

На правах рукописи

ГАФИАТУЛИНА Елена Саугановна

**ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ И БЕЗЫЗЛУЧАТЕЛЬНЫЙ РАСПАД
ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ
В КРИСТАЛЛАХ ГАЛОГЕНИДОВ ЦЕЗИЯ**

Специальность: 01.04.10 – физика полупроводников и диэлектриков

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Томск 1998

Работа выполнена на кафедре лазерной и световой техники Томского политехнического университета – ТПУ

Научные руководители: доктор физико-математических наук,
профессор Лисицын В.М.,
доктор физико-математических наук,
профессор Яковлев В.Ю.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук,
профессор Лопатин В.В.
кандидат физико-математических наук,
с.н.с. Гриценко Б.П.

Ведущая организация – Кемеровский Государственный университет

Защита состоится 6 ноября 1998 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 063.80.07 при Томском политехническом университете (634034, г. Томск, пр. Ленина, 30, ТПУ)

С диссертацией можно ознакомиться в Научно-технической библиотеке ТПУ.

Автореферат разослан 5 октября 1998 года.

Ученый секретарь диссертационного совета
Доктор физико-математических наук, профессор

А.П.Суржиков

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Интерес исследователей к изучению радиационных эффектов в твердых телах связан с решением таких практических задач, как поиск и разработка материалов с различной чувствительностью к воздействию радиации для использования в технике и технологии, дозиметрии. Основной задачей исследований в области радиационной физики твердого тела является углубление и расширение имеющихся знаний о радиационных процессах и механизмах их протекания в различных классах твердых тел.

Естественно, что изучение радиационных процессов в твердых телах в первую очередь должно проводиться на модельных объектах. Для систем с преобладающим ионным типом связи модельными являются щелочно-галоидные кристаллы (ЩГК). Эти кристаллы имеют достаточно простую структуру решетки, могут быть получены высокого совершенства.

С использованием высокоинформативного метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением (ЛАСВР) получен целый ряд важнейших результатов для физики радиационного дефектообразования в ионных кристаллах. К их числу относятся данные Виллиямса и Каблера (1970) по исследованию энергетической структуры двухгалоидных автолокализованных экситонов (ДАЛЭ), установление того факта, что генерация F-H пар происходит из более высоких экситонных состояний, чем π - и σ -излучательные состояния автолокализованных экситонов (АЛЭ) (Кондо и др., 1972). Было показано, что F-H пары можно разделить на неустойчивые, которые аннигилируют по экспоненциальному закону, и стабильные, разрушение которых происходит по более сложному закону (Хираи, 1971), и что их образование происходит по разным законам (Карасава, 1976). Полученные совсем недавно данные по измерению кинетики создания F-центров при возбуждении лазерными импульсами фемтосекундной длительности показали, что F-центры формируются за 15-20 пс (Сугияма и др., 1996).

Большинство работ выполнено на ЩГК со структурой каменной соли.

Следует отметить, что явно недостаточно изучены процессы распада электронных возбуждений (ЭВ) на структурные дефекты в кристаллах галогенидов цезия - CsI, CsBr, CsCl,- имеющих простую кубическую решетку, что не позволяет в полной мере судить о той роли, которую оказывает структура решетки на процессы дефектообразования в щелочно-галогидных кристаллах. К настоящему времени остается большой круг нерешенных вопросов, связанных с представлениями о механизмах протекания радиационно-индуцированных процессов в ЩГК типа CsCl. Так, например, хотя йодид цезия и широко применяется в скоростных сцинтилляторах, но природа его высокотемпературного свечения однозначно не определена. Не сложилось единого взгляда и на механизм собственного свечения кристалла CsCl. Поэтому в качестве объектов исследования нами были выбраны кристаллы галогенидов цезия, имеющих простую кубическую решетку.

Общей задачей работы являлось систематическое исследование процессов распада ЭВ на структурные дефекты в ЩГК с решеткой типа CsCl, при импульсном электронном облучении с целью выявления общих закономерностей образования дефектов в этих кристаллах.

В связи с этим был определен следующий круг проблем, требующих экспериментального решения.

1. Исследовать спектральные и кинетические характеристики центров поглощения и свечения в ЩГК с простой кубической решеткой при различных режимах импульсного электронного облучения, с целью выявления факторов, влияющих на механизмы генерации и аннигиляции дефектов.

2. Установить особенности протекания процессов распада ЭВ с рождением дефектов, а также особенности взаимодействия дефектов между собой, в кристаллах галогенидов цезия, на примере CsBr, предварительно окрашенных серией электронных импульсов.

Научная новизна. 1. В спектре переходного поглощения кристалла CsI при 80 К обнаружена новая полоса с максимумом при 3.4 эВ и установлена ее связь с переходами в дырочном компоненте АЛЭ со структурой X_3 . На

основании данных анализа спектрально-кинетических свойств люминесценции и наведенного переходного поглощения сделано заключение о том, что в кристалле CsI ядро автолокализованных экситонов может иметь две конфигурации, - двух- и трехгалоидную.

2. Получены прямые экспериментальные результаты, показывающие, что создаваемые в кристалле CsCl триплетные АЛЭ и короткоживущие F,H пары разрушаются в едином мономолекулярном процессе. Сделан вывод о том, что два эти типа дефектов способны при 80 К многократно преобразовываться друг в друга до того, как произойдет их аннигиляция по общему каналу, и "тесные" F-H пары дефектов можно рассматривать, следовательно, как одну из структурных морфологий триплетных АЛЭ.

3. Впервые, с использованием техники двойного каскадного возбуждения кристаллов CsBr, выполнены количественные оценки выхода триплетных АЛЭ из реакции (V_k+e)-рекомбинации. Показано, что оптическая стимуляция реакций рекомбинации электронов с заранее созданными V_k центрами приводит к образованию триплетных АЛЭ с квантовой эффективностью, значительно (более чем вдвое) превышающей их выход в случае зона-зонной рекомбинации. Сделан вывод о существовании в облученных ионизирующей радиацией кристаллах эффективного канала безызлучательной рекомбинации электронов с дырками на ранних стадиях автолокализации, конкурирующего с реакцией (V_k+e) и ведущего к снижению выхода триплетных АЛЭ.

4. Установлено, что полосы собственной люминесценции кристалла CsCl с максимумами при 4.6 и 5.2 эВ имеют различную природу: коротковолновая полоса с максимумом при 5.2 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией двухгалоидных АЛЭ из возбужденного синглетного состояния, а свечение при 4.6 эВ - основно-валентными переходами.

5. Предложен новый механизм возникновения быстрозатухающей высокотемпературной УФ-люминесценции с максимумом при 4.1 эВ в кристалле CsI, связанный с созданием трехгалоидного "off-center" АЛЭ и последующей его излучательной аннигиляцией.

6. На примере кристалла CsBr показано, что создание АЛЭ в наименьшем триплетном состоянии возможно не только в результате релаксации свободного экситона или при рекомбинации электрона зоны проводимости с автолокализованной дыркой, но и при туннельном переносе электрона F-центра на свободные уровни V_k -центра.

7. Температурный рост выхода пространственно разделенных F- и H-центров обусловлен процессом термоактивированного распада экситонов из наименьших релаксированных состояний. В кристалле CsCl релаксированными состояниями являются триплетные АЛЭ и "тесные" F-H пары, а в кристалле CsI - двухгалоидные, трехгалоидные "on-" и "off-center" экситоны.

Автор защищает. 1. Особенности радиационно-стимулированных явлений в чистых кристаллах CsI: высокая сцинтилляционная эффективность при температурах вблизи комнатной, низкий выход радиационных дефектов вызваны тем, что автолокализованные экситоны в этих кристаллах имеют такую решеточную конфигурацию, при которой дырочный компонент АЛЭ локализован не на двух, как в большинстве ЩГК, а на трех ионах галоида.

2. Возникающие с ростом плотности возбуждения, а также концентрации накопленной дефектности явления, - деградации люминесценции АЛЭ, увеличения вклада стабильного компонента в кинетику релаксации оптической плотности в F-полосе поглощения в кристаллах CsCl и CsBr, усиления коротковолнового свечения в CsBr,- обусловлены изменением вероятности экситонного распада по излучательному и безызлучательному каналам за счет увеличения вклада в общий рекомбинационный процесс реакции захвата электронов колебательно-нерелаксированными дырками.

3. Наряду с известными механизмами создания триплетных АЛЭ (в ходе релаксации свободных экситонов, при захвате электронов проводимости V_k -центрами, при рекомбинации F- и H-центров, туннельной перезарядке "тесных" F-H пар) в кристалле CsBr реализуется механизм рекомбинационной сборки АЛЭ посредством туннельного переноса электрона F-центра на свободные верхние уровни дырочных V_k -центров окраски.

4. Двухполосные спектры быстрозатухающей собственной люминесценции кристалла CsCl обусловлены излучательными переходами двух различных типов: коротковолновая полоса с $E=5.2$ эВ возникает при излучательной аннигиляции двухгалоидных АЛЭ из релаксированного возбужденного синглетного состояния, свечение в области 4.6 эВ обусловлено, по-видимому, переходами из верхней $3pCl$ валентной в $5pCs^+$ основную зону.

Практическая ценность работы. Полученные в результате проведенной работы данные о процессах дефектообразования в ЦГК типа CsCl открывают новые возможности для разработки путей управления радиационной стойкостью материалов.

Обнаруженные нелинейные явления в эффективности создания неустойчивых и стабильных дефектов при изменении плотности возбуждения или концентрации предварительно накопленных дефектов необходимо учитывать при оценке эффективности работы в полях радиации различных устройств (сцинтилляторов, дозиметров ионизирующих излучений).

Данные по исследованию вторичных реакций следует учитывать при разработке приборов, в основу работы которых положены туннельные явления.

Публикации и вклад автора. Результаты по теме диссертационной работы изложены в 9 работах. Работы являются коллективными и автору принадлежат результаты и выводы, изложенные в диссертации.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на шестой международной конференции "Радиационные гетерогенные процессы" (Кемерово, 1995), IX международной конференции по радиационной физике и химии ионных кристаллов (Томск, 1996), международной конференции "Сцинтилляционные материалы и их применение" (Екатеринбург, 1996), 2-й, 3-й и 4-й областных научно-практических конференциях студентов, аспирантов и молодых ученых (Томск, 1996, 1997, 1998), Всероссийском школе-семинаре "Люминесценция и сопутствующие явления" (Иркутск, 1997), первом Всероссийском симпозиуме по твердотельным детекторам ионизирующих излучений (Екатеринбург, 1997).

Объем и структура диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, пяти глав и заключения. Содержит 162 страницы, в том числе 122 машинописного текста, 53 рисунка, 6 таблиц и библиографию из 215 наименований.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении рассмотрена актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, перечислены основные защищаемые положения, отражена научная новизна и практическая ценность полученных результатов. Приведены сведения об апробации работы и публикациях, об объеме и структуре диссертации.

В главе 1 представлены литературные данные по экситонам и центрам окраски в кристаллах галогенидов цезия. Приведены их оптические характеристики. Рассмотрены такие вопросы, как природа собственной люминесценции кристаллов галогенидов цезия и механизмы распада электронных возбуждений с рождением дефектов в ЦГК. На основе анализа литературы сделана постановка задачи исследования.

В главе 2 кратко описана методика эксперимента и обработки экспериментальных данных, объекты исследования.

Исследования проводились на установке "Импульс-1", реализующей метод ЛАСВР. Основные параметры установки:

<i>Спектральный диапазон измерений</i>	<i>(200 - 1200) нм</i>
<i>Интервал температур</i>	<i>(80-750) К</i>
<i>Временное разрешение</i>	<i>4 нс</i>
<i>Диапазон значений флюенса энергии электронного пучка за импульс</i>	<i>(2 – 500) мДж/см²</i>
<i>Обратная линейная дисперсия монохроматора</i>	
<i>МДР-3 в области 200...1200 нм</i>	<i>1-3 - 2.6 нм/мм</i>

Для проведения исследований высоковозбужденных состояний экситонов

и дефектов в установке предусмотрена схема каскадного возбуждения образцов двумя смещенными во времени импульсами электронного и лазерного (Nd^{3+} , $\lambda_1=1064$ нм, $\lambda_{II}=532$ нм, $t_{II}=30$ нс) облучения.

Работа выполнена на неактивированных щелочно-галогидных кристаллах со структурой типа CsCl (CsCl, CsBr, CsI), выращенных в ВНИИ "Монокристалл", г. Харьков (CsI, CsBr) и в КузПИ, г. Кемерово (CsCl).

В главе 3 представлены результаты систематического исследования процессов низкотемпературного создания первичных дефектов в ЩГК с простой кубической решеткой. Изучены спектрально-кинетические характеристики оптического поглощения, наведенного импульсами ускоренных электронов при 80 К в кристаллах CsCl, CsI и CsBr, плотностные зависимости выхода короткоживущих и стабильных дефектов в хлориде цезия. Для изучаемых кристаллов сделаны количественные оценки выхода центров окраски из электронно-дырочных пар и АЛЭ из реакции рекомбинации V_k+e (кристалл CsBr).

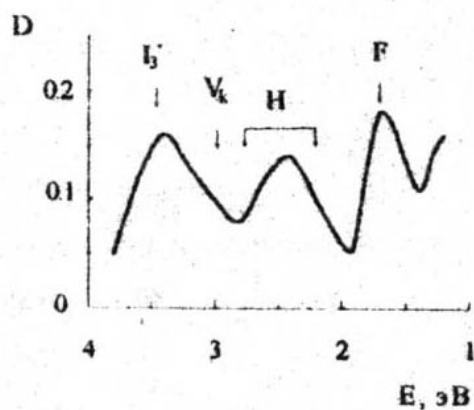


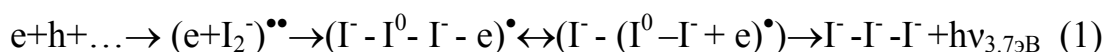
Рис. 1. Спектр переходного поглощения кристалла CsI, при 80 К

Трехгалогидные автолокализованные экситоны в кристалле CsI. Впервые в измерении спектров поглощения кристалла CsI при 80 К нам удалось продвинуться в более коротковолновую область, чем 3.0 эВ, и обнаружить интенсивную полосу с максимумом около 3.4 эВ сильно перекрывающуюся с полосой люминесценции триплетных АЛЭ (рис.1). Релаксация поглощения по всему спектру была синхронной, с постоянной времени $\tau \sim 1$ мкс, что совпадает со временем затухания триплетной люминесценции АЛЭ.

Фуллер, Вилльямс и Каблер (1970) показали, что форма спектра поглощения соответствует структуре оптических переходов в электронной и

ядерной подсистемах АЛЭ в наименьшем релаксированном состоянии и, что при этом структура оптических переходов в ядерной подсистеме АЛЭ определяется в основном внутренним строением электронных уровней молекулярного дырочного иона, формирующего ядро АЛЭ. Поэтому особое значение в связи с этим приобретают спектрально-кинетические характеристики новой полосы в коротковолновой части спектра АЛЭ в CsI с $E_M=3.4$ эВ, описанные выше. Сведения о существовании каких-либо полос в этой области, помимо обусловленных I_3^- -центрами, в литературе отсутствуют. Поэтому факт одновременного существования в спектрах поглощения АЛЭ в CsI полос, соответствующих дырочным центрам двух семейств, - как I_2^- , так I_3^- и имеющих время релаксации, которое совпадает со временем жизни триплетных АЛЭ,- следует, по-видимому, считать серьезным аргументом в пользу заключения о том, что дырочный компонент АЛЭ триплетного типа в этом кристалле способен локализоваться не только на двух, но и на трех ионах галоида.

Всю совокупность реакций приводящих к созданию и аннигиляции АЛЭ в кристалле CsI можно представить в виде:



Низкотемпературный распад электронных возбуждений и создание дефектов в кристаллах галогенидов цезия. Анализ полученных данных по изучению динамики создания и разрушения центров окраски в кристаллах галогенидов цезия позволил установить, что под действием облучения при 80 К в этих кристаллах первично возникают дефекты трех основных типов: АЛЭ в триплетном состоянии, F-H-пары с коррелированными и разделенными в пространстве компонентами. Эти три типа дефектов различаются набором спектрально-кинетических свойств и характером их отклика на изменение температурных и мощностных режимов облучения. Также было установлено, что в кристалле CsCl при 80 К создаются центры всех трех типов, аннигиляция пар дефектов с коррелированными компонентами происходит в результате мономолекулярного процесса и характеризуется значениями постоянной времени, совпадающей при 80 К с временами жизни триплетных АЛЭ ($\tau_F=\tau_{AL\bar{E}}=(60\pm 5)$

нс).

Изучение влияния плотности возбуждения на эффективность генерации центров окраски в кристалле хлорида цезия показало следующее: 1) В составе наводимых дефектов увеличивается доля пар с далеко разделенными в пространстве F и H компонентами; 2) эффективность образования короткоживущих дефектов, таких, как триплетные АЛЭ и "тесные" F-H пары, падает. Однако, значения постоянной времени аннигиляции "тесных" F-H пар и триплетных АЛЭ, так же как и соотношение их начальной концентрации, оказываются величинами, не зависящими от плотности возбуждения.

Наблюдаемые нами плотностные эффекты в кристалле CsCl хорошо укладываются в рамки существующих представлений о конкуренции в процессе электронного захвата дырок двух типов: "горячих" и термализованных V_k -центров. Эту точку зрения подтверждают и прямые оценки выхода АЛЭ из реакции рекомбинации (V_k+e), полученные нами на основе данных опытов по двойному каскадному возбуждению кристалла CsBr. Так, если в случае низкоплотного возбуждения выход АЛЭ составляет 20-30%¹⁾, то при оптической стимуляции реакции рекомбинации (V_k+e) минимальная величина квантового выхода составляет 50%.

Таким образом, квантовый выход АЛЭ из реакции рекомбинации электронов фотопроводимости с заранее созданными V_k -центрами оказывается в два раза выше, чем из реакции зона-зонной рекомбинации при неселективном возбуждении кристалла электронным пучком.

То, что "тесные" F-H пары и триплетные АЛЭ имеют равное время жизни и с ростом плотности возбуждения ведут себя одинаково, непосредственно указывает на способность этих двух типов дефектов взаимно преобразовываться друг в друга.

Полученные количественные оценки (табл. 1) эффективности преобразо-

¹⁾ Кравченко В. А., Яковлев В. Ю. Образование F-центров и АЛЭ в сильновозбужденных ЩГК // ФТТ.- 1988 – т. 30, N3 – с. 706-710.

вания электронно-дырочных (e-h) пар в центры окраски были проанализированы на основе известной диаграммы Рабина-Клика. Показано, что ЦГК с простой кубической решеткой, так же как и ЦГК типа NaCl, можно разделить на две группы. К первой группе относятся кристаллы CsI и CsBr ($S/D < 0.45$), ко второй - CsCl ($S/D < 0.45$).

Табл.1.

*Квантовый выход центров окраски
в кристаллах галогенидов цезия*

Кристалл	η^F	$\eta^F_{кор}$	$\eta^F_{уст}$	$\eta_{АЛЭ}$
CsCl	0,17	0,08	0,09	0,07
CsBr	-	-	0,01	0,097
CsI	0,042	0,04	0,002	0,44

На рис.2 изображен вид адиабатических потенциалов, соединяющих два неустойчивых дефектных состояний, - триплетных АЛЭ и "тесных" F-H пар, - и основное состояние F-центра в CsI и CsBr (а) и CsCl (б). Для того, чтобы вид

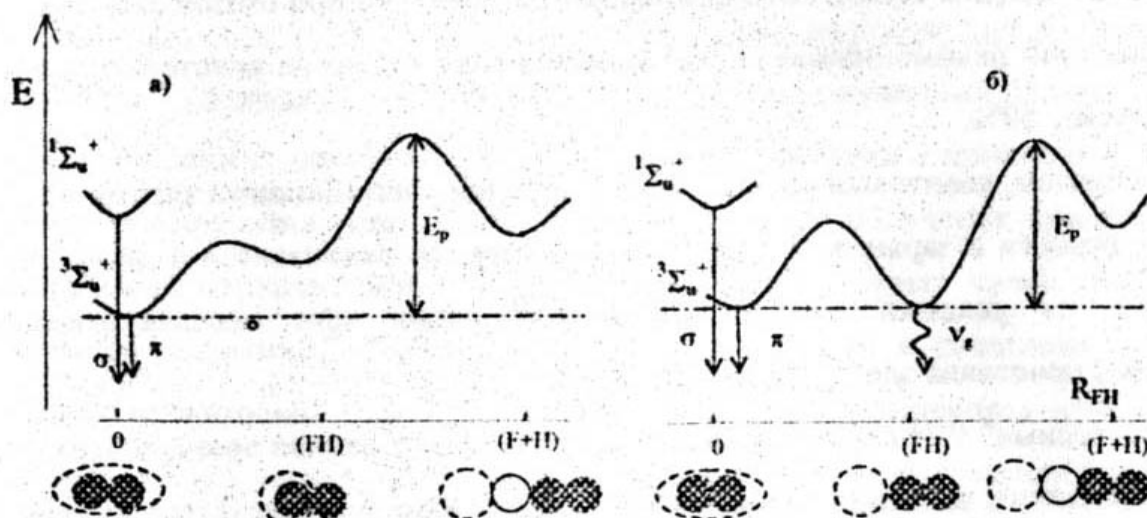


Рис.2. Сечение нижней адиабатической потенциальной поверхности, включающей конфигурации АЛЭ и F-H пар, вдоль обобщенной координаты R_{FH} , описывающей разделение дефектов в CsBr, CsI (а) и CsCl (б).

сечения адиабатических потенциальных поверхностей соответствовал наблюдаемым процессам генерации дефектов, в кристалле CsCl общий минимум энергии изображен приходящимся как на состояние триплетных АЛЭ, так и на состояние "тесных" F-H пар.

В целом, совокупность полученных экспериментальных результатов по изучению закономерностей низкотемпературного распада экситонов с рождением дефектных пар с разделенными в пространстве F- и H-компонентами указывает на важность той роли, которую играет колебательное состояние автолокализуемой дырки к моменту рекомбинационного создания экситона.

В главе 4 рассмотрены вопросы, связанные с влиянием температуры на люминесцентные и абсорбционные характеристики ЩГК с простой кубической решеткой.

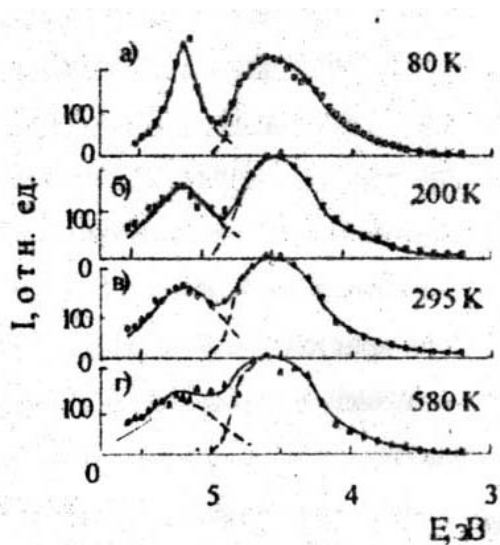


Рис. 3 Температурная эволюция спектров люминесценции кристалла CsCl

Внутрицентровая и остоновалентная люминесценция кристалла CsCl. На рис.3,а-г сплошной линией показаны спектры собственной люминесценции кристалла CsCl, измеренные в момент окончания импульса облучения при 80, 200, 295 и 580 К, соответственно. Пунктирными линиями - разложение спектров на составляющие полосы. Как можно видеть из данных этого рисунка, спектр катодо-

люминесценции хлористого цезия обусловлен суперпозицией двух полос с максимумами при 4.6 и 5.2 эВ. Затухание люминесценции по всему спектру и во всем исследованном интервале температур происходило безынерционно по отношению к длительности импульса электронов, с $\tau < 7$ нс. Анализ спектральных характеристик свечения показал, что с ростом T происходит снижение интенсивности и уширение полосы при 5.2 эВ, в то время как ника-

ких видимых изменений формы полосы при 4.6 эВ не наблюдается. Эти данные непосредственно указывают на различную природу происхождения полос излучения. Характер изменения полуширины более коротковолновой полосы при подъеме температуры можно описать функциональной зависимостью типа $H_{1/2}(T) = \gamma\sqrt{T}$. В теории молекулярной спектроскопии²⁾ такое температурное поведение $H_{1/2}$ считается типичным для внутрицентровых переходов в системах с большим стоковым сдвигом. Таким образом, происхождение полосы при 5.2 эВ логичнее всего связать с излучательной аннигиляцией АЛЭ в синглетном состоянии и считать, что основно-валентными переходами³⁾ обусловлен не весь спектр собственной люминесценции, а лишь его низкоэнергетическая часть, -

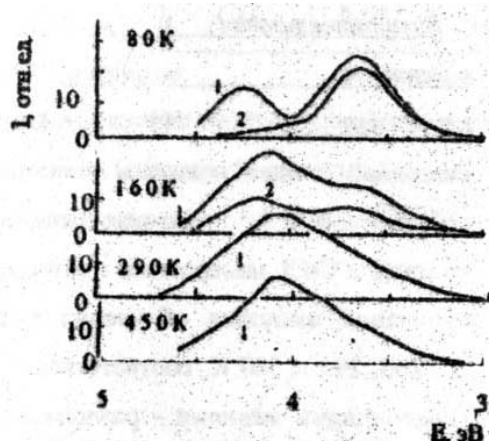


Рис. 4. Спектры люминесценции кристалла CsI, измеренные при различных температурах. 1- спектры, измеренные в момент окончания действия импульса радиации; 2- через 0.5 мкс

О существовании "on- и offcenter" трехгалоидных автолокализованных экситонов в кристалле CsI. Изучение влияния температуры на спектрально-кинетические свойства свечения кристалла CsI показало, что повышение температуры образца при облучении приводит к изменению спектрального состава люминесценции (рис. 4) за счет, главным образом, возникновения и роста

амплитуды медленного компонента в кинетике затухания люминесценции при 4.3 эВ, по длительности совпадающего с затуханием триплетной полосы при 3.7 эВ.

²⁾ Бахшиев Н. Г. Введение в молекулярную спектроскопию. - Л, Из-во Ленингр. ун-та, 1987, 216 с.

³⁾ Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсон Я. Л. Люминесценция, обусловленная переходами между валентными зонами в галогенидах цезия // Оптика и спектроскопия - 1986 -т. 60, ч. 6 - с. 1100-1102.

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными при двухфотонном возбуждении⁴⁾, которые свидетельствуют о реализации при $T > 80$ К термически активированных переходов между ответственными за полосы свечения при 3.7 и 4.3 эВ состояниями АЛЭ.

Температурные зависимости выхода свечения при 4.3 и 3.7 эВ показаны на рис.5,а. Здесь же приведены полученные нами данные об эффективности радиационного создания F-центров в CsI (кр.4, рис.5,а). Можно видеть, что ход кривой температурной зависимости выхода медленнозатухающего свечения в полосе при 4.3 эВ (кр.1, рис.5,а) на низкотемпературном нарастающем участке коррелирует с деградацией люминесценции в полосе при 3.7 эВ (кр.2, рис.5,а), а на спадающем с возрастанием выхода пространственно разделенных F-Н пар центров окраски (кр.4, рис.5,а).

Таким образом, состояние АЛЭ, ответственное за высокотемпературное свечение при 4.1 эВ, с одной стороны, оказывается способным создаваться при термическом возбуждении АЛЭ, излучающих в полосе 3.7 эВ, а с другой, - преобразовываться при $T > 350$ К в пары френкелевских дефектов.

Для кристаллов с двухгалоидными АЛЭ такое состояние, предшествующее появлению разделенных в пространстве дефектов, представляют обычно как пару расположенных в соседних узлах решетки F- и H-центров⁵⁾.

На основании полученных экспериментальных данных и существующих на сегодняшний день представлений о структуре автолокализованных экситонов нами сделано предположение о том, что создаваемые радиацией в кристалле CsI трехгалоидные автолокализованные экситоны (см. выше в главе 3) существуют в двух конфигурациях "on- и off-center". За полосу люминесценции

с

⁴⁾ Nishimura H., Sakata M., Tsujimoto T., Nakayama M. Origin of the 4 leV luminescence in pure CsI scintillator // Phys Rev. B – 1995- v.51, №4 – pp.2167-2172.

5) Williams R. T., Song K. S., Faust W.

максимумом при 4.1 эВ при комнатной температуре отвечают "off-center" трехгалоидные АЛЭ, а состояние трехгалоидных АЛЭ, аннигилирующее при низких температурах с испусканием люминесценции в полосе 3.7 эВ и способное при тепловом смещении ядра перейти в "off-center" состояние, логично считать имеющий "несмещенное" трехгалоидное дырочное ядро с близкой к "on-center" конфигурацией.

Образование F-H пар при распаде термически возбужденных АЛЭ. Изучение влияния температуры обрата на процессы аннигиляции и образования триплетных АЛЭ, F-II пар с пространственно коррелированными и разделенными компонентами в кристаллах CsI и CsCl позволило выявить следующие основные закономерности (рис. 5).

1. При повышении температуры образца время жизни АЛЭ в триплетном состоянии и "тесных" F-H пар уменьшается. Причем, в кристалле CsCl, где импульсом ускоренных электронов наводятся как триплетные АЛЭ, так и "тесные" F-H пары, их разрушение при всех исследованных температурах происходит синхронно.

2. С ростом температуры образца при облучении увеличивается эффективность генерации пространственно разделенных F-H пар центров окраски.

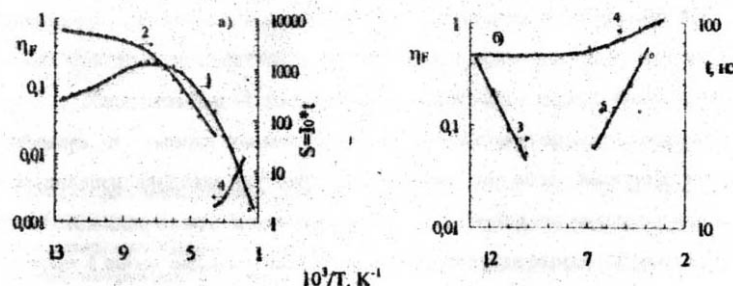


Рис. 5. Температурные характеристики F-центров и АЛЭ в кристаллах CsI (а) и CsCl (б)
1-световыход свечения медленного компонента в полосе при 4.3 эВ; 2- при 3.7 эВ; 3- время жизни "тесных" F-H пар и АЛЭ; 4, 5- квантовый выход пространственно разделенных F- и H-центров и их выход после вычета постоянной составляющей, соответственно.

Эти закономерности следует рассматривать как прямое доказательство реализации в кристаллах CsCl и CsI, также как и в других ЩГК, термоактивиро-

ванного механизма создания пространственно разделенных F-H при безызлучательном распаде АЛЭ с релаксированной в наинизшее π -люминесцентное состояние электронной подсистемой.

С использованием модели, в которой состояния АЛЭ и пространственно разделенных F-H пар считаются связанными общей адиабатической потенциальной поверхностью, был проведен количественный анализ взаимосвязи наблюдаемых термоактивированных явлений генерации френкелевских дефектов с разделенными в пространстве компонентами. Решение системы скоростных уравнений, описывающих эволюцию состояний триплетных АЛЭ и пространственно разделенных F-H пар после мгновенного импульса возбуждения, дает следующие выражения для описания температурных зависимостей времени жизни триплетных АЛЭ и концентрации разделенных дефектов.

$$\tau_T(T) = \{P_g + \omega_d \cdot [\exp(-E_d/kT)]\}^{-1} \quad (3)$$

$$\eta_F(t) = \frac{P_g \cdot N_{T-}}{P_g + P_d} \cdot \{1 - \exp[P_g + \omega_d \cdot [\exp(-E_d/kT)] \cdot t]\} \quad (4)$$

Найдено хорошее согласие между наблюдаемыми температурными зависимостями и их количественным описанием. Величина E_d имеет конкретный физический смысл как энергетический барьер, разделяющий состояния автолокализованных экситонов и пространственно разделенных F-H пар.

Полученные нами данные позволили детализировать представления о механизме распада экситонов на F-H пары с пространственно разделенными компонентами в кристаллах хлорида и йодида цезия. Мы предполагаем, что в кристалле CsCl релаксированное состояние автолокализованных экситонов графически можно представить в виде двухъямного потенциала с минимумами, соответствующими триплетным АЛЭ и "тесным" F-H парам, а в кристалле CsI это состояние можно представить в виде трехъямного потенциала, объединяющего состояния двухгалоидных АЛЭ, а также "on-" и "off-center" трехгалоидных АЛЭ.

Величина энергетического барьера E_d , разделяющего состояния

релаксированных автолокализованных экситонов и пространственно разделенных F-H пар центров окраски, определенная из данных рис. 5, оказалась равной 0.034 эВ в кристалле CsCl и 0.22 эВ в CsI.

В главе 5 изложены результаты исследований процессов распада электронных возбуждений с образованием дефектов и последующее взаимодействие дефектов между собой в кристалле бромистого цезия, активированного собственными точечными дефектами.

Электронно-дырочные процессы и создание дефектов в кристаллах бромистого цезия с предварительно наведенными центрами окраски. В ходе проведенных спектроскопических исследований выяснилось, что рост дозы предварительного облучения кристалла CsBr приводит к изменению спектрального состава люминесценции: интенсивность свечения синглетных и триплетных АЛЭ уменьшается, в то время как наблюдается разгорание свечения в более коротковолновой области, чем свечение синглетных АЛЭ. Проведенные, наряду с люминесцентными, оптико-абсорбционные исследования показали, что при увеличении концентрации накопленных дефектов происходит снижение эффективности генерации АЛЭ которое сопровождается ростом выхода пространственно разделенных F-H пар центров окраски.

Явления снижения эффективности создания АЛЭ в σ - и π -излучательных состояниях, увеличения выхода пространственно разделенных F-H пар, усиления коротковолнового свечения можно непротиворечиво объяснить в рамках предположения о том, что причиной наблюдаемых эффектов является смена доминирующих механизмов рекомбинационной сборки АЛЭ. Если в изначально бездефектных образцах основным механизмом (e-h) рекомбинации является, как известно, захват электронов проводимости V_k -центрами с образованием АЛЭ в σ - и π - состояниях, то в предварительно облученных образцах возможен захват свободных дырок локализованными на дефектах электронами с образованием АЛЭ, ядерная подсистема которых претерпевает все стадии трансформации из одно- в двухгалоидную конфигурацию. Такие АЛЭ, как было показано выше в 3, обладают более высокой способностью к атермическому

безызлучательному распаду на пары структурных дефектов.

Туннельная рекомбинационная люминесценция. Экспериментальные результаты по исследованию процессов аннигиляции дефектов во временном интервале 10^{-8} - 10^0 с в кристаллах CsBr с предварительно наведенными серией импульсов ускоренных электронов центрами окраски позволили установить, что большая часть дефектов при 80 К распадается посредством туннельного механизма в парах $\{F'-V_k\}$ либо $\{F-V_k\}$.

Основанием для вывода о туннельном характере процессов разрушения F-, F'-и V_k -центров послужили следующие факты: во-первых, кинетики релаксации оптической плотности в области поглощения F- и F'-центров, после действия импульса радиации, за исключением начального интервала времени (10^{-8} - 10^{-4}) с для F-центров, хорошо описываются зависимостью

$$D(t)=D_s+D_0(1-c \lg(t/t_0)) \quad (5)$$

где D_0 - амплитудное значение оптической плотности неустойчивой компоненты, измеренное в момент окончания импульса радиации в F- и F' -полосах поглощения; c - константа; D_s - значение оптической плотности стабильной окраски в F- и F'-полосах поглощения, соответственно; $t_0=10^{-8}$ с - время окончания импульса облучения.

Как известно, пропорциональное логарифму времени уменьшение числа актов рекомбинации характерно для туннельных процессов (ТП) в изолированных парах акцепторов и доноров.

Во-вторых, в предварительно облученных $D \sim 10^6$ Гр кристаллах CsBr нами обнаружены две инерционно затухающие полосы свечения, одна из которых совпадает с π -полосой свечения двухгалоидных автолокализованных экситонов на 3.6 эВ, максимум другой расположен на 2.7 эВ. Затухание люминесценции в этих двух полосах при $t > 10^{-4}$ с описывается зависимостью $I(t) \sim I^{\alpha}$ характерной для ТП, где $\alpha = (1.0 \pm 0.05)$.

В результате анализа полученных данных и дополнительно проведенных экспериментов по фотостимуляции ТП в F-, F'-полосах поглощения лазерными импульсами, приводящими, соответственно, к одновременному ослаблению

или усилению люминесценции в полосах при 2.7 и 3.6 эВ, установлено, что люминесценция есть результат ТР в парах $\{F-V_k\}$. Однако, если полоса на 2.7 эВ обусловлена, как известно, переходом электрона F-центра на основной уровень V_k -центра, то возникновение полосы свечения при 3.6 эВ следует связать с туннелированием электрона F-центра на свободные уровни V_k -центра, с образованием АЛЭ в триплетном состоянии.

Таким образом, образование АЛЭ возможно не только при релаксации свободного экситона, созданного электронным ударом или при рекомбинации V_k+e , но и туннельном переносе электрона F-центра на свободные верхние уровни V_k -центра.

В заключении излагаются основные результаты и выводы диссертационной работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ РАБОТЫ

1. Экспериментальные исследования низкотемпературного создания дефектов в кристаллах галогенидов цезия привели к следующим основным результатам.

а) В спектре переходного поглощения кристалла CsI обнаружена новая полоса с максимумом при 3.4 эВ и установлена ее связь с переходами в дырочной компоненте АЛЭ со структурой X_3^- . На основании данных анализа спектрально-кинетических свойств люминесценции и наведенного переходного поглощения сделано заключение о том, что в кристалле CsI автолокализованные экситоны существуют в двух конфигурациях: двух- и трехгалоидной, между которыми возможны взаимные переходы.

б) Изучены особенности низкотемпературного создания и разрушения элементарных центров окраски в кристалле CsCl в различных мощностных режимах импульсного облучения. Показано, что создаваемые в этом кристалле триплетные АЛЭ и короткоживущие F,Н пары разрушаются в едином мономолекулярном процессе. Сделан вывод о том, что два эти типа дефектов способ-

ны при 80 К многократно преобразовываться друг в друга до того, как произойдет их аннигиляция по общему каналу, и тесные F-H пары дефектов можно рассматривать, следовательно, как одну из структурных морфологий триплетных АЛЭ.

в) На основе полученных прямым оптико-абсорбционным методом данных сделаны количественные оценки энергозатрат на создание F-центров и триплетных АЛЭ и показана возможность применения критерия Рабина-Клика для сравнения радиационной устойчивости кристаллов с решеткой типа CsCl.

г) Опытами по двойному каскадному возбуждению кристаллов CsBr установлено, что оптическая стимуляция реакций рекомбинации электронов с заранее созданными V_k центрами приводит к образованию триплетных АЛЭ с квантовой эффективностью, значительно (более чем вдвое) превышающей их выход в случае зона-зонной рекомбинации. Сделан вывод о существовании в облученных ионизирующей радиацией кристаллах конкурирующего с реакцией (V_k+e) эффективного канала безызлучательной рекомбинации электронов с дырками на ранних стадиях автолокализации, ведущей к снижению выхода триплетных АЛЭ.

2. В кристалле CsI изучены температурно-зависимые свойства разгорания и деградации свечения медленного компонента в полосе при 4.3 эВ. Обнаружено, что ход температурной зависимости интенсивности этого свечения на нарастающей ветви коррелирует с процессом тушения π -люминесценции в полосе при 3.7 эВ, а на спадающей - с ростом выхода пространственно разделенных F-H центров окраски. Показано, что возникновение медленнозатухающей компоненты в кинетике спада интенсивности при 4.3 эВ может быть связано с переходом "on-center"- трехгалоидных АЛЭ в "off-center" конфигурацию.

3. В результате исследования люминесцентных свойств кристалла CsCl установлено, что с ростом температуры в области 80-600 К спектральные характеристики полосы собственной люминесценции при 5.2 эВ изменяется (полуширина полосы монотонно увеличивается, интенсивность свечения снижается), в то время как в полосе при 4.6 эВ видимых изменений не наблюдается.

На основе этого сделано заключение, что, двухполосная структура спектра люминесценции обусловлена излучательными переходами двух типов: коротковолновая полоса с максимумом при 5.2 эВ возникает при излучательной аннигиляции двухгалоидных АЛЭ из возбужденного синглетного состояния, а свечение при 4.6 эВ - основно-валентными переходами.

4. Установлено, что ход температурной зависимости эффективности создания пространственно разделенных F- и H-центров в кристалле CsI коррелирует с тушением люминесценции трехгалоидных "off-center" АЛЭ, а в кристалле CsCl - с процессом уменьшения времени жизни триплетных АЛЭ и "тесных" F-H пар. Сделано предположение о том, что экситонными состояниями, непосредственно предшествующими термоактивированному преобразованию экситонов в пары с разделенными в пространстве компонентами, в кристалле CsI является наименее релаксированное состояние трехгалоидных "off-center" АЛЭ, а в CsCl - состояние, соответствующее "тесным" F-H - парам центров окраски остова.

5. Изучение процессов аннигиляции электронных возбуждений и дефектов в предварительно окрашенных импульсами радиации кристаллах CsBr при 80 К показало, что:

а) В кристаллах CsBr рост дозы предварительного облучения приводит к деградации люминесценции АЛЭ в σ - и π - излучательном состоянии и разгоранию люминесценции в более коротковолновой области, чем область свечения синглетных АЛЭ. Анализ этих результатов позволил сделать заключение о том, что в условиях, когда в кристаллах накоплено большое число собственных дефектов увеличивается вклад в общий рекомбинационный процесс, реакций рекомбинаций электронов с дырками, находящимися на стадии энергетической релаксации.

б) Создание АЛЭ в наименее триплетном состоянии возможно не только в результате релаксации свободного экситона или при рекомбинации электрона из зоны проводимости с автолокализованной дыркой, но и при туннельном переносе электрона F-центра на свободные верхние уровни V_k -

центра.

РАБОТЫ. ОПУБЛИКОВАННЫЕ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Гафиатулина Е.С., Яковлев В.Ю. Динамика накопления устойчивых и генерации первичных дефектов в ЦГК при импульсном электронном облучении. // Тезисы док. 6^{ая} международная конф. "Радиационные гетерогенные процессы". - Кемерово.-1995.- с. 66-67.

2. Яковлев В.Ю, Гафиатулина Е.С. УФ-люминесценция предварительно окрашенного кристалла CsBr при импульсном электронном облучении.//Тезисы докл. Международная конференция "Сцинтилляционные материалы и их применение". – Екатеринбург. – 1996. – с. 18.

3. Яковлев В.Ю, Гафиатулина Е.С. Рекомбинационное создание автолокализованных экситонов в кристалле CsBr. // Тезисы док. 9^{ая} международная конф. по рад. физ. и хим. неорг. материалов. – Томск. - 1996. - с.95-96.

4. Яковлев В. Ю, Гафиатулина Е.С. Влияние пластической деформации на люминесценцию АЛЭ в кристалле CsI. // Тр. 2^{ой} обл. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск. – 1996. - с. 125.

5. Яковлев В.Ю., Гафиатулина Е.С. Оптические свойства и структура автолокализованных экситонов в кристалле CsI. // Тр. 3^{ей} обл. науч.-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. - Томск. – 1997. - с. 127.

6. Яковлев В.Ю., Гафиатулина Е.С. Туннельная рекомбинационная люминесценция в кристалле CsBr. // Труды школы-семинара "Люминесценция и сопутствующие явления". - Иркутск.- 1997. - с.158-163.

7. Яковлев В.Ю., Гафиатулина Е.С. Туннельная рекомбинационная люминесценция в кристалле CsBr. // Тезисы докл. школы-семинара "Люминесценция и сопутствующие явления". - Иркутск.- 1997. - с. 29-31.

8. Яковлев В.Ю., Гафиатулина Е.С. Оптические свойства и структура автолокализованных экситонов в кристалле CsI. // Тез. докл. Первый Всероссийский симпозиум по твердотельным детекторам ионизирующих

излучений.