. В. Яэк, Опт. и спектр., 8, 144, 1960.
50. Х. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 35, 1964; № 30, 88, 1964.
51. Ч. Б. Лущик, Х. Ф. Кяэмбре, И. В. Яэк, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 117.
52. И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 10, 166, 1959.
53. И. В. Яэк, М. Ф. Окк, Труды ИФА АН ЭССР, № 21, 96, 1962.
54. Г. К. Золотарев, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 121, 1966.
55. Л. М. Шамовский, Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 221.
56. Л. М. Шамовский, А. А. Дунина, Материалы II Совещания по сцинтилляторам, М., 1957, стр. 40.

57. Л. М. Шамовский, А. А. Дунина, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 13.
58. Л. М. Шамовский, П. А. Пипнис, Изв. АН СССР, сер. физ., 25, 31, 1961.
59. Л. М. Шамовский, А. А. Дунина, Ю. Н. Жванко, Изв. АН СССР, 21, 675, 1957.
60. Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 3, 1955.
61. М. Л. Кац, Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалоидных соединений, Саратов, 1960.
62. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдя, Материалы VII Совещания по люминесценции Тарту, 1959, стр. 101.
63. Г. К. Вале, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 137, 1963.
64. Г. К. Золотарев, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 175, 1963.
65. C. J. Delbecq, W. Hayes M. C. O'Brien, P. H. Yuster, Proc. Roy. Soc., 271, 243, 1963.
66. K. Fukuda, T. Nakagawa, Bull. Inst. Chem. Res., 39, 158, 1961.
67. Н. Н. Кристофель, Материалы XIV Совещания по люминесценции Рига, 1965.
68. Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 133, 1966.
69. А. И. Белкинд, Р. И. Календарев, Радиационная физика I, Рига, 1964, стр. 69.
70. Г. К. Золотарев, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, М. А. Эланго, И. В. Яэк, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 36, 1965.
71. Р. А. Кинк, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 145, 1966.
72. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Труды ИФА, АН ЭССР, № 31, 142, 1966.
73. Т. И. Эксина, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 189, 1963.
74. Т. И. Эксина, Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 98, 1964.
75. Т. А. Соовик, Т. И. Эксина, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 167, 1964.
76. Т. И. Эксина, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 50, 1965.
77. И. Р. Куусман, Т. И. Трофимова, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 130, 1966.
78. A. J. L. Collinson, R. Hill, Proc. Phys. Soc., 81, 883, 1963.
79. J. K. Eby, K. J. Teegarden, D. B. Dutton, Phys. Rev., 116, 1099, 1959.
80. J. Iharna, R. Smoluchovski, Phys. Rev., 137, A259, 1965.
81. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лущик, Опт. и спектр., 18, 453, 1965.
82. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лущик. Опт. и спектр., 18, 631, 1965.
83. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 213, 1964.
84. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.
85. А. Н. Перцев, А. Н. Писаревский, Л. Д. Сошин, Опт. и спектр., 18, 641, 1965.
86. J. N. Blue, D. C. Liu, IRE Transactions on Nucl. Sci NS-9, 48, 1962.
87. Б. О. Вяземский, И. И. Ломоносов, А. Н. Писаревский, Х. В. Протопопов, В. А. Рудин, Е. Д. Тетерин, Сцинтилляционный метод в радиометрии, М., 1961.

88. R. B. Murray, A. Meyer, Phys. Rev., **122**, 815, 1961.
89. E. D. Aluker, Physics Letters, **14**, 17, 1965.
90. K. K. Schwarz, E. D. Aluker, I. P. Mezina, Acta Physica Polonica, **26**, 195, 1964.
91. Н. Д. Максимова, Опт. и спектр., **17**, 790, 1964.
92. Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 281, 1961.
93. Т. А. Соовик, Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 335.
94. Т. А. Соовик, Прикладная спектроскопия, **3**, 279, 1965.
95. Л. М. Беляев, М. Д. Галанин, З. К. Моргенштерн, З. А. Чижикова, ДАН, **99**, 691, 1954.
96. Л. М. Беляев, М. Д. Галанин, З. Л. Моргенштерн, З. А. Чижикова, ДАН, **105**, 57, 1955.
97. Ю. А. Цирлин, С. Н. Комник, Л. М. Соифер, Опт. и спектр., **6**, 422, 1959.

ELECTRON EXCITATIONS IN IONIC CRYSTALS AND PHOTO-, CATHODO- AND RADIOLUMINESCENCE PHENOMENA

Ch. Lushchik, V. Denks, E. Ilmas, R. Kink, G. Liidja, T. Soovik,
T. Trofimova (Eksina), I. Jaek

A comprehensive experimental investigation of the role of various electron excitations of crystals in the luminescence phenomena was carried out with a view to recognize the detail micromechanisms of photo-, cathodo- and radioluminescence in activated ionic crystals. Different electron excitations were selectively generated by beams of monochromatic photons (energy 3—21.2 eV) or monoenergetic electrons (50—500 eV). For comparison the luminescence of ionic crystals excited with X-rays, γ -rays, fast electrons and α -particles was examined.

The nature of different electron excitations of ionic crystals (local and pseudolocal excitations, different cation and anion excitons, electron-hole pairs of various types etc.) is discussed on the basis of earlier experimental and theoretical investigations conducted by the authors. The electron excitations of crystals can be divided into two classes: s-excitations (stable excitations) and r-excitations (unstable excitations-resonances). There exist two kinds of s-excitations in ionic crystals: the simplest anion excitons and electron-hole pairs. The unstable r-excitations dissociate in 10^{-14} — 10^{-10} sec into s-excitations. At low temperatures the (r, s)-conversion gets more complicated.

ФОТОСЦИНТИЛЛЯЦИИ В АКТИВИРОВАННЫХ ЩЕЛОЧНЫХ ИОДИДАХ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ В ОБЛАСТИ ФУНДАМЕНТАЛЬНОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

Э. Х. Реало, Т. А. Соовик

В работе исследованы фотосцинтилляции фосфоров NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl при возбуждении в спектральной области, охватывающей и длинноволновые полосы фундаментального поглощения (от 4 до 6 eV). Определены времена затухания τ . Обсуждается роль электронно-дырочных и экситонных процессов в быстрой передаче энергии возбуждения от основного вещества к активаторным центрам свечения в исследованных кристаллах.

Введение

В сцинтилляционном процессе в активированных щелочно-галоидных кристаллах существенную роль играет передача энергии возбуждения от основного вещества к центрам свечения. В хороших сцинтилляторах эта передача должна осуществляться быстро и эффективно.

Механизм передачи энергии от основного вещества к активатору может быть изучен путем исследования фотосцинтилляций. Так, путем изучения интенсивности и кинетики активаторной люминесценции, возникающей под действием кратковременных импульсов монохроматического ультрафиолетового света, создающих электронные возбуждения основного вещества, может быть исследована скорость и эффективность передачи энергии центрам свечения.

Фотосцинтилляции до сих пор применялись в основном для изучения внутрицентровых процессов. Только в KJ-Tl и CsJ-Tl

наблюдались фотосцинтилляции, возбужденные в самой длинноволновой полосе фундаментального поглощения [1—3].

Задачей настоящей работы является исследование кинетики фотосцинтилляций в активированных таллием щелочных йодидах при возбуждении в области фундаментального поглощения (энергия возбуждающих квантов до 6 eV).

Методика эксперимента

Кинетика фотосцинтилляций исследовалась осциллографическим методом. Для возбуждения использовались искровые разряды в воздухе. Коаксиальный разрядный контур с вольфрамовыми электродами был прикреплен непосредственно на керамическом высоковольтном конденсаторе, который заряжался до 6 kV от выпрямителя через высокоомное сопротивление. Использовались конденсаторы емкостью 330 и 1500 pF , которые давали импульсы света с быстрым фронтом и более медленным затуханием. Длительность их на высоте 0,35 от амплитуды составляла 60 и 80 нсек соответственно и была практически постоянна по всему спектру. При энергиях квантов выше $5,5\text{ eV}$ наблюдались более длительные компоненты затухания искры с временем затухания примерно 0,2 мксек и начальной интенсивностью не более 10% от интенсивности быстрой части. Форма возбуждающих импульсов в ультрафиолетовой области спектра определялась по импульсам люминесценции пластмассового сцинтиллятора или салицилата натрия. Частота следования импульсов задавалась величиной зарядного сопротивления и перенапряжением источника питания относительно напряжения пробоя искрового промежутка.

Выделение нужного спектрального состава возбуждающей радиации проводилось кварцевым монохроматором от спектрофотометра СФ-4. Свечение выделялось стеклянными светофильтрами.

Фотосцинтилляции обнаруживались фотоумножителями типа ФЭУ-36 или ФЭУ-13. Импульс анодного тока ФЭУ передавался через согласованный коаксиальный кабель с волновым сопротивлением $75\text{ }\Omega$ на вход импульсного скоростного осциллографа СИ-11, который работал в режиме однократного за-

пуска. С экрана осциллографа форма одиночных импульсов регистрировалась фотографически.

Полученные кривые затухания вычерчивались в увеличенном масштабе в координатах логарифм интенсивности — время, и по наклону прямых, лучше всего описывающих затухание в средней части спада интенсивности, определялись постоянные затухания. Некоторое искажение начальной стадии затухания ($\approx 0,1$ мксек) создавалось наличием остаточного слабого возбуждения. Малая величина сигнала обуславливала значительные ошибки в определении интенсивности на последних стадиях затухания.

Экспоненциальность затухания мы не могли строго проверить, так как используемый диапазон изменения интенсивностей, определяемый параметрами осциллографа, был невелик (≈ 10 раз). Некоторые явные отклонения от экспоненциального затухания наблюдались при возбуждении фотосцинтилляций в фундаментальных полосах поглощения. По нашим оценкам они только частично обусловлены существованием в этой области спектра возбуждающей искры длительных компонент. Но и в этом случае мы характеризовали затухание одной постоянной τ , определяя ее описанным способом.

Для экспериментов при пониженной температуре (220°K) исследуемые кристаллы помещались в криостат с эллиптическим зеркалом [4], который направлял свет люминесценции на ФЭУ. Объектами исследования являлись монокристаллы NaJ-Tl, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl с типичной для сцинтилляторов концентрацией активатора около 0,1 мол. %. Кристаллы NaJ-Tl и CsJ-Tl были получены из ВНИИ монокристаллов, а KJ-Tl и RbJ-Tl выращены из расплава методом Киропулоса в нашей лаборатории.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Фосфор RbJ-Tl

Начнем изложение результатов с фосфора RbJ-Tl, так как по некоторым данным можно заключить, что в этом фосфоре механизм передачи энергии от основного вещества к центрам свечения выступает в особенно простом виде.

На рис. 1, *а* приведены спектр поглощения RbJ-Tl при комнатной температуре (по данным [5]) и зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов. На рис. 1, *б* и *в* приведены формы фотосцинтилляций, полученные усреднением нескольких импульсов при возбуждении в полосах поглощения активаторных центров и в области фундаментального поглощения. Результаты получены при температурах 295 и 220° K.

При комнатной температуре наблюдается постоянство времени затухания в области активаторного поглощения и небольшой рост в области фундаментального поглощения. Можно отметить также небольшое замедление разгорания при возбуждении в области фундаментального поглощения, вслед-

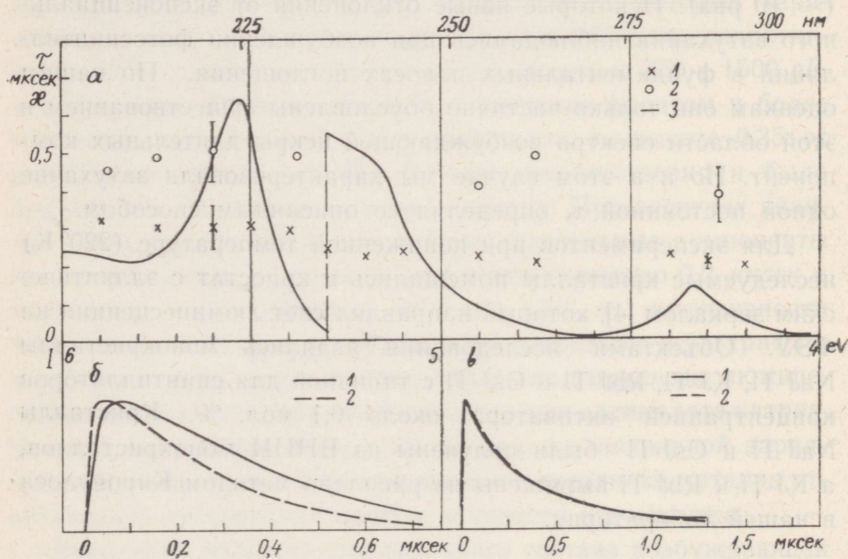


Рис. 1. Фотосцинтилляции в RbJ-Tl: *а* — зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов при температуре 295° — 1 и 220° — 2. Свечение выделялось фильтрами СС-5+БС-8. Спектр поглощения RbJ-Tl при комнатной температуре (по данным работы [5]) — 3. *б* — форма фотосцинтилляций при температуре 295° K при возбуждении фотонами с энергией 5,6 eV — 1 и 4,3 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 60 нсек. *в* — форма фотосцинтилляций при температуре 220° K при возбуждении фотонами с энергией 5,6 eV — 1 и 4,3 eV — 2.

Длительность возбуждающей искры 60 нсек.

ствие чего максимальное значение интенсивности достигается немного позднее (≈ 50 нсек), чем при возбуждении в активаторных полосах поглощения.

Эти эффекты несколько превышают возможное влияние длительных компонент свечения в возбуждающей искре и, следовательно, отражают участие в передаче энергии от основного вещества к активатору процессов с инерцией порядка 0,1 мсек. При 220° К наблюдается своеобразное отклонение от экспоненциального характера затухания фотосцинтилляций даже при возбуждении в активаторных полосах поглощения. Начальным стадиям фотосцинтилляций можно приписать заметно меньшее время затухания, чем более поздним. Эта особенность наблюдается и при возбуждении в полосах фундаментального поглощения.

Описание этого явно неэкспоненциального затухания одной постоянной τ , вносит, естественно, некоторую неточность, но в пределах возможных ошибок можно считать время затухания фотосцинтилляций постоянным во всей исследованной области спектра. Этот вывод подтверждается хорошим совпадением формы фотосцинтилляций, возбужденных фотонами с энергией 4,2 и 5,6 eV.

Процессы, приводящие к независимости времени затухания от энергии возбуждающих квантов при не слишком низких температурах, хорошо освещены в литературе [1, 6] для KJ-Tl. Мы считаем, что высказанные в указанных работах объяснения можно перенести и на RbJ-Tl. Наблюдаемые при 220° К отклонения затухания фотосцинтилляций от экспоненциального характера, по-видимому, возможно объяснить проявлением в небольшой мере при этой температуре быстрой «неравновесной» компоненты внутрицентрального свечения [6].

Возможность возбуждения фотосцинтилляций RbJ-Tl в области фундаментального поглощения свидетельствует о существовании быстрого механизма передачи энергии от основного вещества к активатору в этом фосфоре. Известными ранее проявлениями быстрой передачи энергии в RbJ-Tl являются сцинтилляции при α - и γ -возбуждениях, энергетический выход которых по нашим измерениям немного уступает выходу для KJ-Tl, и наличие быстрой (< 1 мсек) компоненты в катодолюминесценции RbJ-Tl [7]. Независимость величины быст-

рой компоненты катодолюминесценции от температуры, обнаруженная в работе [7], позволяет высказать гипотезу, что быстрая передача энергии в RbJ-Tl в основном имеет экситонную природу.

Преобладание экситонной передачи энергии в стационарной фотолюминесценции RbJ-Tl, возбужденной в длинноволновой полосе фундаментального поглощения, подтверждается результатами работы [8]. Согласно данной работе на интенсивность люминесценции, возбужденной в этой полосе поглощения, электрическое поле не влияет. При возбуждении же в более коротковолновой области спектра наблюдается влияние электрического поля на интенсивность люминесценции.

Таким образом, нам кажется, что фотосцинтилляции, возбужденные в RbJ-Tl в длинноволновой области фундаментального поглощения (а, возможно, и в более коротковолновой) обязаны в основном экситонному механизму передачи энергии от основного вещества к таллиевым центрам свечения. Наблюдаемое при комнатной температуре некоторое различие в форме фотосцинтилляций, возбужденных в длинноволновых полосах поглощения активатора и основного вещества, объясняется помимо технического эффекта (влияние длительных компонент в возбуждающем импульсе света), некоторым участием в быстрой передаче энергии электронно-дырочного механизма с промежуточными локализациями электронов (дырок) на мелких уровнях захвата на время порядка 0,1 мксек. При температуре 220° К, как следует и из результатов работы [17], такой электронно-дырочный механизм становится весьма инерционным и не может участвовать в фотосцинтилляциях. Можно думать, что быстрая передача энергии происходит только за счет экситонного механизма. Быстрота этого механизма приводит к тому, что при этой температуре формы фотосцинтилляций, возбужденных фотонами с энергий 4,2 и 5,6 eV практически совпадают.

Фосфор CsJ-Tl

На рис. 2, а приведены спектр поглощения (см. [5]) и зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов. На рис. 2, б и в представлены формы

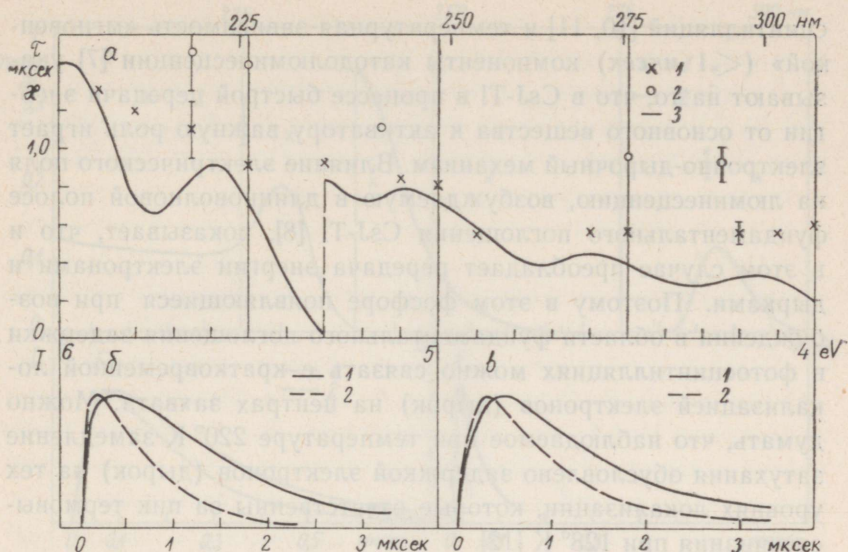


Рис. 2. Фотосцинтилляции в CsJ-Tl: а — зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов при температуре 295° К — 1 и 220° К — 2. Свечение выделялось фильтрами СЗС-9 и ЖС-16. Спектр поглощения CsJ-Tl при комнатной температуре (по данным работы [5]) — 3. б — форма фотосцинтилляций при температуре 295° К при возбуждении фотонами с энергией 5,65 eV — 1 и 4,20 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 80 нсек. в — форма фотосцинтилляций при температуре 220° К при возбуждении фотонами с энергией 5,65 eV — 1 и 4,20 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 60 нсек.

усредненных фотосцинтилляций при возбуждении в полосах поглощения с максимумами при 4,2 и 5,6 eV. Опыты проведены при температурах 295 и 220° К.

При комнатной температуре наблюдается постоянство времени затухания только в области 4—4,8 eV. Начиная с энергии возбуждающих квантов 5 eV, появляется замедление затухания. Форма фотосцинтилляций, возбужденных в области фундаментального поглощения, заметно отличается от формы фотосцинтилляций, возбужденных в активаторных полосах поглощения. Замедляется не только затухание, но и разгорание, как это ранее было обнаружено в работе [3]. Качественно такую же картину можно наблюдать при температуре 220° К.

Относительно большая величина абсолютного выхода γ -сцинтилляций (6%, [9]), различие времени затухания α - и γ -

сцинтилляций [10, 11] и температурная зависимость «мгновенной» (< 1 мксек) компоненты катодолюминесценции [7] указывают на то, что в CsJ-Tl в процессе быстрой передачи энергии от основного вещества к активатору важную роль играет электронно-дырочный механизм. Влияние электрического поля на люминесценцию, возбуждаемую в длинноволновой полосе фундаментального поглощения CsJ-Tl [8], показывает, что и в этом случае преобладает передача энергии электронами и дырками. Поэтому в этом фосфоре появляющиеся при возбуждении в области фундаментального поглощения задержки в фотосцинтилляциях можно связать с кратковременной локализацией электронов (дырок) на центрах захвата. Можно думать, что наблюдаемое при температуре 220°K замедление затухания обусловлено задержкой электронов (дырок) на тех уровнях локализации, которые ответственны за пик термовысвечивания при 128°K [12].

Следует отметить, что наблюдавшийся в работе [3] при понижении температуры резкий рост длительности фотосцинтилляций, возбужденных в длинноволновой полосе фундаментального поглощения, оставшийся необъясненным с точки зрения передачи энергии экситонами, является естественным в случае электронно-дырочного механизма передачи энергии.

Наконец, следует отметить, что из-за относительно малой изученности внутрицентровых процессов в CsJ-Tl, а также из-за возможного появления при возбуждении в области фундаментального поглощения свечения, не связанного с таллиевыми центрами, мы пока воздерживаемся от более детального обсуждения механизма фотосцинтилляций в этом фосфоре.

Фосфор NaJ-Tl

Результаты, полученные при исследовании фотосцинтилляций в NaJ-Tl при комнатной температуре, представлены на рис. 3. На рис. 3, а помимо зависимости времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов, приведен и спектр поглощения NaJ-Tl (использованы данные работы [5]). На рис. 3, б изображены усредненные формы фотосцинтилляций, возбужденных при 4,1 и 5,5 eV. Кроме того,

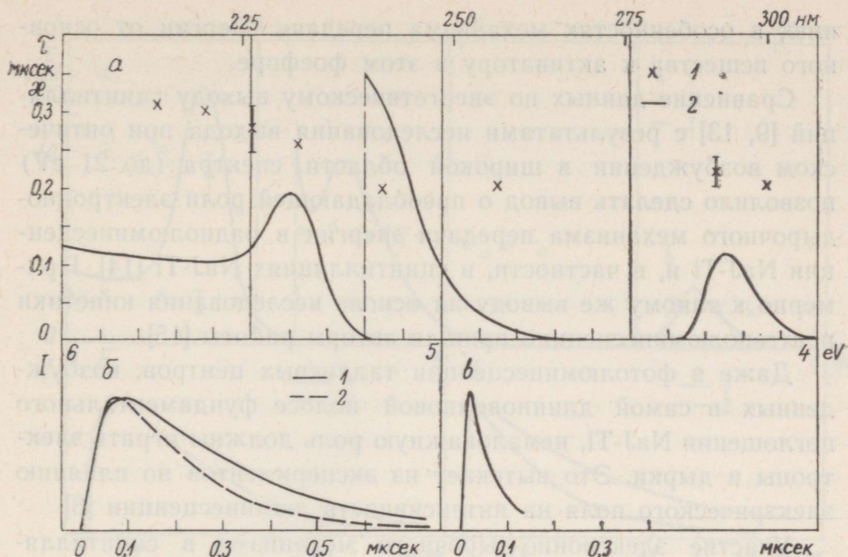


Рис. 3. Фотосцинтилляции в NaJ-Tl: а — зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов при температуре 295° K — 1. Свечение выделялось фильтрами СС-5+БС-8. Спектр поглощения NaJ-Tl при комнатной температуре — 2 (по данным работы [5]). б — форма фотосцинтилляций при температуре 295° K при возбуждении фотонами с энергией 5,5 eV — 1 и 4,15 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 60 нсек. в — форма возбуждающей искры при 5,65 eV, определенная по свечению салицилата натрия. Емкость накопительного конденсатора 330 pF.

на рис. 3, в приведена форма возбуждающих импульсов при энергии квантов 5,65 eV.

Из результатов, кроме постоянства времени затухания фотосцинтилляций в области активаторного поглощения, следует отметить заметный рост τ в области фундаментального поглощения. Рост наблюдается даже в самой длинноволновой полосе фундаментального поглощения. Замедление затухания фотосцинтилляций в этой области по сравнению с полосами активаторного поглощения хорошо видно и из формы импульсов. Этот эффект заметно превышает возможное влияние длительных компонент ультрафиолетовой радиации в искре, использованной для возбуждения фосфора. Объяснение наблюдаемого эффекта заключается, по нашему мнению,

нию, в особенностях механизма передачи энергии от основного вещества к активатору в этом фосфоре.

Сравнение данных по энергетическому выходу сцинтилляций [9, 13] с результатами исследования выхода при оптическом возбуждении в широкой области спектра (до 21 eV) позволило сделать вывод о преобладающей роли электронно-дырочного механизма передачи энергии в радиolumинесценции NaJ-Tl и, в частности, в сцинтилляциях NaJ-Tl [14]. Примерно к такому же выводу на основе исследования кинетики рентгенолюминесценции пришли авторы работы [15].

Даже в фотолюминесценции таллиевых центров, возбужденных в самой длинноволновой полосе фундаментального поглощения NaJ-Tl, немаловажную роль должны играть электроны и дырки. Это вытекает из экспериментов по влиянию электрического поля на интенсивность люминесценции [8].

Участие электронно-дырочного механизма в сцинтилляциях кристаллов NaJ-Tl оказывается возможным благодаря малой глубине уровней захвата, ответственных за главные пики (при 110 и 128° K) термолюминесценции [12]). Время жизни электронов (дырок) на этих уровнях при комнатной температуре меньше, чем длительность внутрицентровых фотосцинтилляций. Однако некоторое увеличение времени затухания фотосцинтилляций при комнатной температуре при возбуждении в области фундаментального поглощения можно объяснить участием в фотосцинтилляциях электронов (дырок), локализованных на уровнях, ответственных за пик термовысвечивания при 110° K. Время жизни захваченных на этих уровнях носителей тока по оценкам работы [12] составляет 0,1 мксек при температуре 293° K.

Фосфор KJ-Tl

Результаты, полученные при исследовании фотосцинтилляций в KJ-Tl представлены на рис. 4. На рис. 4, а приведена зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов при температурах 295 и 220° K и спектр поглощения KJ-Tl при комнатной температуре [5]. На рис. 4, б и в приведены усредненные формы фотосцинтилляций при возбуждении в длинноволновых полосах поглоще-

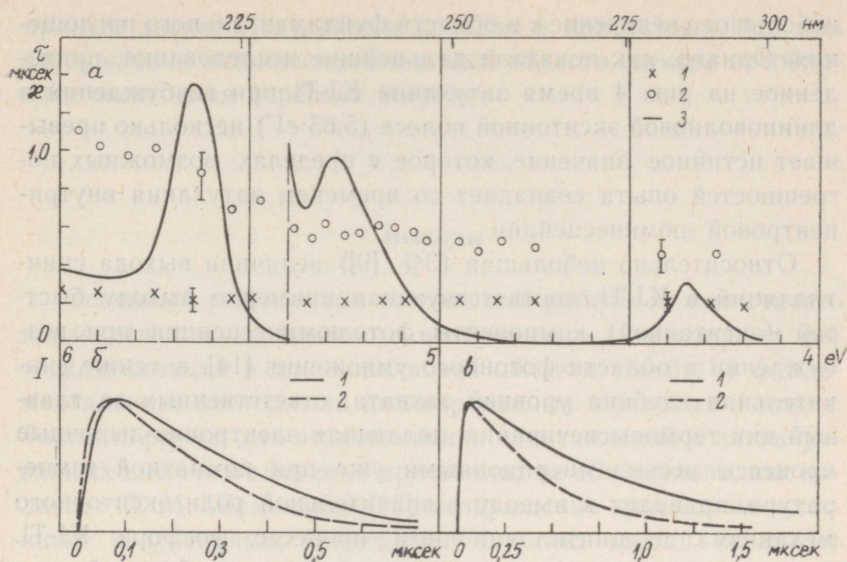


Рис. 4. Фотосцинтилляции в КЖ-Тl: а — зависимость времени затухания фотосцинтилляций от энергии возбуждающих квантов при температуре 295° К — 1 и 220° К — 2. Свечение выделялось фильтрами СС-5+БС-8 при 295° К и СЗС-9+БС-9 при 220° К. Спектр поглощения КЖ-Тl при комнатной температуре (по данным работы [5]) — 3. б — форма фотосцинтилляций при температуре 295° К при возбуждении фотонами с энергиями 5,65 eV — 1 и 4,30 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 60 нсек. в — форма фотосцинтилляций при температуре 220° К при возбуждении фотонами с энергией 5,65 eV — 1 и 4,45 eV — 2. Длительность возбуждающей искры 80 нсек.

ния активатора и основного вещества при тех же температурах.

При комнатной температуре время затухания фотосцинтилляций почти не зависит от энергии фотонов не только в области активаторных полос поглощения, но и в области фундаментального поглощения КЖ. В последней области наблюдаются некоторые изменения в форме фотосцинтилляций, но они мало изменяют наклон кривой в средних стадиях затухания, по которому мы определяем время затухания τ . Частично эти изменения могут быть связаны с искажающим влиянием длительной компоненты возбуждающей радиации.

При температуре 220° К для КЖ-Тl наблюдается постоянство времени затухания в области поглощения активатора и

небольшое увеличение τ в области фундаментального поглощения. Однако, как показали дальнейшие исследования, приведенное на рис. 4 время затухания КЖ-Тl при возбуждении в длинноволновой экситонной полосе (5,65 eV) несколько превышает истинное значение, которое в пределах возможных погрешностей опыта совпадает со временем затухания внутрицентральной люминесценции.

Относительно небольшая (3%, [9]) величина выхода сцинтилляций в КЖ-Тl, соответствующая примерно выходу быстрой (экситонной) компоненты фотолюминесценции при возбуждении в области фотонного умножения [14], а также значительная глубина уровней захвата, ответственных за главный пик термовысвечивания, делающая электронно-дырочные процессы весьма инерционными уже при комнатной температуре, приводит к выводу о значительной роли экситонного механизма в сцинтилляционном процессе фосфора КЖ-Тl. С другой стороны, температурная зависимость быстрой компоненты катодолюминесценции [7] и увеличение выхода сцинтилляций при температурах выше комнатной [16, 17] указывают на заметное участие электронно-дырочных процессов в быстрой передаче энергии в КЖ-Тl.

Наблюдаемые при возбуждении в области фундаментального поглощения фотосцинтилляции КЖ-Тl обязаны, по нашему мнению, в основном экситонному механизму передачи энергии. Но, кроме того, несомненно участие и электронов, и дырок, которые рекомбинируют на центрах свечения после промежуточной локализации носителей тока на уровнях захвата, обуславливающих пик термовысвечивания при 119° К. Задержка на этих уровнях должна быть меньше возможностей обнаружения ее [12] при 293° К, но при температуре 220° длительность этой задержки порядка длительности внутрицентральных процессов, определяющих длительность фотосцинтилляций. Этим может быть объяснено увеличение времени затухания фотосцинтилляций, возбужденных при температуре 220° К в той области спектра, где возможно создание электронов и дырок.

На интенсивность люминесценции, возбужденной в самой длинноволновой полосе фундаментального поглощения КЖ-Тl, электрическое поле не оказывает влияния [8]. Это является

прямым экспериментальным доводом в пользу того, что при возбуждении люминесценции в этой области спектра преобладает экситонная передача энергии.

Выводы

Основным результатом изложенной работы можно считать доказательство возможности возбуждения активаторных фотосцинтилляций в длинноволновой области (5—6 eV) фундаментального поглощения активированных щелочных иодидов. Таким образом, для возникновения сцинтилляций в активированных щелочногалоидных кристаллах не обязательно, как полагает Л. М. Шамовский [18], возбуждение кристаллов жесткими излучениями, имеющими энергию частиц (квантов) выше некоторого порогового значения. Сцинтилляции в активированных ионных кристаллах могут возникать и при оптическом создании простейших элементарных возбуждений кристаллической решетки.

Нам представляется также несомненным, что приведенный экспериментальный материал во многих случаях может быть истолкован как проявление быстрой передачи энергии от основного вещества к центрам свечения с помощью экситонов. Характерные особенности фотосцинтилляций RbJ-Tl (особенно при 220° K), а также KJ-Tl убедительно аргументируют этот вывод.

С другой стороны, изложенные выше результаты содержат также проявление быстрых электронно-дырочных процессов передачи энергии. Характерное разгорание фотосцинтилляций в CsJ-Tl, а также более длительное затухание некоторых фосфоров при возбуждении в области фундаментального поглощения по сравнению с возбуждением в активаторных полосах поглощения, следует приписать промежуточным локализациям носителей тока на мелких уровнях захвата. Нужно отметить, что в предварительных опытах нами обнаружены фотосцинтилляции при возбуждении NaJ-Tl, KJ-Tl и CsJ-Tl квантами в области энергий 10—13 eV, где по данным работы [19] происходит создание только электронов и дырок.

Полученная нами информация о фотосцинтилляциях в активированных щелочных йодидах, описанные в работе [11] особенности кинетики α - и γ -сцинтилляций, а также обширный литературный материал приводят к общему выводу (см. также [14]), что сцинтилляции в активированных ионных кристаллах в общем случае имеют как экситонную, так и электронно-дырочную компоненту. Относительная доля этих компонент различна для конкретных фосфоров и в различных температурных условиях. Лишь в некоторых случаях можно наблюдать одну из этих компонент в практически чистом виде.

Авторы искренне благодарны Ч. Б. Лущику за руководство работой и обсуждение результатов.

Поступило в редакцию
24 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
2. Б. Я. Берзинь, Радиационная физика I, Рига, 1964, стр. 181.
3. Б. Я. Берзень, И. К. Плявинь, Радиационная физика III, Рига, 1965, стр. 65.
4. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 109, 1963.
5. J. Eby, K. Teegarden, D. Dutton, Phys. Rev. **116**, 1099, 1960.
6. Б. Я. Берзинь, Радиационная физика I, Рига, 1964, 175, стр. 163.
7. Т. И. Трофимова, И. Л. Куусман, Изв. АН СССР сер. физич., (в печати).
И. Л. Куусман, Т. И. Трофимова, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 130, 1966.
8. В. П. Денкс ФТТ, 8, 1513, 1966.
9. А. Н. Перцев, А. Н. Писаревский, Л. Д. Сошин, Журнал прикл. спектр. 1, 175, 1964.
10. Г. Н. Белозерский, К. А. Гриднев, А. Н. Писаревский, ПТЭ, № 1, 73, 1961.
11. Э. Х. Реало, Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 275, 1966.
12. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 142, 1966.
13. W. J. Wan Sciver, L. Bogart, Bull. Amer. Phys. Soc., Ser. 2, 142, 1957.
14. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, Радиационная физика IV, Рига, 1966, стр. 71.
15. Я. М. Захарко, В. В. Чепелев, Опт. и спектр., 19, 831, 1965.
16. В. П. Денкс, Дипломная работа, ТГУ, 1961.
17. Э. Д. Алукер, Радиационная физика I, Рига 1964, стр. 89.
18. Л. М. Шамовский, Диссертация, Институт кристаллографии, М., 1965.
19. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Журнал прикл. спектр. 3, 276, 1965.
Б. Н. Горбачев, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 80, 1964.

PHOTOSCINTILLATIONS IN TI-ACTIVATED ALKALI IODIDES UNDER EXCITATION IN THE FUNDAMENTAL ABSORPTION REGION

E. Realo, T. Soovik

The decay times of photoscintillations of NaI-Tl, KI-Tl, RbI-Tl and CsI-Tl single crystals, excited in the fundamental absorption region (energy of exciting quanta ≤ 6 eV) were measured. The role of electron-hole and the exciton mechanisms of energy transport from the host crystal to the Tl-center is discussed.

БЫСТРЫЕ И ДЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ИОННЫХ КРИСТАЛЛОВ

И. Л. Куусман, Т. И. Трофимова (Эксиха)

На основании исследования температурных зависимостей быстрой ($t < 10^{-6}$ сек) и длительной ($t > 10^{-6}$ сек) компонент люминесценции монокристаллов KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl, возбужденных одиночными прямоугольными импульсами пучка электронов энергии 5000 eV, обсуждается природа этих компонент и относительная роль экситонных и электронно-дырочных процессов в катодолюминесценции щелочных йодидов.

В последние годы убедительно показано, что поглощенная основным веществом щелочногалогенидных кристаллофосфоров энергия может передаваться с помощью электронно-дырочных или экситонных процессов. Основная дискуссионная проблема, представляющая фундаментальный интерес для радиационной физики ионных кристаллов состоит в определении относительной роли экситонных и электронно-дырочных процессов в радио- и катодолюминесценции [1, 2].

Для экспериментального разделения электронно-дырочных и экситонных процессов при катодо- и радиолюминесценции можно воспользоваться следующими характерными особенностями этих процессов.

1. Экситонный механизм прямого возбуждения центров люминесценции по своей природе — быстрый, так как время жизни экситонов мало (оценка для идеального кристалла дает величину 10^{-8} сек) и инерционность люминесценции определяется в данном случае длительностью внутрицентровых процессов [3]. Ясно, что электронно-дырочный механизм возбуждения центров люминесценции — инерционный. Однако когда

роль промежуточных локализаций носителей зарядов на центрах захвата невелика, то быстрым может быть и электронно-дырочный процесс.

2. Для экситонного механизма передачи энергии характерна довольно слабая зависимость интенсивности люминесценции от температуры в широком интервале (от температуры автолокализации до температуры диссоциации экситонов), в то время как для электронно-дырочного механизма эта зависимость выражена довольно сильно [2].

3. Для экситонного механизма передачи энергии квантовый выход и длительность люминесценции не зависят от интенсивности возбуждающей радиации, а для электронно-дырочных процессов интенсивность возбуждающей радиации оказывает на них очень сильное влияние [4, 5].

В настоящей работе исследуется кинетика люминесценции щелочногалогенидных кристаллофосфоров при возбуждении их одиночными прямоугольными импульсами электронного пучка в широком температурном интервале ($100\text{--}500^\circ\text{K}$) с целью выяснения относительной роли экситонного и электронно-дырочного механизма миграции энергии от основного вещества к центрам люминесценции.

Методика эксперимента и объекты исследования

Возбуждение исследуемых кристаллофосфоров электронами в широком температурном интервале $100\text{--}500^\circ\text{K}$ производилось в разборной катодной трубке (рис. 1), откачка которой осуществлялась диффузионным насосом ЦВЛ-100 с применением охлаждаемой жидким азотом ловушки. Остаточное давление в трубке во время измерений составляло $5 \cdot 10^{-6}$ — $4 \cdot 10^{-7}$ мм Hg.

Исследуемый образец в виде монокристаллической пластинки толщиной ≈ 1 мм помещался под углом 45° к направлению пучка на дно кварцевого дьюара, в который наливался жидкий азот для охлаждения образца, или помещалась палочная печь для его нагрева.

Электронный пучок запирался отрицательным смещением на управляющем электроде (см. рис. 1) и управлялся одиночными прямоугольными импульсами от генератора Г5-2А. Све-

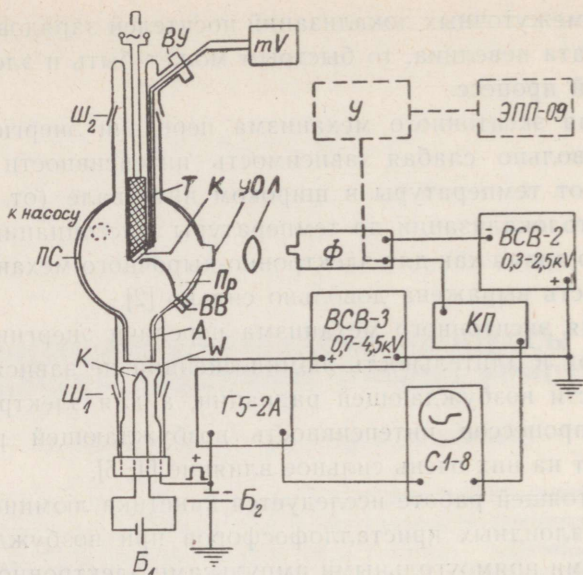


Рис. 1. Блок-схема установки для исследования кинетики катодолуминесценции ионных кристаллов.

К — катод, W — управляющий электрод, А — анод, Ш — шлифы, Пр — пружина, ПС — проводящий слой, П — печь, ВУ — вакуумное уплотнение, mV — милливольтметр, Т — термопара, К — кристалл, УО — уве-
 левое окошко, Л — линза, Ф — фотоэлектронный умно-
 житель ФЭУ-19, ВВ — высоковольтный ввод, ВСВ-3,
 ВСВ-2 — стабилизированные источники высокого напря-
 жения, КП — катодный повторитель, С1-8 — универ-
 сальный осциллограф, Г5-2А — генератор прямоуглы-
 ных импульсов, Б₁, Б₂ — батареи, У — мостиковый уси-
 литель постоянного тока, ЭПП-09 — автоматический
 электронный потенциометр.

чение фосфоров регистрировалось фотоумножителем ФЭУ-19, сигнал от которого через катодный повторитель поступал на вход универсального осциллографа С1-8, который работал в режиме ждущей развертки. Комплект высоковольтных вы-
 прямителей ВСГ давал стабилизированное высокое напря-
 жение для питания фотоумножителя и катодной трубки. Фоку-
 сировка пучка осуществлялась с помощью магнитного поля
 фокусирующей катушки и выбиралась такой, чтобы стацио-

нарная интенсивность люминесценции устанавливалась за время действия импульса. Ток в пучке регулировался изменением тока накала и величиной напряжения открывающих импульсов.

Длительность возбуждающих импульсов составляла 400—800 мксек, крутизна их переднего фронта менее 1 мксек, заднего — несколько мксек. Из-за меньшей крутизны заднего фронта возбуждающего импульса и ввиду невозможности наблюдать на применяемом осциллографе затухание в увеличенном масштабе мы использовали для разделения кратковременной и длительной компонент свечения передние фронты.

За кратковременную компоненту (I_0) принимается доля свечения, имеющая длительность $t < 10^{-6}$ сек (определяется крутизной переднего фронта возбуждающего импульса), за суммарную (I_{max}) — интенсивность свечения в момент прекращения действия импульса, а за длительную — разность этих компонент катодolumинесценции ($I_{max} - I_0$).

После возбуждения кристаллов периодическими прямоугольными импульсами электронного пучка исследовалась их термостимулированная люминесценция. В этом случае катодный повторитель (см. рис. 1) заменялся мостиковым усилителем постоянного тока, который усиливал сигнал, запись сигнала производилась на автоматическом электронном потенциометре ЭПП-09. Термостимулированная люминесценция изучалась в температурном интервале 100—500° К; скорость нагрева — 0,3 град/сек; фильтрами выделялось активаторное свечение (СЗС-22 — для KJ-Tl, RbJ-Tl и ЗС-8 — для CsJ-Tl).

Объектами исследования выбраны типичные неорганические сцинтилляторы — щелочные йодиды KJ, RbJ и CsJ, активированные таллием. Для этих фосфоров при фотолюминесценции экспериментально обнаружены два основных механизма передачи энергии от основного вещества к активатору — экситонный и электронно-дырочный (см., напр., [1, 2]). Существование этих механизмов для щелочногалогенидных фосфоров, возбужденных электронами, обсуждалось нами и Соо-виком [6—8], а их роль в радиолюминесценции — в работах [1, 2, 9—14].

Экспериментальные результаты

На рис. 2 для примера приведены типичные импульсы люминесценции для фосфоров KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl, возбужденных одиночными прямоугольными импульсами электронного пучка длительностью 400 мксек и энергии 5000 eV при двух скоростях развертки (100 и 20 мксек на большое деление), при температуре 216° К.

Как следует из рисунка, в свечении данных фосфоров можно выделить две компоненты — быструю ($t < 10^{-6}$ сек) и инерционную ($t > 10^{-6}$ сек). Доля этих компонент характерна для каждого фосфора. Для KJ-Tl и RbJ-Tl при комнатной температуре кратковременная компонента приблизительно в два раза слабее длительной, а для CsJ-Tl, и особенно для NaJ-Tl, быстрая компонента свечения при комнатной температуре доминирует. Рассмотрим зависимость интенсивностей обеих компонент изученных фосфоров от температуры.

На рис. 3 представлены температурные зависимости суммарной интенсивности люминесценции I_{max} , ее кратковременной I_0 и длительной $I_{max} - I_0$ компонент для фосфора KJ-Tl ($4,9 \cdot 10^{-1}$ мол.%) при возбуждении его одиночными прямоугольными импульсами пучка электронов длительности 800 мксек и энергии 5000 eV.

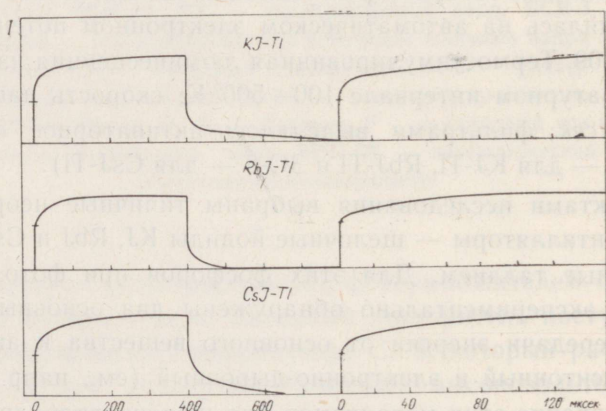


Рис. 2. Формы импульсов катодолуминесценции от кристаллов, KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl, возбужденных одиночными прямоугольными импульсами электронного пучка длительности 400 мксек, энергии 5000 eV, при температуре 216° К.

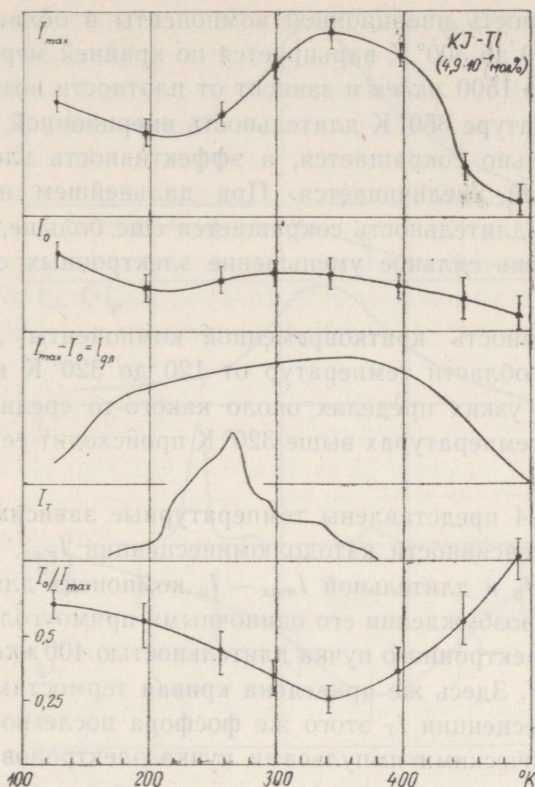


Рис. 3. Зависимость суммарной интенсивности люминесценции I_{max} , ее кратковременной I_0 и длительной ($I_{max} - I_0$) компонент для монокристалла КЖ-Тl ($4,9 \cdot 10^{-1}$ мол.%) от температуры при возбуждении его одиночными прямоугольными импульсами пучка электронов длительности 80 мксек и энергии 5000 eV.

Как следует из рис. 3, в температурных зависимостях суммарной и длительной компонент наблюдается два спада в области низких и высоких температур. В области низкотемпературного спада интенсивности суммарной и длительной компонент катодолюминесценции КЖ-Тl расположены пики термостимулированной люминесценции этого фосфора, возбужденного периодическими импульсами электронного пучка в течение 0,06 сек.

Длительность инерционной компоненты в области температур от 120 до 300° К варьируется по крайней мере в пределах от 30 до 1500 мксек и зависит от плотности возбуждения. При температуре 350° К длительность инерционной компоненты значительно сокращается, а эффективность электронных сцинтилляций увеличивается. При дальнейшем нагревании фосфора ее длительность сокращается еще больше, но происходит и очень сильное уменьшение электронных сцинтилляций.

Интенсивность кратковременной компоненты для этого фосфора в области температур от 120 до 320° К колеблется довольно в узких пределах около какого-то среднего значения, а при температурах выше 320° К происходит ее некоторое ослабление.

На рис. 4 представлены температурные зависимости суммарной интенсивности катодолуминесценции I_{max} , ее кратковременной I_0 и длительной $I_{max} - I_0$ компонент для фосфора RbJ-Tl при возбуждении его одиночными прямоугольными импульсами электронного пучка длительностью 400 мксек и энергии 5000 eV. Здесь же приведена кривая термостимулированной люминесценции I_T этого же фосфора после возбуждения его периодическими импульсами пучка электронов в течение 0,06 сек.

В зависимости интенсивности длительной компоненты от температуры наблюдается два характерных спада: низкотемпературный и высокотемпературный, причем ослабление инерционной компоненты в области высоких температур происходит гораздо быстрее, нежели для фосфора KJ-Tl ($4,9 \cdot 10^{-1}$ мол.%). Если, например, при 400° К интенсивность длительной компоненты от максимальной для KJ-Tl составляла $\approx 90\%$, то в последнем случае всего лишь $\approx 50\%$.

Низкотемпературный спад интенсивности длительной компоненты катодолуминесценции фосфора RbJ-Tl наблюдается в интервале температур 220—280° К. В области этого спада при температуре 236° К расположен наиболее интенсивный пик термостимулированной люминесценции для этого фосфора.

Длительность инерционной компоненты при температурах

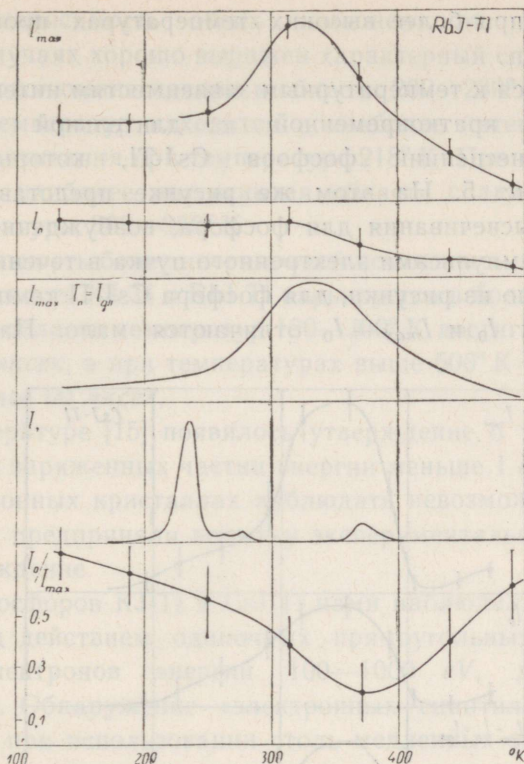


Рис. 4. Зависимость суммарной кратковременной и длительной интенсивности люминесценции монокристалла RbJ-Tl от температуры при возбуждении его одиночными прямоугольными импульсами пучка электронов длительности 400 мксек и энергии 5000 eV.

120—300° К варьируется в пределах 200—700 мксек и, кроме того, зависит от плотности возбуждения.

При дальнейшем нагреве фосфора до температуры 340° К длительность инерционной компоненты сокращается, а эффективность электронных сцинтилляций увеличивается почти в два раза. При еще более высоких температурах ее длительность сокращается еще заметнее, но вместе с тем падает и интенсивность длительной компоненты.

Интенсивность кратковременной компоненты RbJ-Tl в области температур 120—320° К от температуры практически не

зависит, а при более высоких температурах происходит ее ослабление.

Обратимся к температурным зависимостям интенсивностей суммарной, кратковременной и длительной компонент катодолюминесценции фосфора CsJ-Tl, которые приведены на рис. 5. На этом же рисунке представлена кривая термовысвечивания для фосфора, возбужденного периодическими импульсами электронного пучка в течение 0,09 сек.

Как видно из рисунка, для фосфора CsJ-Tl температурные зависимости I_0 и $I_{max} - I_0$ отличаются мало. Наблюдается

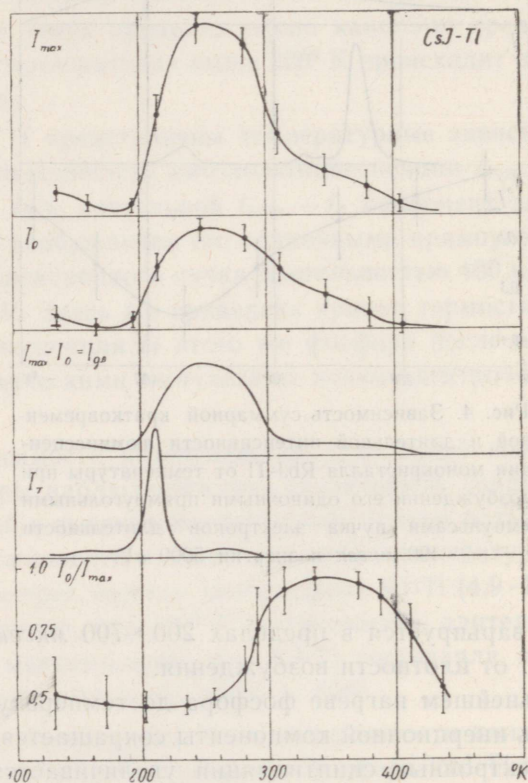


Рис. 5. Зависимость суммарной кратковременной и длительной интенсивности люминесценции монокристалла CsJ-Tl от температуры при возбуждении его одиночными прямоугольными импульсами пучка электронов длительности 400 мксек и энергии 5000 eV.

сильная зависимость обеих компонент от температуры. В обоих случаях хорошо выражен характерный спад интенсивности катодолюминесценции в области 200—230° К, в этой же области температур находится и наиболее интенсивный пик термовысвечивания при температуре 218° К. При высоких температурах наиболее интенсивная область спада приходится на температуры 300—350° К.

Длительность более инерционной компоненты CsJ-Tl в противоположность KJ-Tl и RbJ-Tl варьируется в более узких пределах и в области температур 190—300° К достигает значений 400—800 *мксек*, а при температурах выше 500° К имеет значение не более 60 *мксек*.

В литературе [15] появилось утверждение о том, что под действием заряженных частиц энергии меньше 1 *keV* сцинтилляции в ионных кристаллах наблюдать невозможно. В связи с этим мы предприняли попытку экспериментально проверить это утверждение.

Для фосфоров KJ-Tl и CsJ-Tl нами наблюдались сцинтилляции под действием одиночных прямоугольных импульсов пучка электронов энергии 100—1000 *eV*, длительности 800 *мксек*. Обнаружение «электронных сцинтилляций» этих фосфоров при использовании столь медленных электронов, а также термостимулированной люминесценции NaCl-Tl и KCl-Tl после возбуждения электронами энергии 20—100 *eV* [16] говорит о том, что медленные электроны все же возбуждают свечение ртутеподобных ионов в щелочногалоидных кристаллофосфорах довольно эффективно.

Экситонные и электронно-дырочные процессы в катодолюминесценции щелочногалоидных кристаллофосфоров

1. О природе длительной компоненты катодолюминесценции ионных кристаллов. Кривые разгорания катодолюминесценции щелочногалоидных кристаллофосфоров (см. также [7]) свидетельствуют, что в них можно выделить две компоненты свечения — кратковременную ($t < 10^{-6}$ *сек*) и длительную ($t > 10^{-6}$ *сек*).

Сравнение импульсов катодолюминесценции гомологического ряда щелочногалоидных кристаллофосфоров и цинк-

сульфидных фосфоров с явно выраженным электронно-дырочным механизмом свечения позволило высказать гипотезу [7], что быстрая компонента свечения может быть истолкована как прямое возбуждение примесных центров экситонным ударом, а длительная компонента связана с электронно-дырочным механизмом передачи энергии с промежуточными захватами на уровнях захвата.

Вышеприведенные экспериментальные результаты показывают, что наблюдается сильная зависимость интенсивности длительной компоненты катодолюминесценции фосфоров KJ-Tl , RbJ-Tl и CsJ-Tl от температуры опыта. Для этих фосфоров длительность инерционной компоненты зависит также от плотности возбуждения.

Все эти признаки (длительность процесса, зависимость его от температуры, зависимость длительности свечения от плотности возбуждения), сопровождающие длительную компоненту катодолюминесценции фосфоров KJ-Tl , RbJ-Tl и CsJ-Tl , приводят нас к выводу, что она безусловно обязана электронно-дырочному механизму передачи энергии от основного вещества к центрам люминесценции.

Из температурных зависимостей длительной компоненты катодолюминесценции изученных фосфоров следует, что в области высоких и низких температур наблюдаются спады интенсивности катодолюминесценции. Уменьшение электронных сцинтилляций в области высоких температур для изученных фосфоров происходит из-за сильного внешнего теплового тушения люминесценции в результате ухода дырок с Tl^+ -центров.

Низкотемпературные спады интенсивности длительной компоненты катодолюминесценции фосфоров KJ-Tl , RbJ-Tl и CsJ-Tl , вероятно, можно связать с локализацией электронов на ионах активатора, поскольку в области этих спадов расположены пики термовысвечивания для данных монокристаллов. Не исключена возможность, что они могут быть обязаны также локализации дырок на мелких уровнях захвата.

2. О природе быстрой компоненты катодолюминесценции ионных кристаллов. Из температурных зависимостей интенсивности кратковременной

компоненты катодолюминесценции монокристаллов KJ-Tl и RbJ-Tl следует, что интенсивность кратковременной компоненты этих фосфоров в области температур 120—320° К практически не зависит от температуры, а при более высоких температурах происходит ее некоторое ослабление. Слабая температурная зависимость интенсивности люминесценции наблюдалась также Кинком и Лийдья для фосфора KJ-Tl, возбуждаемого ультрафиолетовой радиацией в экситонной полосе поглощения этого фосфора [17].

Быструю компоненту катодолюминесценции для этих фосфоров мы связываем с экситонными процессами, что подтверждается длительностью этого процесса и его температурной зависимостью. Независимость экситонной компоненты от температуры должна наблюдаться до температур, соответствующих диссоциации экситонов. Некоторое ослабление быстрой компоненты в области более высоких температур может быть связано с диссоциацией экситонов.

Из сравнения температурных зависимостей быстрой и длительной компонент катодолюминесценции фосфора CsJ-Tl вытекает, что они подобны. Отсюда можно заключить, что быстрая компонента CsJ-Tl возникает при малоинерционных электронно-дырочных процессах. В CsJ-Tl, как показано в работах [2, 18], экситоны нестабильны и за очень короткое время успевают диссоциировать.

Таким образом, из вышеприведенного экспериментального материала с несомненностью вытекает, что в свечении CsJ-Tl под действием электронов преобладающую роль играют электронно-дырочные процессы, а в катодолюминесценции KJ-Tl и RbJ-Tl существуют два механизма передачи энергии от основного вещества к центрам люминесценции: экситонный и электронно-дырочный.

Отметим что генерацию электронно-дырочных пар электронами в ионных кристаллах наблюдал Бест [19] при исследовании их спектров характеристических потерь энергии электронами. В последнее время появились данные [20] также о генерации электронным пучком экситонов. Следующая задача состоит в определении относительной роли экситонного и электронно-дырочного механизмов, проявляющихся в катодолюминесценции этих кристаллофосфоров.

3. Об относительной роли электронно-дырочных и экситонных процессов в катодолюминесценции ионных кристаллов. Соотношение этих двух процессов, проявляющихся в катодолюминесценции ионных кристаллов, можно определить экспериментально. Если I_0 — интенсивность кратковременной компоненты свечения, $I_{\max}$ — интенсивность суммарной компоненты свечения, то ясно, что отношение $I_0/I_{\max}$ будет характеризовать относительную долю экситонных процессов, проявляющихся в катодолюминесценции.

На рис. 3—5 приведены зависимости отношения интенсивностей кратковременных компонент I_0 к суммарным $I_{\max}$ от температуры опыта для монокристаллов KJ-Tl, RbJ-Tl и CsJ-Tl. Ясно, что эта зависимость для CsJ-Tl физического смысла не имеет, так как экситонная компонента в катодолюминесценции данного фосфора отсутствует.

Для монокристалла KJ-Tl отношение $I_0/I_{\max}$ при температуре 340°K достигает значения 0,25, а для RbJ-Tl при температуре 370°K — значения 0,2. Эта важная закономерность свидетельствует в пользу того, что в люминесценции щелочных йодидов KJ-Tl и RbJ-Tl, возбуждаемых одиночными прямоугольными импульсами электронного пучка энергии 5000 eV доля электронно-дырочных процессов превосходит долю экситонных процессов.

Подобная закономерность обнаружена и для радиолюминесценции ионных кристаллов [2, 21], т. е. можно утверждать, что в стационарной радио- и катодолюминесценции преобладают электронно-дырочные процессы.

Интересно оценить относительное число экситонов и электронно-дырочных пар, создаваемых электронами в кристаллах (она может отличаться от $I_0/I_{\max}$). Для этого необходимо знать вероятности, с которыми экситоны и электронно-дырочные пары переносят свою энергию центрам свечения. Эти вероятности определены для фотолюминесценции при прямой оптической генерации экситонов и электронно-дырочных пар. По данным работы [22] для KJ-Tl (0,1 мол.%) $\eta_{ex}/\eta_{ep} \cong 0,42$.

Отношение $\frac{I_0}{I_{max}} / \frac{\eta_{ex}}{\eta_{er}}$ может дать относительное число экситонов и электронно-дырочных пар, генерируемых электронами, т. е. $N^0/N^\pm$. Эта оценка безусловно верна лишь при предположении, что потери энергии при фото- и катодолюминесценции (что не очевидно) одинаковы. Оценки показывают, что для КЖ-Т1 при температуре 300° К $N^0/N^\pm \cong 0,89$, а при 340° К, где отношение I_0/I_{max} для КЖ-Т1 минимально, $N^0/N^\pm \cong 0,59$.

Авторы выражают глубокую благодарность Ч. Б. Лушику за руководство работой и ее обсуждение, а также Т. А. Соовику и В. П. Денксу за помощь в работе.

Поступило в редакцию
15 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 15, 103, 1962.
2. Ч. Б. Лушик, В. П. Денкс, Э. Р. Ильмас; Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, Т. И. Эксина, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 89, 1966.
3. Т. А. Соовик, Э. Х. Рэало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
4. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 72, 1962.
5. Б. Н. Горбачев, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 28, 80, 1964.
6. Т. И. Эксина, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 189, 1963.
7. Т. А. Соовик, Т. И. Эксина, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 167, 1964.
8. Т. И. Трофимова (Эксина), И. Л. Куусман, Изв. АН СССР, сер. физ., (в печати).
9. Т. А. Соовик, Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 335.
10. К. К. Шварц, Э. Д. Алукер, И. П. Мезина, М. М. Грубе, Радиационная физика I, 73, 1964.
11. Э. Д. Алукер, Радиационная физика III, 39, 1965.
12. Э. Д. Алукер, И. П. Мезина, К. К. Шварц, Радиационная физика III, 45, 1965.
13. Э. Д. Алукер, И. П. Мезина, К. К. Шварц, Радиационная физика III, 55, 1965.
14. В. О. Вяземский, И. И. Ломоносов, А. Н. Писаревский, Х. В. Протопопов, В. А. Рузин, Е. Д. Тетерин, Сцинтилляционный метод в радиометрии, Госатомиздат, М., 1961.
15. Л. М. Шамовский, Автореферат докторской диссертации, М., 1965.

16. Т. И. Эксина, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 52, 1965.
17. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 109, 1963.
18. В. П. Денкс, ФТТ, **8**, 1513, 1966.
19. Р. Е. Best, Proc. Phys. Soc., **79**, 133, 1962.
20. О. Sueoka, J. Phys., Soc. Japan, **20**, 877, 1965.
21. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Т. А. Соовик, Радиационная физика IV, Рига, 1966, стр. 71.
22. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, А. А. Маароос, Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 216, 1964.

FAST AND SLOW PROCESSES IN CATHODOLUMINESCENCE OF IONIC CRYSTALS

I. Kuusman, T. Trofimova (Eksina)

The temperature dependence of intensity of fast ($\tau < 10^{-6}$ sec) and slow ($\tau > 10^{-6}$ sec) components of luminescence was investigated in the 120—500° K region for KI-Tl, RbI-Tl and CsI-Tl single crystals, excited with single rectangular 400 μ sec pulses of electron beam (5000 eV electrons). In KI-Tl and RbI-Tl the fast component is due to the exciton mechanism of energy migration from host lattice to luminescence centres, in CsI-Tl — with a fast kind of electron-hole mechanism. The slow component of emission in the investigated phosphors is connected with the electron-hole mechanism of energy migration. The relative part of exciton and electron-hole processes in the cathodoluminescence of KI-Tl and RbI-Tl is determined.

РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KJ-Tl И KJ-In

Р. А. Кинк

Исследованы механизмы фото- и термостимулированной рекомбинационной люминесценции кристаллов KJ-Tl и KJ-In. Показано, что атомарные активаторные центры типа Tl^+e^- и In^+e^- могут быть ионизованы под действием света в широком спектральном интервале (1—3,5 eV). Обнаружено, что в кристаллах KJ-Tl и KJ-In активаторная люминесценция возникает как при рекомбинации электронов с дырками, локализованными на центрах свечения, так и при рекомбинации дырок с атомарными центрами.

Введение

Йодиды щелочных металлов получили широкое применение в качестве эффективных сцинтилляционных материалов. В настоящее время ясно (см., например, [1]), что радиолюминесценция этого класса твердых тел возникает в результате передачи энергии от основного вещества к центрам свечения с помощью электронно-дырочных пар и экситонов.

Так как ядерные излучения создают в ионных кристаллах электронно-дырочные пары в большем количестве, чем экситоны [1], то особый интерес представляет исследование детальных механизмов электронно-дырочных процессов, приводящих к свечению йодидов щелочных металлов. В рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров можно выделить пять основных механизмов, различающихся по «знаку» и месту рекомбинации [1]:

1. Свечение возникает при рекомбинации электронов и дырок в участках кристаллической решетки, не содержащих структурных дефектов.

2. Свечение возникает при последовательном захвате центром сначала дырки, а затем электрона.

3. Свечение возникает при последовательном захвате центром свечения сначала электрона, а затем дырки.

4 и 5. Механизмы отличаются от 2 и 3 тем, что включают передачу энергии от центра рекомбинации к пространственно удаленному центру свечения.

Первый механизм может предпочтительно реализоваться в чистых щелочногалоидных кристаллах [2]. Показано, что низкотемпературная люминесценция КЖ возникает в результате рекомбинации электронов с автолокализованными дырками [3, 4]. В активированных щелочногалоидных кристаллах могут осуществляться кроме того и остальные механизмы, так как активатор в состоянии создавать уровни захвата как для дырок, так и для электронов [5]. Для КЖ-Тl образование активаторных электронных и дырочных центров окраски установлено абсорбционными и люминесцентными исследованиями [6, 7, 8].

До настоящего времени выяснен ряд основных черт рекомбинационной люминесценции активированных щелочногалоидных кристаллов. Более подробно изучены хлориды и бромиды щелочных металлов [9—15]. Анализ литературных данных показывает, что рекомбинационную люминесценцию активированных щелочногалоидных кристаллов в широком температурном интервале можно в первом приближении описывать при помощи зонной схемы с четырьмя уровнями захвата (V_K - и F -уровни, электронные и дырочные активаторные уровни). Лушчик показал [16], что комплексное исследование изменений числа электронов и дырок на всех уровнях захвата такой системы позволяет определить знак элементарных ста-

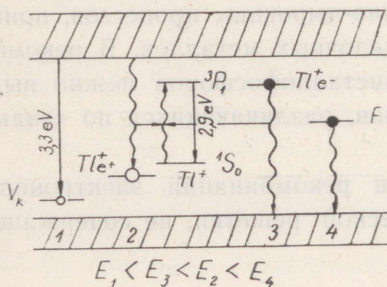


Рис. 1. Предполагаемая схема рекомбинационной люминесценции КЖ-Тl и термическая стабильность E соответствующих центров окраски.

дий неизотермических релаксационных процессов. Цель настоящей работы подробнее изучить рекомбинационную люминесценцию щелочных йодидов, конкретно KJ-Tl и KJ-In, и сопоставить результаты экспериментов с четырехуровневой схемой, представленной на рис. 1.

Объекты и методика исследования

Объектами исследования служили объемноактивированные монокристаллы KJ-Tl и KJ-In, выращенные из соли марки х.ч. по методу Киропулоса (KJ-Tl) и в вакуированных кварцевых ампулах по методу Стокбаргера (KJ-In). Истинные концентрации активатора в кристаллах KJ-In определялись по поглощению с помощью формулы Смакулы (сила осциллятора в 1P_1 -полосе поглощения взята равной 1), а в KJ-Tl по поглощению и полярографическим методом [17].

Все измерения проведены при помощи стеклянного криостата с медным держателем образца, который обеспечивал достижение азотной температуры, медленный и равномерный нагрев образца (3—4 град/мин) и достаточно высокий вакуум во время измерений ($\approx 10^{-3}$ ммHg). Температура кристалла определялась тонкой ($\varnothing 0,12$ мм) медь-константановой термопарой. Рекомбинационная люминесценция изучалась с помощью фото- и термостимуляции кристаллов, возбужденных при 78°K рентгеновскими лучами через стеклянный корпус криостата (до 15 мин).

Для изучения термической стабильности уровней захвата регистрировались интегральные кривые термовысвечивания фосфоров, без применения светофильтров. Центры захвата исследовались также с помощью спектров стимуляции оптической вспышки. Стимуляция осуществлялась через монохроматор спектрофотометра СФ-4. В области энергии квантов 4,5—1,8 eV применялась ксеноновая лампа ДКсШ-1000, а в области 2,2—0,9 eV лампа накаливания. Распределение энергии в спектрах ламп определялось с помощью термостолбика и пересчитывалось на число квантов. Фотостимулированная люминесценция регистрировалась через другой монохроматор спектрофотометра СФ-4.

Для получения информации о центрах свечения были измерены спектры фото- и термостимулированной люминесцен-

ции (об установке см. [9]). При разложении свечения в спектр монохроматор от спектрофотометра СФ-4 был снабжен программой и электродвигателем, так что на быстродвижущейся ленте самописца можно было записать один спектр за 15 сек в шкале, линейной по электронвольтам. На чувствительность электронного умножителя и дисперсию монохроматора спектры не исправлены.

Основные центры захвата для электронов и дырок

На интегральной кривой термовысвечивания кристаллов KJ-Tl и KJ-In, особенно при небольшой концентрации активатора, четко выделяется сильный независимый от активатора элементарный пик [7] с максимумом 110°K (см. рис. 2). Для KJ-Tl методом электронного парамагнитного резонанса показано, что V_K -центры (автолокализованные дырки, J_2^-) разрушаются в области температур 100°K [6]. Из последних исследований Келлера и Муррея [18] по термической переориентации V_K -центров вытекает, что в KJ автолокализованные дырки при $105\text{--}110^\circ\text{K}$ могут перескакивать несколько раз в секунду в новое положение. Некоторые доводы в пользу дырочного происхождения пика 110°K могут дать и люминесцентные методы. В ряде работ [2, 4] низкотемпературная люминесценция чистого KJ убедительно приписывается излучательной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками (свечение с максимумами 3,3 и $4,0\text{ eV}$). Из рис. 4 (кривые 7 и 8, см. также [4]) видно, что излучение, связанное с V_K -центрами, в фотостимулированном свечении отсутствует после высвечивания пика 110°K . При этом возрастает интенсивность фотостимулированного активаторного свечения, так как в результате повторных захватов дырок увеличивается число активаторных центров рекомбинации для электронов. Все эти факты позволяют заключить, что пик термовысвечивания 110°K в кристаллах на основе KJ соответствует освобождению дырок из автолокализованного состояния.

До сих пор по некоторым данным электронного парамагнитного резонанса предполагалось, что в чистых щелочногалоидных кристаллах автолокализованные дырки менее стабильны чем в активированных кристаллах [6, 14]. Для KJ

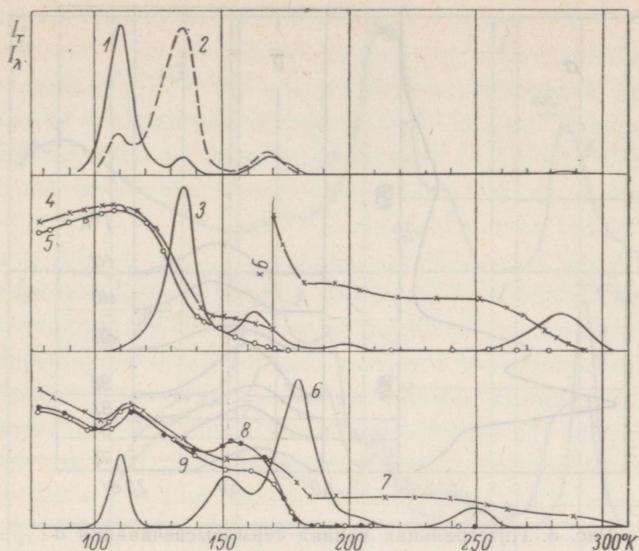


Рис. 2. Кривые термовысвечивания (снятые без фильтров) для кристаллов: 1 — КJ-In ($2 \cdot 10^{-4}$ мол.%), 2 — КJ-In ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), 3 — КJ-In ($4 \cdot 10^{-2}$ мол.%), 6 — КJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%) и зависимость интенсивности фотостимулированной люминесценции от температуры для соответствующих кристаллов при стимуляции квантами с энергией 5, 9 — 1,35 eV; 4, 7 — 1,8 eV и 8 — 2,3 eV. Свечение активатора при вспышке выделялось для КJ-Tl с помощью интерференционного фильтра (437 ± 9 нм) и для КJ-In фильтрами ЖС-18 и СЗС-22. Стимуляция производилась лампой накаливания через монохроматор УМ-2.

показано, что в чистом КJ V_K -центры разрушаются при 78° К. Вероятно, в чистых кристаллах, где электроны главным образом запасаются на мелких уровнях (термически менее стабильных чем V_K -центры), число V_K -центров может значительно уменьшаться за счет рекомбинации с ними термически освобождаемых электронов.

В активированных кристаллах, или в кристаллах, содержащих некоторые другие примеси (NO_2^- и т. д.), имеются глубокие и эффективные уровни захвата для электронов. Поэтому в таких кристаллах мелкие уровни электронами почти не заполняются, и V_K -центры разрушаются термически при 105—110° К путем освобождения дырок из автолокали-

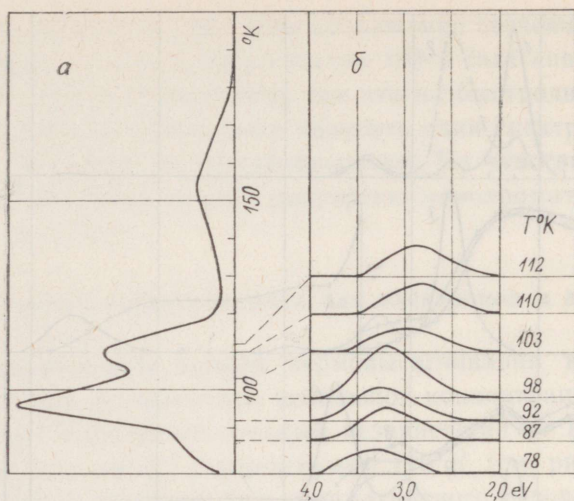


Рис. 3. Интегральная кривая термовысвечивания *a* и спектры термостимулированной люминесценции *б* кристалла КЖ, выращенного в платиновой ампуле.

зованного состояния. Правильность этого предположения иллюстрирует рис. 3. Главная доля светосуммы термостимулированного свечения чистого КЖ высвечивается в трех низкотемпературных пиках с максимумами около 85, 96 и 110° К. Спектры фосфоресценции и термолюминесценции указывают на электронную природу пиков 85 и 96° К. В этих пиках наблюдается свечение, характерное для рекомбинации электронов с V_K -центрами (3,3 eV). В пике 110° К спектральный состав люминесценции существенно изменяется (2,85 eV). Это проще всего объяснить изменением знака термически освобождаемых носителей тока. Таким образом, дырочный пик в чистом кристалле наблюдается при тех же температурах, что и в активированном.

Вторым важным видом центров захвата являются электронные активаторные центры типа Tl^+e^- и In^+e^- . По кривым термовысвечивания кристаллов с тремя активаторами (Tl, In, Ag), используя закономерности в гомологических рядах, в работе [7] определена термическая устойчивость атомарных центров для целого ряда активированных щелочногалогенидных

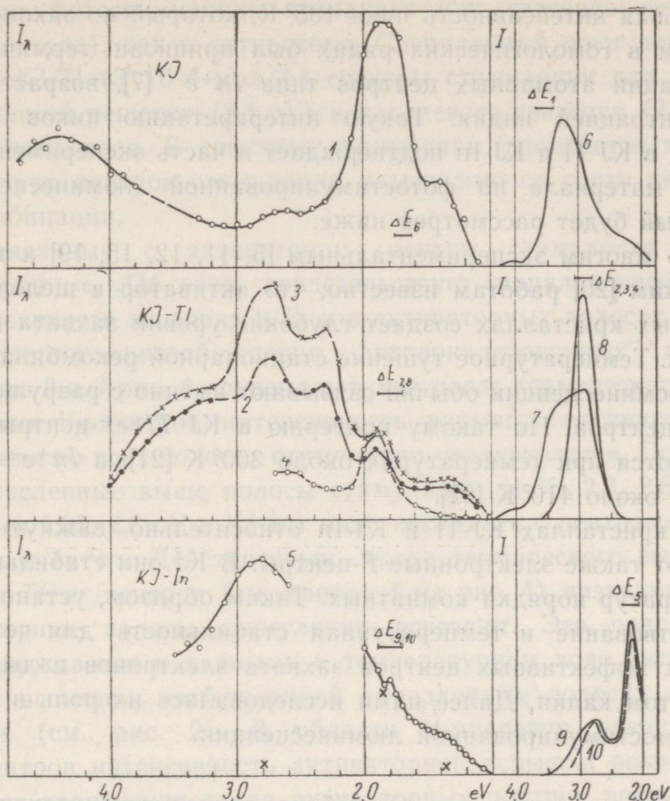


Рис. 4. Спектры стимуляции 1—5 и фотостимулированного свечения 6—10 рентгенизованных и измеренных при 78° K кристаллов KJ (выращены в платиновой ампуле), KJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%) и KJ-In ($4 \cdot 10^{-2}$ мол.%) ; 2, 8, 10 — после промежуточного прогрева до 130° K; 4 — после промежуточного прогрева до 200° K (масштаб кривой 4 увеличен в 10 раз). Крестики принадлежат спектру стимуляции кристалла KJ-In ($2 \cdot 10^{-4}$ мол.%) для излучения 3,4 eV; ΔE_1 , $\Delta E_{2,3,4}$, ΔE_5 и ΔE_6 , $\Delta E_{7,8}$, $\Delta E_{9,10}$ показывают энергетические интервалы, использованные при измерении спектра стимуляции и излучения соответственно.

кристаллов. В KJ-Tl (см. рис. 2) пик термовысвечивания с максимумом 180° K является электронным и соответствует уходу электронов с центров Tl^+e^- .

Для KJ-In на рис. 2 приведены кривые термовысвечивания трех кристаллов, содержащих разное количество индия. Отно-

сительная интенсивность пика 135°K , который по закономерностям в гомологических рядах был приписан термической ионизации атомарных центров типа $\text{In}^{+}\text{e}^{-}$ [7], возрастает с концентрацией индия. Такую интерпретацию пиков 180 и 135°K в КЖ-Тl и КЖ-In подтверждает и часть экспериментального материала по фотостимулированной люминесценции, который будет рассмотрен ниже.

По многим экспериментальным [5, 11, 12, 15, 19] и теоретическим [20] работам известно, что активатор в щелочногаллоидных кристаллах создает глубокие уровни захвата и для дырок. Температурное тушение стационарной рекомбинационной люминесценции обычно связывают именно с разрушением этих центров. По такому критерию в КЖ $\text{Tl}^{+}\text{e}^{+}$ -центры разрушаются при температурах около 300°K [21], а $\text{In}^{+}\text{e}^{+}$ -центры — около 410°K [22].

В кристаллах КЖ-Тl и КЖ-In относительно важную роль играют также электронные F -центры. В КЖ они стабильны до температур порядка комнатных. Таким образом, установлено существование и температурная стабильность для четырех самых эффективных центров захвата электронов и дырок в йодистом калии. Далее нами исследовалась их роль в фотостимулированной люминесценции.

Фотостимулированная рекомбинационная люминесценция

Как уже было показано, при низкой температуре в возбужденных кристаллах КЖ-Тl и КЖ-In существуют стабильные активаторные электронные центры окраски типа $\text{Tl}^{+}\text{e}^{-}$ и $\text{In}^{+}\text{e}^{-}$. Фотоионизация этих центров, как и F -центров, вызывает фотостимулированную люминесценцию. На рис. 4 приведены спектры стимуляции рентгенизованных при азотной температуре кристаллов КЖ, КЖ-Тl и КЖ-In. В спектрах стимуляции для КЖ-Тl кроме F -полосы ($1,9\text{ eV}$) наблюдаются максимумы при $1,35$, $2,3$, $2,8\text{ eV}$ и в более коротковолновой области. Для КЖ-In картина подобная, выделяются максимумы $1,35$, $1,9$ (F -центры) и $2,8\text{ eV}$. Эти полосы стимуляции (кроме F -центров и относительно слабой полосы $1,4\text{ eV}$) в чистом КЖ отсутствуют, и их следует связывать с активатором.

При фотостимуляции возникает как свечение решетки (V_K -центров), так и активатора. Специальный опыт показал, что в КJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%) спектры стимуляции для свечения чистой решетки ($3,3 \text{ eV}$) и таллиевого свечения ($2,9 \text{ eV}$) не различаются. В спектрах стимуляции отражается только структура центров стимуляции независимо от сорта центров рекомбинации.

Связанные с активатором центры стимуляции явно электронные. Об этом свидетельствует параллельный ход интенсивности вспышки в F - и в активаторных полосах после термического освобождения автолокализованных дырок. Кривые 2 и 3 рис. 4 показывают, что после термического разрушения V_K -центров интенсивность вспышки активаторного свечения во всех полосах стимуляции увеличивается. Поэтому перечисленные выше полосы стимуляции ($1,35, 2,3, 2,8 \text{ eV}$ в КJ-Tl и $1,35, 2,8 \text{ eV}$ в КJ-In) надо связывать с центрами типа Tl^+e^- и In^+e^- . Действительно, после термического высвечивания Tl^+e^- -центров (см. кривая 4 на рис. 4) названные активаторные полосы стимуляции исчезают. Это положение подтверждается и данными о температурном ходе интенсивности вспышки, возбужденной в различных полосах стимуляции (см. рис. 2). В области температур разрушения V_K -центров интенсивность активаторной вспышки возрастает за счет увеличения числа активаторных центров рекомбинации. Сильное уменьшение активаторной вспышки наблюдается при разрушении Tl^+e^- - и In^+e^- -центров. При этом стимулированная в полосах $1,35$ и $2,3 \text{ eV}$ люминесценция пропадает совсем, а F -вспышка остается. Ослабление F -вспышки вызвано уменьшением числа центров рекомбинации (Tl^+e^+) после высвечивания основной доли запасенной светосуммы. Таким образом, можно считать, что электронные центры окраски типа Tl^+e^- и In^+e^- разрушаются под действием света в широком спектральном интервале ($1-3,5 \text{ eV}$), в котором выделяется ряд характерных максимумов. Возможно, что эти максимумы связаны с различными электронными переходами в атомарных таллиевых и индиевых центрах.

По спектрам вспышки можно судить о центрах рекомбинации, которые участвуют в процессе люминесценции. При 78° K в КJ свечение возникает в основном при рекомбинации

электронов с V_K -центрами ($3,3 \text{ eV}$), но существуют также слабое желтое и синее свечение (рис. 4). В KJ-Tl при данных концентрациях активатора наблюдается свечение V_K - и Tl^+ -центров, а в KJ-In кроме сильного индиевого и слабого свечения V_K -центров обнаруживается также синее излучение неизвестного происхождения. После термического высвечивания V_K -центров исчезает свечение $3,3 \text{ eV}$, и возрастает интенсивность таллиевого свечения.

В концентрационном ряду KJ-In с уменьшением содержания In возрастает роль излучения чистой решетки (см. рис. 5). При малой концентрации ($2 \cdot 10^{-4}$ мол. % In) свечение индия в спектре вспышки уже не обнаруживается, но кроме свечения V_K -центров наблюдается некоторая доля синего свечения, что проявляется в несимметричности полос излучения и в небольшом смещении полосы ($3,2 \text{ eV}$ вместо предполагаемого $3,3 \text{ eV}$). Рис. 5 показывает также, что спектр излучения не зависит от того, освобождаются ли электроны

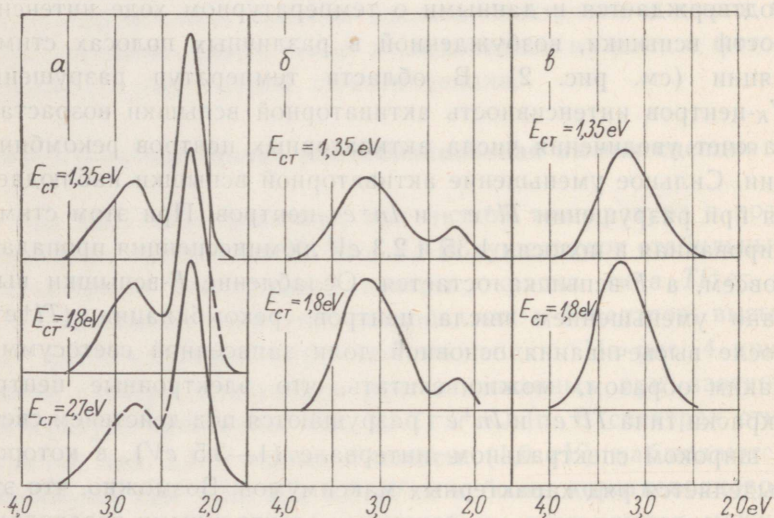


Рис. 5. Спектры фотостимулированной люминесценции при разных энергиях стимулирующих квантов E_{CT} для кристаллов: а — KJ-In с концентрацией индия $4 \cdot 10^{-2}$ мол. %, б — $6 \cdot 10^{-3}$ мол. % и в — $2 \cdot 10^{-4}$ мол. %. Рентгенизация и измерения проведены при 78° K .

светом с F -уровней или активаторных уровней. Одинаковые спектры свечения при освобождении электронов с F - или активаторных уровней и для кристалла KJ-Tl.

Термостимулированная рекомбинационная люминесценция

Так как дырочные (V_K) и электронные (Tl^+e^- , In^+e^-) центры окраски разрушаются при разных температурах, оказалось возможным по спектрам термолюминесценции исследовать отдельно дырочный и электронный механизмы активаторной рекомбинационной люминесценции. Главный неясный вопрос состоит в том — возбуждается ли активаторное свечение при рекомбинации дырок с электронными активаторными центрами (Tl^+e^- , In^+e^-), и если да, то какова эффективность этого механизма.

Для решения этой задачи надо иметь кристалл KJ-In с подходящей концентрацией активатора. В кристалле с большой концентрацией индия ($4 \cdot 10^{-2}$ мол.%) по каким-то причинам затрудняется процесс создания V_K -центров (см. рис. 2, кривая 3, где нет отдельного пика $110^\circ K$)*. При малых концентрациях активатора ($2 \cdot 10^{-4}$ мол.%) возникает относительно много автолокализованных дырок, но индиевых центров рекомбинации (In^+e^-) слишком мало для их обнаружения по индиевому свечению (рис. 6,а). Поэтому в термолюминесценции возбуждается только синее свечение с максимумом $2,9 eV$. Для наших целей оказался пригодным кристалл KJ-In со «средним» содержанием индия ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.% In в KJ). По спектрам термостимулированной люминесценции видно (см. рис. 6,б), что дырки передают энергию в KJ-In активатору, возбуждая активаторную ($2,2 eV$) люминесценцию (пик $110^\circ K$, дырки рекомбинируют с In^+e^- -центрами). В области следующего пика термовысвечивания ($135^\circ K$) мигрируют электроны и активаторное свечение возникает после рекомбинации электронов с In^+e^- -центрами. Наряду

* Возможно, что это связано с большим содержанием трехвалентного индия и компенсирующих катионных вакансий в кристалле [23].

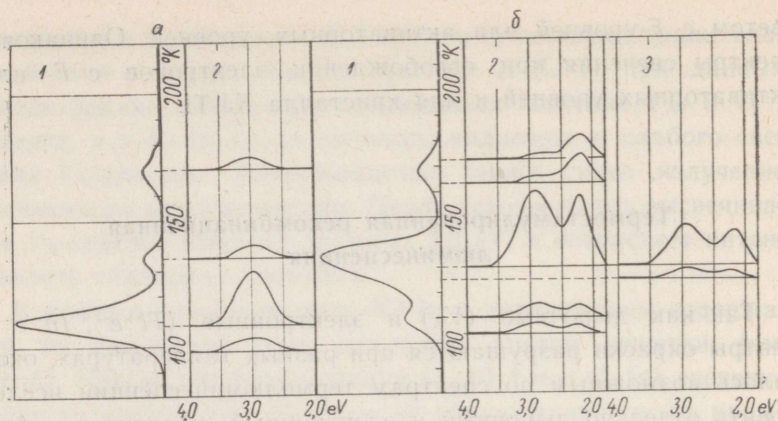


Рис. 6. Интегральные кривые термовысвечивания 1 и спектры термолюминесценции 2, 3 для рентгенизованных при 78° К кристаллов: а — KJ-In ($2 \cdot 10^{-4}$ мол.%) и б — KJ-In ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%). Спектры 3 измерены после оптического высвечивания F-центров при 78° К.

с желтым индиевым свечением возбуждается и синее свечение неизвестного происхождения.

Произвести аналогичные опыты в KJ-Tl в некотором смысле проще, так как, по-видимому, в KJ-Tl с большой концентрацией таллия не существуют таких ограничений для создания V_K -центров как в KJ-In, и их можно легко создать при всех концентрациях Tl (рис. 7). Как видно, спектральный состав термолюминесценции в области дырочного (110° К) и электронного (180° К) пиков для обеих концентраций активатора остается неизменным. При малом содержании в кристалле таллия ($3 \cdot 10^{-4}$ мол.%) не так просто выяснить, связано ли это излучение, особенно в области пика 110° К, с таллием или оно является синим свечением неактиваторного происхождения, которое отчетливо проявилось в кристаллах KJ-In. Максимумы этого и таллиевого свечения, в пределах ошибок измерений, совпадают (2,9 eV). Единственная разница в них, которую мы заметили, состоит в том, что у неактиваторного свечения полуширина полосы излучения больше чем у таллиевого свечения (0,65 и 0,45 eV). По этому критерию, который является не очень точным, так как измерительная техника не позволяла точно определить контур полосы излучения, в кристалле с малой концентрацией таллия в

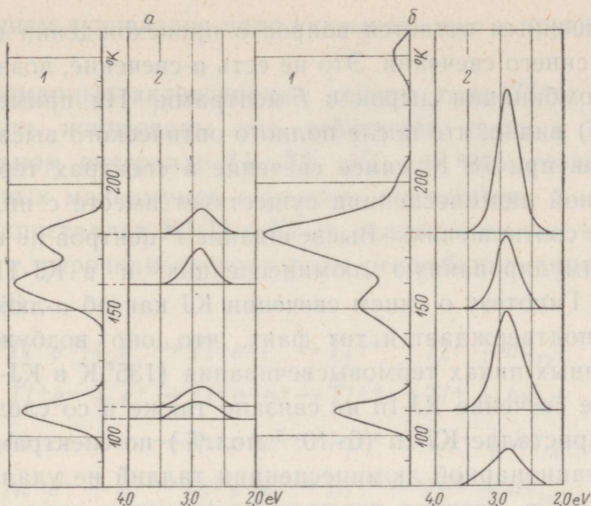


Рис. 7. Интегральные кривые термовысвечивания 1 и спектры термолюминесценции 2 для рентгенизованных 78° К кристаллов: а — КJ-Tl ($3 \cdot 10^{-4}$ мол.%) и б — КJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%).

области пика 110° К свечение может быть в значительной степени неактиваторного происхождения. В кристалле с более высокой концентрацией таллия ($3 \cdot 10^{-2}$ мол.%) основную долю в излучении составляет таллиевое свечение. Небольшое (0,08 eV) расширение спектра свечения в области пика 110° К, по сравнению с другими пиками термовысвечивания, связано, по-видимому, с влиянием неактиваторного свечения. Приведенный материал дает основание считать, что и в КJ-Tl дырочный механизм передачи энергии, наряду с электронным, способен возбуждать характерное таллиевое свечение. В кристаллах, возбужденных при 78° К, в области температур 110° К таллиевое свечение возникает при рекомбинации дырок с $Tl^{+}e^{-}$ -центрами, а около 180° К — при рекомбинации электронов с $Tl^{+}e^{+}$ -центрами*.

* Следует отметить, что не во всех фосфорах проявляются рекомбинационные переходы обоих знаков, как в КJ-Tl и КJ-In. Во-первых, центры захвата одного сорта, связанные с активатором, могут отсутствовать. Во-вторых, когда уровни, на которых происходит рекомбинация, не являются уровнями самого активатора (механизмы 4 и 5), энергия, выделяющаяся при рекомбинации, может оказаться недостаточной для возбуж-

Нерешенным остается вопрос о происхождении неактиваторного синего свечения. Это не есть α -свечение, возникающее при рекомбинации дырок с F -центрами. На примере KJ-In (рис. 6,б) видно, что после полного оптического высвечивания F -центров при 78°K , синее свечение в спектрах термостимулированной люминесценции существует вместе с индиевым в прежних соотношениях. Высвечивание F -центров не влияет на термостимулированную люминесценцию и в KJ-Tl ($3 \cdot 10^{-2}$ мол. %). Гипотезу о синем свечении KJ как об α -люминесценции не подтверждает и тот факт, что оно возбуждается в электронных пиках термовысвечивания (135°K в KJ-In).

Синее свечение KJ-In не связано также и со следами таллия. В кристалле KJ-In ($6 \cdot 10^{-3}$ мол. %) по спектрам возбуждения стационарной люминесценции таллий не удалось обнаружить, а в спектре термолюминесценции синее свечение имеет равную интенсивность с индиевым.

Интересно отметить, что центры синего свечения создают ловушки как для электронов, так и для дырок. Об этом свидетельствует возбуждение этих центров при рекомбинации с ними как дырок, так и электронов (рис. 6,б). Интенсивность этого свечения ослабляется в области температур 160°K . При таких же температурах (150 — 160°K) в кристаллах KJ-Tl, KJ-In и KJ наблюдается пик термовысвечивания. Возможно, что описанное синее свечение связано с какими-то неконтролируемыми анионными примесями.

Выводы

Из работы можно сделать следующие основные выводы:

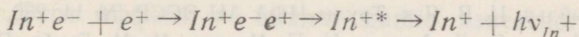
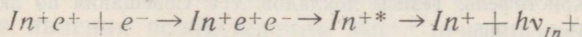
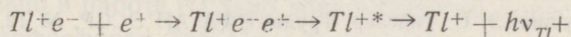
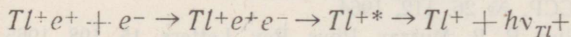
1. Фото- и термостимулированную рекомбинационную люминесценцию в кристаллах KJ-Tl и KJ-In с большой концентрацией активатора ($>10^{-2}$ мол. %) можно в первом приближении описывать при помощи зонной схемы с четырьмя уровнями захвата (см. рис. 1). В кристаллах с небольшим

дления активатора. Примером может служить KCl-Ag, в котором рекомбинация дырок не приводит к люминесценции активатора, но небольшое уменьшение расстояния между основным и возбужденным уровнями иона Ag^+ (путем замещения одного соседнего аниона Cl^- на J^-) приводит к возникновению термостимулированного свечения активатора в области температур, где освобождаются автолокализованные дырки [12].

содержанием активатора надо учитывать еще и другие микродефекты.

2. Атомарные активаторные центры типа Tl^+e^- и In^+e^- могут быть ионизованы под действием света в широком спектральном интервале (1—3,5 eV), где они создают ряд характерных максимумов в спектре стимуляции.

3. В кристаллах KJ-Tl и KJ-In реализуется как электронная, так и дырочная активаторная рекомбинационная люминесценция:



В неорганических сцинтилляторах существуют два основных электронно-дырочных процесса, приводящих к свечению активаторных центров. Один из них сводится к последовательному захвату центрами свечения дырок и электронов. Второй — к последовательному захвату центрами свечения электронов и дырок.

Автор выражает благодарность Ч. Б. Лущику и Г. Г. Лийдья за руководство работой, а также И. В. Яэку и М. Ф. Окк за помощь в работе.

Поступило в редакцию

24 ноября 1965 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Б. Лущик, В. П. Денкс, Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, Т. И. Эксина, И. В. Яэк, Материалы IV координационного совещания по сцинтилляторам, Харьков, 1965.
2. M. N. Kabler, Phys. Rev., **136A**, 1296, 1964.
3. K. Teegarden, R. Weeks, J. Phys. Chem. Solids, **10**, 211, 1959.
4. R. V. Murray, F. J. Keller, Phys. Rev., **137A**, 942, 1965.
5. Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 3, 1955.
6. H. N. Hersh, J. Chem. Phys., **31**, 909, 1959.
7. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 142, 1966.
8. Г. Г. Лийдья, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 212, 1961.

9. И. В. Яэк, М. Ф. Окк, Труды ИФА АН ЭССР, № 21, 96, 1962; Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 155, 1963.
10. И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 170, 1963.
11. Г. К. Золотарев, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 175, 1963; Труды ИФА АН ЭССР, № 30, 42, 1964.
12. Г. К. Золотарев, Ч. Б. Лущик, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 121, 1966.
10. M. Schlesinger, A. Halperin, Phys. Rev. Letters, 11, 360, 1963.
14. C. J. Delbecq, B. Smaller, P. H. Yuster, Phys. Rev., 111, 1235, 1958.
15. E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen, Phys. Stat. Sol., 10, 709, 1965.
16. Ч. Б. Лущик, Опт. и спектр., 2, 220, 1957.
17. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, А. А. Маароос, Т. А. Соовик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 112, 1964.
18. F. J. Keller, R. B. Murray, Phys. Rev. Letters, 15, 198, 1965.
19. Ч. Б. Лущик, Э. С. Тийслер, Труды ИФА АН ЭССР, № 12, 125, 1960.
20. Н. Н. Кристофель, Тезисы докладов XIV Совещания по люминесценции, Рига, 1965.
21. Г. Г. Лийдя, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 236, 1961.
22. К. К. Шварц, Э. Д. Алукер, Й. П. Мезина, М. М. Грубе, Радиационная физика 1, Рига, 1964, стр. 73.
23. Л. М. Шамовский, А. А. Дунина, Сцинтилляторы и сцинтилляционные материалы. М., 1960, стр. 40.

RECOMBINATION LUMINESCENCE OF KI-Tl AND KI-In CRYSTALS

R. Kink

It is shown in the paper that photo- and thermostimulated luminescence in the investigated systems can be described in terms of a band diagram with four levels (V_k - and F-levels and electron and hole levels due to the activator, see Fig. 1). The atomic activator centres (Tl^0 , In^0) are ionizable by light from a wide spectral interval (1—3.5 eV, Fig. 4). It is shown also, that the activator emission appears in thermoluminescence during the recombination of electrons as well as holes with corresponding activator centres (Fig. 6, 7). Attention is called to the circumstance that the thermal stability of selftrapped holes (V_k -centres) is the same in pure as well as in doped KI (the dissociation temperature equals 105—110°K).

О возбуждении центров люминесценции в фосфорах ZnS-Mn быстрыми фотоэлектронами

Т. И. Савихина, Р. В. Миленина

On the Excitation of Luminescence Centres in ZnS-Mn Phosphors by fast Photoelectrons

T. Savikhina, R. Milenina

Недавно в работе [1] дано доказательство существования в кристаллофосфорах ZnS-Mn с большими концентрациями активатора явления возбуждения Mn^{++} -центров электронным ударом. Этот эффект — аналог давно известного явления Франка и Герца [2], которое подробно изучено для различных газов.

В работе [1] ударное возбуждение марганцевых центров фотоэлектронами наблюдалось на сильном фоне обычного рекомбинационного свечения ZnS-Mn. Между тем известно [3], что рекомбинационное свечение ZnS-Mn может быть значительно ослаблено при приготовлении его без плавня в атмосфере H_2S .

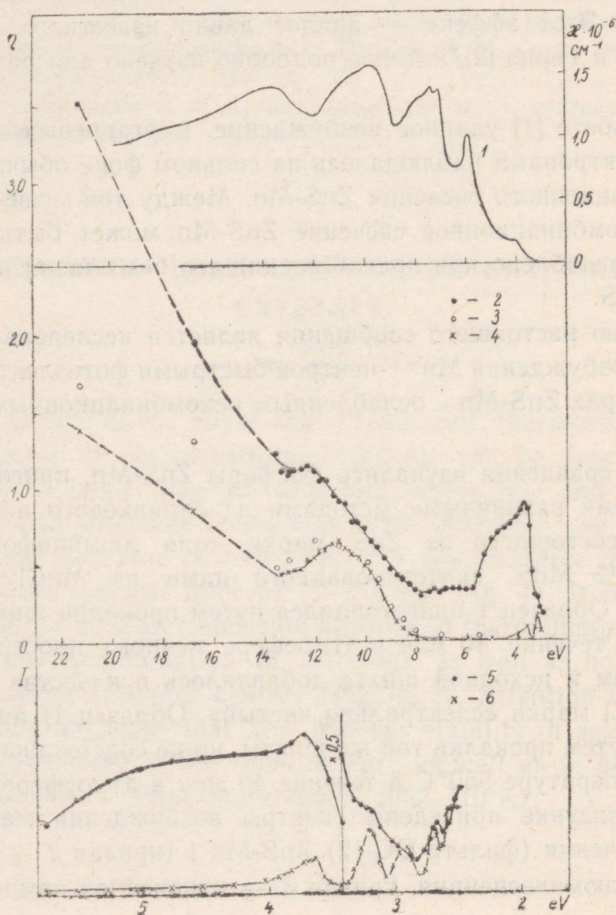
Целью настоящего сообщения является исследование эффекта возбуждения Mn^{++} -центров быстрыми фотоэлектронами в фосфорах ZnS-Mn с ослабленным рекомбинационным свечением.

Для сравнения изучались фосфоры ZnS-Mn, приготовленные двумя различными методами из одинакового исходного сырья, состоящего из ZnS марки «для люминофоров» и 1 мол. % MnS, синтезированного нами из $MnCl_2$ марки «ч.д.а.». Образец I приготавливался путем прокалики шихты при $950^\circ C$ в течение 40 мин в атмосфере печного пространства. При этом к исходной шихте добавлялось в качестве плавня 4% NaCl марки «спектрально чистый». Образец II приготавливался путем прокалики той же шихты, но не содержащей NaCl, при температуре $950^\circ C$ в течение 40 мин в атмосфере H_2S .

На рисунке приведены спектры возбуждения марганцевого свечения (фильтр ОС-12) ZnS-Mn I (кривая 2 — стационарная люминесценция, кривая 3 — мгновенная компонента)

и ZnSMn II (кривая 4 — стационарная люминесценция), измеренные с помощью описанной в работах [4, 5] экспериментальной установки в широкой области спектра до $21,2 \text{ eV}$. Для сравнения на рисунке приведен по данным [6] спектр поглощения ZnS (кривая 1). При измерении спектров возбуждения эталоном сравнения служил порошок салицилата натрия, имеющий практически независимый от энергии возбуждающих фотонов квантовый выход. Квантовая интенсивность возбуждающей радиации поддерживалась строго постоянной и была порядка $10^9 \text{ квант/см}^2\text{сек}$.

Оба образца хорошо люминесцируют при прямом фотовозбуждении Mn^{++} -центров. Этому соответствуют узкие полосы



возбуждения в области 3,4—2,4 eV, что показано на рисунке в увеличенном масштабе (кривые 5 и 6 для I и II образцов соответственно). Образец I дает интенсивную рекомбинационную люминесценцию при возбуждении в области $h\nu > 3,7$ eV. Образец II в этой же области почти не дает рекомбинационного свечения. В этом образце рекомбинации электронов и дырок осуществляются, по-видимому, вдали от ионов Mn^{++} и не вызывают их свечения.

В обоих образцах ZnS-Mn хорошо выражено явление возбуждения малоинерционного свечения марганцевых центров фотонами с энергией $h\nu > 10$ eV. В образце I на это явление накладывается явление возбуждения электронно-дырочного рекомбинационного свечения. В образце II малоинерционное свечение возбуждается почти в чистом виде.

Наши результаты подтверждают вывод работы [1] о существовании в ZnS-Mn ударного возбуждения марганцевых центров быстрыми фотоэлектронами и показывают, что это важное явление в некоторых случаях может быть выделено почти в чистом виде.

Следует отметить, что ZnS-Mn II при возбуждении электронами с энергией 5 KeV обнаруживают яркую катодолуминесценцию, которая, по нашему мнению, в основном связана с ударным возбуждением центров свечения быстрыми фотоэлектронами.

Поступило в редакцию
1 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Н. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 34, 30, 1966.
3. В. В. Осико, Оптика и спектр., Сборник статей, 1, 249, 1963.
4. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Оптика и спектр., 18, 3, 1965.
5. Э. Р. Ильмас, Т. И. Савихина, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 101, 1966.

Неизотермическая релаксация ЭПР автолокализованных дырок в кристаллах LiF и NaF

Л. А. Пунг

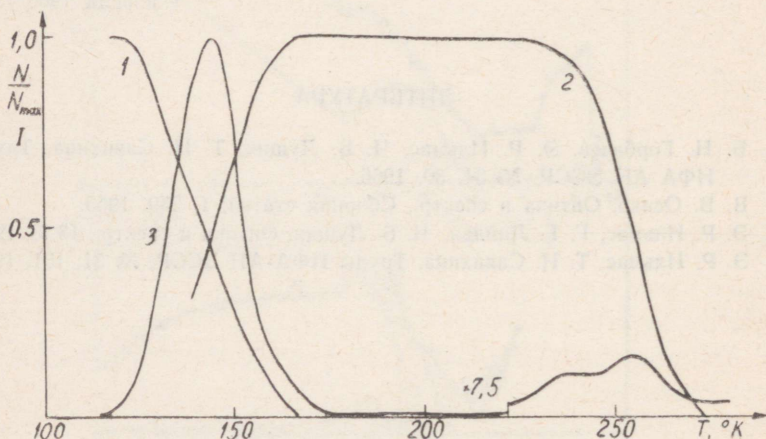
The Non-isothermal Relaxation of ESR of Selftrapped Holes in LiF and NaF Crystals

L. Pung

После рентгенизации кристаллов LiF и NaF при низких температурах в них аналогично другим щелочногалогидным кристаллам возникают автолокализованные дырки [1] (в случае фторидов щелочных металлов центры F_2^-). В настоящем сообщении измерена неизотермическая релаксация ЭПР центров F_2^- в кристаллах LiF и NaF-U и V_F -центров (центры F_2^- , где рядом имеется катионная вакансия [2]) в кристаллах LiF.

Измерения проводились на установке, описанной в статье [3]. Применялась разновидность импульсного режима нагрева [4] со скоростью нагрева $0,15 \text{ град} \cdot \text{сек}^{-1}$. Рентгеновская установка с трубкой 0,8 БСВ-1Мо работала в режиме 30 кВ и 10 мА. Время рентгенизации 2 часа.

Нормированные кривые неизотермической релаксации автолокализованных дырок (кривая 1) и V_F -центров (кривая 2) в LiF изображены на рисунке. Видно, что когда автолокализованные дырки становятся подвижными ($120-150^\circ \text{K}$), то они либо рекомбинируют с электронными центрами, либо повтор-



но захватываются на более глубоких дырочных уровнях захвата (например, образуя V_F -центры). Резкое увеличение количества дырочных V_F -центров, показывает, что в области температур 120—155° К действительно происходит освобождение (делокализация) дырок. При таких же температурах имеется и сильный пик на кривой термовысвечивания (кривая 3).

В интервале температур от 240 до 270° К V_F -центры исчезают (кривая 2). И в этом интервале на кривой термовысвечивания имеется один маленький пик.

В кристалле NaF-U резкое убывание F_2^- -центров происходит в интервале температур 180—200° К, где тоже имеется пик термолюминесценции.

Наши данные показывают, что при переходе от LiF к NaF температурная стабильность автолокализованных дырок увеличивается.

Поступило в редакцию
3 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. G. Gastner, W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids, 3, 178, 1957.
2. Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 133, 1966.
3. W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids, 17, 80, 1960.
4. Ч. Б. Лушик, Ф. М. Зайтов, Труды ИФА АН ЭССР, № 4, 43, 1956.

Неизотермическая релаксация ЭПР и дырочная рекомбинационная люминесценция в кристалле KBr-Ag

Л. А. Пунг

The Non-isothermic Relaxation of ESR and Hole Recombination Luminescence in KBr-Ag Crystals

L. Pung

Для исследования электронных и дырочных релаксационных процессов в твердых телах кроме люминесцентных, оптических и электрических методов можно использовать и измерение неизотермической релаксации ЭПР центров окраски.

Очевидно, что поглощение микроволновой энергии μ_i при резонансе пропорционально числу парамагнитных центров

окраски данного типа, и зависимость $\mu_i(T)$ отражает изменение числа запасенных на данных уровнях захвата электронов или дырок. При исследовании такой температурной зависимости надо, однако, учитывать, что ширина линии поглощения ЭПР зависит от температуры. По этой причине целесообразно применять импульсный режим нагрева образцов, предложенный в работе [1], где все измерения проводятся при одной и той же температуре T_0 .

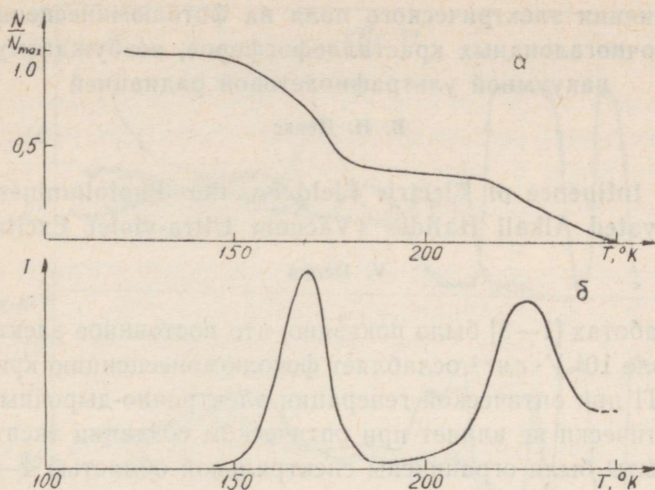
Кривые неизотермической релаксации ЭПР могут быть применены для установления связи между парамагнитными центрами и рекомбинационной люминесценцией кристаллов и исследования знака релаксационных процессов в кристаллофосфорах [2].

Методом наблюдения неизотермической релаксации ЭПР и сопоставления полученных кривых с кривыми термического высвечивания нами сделана попытка объяснить природу некоторых максимумов на кривой термовысвечивания рентгенизованного (трубка 0,8 БСВ1-Мо, 30 кВ, 10 мА, 2 часа) при 77° К кристалла KBr-Ag (0,3 мол. % AgBr в расплаве).

Для измерения неизотермической релаксации ЭПР нами была использована аппаратура, описанная в работе [2]. Применялась скорость нагрева образцов $0,15 \text{ град} \cdot \text{сек}^{-1}$.

После рентгенизации кристалла при 77° К в кристалле образуются автолокализованные дырки (ионы Br_2^-) [3].

Полученная нормированная кривая неизотермической релаксации ЭПР Br_2^- -центров приведена на рисунке (кривая а). Из кривой видно, что убывание Br_2^- -центров происходит в два этапа в интервалах температур 140—175 и 215—250° К. После первого убывания общий вид спектра поглощения ЭПР центров Br_2^- не изменяется, обнаруживается только некоторое уширение линий спектра. Изменение ширины линий указывает на изменение окружения центров Br_2^- . По аналогии с нашими экспериментами с кристаллом KCl [2] можно думать, что и в KBr около центра Br_2^- имеется катионная вакансия. Термическая стабильность таких новых Br_2^- -центров выше по сравнению с обычными V_K -центрами в KBr. Этим обстоятельством и обусловлено появление ступеньки на кривой неизотермической релаксации Br_2^- -центров.



Сравнение кривой неизотермической релаксации ЭПР (кривая а) с кривой термовысвечивания этого же объекта (кривая б) показывает, что при таких же температурах на кривой термовысвечивания имеются пики с одинаковым спектральным составом (зеленое свечение) [4].

Оба процесса дырочные, так как при этих же температурах происходит увеличение числа дырочных Ag^{2+} -центров [4].

Поступило в редакцию
3 марта 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Б. Лушик, Ф. М. Заитов, Труды ИФА АН ЭССР, № 4, 53, 1956.
2. Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре, Труды ИФА АН ЭССР, № 31, 133, 1966.
3. T. G. Gastner, W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids, 3, 178, 1957.
4. Г. К. Золотарев, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 121, 1964.

**О влиянии электрического поля на фотолюминесценцию
щелочногалогидных крастиллофосфоров, возбуждаемую
вакуумной ультрафиолетовой радиацией**

В. П. Денкс

**On the Influence of Electric Field on the Photoluminescence
of Activated Alkali Halides (Vacuum Ultra-violet Excitation)**

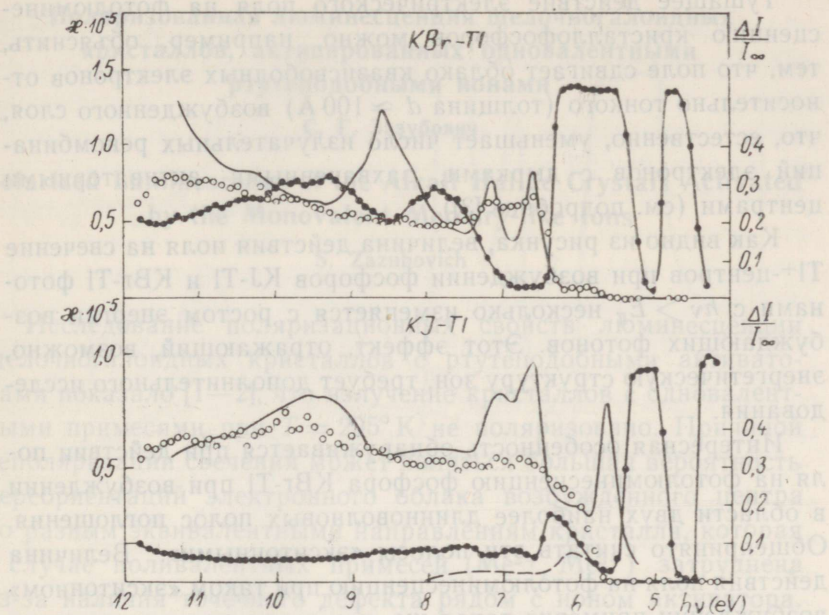
V. Denks

В работах [1—3] было показано, что постоянное электрическое поле $10^4 \text{ V} \cdot \text{см}^{-1}$ ослабляет фотолюминесценцию кристалла KJ-Tl при оптической генерации электронно-дырочных пар и практически не влияет при оптическом создании экситонов. Эти опыты были ограничены спектральной областью 4—6 eV. В данном сообщении кратко рассмотрены первые результаты по влиянию поля на фотолюминесценцию активированных ионных кристаллов, возбуждаемую фотонами с $h\nu > 6,0 \text{ eV}$.

Для экспериментов была использована установка с вакуумным монохроматором СП-68, подробно описанная в [4]. Установка была дополнена головкой, позволяющей прикладывать безконтактно к кристаллу электрическое поле (см. подробнее [1—3]). В качестве изолирующей прозрачной прокладки между образцом и сетчатым электродом, через который возбуждался образец, использовалась тонкая пластинка кристалла LiF.

Объектами исследования являлись активированные таллием монокристаллы галогенидов калия: KJ-Tl (0,03 мол. % в кристалле) и KBr-Tl (0,1 мол. % в расплаве). Активаторное свечение выделялось светофильтрами: СЗС-22 для фосфора KJ-Tl и УФС-2 для KBr-Tl. Используемая напряженность электрического поля составляла $45 \text{ кВ} \cdot \text{см}^{-1}$; поле ослабляло фотолюминесценцию, когда положительным электродом являлся сетчатый электрод.

В качестве меры действия поля бралось отношение величины тушащего действия поля — ΔI к величине стационарной люминесценции I_∞ (подробнее см. [1—3]). На рисунке представлены полученные таким образом спектры тушащего действия поля (кружки) для фосфоров KJ-Tl и KBr-Tl. Там же изображены по данным [5] спектры поглощения (сплошные



кривые) кристаллов КJ и КВг и спектры возбуждения (кривые с точками) стационарной люминесценции фосфоров КJ-Tl и КВг-Tl.

Люминесценция, возбуждаемая в длинноволновой полосе основного поглощения кристалла КJ-Tl, в основном безинерционна ($\tau < 10^{-6}$ сек по данным [6]). Факт отсутствия влияния поля на эту люминесценцию прямо доказывают общепринятые представления об экситонной природе этой полосы поглощения (см. также [1, 3]). С увеличением энергии возбуждающих фотонов доля безинерционной компоненты в разгоне свечения Tl⁺-центров уменьшается (пунктирная кривая на рисунке по данным [7]), появляется заметная инерционная компонента и обнаруживается влияние поля.

Принято считать, что возбуждение кристаллов фотонами с $h\nu > E_g$ должно приводить к появлению в кристаллах квазисвободных носителей заряда. Обнаружение действия поля на фотолюминесценцию кристаллофосфора КJ-Tl, возбуждаемую фотонами с $h\nu > E_g$ (см. рисунок), прямо подтверждает эти представления.

Тушащее действие электрического поля на фотолюминесценцию кристаллофосфоров можно, например, объяснить, тем, что поле сдвигает облако квазисвободных электронов относительно тонкого (толщина $d \approx 100 \text{ \AA}$) возбужденного слоя, что, естественно, уменьшает число излучательных рекомбинаций электронов с дырками, захваченными активаторными центрами (см. подробнее [3]).

Как видно из рисунка, величина действия поля на свечение Tl^{+} -центров при возбуждении фосфоров $KJ-Tl$ и $KBr-Tl$ фотонами с $h\nu > E_g$ несколько изменяется с ростом энергии возбуждающих фотонов. Этот эффект, отражающий, возможно, энергетическую структуру зон, требует дополнительного исследования.

Интересная особенность обнаруживается при действии поля на фотолюминесценцию фосфора $KBr-Tl$ при возбуждении в области двух наиболее длинноволновых полос поглощения. Общепринято считать эти полосы «экситонными». Величина действия поля на фотолюминесценцию при таком «экситонном» возбуждении примерно такая же, как и при прямом создании электронно-дырочных пар. В этом отношении кристалл $KBr-Tl$ аналогичен кристаллам $NaJ-Tl$ и $CsJ-Tl$, исследованным нами ранее [3]. По-видимому, в кристалле $KBr-Tl$ (как и в $NaJ-Tl$ и $CsJ-Tl$ [3]) мы встречаемся с интересным случаем частичной ионизации экситонов в кристаллической решетке.

Обнаруженное нами сильное влияние электрических полей на фотолюминесценцию ионных кристаллов позволяет надеяться на возможность осуществления таких экспериментальных условий, в которых поле будет не только ослаблять, но и усиливать фотолюминесценцию ионных кристаллов.

Автор глубоко благодарен Ч. Б. Лушику за руководство работой.

Поступило в редакцию
12 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Денкс, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 219, 1964.
2. В. П. Денкс, Труды ИФА АН ЭССР, № 26, 223, 1964.
3. В. П. Денкс, ФТТ, 8, 1513, 1966.
4. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр., 28, 453, 1965.
6. Т. А. Соовик, Э. Х. Реало, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 97, 1963.
7. Э. Р. Ильмас, Г. Г. Лийдья, Ч. Б. Лушик, Опт. и спектр., 18, 631, 1965.

Поляризованная люминесценция щелочногалоидных
кристаллов, активированных одновалентными
ртутеподобными ионами

С. Г. Зазубович

Polarized Luminescence of the Alkali Halide Crystals Activated
by the Monovalent Mercury-like Ions

S. Zazubovich

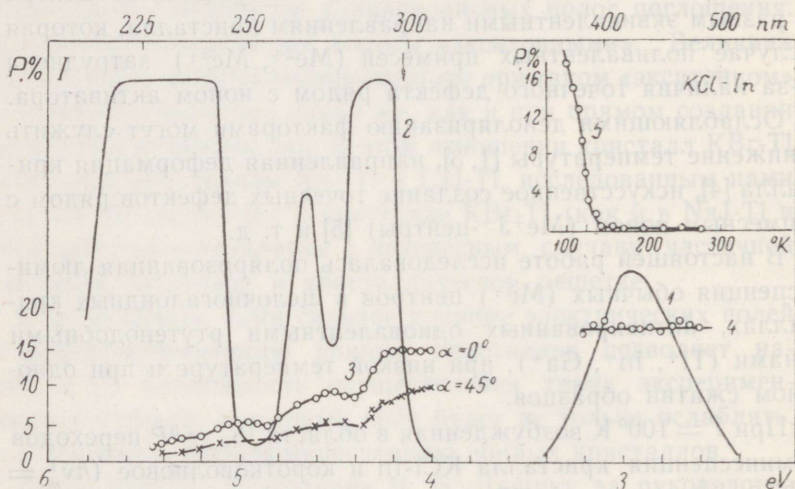
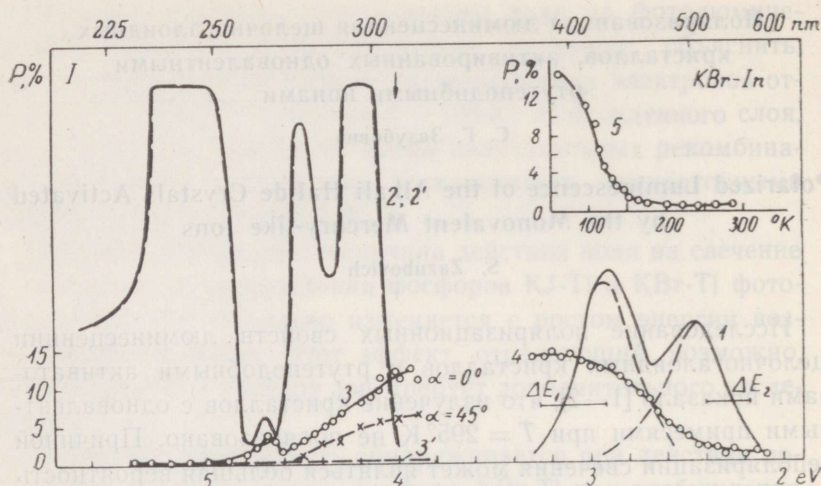
Исследование поляризационных свойств люминесценции щелочногалоидных кристаллов с ртутеподобными активаторами показало [1—2], что излучение кристаллов с одновалентными примесями при $T = 295^\circ \text{K}$ не поляризовано. Причиной деполяризации свечения может являться большая вероятность переориентаций электронного облака возбужденного центра по разным эквивалентными направлениям кристалла, которая в случае поливалентных примесей (Me^{2+} , Me^{3+}) затруднена из-за наличия точечного дефекта рядом с ионом активатора.

Ослабляющими деполяризацию факторами могут служить понижение температуры [1, 3], направленная деформация кристалла [4], искусственное создание точечных дефектов рядом с примесным ионом (Me^+J^- -центры) [5] и т. д.

В настоящей работе исследовалась поляризованная люминесценция обычных (Me^+) центров в щелочногалоидных кристаллах, активированных одновалентными ртутеподобными ионами (Tl^+ , In^+ , Ga^+), при низкой температуре и при одноосном сжатии образцов.

При $T = 100^\circ \text{K}$ возбужденная в области $^1\text{S}_0 \rightarrow ^3\text{P}$ переходов люминесценция кристалла KCl-In и коротковолновое ($h\nu_m^1 = 2,52 \text{ eV}$) излучение KBr-In поляризованы на $\approx 15\%$.

На рисунке приведены спектры излучения (1), возбуждения (2), поляризационные спектры (3, 3') и зависимости $P(h\nu_{\text{изл.}})$ (4) для кристаллов KCl-In и KBr-In при 100°K . Спектр (3) измерен при ориентации оси C_4 кристалла параллельно ($\alpha = 0^\circ$) и под углом 45° к электрическому вектору возбуждающего света. Соотношение величин $P(\alpha = 0^\circ)$ и $P(\alpha = 45^\circ)$ свидетельствует об ориентации элементарных излучателей In^+ -центров, как и Tl^+ -центров [1, 5], вдоль осей C_4 кристалла. Степень поляризации KCl-In не зависит от частоты излучае-



мого света (4). Легко показать, что в области коротковолновой полосы излучения KBr-In также $P(h\nu_{\text{изл.}}) = \text{const}$. Длинноволновое излучение KBr-In не поляризовано (3'). Постоянство $P(h\nu_{\text{изл.}})$ может указывать на элементарность соответствующих полос излучения.

Отметим основные особенности поляризованной люминесценции Me^+ -центров. У всех исследованных систем наблюдается заметная поляризация лишь при возбуждении в сопряженной с излучением полосе поглощения (3) (см. также [3]).

У Me^{2+} - и Me^+J^- -центров абсолютная величина P примерно одинакова при возбуждении в разных активаторных полосах поглощения.

Степень поляризации Me^+ -центров положительная. У активированных «легкими» ионами кристаллов [5] наблюдался характерный ход от положительных значений к отрицательным.

У всех Me^+ -центров наблюдается резкая зависимость степени поляризации от температуры. При $T = 140\text{—}150^\circ\text{K}$ люминесценция In^+ - и Ga^+ -центров практически не поляризована. Поляризация свечения Tl^+ -центров исчезает еще раньше [1, 3]. Степень поляризации люминесценции Me^{2+} -, Me^{3+} - и Me^+J^- -центров мало меняется при повышении температуры от 100 до 295°K . Причиной существенного различия поляризационных свойств Me^+ - и Me^{2+} -, Me^{3+} -, Me^+J^- -центров является, очевидно, различный характер ближайшего окружения иона активатора. В центрах типа Me^{2+} , Me^{3+} и Me^+J^- ион активатора ассоциирован с точечным дефектом (v^+ , J^-), понижающим симметрию центра и затрудняющим деполяризующую свечение переориентацию электронного облака возбужденного центра по разным эквивалентным направлениям кристалла. Особенности поляризационных свойств Me^+ -центров свидетельствуют о большей подвижности низкосимметричной конфигурации окружающих ион активатора анионов основания.

В работах [1, 6, 7] поляризованная люминесценция фосфора KCl-Tl объяснялась расщеплением 3P_1 -состояния Tl^+ -центра вследствие эффекта Яна-Теллера. «Чистый» эффект Яна-Теллера не может вызвать таких больших величин расщепления электронных состояний, какие наблюдаются у In^+ - и Ga^+ -центров. По-видимому, существенную роль играет также локальное искажение решетки вокруг невозбужденного центра, вызванное либо наличием слабой ковалентной связи между ионом активатора и анионами основания (см., например, [2, 8]), либо расположением иона активатора, замещающего превосходящий его по размерам катион основания, не в центре пустоты [9, 10].

Понижение симметрии основного состояния центра, вызванное этими причинами, может усиливать явления, обусловленные обычным эффектом Яна-Теллера и нарушением при-

ближения Кондона и, возможно, является причиной сравнительно большого расщепления спектральных полос исследуемых систем.

Поступило в редакцию
20 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Klick, W. Compton, Phys. Chem. Solids, 7, 170, 1958.
2. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лушик, Труды ИФА АН ЭССР, № 18, 3, 1962, Опт. и спектр., 15, 381, 1963.
3. R. Edgerton, Phys. Rev., 138, A 85, 1965.
4. Q. H. F. Vrehen, J. Volger, D. Bramanti, Physics Letters, 18, 246, 1965.
5. С. Г. Зазубович, Г. Г. Лийдя, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лушик, Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 373, 1965.
6. H. Kamimura, S. Sugano, J. Phys. Soc. Japan, 14, 1612, 1959.
7. Н. Н. Кристофель, Опт. и спектр., 18, 789, 1965.
8. Ч. Б. Лушик, Н. Е. Лушик, С. Г. Зазубович, И. А. Мууга, Физика щелочногалоидных кристаллов, Рига, 1962, стр. 102.
9. G. Lombardo, R. O. Pohl, Phys. Rev. Letters, 15, 291, 1965.
10. H. S. Sack, M. C. Moriarty, Solids. State Commun., 3, 93, 1965.

Об ориентации элементарных излучателей ртутеподобных центров в щелочногалоидных кристаллах

С. Г. Зазубович

The Orientation of Elementary Oscillators of the Mercury-like Centres in Alkali Halide Crystals

S. Zazubovich

Поливалентным ионам в щелочногалоидном основании энергетически выгодно образование ассоциатов с катионными вакансиями. В зависимости от взаимного расположения иона активатора и катионной вакансии симметрия центра в решетке типа NaCl может быть C_{2v} или C_{4v} . В общем случае могут наблюдаться центры люминесценции обоих типов (см., например, [1]).

Во всех исследованных ранее щелочногалоидных кристаллах с ртутеподобным активаторами наблюдалась ориентация элементарных излучателей примесных центров вдоль осей C_4 кристалла, т. е. по направлению от катиона к ближай-

шему аниону [2, 3]. Таким же образом ориентированы осцилляторы в некоторых других кубических кристаллах с положительными активаторными ионами [4].

Можно предположить, что ориентация излучателей примесных центров в кубических кристаллах не связана с локализацией точечного дефекта рядом с активатором, а определяется характером взаимодействия электронного облака активатора с ближайшими анионами основного вещества. Точечный дефект в этом случае может влиять на поляризационные характеристики косвенно, затрудняя процессы деполяризации свечения.

С другой стороны, ориентация элементарных излучателей вдоль осей C_4 в кристаллах с решеткой типа NaCl может быть обусловлена существованием преимущественно ассоциатов вида ион активатора — катионная вакансия в следующей координационной сфере, имеющих симметрию C_{4v} .

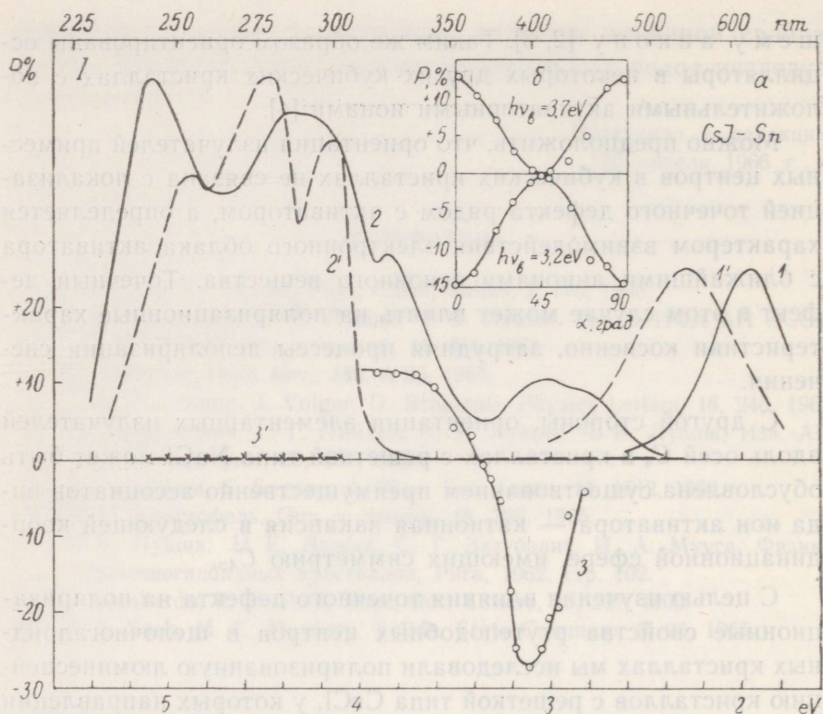
С целью изучения влияния точечного дефекта на поляризационные свойства ртутеподобных центров в щелочногалоидных кристаллах мы исследовали поляризованную люминесценцию кристаллов с решеткой типа CsCl, у которых направления катион-анион (C_3) и направления от иона активатора к ближайшей (C_4) и следующей (C_2) катионным вакансиям, в отличие от решетки типа NaCl, различны.

Исследовались монокристаллы CsJ-Sn и CsBr · CsJ-Tl при $T = 300^\circ \text{K}$.

Кристаллы выращивались по методу Стокбаргера-Шамовского. Концентрация олова составляла 0,1 мол. % и таллия 0,01 мол. % в расплаве. Кристаллические пластинки вырезались параллельно грани куба (100).

На рис. а приведены спектры излучения (1), возбуждения (2) и поляризационный спектр (3) фосфора CsJ-Sn при 300°K . Кривые 1'—3' — соответствующие характеристики неактивированного монокристалла CsJ. Как видно из рисунка, в длинноволновой области (4,0—2,5 eV) спектр возбуждения CsJ-Sn имеет характерный для других активированных оловом фосфоров вид [5].

Люминесценция Sn^{2+} -центров фосфора CsJ-Sn поляризована на 27%. Ход поляризационного спектра (3) напоминает вид



зависимостей P ($h\nu_{\text{возб}}$) для изученных ранее Sn^{2+} -центров в области электронных переходов $^1S_0 - ^3P$.

На рис. 6 приведены азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции CsJ-Sn , измеренные при наблюдении напросвет (точки) и рассчитанные по теории Феофилова [6] для ориентированных вдоль осей C_4 осцилляторов при частичной поляризации (сплошная кривая). При возбуждении в разных полосах активаторного поглощения элементарные излучатели Sn^{2+} -центров, как видно из рис. 6, ориентированы вдоль осей C_4 кристалла, т. е. не по направлению катион-анион (C_3), как у всех других исследованных ранее систем, а по направлению от иона активатора (M^{++}) к ближайшему точечному дефекту (v^+).

Нами исследовался также фосфор $\text{CsBr} \cdot \text{CsJ-Tl}$. Люминесценция $\text{Tl}^+ \text{J}^-$ -центров этого фосфора поляризована. Поляризационный спектр имеет характерный для исследованных ра-

нее Tl^+J^- -центров вид [3]. Азимутальные зависимости степени поляризации излучения $CsBr \cdot CsJ-Tl$ свидетельствуют об ориентации элементарных излучателей Tl^+J^- -центров вдоль осей C_3 кристалла, что совпадает с направлением от иона активатора (M^+) к ближайшему точечному дефекту (J^-). Аналогичным образом (по осям C_4) ориентированы элементарные излучатели Me^+J^- -центров в кристаллах с решеткой типа $NaCl$.

Таким образом, точечный дефект оказывает прямое влияние на поляризационные свойства излучения ртутеподобных ионов в щелочногалоидных кристаллах. Взаимное расположение иона активатора и точечного дефекта определяет ориентацию элементарных излучателей и симметрию центров люминесценции в кристалле.

Поступило в редакцию
20 апреля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. G. Watkins, Phys. Rev., **113**, 79, 1959.
2. С. Г. Зазубович, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Опт. и спектр., **15**, 381, 1963.
3. С. Г. Зазубович, Г. Г. Лийдя, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик, Изв. АН СССР, сер. физ., **29**, 373, 1965.
4. П. П. Феофилов, А. А. Каплянский, УФН, **76**, 201, 1962.
5. С. Г. Зазубович, Труды ИФА АН ЭССР, № 23, 38, 1963.
6. П. П. Феофилов, ЖЭТФ, **26**, 609, 1954.
7. W. E. Bron, W. R. Heller, Phys. Rev., **136**, 5A, 1433, 1964.
8. M. Wagner, W. E. Bron, Phys. Rev., **139**, 1A, 223, 233, 1965.

Радиационное создание и разрушение атомарных центров в кристалле KCl-Ag

Г. К. Вале

Radiation Production and Destruction of Atomic Centres in KCl-Ag Crystals

G. Våle

Исследование спектров создания F -центров монохроматической ультрафиолетовой радиацией показало, что F -центры возникают в результате взаимодействия электронов, экситонов и электронно-дырочных пар с различными элементами кристаллической решетки [1—4].

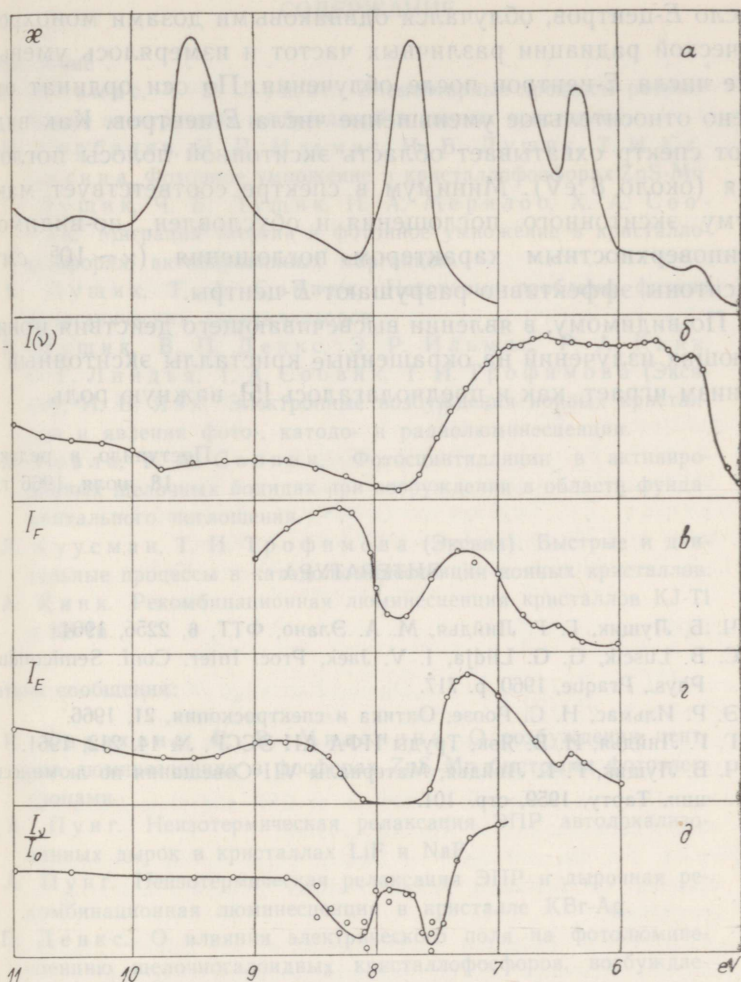
Представляет интерес выяснить элементарные механизмы создания центров окраски другой природы. Для этой цели мы проследили за созданием ультрафиолетовой радиацией простейших атомарных центров окраски в кристалле KCl-Ag — E -центров, представляющих собой электроны, захваченные ионами серебра (Ag^+e^-).

На рисунке приведены спектры поглощения кристаллов KCl и KCl-Ag (a) и спектр возбуждения стационарной люминесценции ($4,5 \text{ eV}$) Ag^+ -центров (b).

О создании центров окраски мы судили по интенсивности оптической вспышки свечения Ag^+ -центров, стимулируемой в области E - ($2,9 \text{ eV}$) и F - ($2,2 \text{ eV}$) полос поглощения. Предварительное возбуждение кристалла производилось с помощью описанной в работе [3] установки одинаковым числом квантов монохроматической радиации различных частот.

На рис. a и $г$ приведены спектры создания F - и E -центров. В создании F -центров наиболее эффективным является экситонный механизм [3].

Простейшие активаторные E -центры окраски создаются электронами, возникающими при ионизации Ag^+ -центров ($\approx 6,4 \text{ eV}$) и электронами, генерируемыми при междузонных переходах ($h\nu \geq 9 \text{ eV}$). Экситонами E -центры практически не создаются (область около 8 eV). В создании E -центров проявляется простейший элементарный механизм радиационного образования центров окраски: захват электронов одиночными точечными дефектами — ионами Ag^+ .



В работе [5] было начато исследование спектров высвечивающего действия ультрафиолетовой радиации на предварительно возбужденные кристаллы. Однако эти спектры, как правило, не охватывали область фундаментального поглощения.

Нами для KCl-Ag был изучен спектр высвечивающего действия ультрафиолетовой радиации на E -центры (δ). Для этого кристалл, в котором предварительно создано определенное

число E -центров, облучался одинаковыми дозами монохроматической радиации различных частот и измерялось уменьшение числа E -центров после облучения. По оси ординат отложено относительное уменьшение числа E -центров. Как видно, этот спектр охватывает область экситонной полосы поглощения (около 8 eV). Минимум в спектре соответствует максимуму экситонного поглощения и обусловлен, по-видимому, приповерхностным характером поглощения ($\kappa \sim 10^5 \text{ см}^{-1}$). Экситоны эффективно разрушают E -центры.

По-видимому, в явлении высвечивающего действия ионизирующих излучений на окрашенные кристаллы экситонный механизм играет, как и предполагалось [5], важную роль.

Поступило в редакцию
18 июля 1966 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдя, М. А. Элано, ФТТ, 6, 2256, 1964.
2. С. В. Luscik, G. G. Liidja, I. V. Jaek, Proc. Inter. Conf. Semiconductor Phys., Prague, 1960, p. 717.
3. Э. Р. Ильмас, Н. С. Роозе, Оптика и спектроскопия, 21, 1966.
4. Г. Г. Лийдя, И. В. Яэк, Труды ИФА АН ЭССР, № 14, 212, 1961.
5. Ч. Б. Лушик, Г. Г. Лийдя, Материалы VII Совещания по люминесценции, Тарту, 1959, стр. 101.

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	3
Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик. Элементарные процессы размножения электронных возбуждений в ионных кристаллах.	5
Б. И. Горбачев, Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Лушик, Т. И. Савихина. Фотонное умножение в кристаллофосфорах ZnS-Mn	30
Н. Е. Лушик, Ч. Б. Лушик, И. А. Мерилоо, Х. А. Соовик. Миграция энергии и фотонное умножение в кристаллофосфорах, активированных марганцем.	49
Ч. Б. Лушик, Т. А. Соовик, Некоторые проблемы физики неорганических сцинтилляторов.	68
Ч. Б. Лушик, В. П. Денкс, Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья, Т. А. Соовик, Т. И. Трофимова (Эксина), И. В. Яэк. Электронные возбуждения ионных кристаллов и явления фото-, катодо- и радиолюминесценции.	89
Э. Х. Реало, Т. А. Соовик, Фотосцинтилляции в активированных щелочных йодидах при возбуждении в области фундаментального поглощения.	115
И. Л. Куусман, Т. И. Трофимова (Эксина). Быстрые и длительные процессы в катодолюминесценции ионных кристаллов.	130
Р. А. Кинк. Рекомбинационная люминесценция кристаллов KJ-Tl и KJ-In.	145
Краткие сообщения:	
Т. И. Савихина, Р. В. Миленина. О возбуждении центров люминесценции в фосфорах ZnS-Mn быстрыми фотоэлектронами.	161
Л. А. Пунг. Неизотермическая релаксация ЭПР автолокализованных дырок в кристаллах LiF и NaF.	164
Л. А. Пунг. Неизотермическая релаксация ЭПР и дырочная рекомбинационная люминесценция в кристалле KBr-Ag.	165
В. П. Денкс. О влиянии электрического поля на фотолюминесценцию щелочногалогидных кристаллофосфоров, возбуждаемую вакуумной ультрафиолетовой радиацией.	168
С. Г. Зазубович. Поляризованная люминесценция щелочногалогидных кристаллов, активированных одновалентными ртутеподобными ионами.	171
С. Г. Зазубович. Об ориентации элементарных излучателей ртутеподобных центров в щелочногалогидных кристаллах.	174
К. Г. Вале. Радиационное создание и разрушение атомарных центров в кристалле KCl-Ag.	178

CONTENTS

Preface	3
E. Ilmas, Ch. Lushchik. Elementary Processes of Multiplication of Electron Excitations in Ionic Crystals.	29
B. Gorbachev, E. Ilmas, Ch. Lushchik, T. Savikhina. Photon Multiplication in ZnS-Mn Phosphors.	48
N. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Meriloo, H. Soovik. Energy Migration and Photon Multiplication in Manganese Doped Phosphors.	67
Ch. Lushchik, T. Soovik. Some Problems in the Physics of Inorganic Scintillators.	88
Ch. Lushchik, V. Denks, E. Ilmas, R. Kink, G. Liidja, T. Soovik, T. Trofimova (Eksina), I. Jaek. Electron Excitations in Ionic Crystals and Photo-, Cathodo- and Radio-luminescence Phenomena.	114
E. Realo, T. Soovik. Photoscintillations in Tl-activated Alkali Iodides under Excitation in the Fundamental Absorption Region	129
I. Kuusman, T. Trofimova (Eksina). Fast and Slow Process in Cathodoluminescence of Ionic Crystals.	144
R. Kink. Recombination Luminescence of KJ-Tl and KJ-In.	160
Short Notes:	
T. Savikhina, R. Milenina. On the Excitation of Luminescence Centres in ZnS-Mn Phosphors by Fast Photoelectrons.	161
L. Pung. The Non-isothermic Relaxation of ESR of Selftrapped Holes in LiF and NaF Crystals.	164
L. Pung. The Non-isothermic Relaxation of ESR and Hole Recombination Luminescence in KBr-Ag Crystals.	165
V. Denks. On the Influence of Electric Field on the Photoluminescence of Activated Alkali Halides (Vacuum Ultra-violet Excitation).	168
S. Zazubovich. Polarized Luminescence of the Alkali Halide Crystals Activated by the Monovalent Mercury-like Ions	171
S. Zazubovich. The Orientation of Elementary Oscillators of the Mercury-like Centres in Alkali Halide Crystals.	174
G. Vāle. Radiation Production and Destruction of Atomic Centers in KCl-Ag Crystals.	178

Содержание предисловия к журналу «Труды ИФА»

ТРУДЫ ИНСТИТУТА ФИЗИКИ
И АСТРОНОМИИ № 34

На русском и английском языках
Редакционно-издательский совет
Академии наук Эстонской ССР
Таллин, ул. Кохту, 6

Редактор Л. Рийвес

Технический редактор Л. Рийвес

Сдано в набор 25. XII 1965. Подписано к печати
12. IX 1966. Бумага 60×90, $\frac{1}{16}$. Печатных листов
11,5. Учетно-издательских листов 9,5. Тираж
900 экз. МВ-08551. Заказ № 9919.

Типография им. Х. Хейдеманны, ЭССР, г. Тарту,
ул. Юликооли 17/19, I.

Цена 66 коп.

Содержание предыдущих выпусков «Трудов ИФА»

1. Исследования по люминесценции, 1955.
2. Исследования по теоретической физике, 1955.
3. Ч. Б. Лушик, Исследования центров захвата в щелочногалоидных кристаллофосфорах, 1955.
4. Исследования по люминесценции, 1956.
5. Исследования по теоретической физике, 1957.
6. Исследования по люминесценции, 1957.
7. Исследования по люминесценции, 1958.
8. Исследования по люминесценции, 1958.
9. Исследования по теоретической физике, 1959.
10. Исследования по люминесценции, 1959.
11. Исследования по люминесценции, 1960.
12. Исследования по люминесценции, 1960.
13. Исследования по теоретической физике, 1961.
14. Исследования по люминесценции, 1961.
15. Исследования по люминесценции, 1961.
16. Исследования по теоретической физике, 1961.
17. Исследования по люминесценции, 1961.
18. Исследования по люминесценции, 1962.
19. Исследования по люминесценции, 1962.
19. Исследования по теоретической физике, 1962.
20. Исследования по теоретической физике, 1963.
21. Исследования по люминесценции, 1962.
22. Исследования по теоретической физике, 1963.
23. Исследования по люминесценции, 1963.
24. Исследования по теоретической физике и математике, 1964.
25. Исследования по теории полей и элементарных частиц, 1964.
26. Исследования по люминесценции, 1964.
27. Исследования по теории твердого тела, 1964.
28. Исследования по люминесценции, 1964.
29. Теория локальных центров кристалла, 1964.
30. Исследования по люминесценции, 1964.
31. Люминесценция ионных кристаллов, 1966.
32. Некоторые вопросы теории центров люминесценции и колебаний кристалла, 1966.
33. Исследования по теории полей и элементарных частиц, 1967.
34. Фотонное умножение в кристаллах, 1966.

66 коп.

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00509649 2