

P. KASK, R. KINK, V. VAIDANICH

КИНЕТИКА ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $V_h + e$ -ЦЕНТРА
В КРИСТАЛЛЕ NaIP. KASK, R. KINK, V. VAIDANITS. $V_h + e$ -TSENTRI LUMINESTSENTSI KINEETIKA NaI
KRISTALLISP. KASK, R. KINK, V. VAIDANICH. KINETICS OF THE LUMINESCENCE OF THE $V_h + e$ -CENTRE
IN THE NaI CRYSTAL

Источником низкотемпературного свечения неактивированных щелочногалогидных кристаллов служит NaI_2 -подобная квазимолекула, которую в зависимости от метода возбуждения называют $V_h + e$ -центром или автолокализованным экситоном [1-6]. Кристалл NaI имеет одну полосу свечения при 4,20 эв [7], которую связывают с интеркомбинационным переходом $^3\sum_u^+ \rightarrow ^1\sum_g^+$. Запрет снимается смешиванием исходного состояния с $^1\Pi_u$ -состоянием в результате спин-орбитального взаимодействия [8]. Для ряда щелочногалогидных кристаллов триплетный характер исходного состояния длинноволновой люминесценции доказан магнито-оптическими методами [9, 10], но в NaI соответствующий переход идентифицирован только на основе поляризационных и тауметрических измерений [8, 11].

Для ряда йодидов в затухании соответствующей полосы люминесценции найдено две или три временные компоненты. Расщепление исходного триплета на метастабильное состояние A_u и на два близлежащих излучательных состояния B_{2u} и B_{3u} (симметрия центра D_{2h}) объясняет наличие двух компонент в затухании [12]. Третья компонента слабая и пока не расшифрована. Энергетическая щель между метастабильным и излучательным уровнями порядка 10^{-3} эв. Изменение вероятностей индуцированных фононами переходов между этими уровнями обуславливает температурную зависимость времен затухания. На основе такой модели из данных о затухании люминесценции найдены вероятности излучательных и безызлучательных переходов в KI [12, 13] и определены некоторые параметры в RbI и CsI [10, 12].

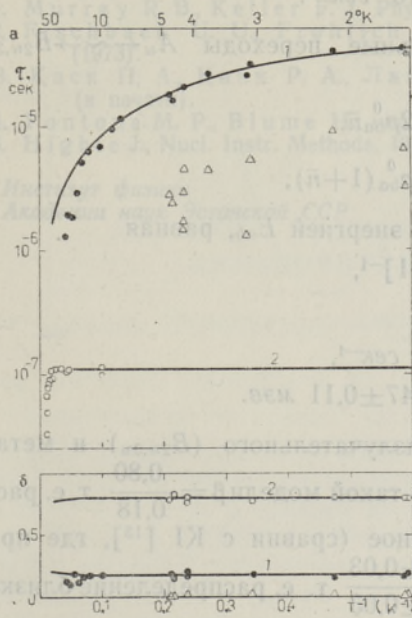
Затухание люминесценции NaI для полосы свечения 4,20 эв исследовано в широком диапазоне температур в работе [14] и найдено, что оно в течение десятикратного изменения сигнала описывается экспонентой. Время затухания не изменяется в интервале температур 10—50° K, где оно составляет 110 нсек.

Для проведения эксперимента с целью исследования затухания люминесценции в более широком динамическом диапазоне использовалась установка, работающая в режиме счета фотонов. Ширина канала вре-

менного анализатора была 1 мксек. Кристаллы NaI, выращенные методом Стокбаргера из специально очищенного сырья, при возбуждении в области поглощения основного вещества не имели заметных примесных полос свечения.

Для измерения затухания люминесценции рентгенизованный (4,2° К, 50 кВ, 10 мА) кристалл стимулировался через фильтр ОС-12 искровыми импульсами длительностью $\approx 0,1$ мксек. При этом наблюдалась рекомбинация освобожденных из уровней захвата электронов с V_h -центрами. Излучение детектировалось через монохроматор ЗМР-3 (4,1 эВ) и фильтр УФС-2. Температура определялась в диапазоне 1,7—4,2° К по давлению паров гелия, при более высоких температурах — термометрами сопротивления.

Время затухания (τ) и относительные светосуммы (δ) отдельных компонент импульса собственного свечения кристалла NaI в зависимости от температуры. Точками обозначены τ_1 , δ_1 , треугольниками — τ_3 , δ_3 , кружками τ_2 и δ_2 (τ_2 по данным [14]). Сплошные линии (1, 2) вычислены по модели I.



Время затухания (τ) и относительные светосуммы (δ) отдельных компонент импульса собственного свечения кристалла NaI в зависимости от температуры. Точками обозначены τ_1 , δ_1 , треугольниками — τ_3 , δ_3 , кружками τ_2 и δ_2 (τ_2 по данным [14]). Сплошные линии (1, 2) вычислены по модели I.

Кроме интенсивной короткой компоненты, время затухания которой мы определить не смогли ($\tau_2 \leq 0,3$ мксек), наблюдался еще более длительный «хвост», удовлетворительно описываемый суммой двух экспоненциальных функций. Эти две компоненты выделялись на ЭВМ методом наименьших взвешенных квадратов [15]. Все компоненты свечения имеют одинаковый спектральный состав (с точностью до 0,05 эВ). На рисунке приведены результаты измерений — времена затухания двух длительных компонент (τ_1 , τ_3) и относительные светосуммы отдельных компонент (δ_1 , δ_2 , δ_3) в зависимости от температуры. Здесь же приведены измерения в работе [14] времена затухания, которые мы относим к короткой компоненте (τ_2).

Относительные светосуммы δ_1 и δ_2 остаются неизменными в широком интервале температур (1,7—10° К), где время затухания длительной компоненты τ_1 изменяется на порядок. Это убеждает нас, во-первых, в том, что длительная компонента формируется именно внутрицентровыми процессами, и, во-вторых, в том, что можно пренебречь внутрицентровыми безызлучательными переходами в основное состояние с тех состояний, которые формируют эти компоненты (с индексами 1 и 2).

Объяснить сущность компоненты τ_3 , имевшей несущественную интенсивность (светосумма $\approx 3\%$), мы пока не можем.

Сложную зависимость времени затухания длительной компоненты τ_1 от температуры можно объяснить при помощи двух моделей.

I. Аналогично случаям в KI, RbI и CsI длительная компонента объясняется наличием нижнего метастабильного состояния A_u , из которого питаются излучательные состояния B_{2u} и B_{3u} . Низкотемпературная

асимптота в τ_1 (аналогично случаям в RbI и CsI [12]) соответствует излучательному переходу $A_u \rightarrow A_g$, запрет по симметрии которого снимается локальными искажениями. С помощью такой модели мы получили для вероятностей излучательных переходов

$$p(A_u \rightarrow A_g) = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1},$$

$$p(B_{2u,3u} \rightarrow A_g) = 9,0 \cdot 10^6 \text{ сек}^{-1}.$$

Если предположить, что безызлучательные переходы $A_u \leftarrow \sim \rightarrow B_{2u,3u}$ однофононные, т. е.

$$p(A_u \sim \rightarrow B_{2u,3u}) = 2\rho_{ba}^0 \bar{n},$$

$$p(B_{2u,3u} \sim \rightarrow A_u) = \rho_{ba}^0 (1 + \bar{n}),$$

где \bar{n} -- средняя плотность фононов с энергией E_{ab} , равная

$$\bar{n} = [\exp(E_{ab}/kT) - 1]^{-1},$$

то параметры

$$\rho_{ba}^0 = (3,5 \pm 0,1) \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1},$$

$$E_{ab} = 5,5 \pm 1,3 \text{ К} = 0,47 \pm 0,11 \text{ мэв}.$$

Отношение начальных заселенностей излучательного ($B_{2u,3u}$) и метастабильного (A_u) уровней составляет по такой модели $\beta = \frac{0,80}{0,18}$ т. е. распределение заселенностей не равномерное (сравни с KI [13], где при таком же методе возбуждения $\beta = \frac{0,70 \pm 0,03}{0,30 \pm 0,03}$ т. е. распределение близко к равномерному, 2:1). Этим параметрам соответствуют сплошные линии на рисунке. Отклонение τ_1 от теоретической кривой при $T > 15^\circ \text{ К}$ можно объяснить включением безызлучательного перехода $A_u \leftarrow \sim \rightarrow A_g$ (на термическое тушение указывает спад δ_1 при $T > 15^\circ \text{ К}$) и многофононных безызлучательных переходов $A_u \leftarrow \sim \rightarrow B_{2u,3u}$, которые при более высоких температурах более вероятны, чем однофононные.

II. Длительная компонента обусловлена передачей возбуждения на излучательное состояние (b) из вышестоящего метастабильного возбужденного состояния (m) того же центра. Если изменение τ_1 при температурах $2-10^\circ \text{ К}$ обусловлено фононно-индуцированным безызлучательным переходом (плато при температурах ниже 2° К соответствует спонтанному переходу), то метастабильное состояние m находится энергетически выше излучательного на $\simeq 1,1^\circ \text{ К}$ (95 мкэв), параметр

$$p^0(m \sim \rightarrow b) \simeq 1,1 \cdot 10^4 \text{ сек}^{-1}.$$

Если предположить, что индуцированный переход однофононный, то согласие с экспериментом при $T > 5^\circ \text{ К}$ неудовлетворительное.

Исходя из модели Каблера [8, 10, 12], трудно представить себе, что метастабильное состояние A_u может находиться выше излучательных $B_{2u,3u}$. Поэтому мы считаем более правдоподобной модель I.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kabler M. N., Phys. Rev., 136A, 1296 (1964).
2. Murray R. B., Keller F. J., Phys. Rev., 137A, 942 (1965).
3. Teegarden K. J., Phys. Rev., 105, 1222 (1957).
4. Wood R. F., Phys. Rev., 151, 629 (1966).

5. Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Лушчик Ч. Б., Соовик Т. А., Изв. АН СССР, сер. физич., **31**, 58 (1967).
6. Ramamurti J., Teegarden K., Phys. Rev., **145**, 698 (1966).
7. Van Sciver W. J., Phys. Rev., **120**, 1193 (1960).
8. Kabler M. N., Patterson D. A., Phys. Rev. Lett., **19**, 652 (1967).
9. Marrone M. J., Kabler M. N., Phys. Rev. Lett., **27**, 1283 (1971).
10. Каблер М. Н., Марроне М. Дж., Фаулер В. Б., Изв. АН СССР, сер. физич., **37**, 341 (1973).
11. Murray R. B., Keller F. J., Phys. Rev., **153**, 993 (1967).
12. Fischbach U. U., Frohlich D., Kabler M. N., J. Luminescence, **6**, 29 (1973).
13. Каск П. А., Кинк Р. А., Лийдья Г. Г., Соовик Т. А., Опт. и спектр., (в печати).
14. Fontana M. P., Blume H., van Sciver W. J., Phys. Stat. Sol., **29**, 159 (1968).
15. Higbie J., Nucl. Instr. Methods, **105**, 279 (1972).

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
4/VII 1973