

УДК 539.21:535.37

© 1992

ОСТОВНО-ВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ШИРОКОЗОННЫХ ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

П. А. Родный

Содержание

Введение

1. Экспериментальные результаты для бинарных соединений
 - 1.1. Первые сведения об оптических переходах нового вида
 - 1.2. Спектры излучения
 - 1.3. Спектры возбуждения люминесценции
 - 1.4. Кинетика люминесценции
 - 1.5. Зависимость параметров люминесценции от температуры
2. Механизм остовно-валентных переходов и условия их регистрации
 - 2.1. Модель энергетических зон
 - 2.2. Кластерная модель
 - 2.3. Режим высокоэнергетического возбуждения
 - 2.4. Связь с экситонной и примесной люминесценцией
3. ОВП в многокомпонентных кристаллах
 - 3.1. Примесные ОВП
 - 3.2. Влияние примесей на собственные ОВП
 - 3.3. Трехкомпонентные кристаллы
4. Теоретические исследования

Заключение

Обобщены и систематизированы данные о сравнительно недавно обнаруженных излучательных переходах между верхними заполненными зонами ионных кристаллов — остовно-валентных переходах (ОВП). Показано, как на основе параметров внешних заполненных оболочек ионов с учетом кристаллической структуры объекта оценить возможность регистрации в нем излучательных ОВП. Определены энергетические, размерные и структурные параметры, влияющие на характеристики излучения кристаллов. Описаны возможности управления спектральным составом и временем спада излучения.

Подробно рассмотрен механизм ОВП с точки зрения кластерной модели и модели энергетических зон. Описаны особенности высокоэнергетического возбуждения ОВП в кристаллах. Показано, что имеются проблемы в теоретическом и экспериментальном изучении рассматриваемых переходов. Определены перспективы дальнейших исследований и поиска эффективных «быстрых» люминофоров, обладающих ОВП.

Введение

Процесс преобразования энергии высокоэнергетического возбуждения в излучение оптического диапазона в твердых телах носит сложный многоэтапный характер [1, 2]. Обычно на конечной стадии процесса в излучении участвуют электроны зоны проводимости, дырки валентной зоны и экситоны. Однако начальное состояние участвующей в переходе дырки может принадлежать не к

валентной зоне, а к более глубокой (остовой зоне). В этом случае дырка глубокой зоны (или внутренней оболочки атома) рекомбинирует с электронами валентной зоны, создавая квант излучения рентгеновского диапазона [2]. Недавние исследования показали, что в некоторых ионных кристаллах с большой шириной запрещенной зоны подобные излучательные переходы могут быть зарегистрированы в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [3-20]. Соответствующие дырочные переходы между верхней остовой и валентной зонами кристалла были названы остовно-валентными переходами [13, 17] (используются также названия: свободная от оже-эффекта люминесценция [12] и кросс-люминесценция [19]). Наиболее изучены свойства остовно-валентных переходов (ОВП) в кристалле BaF_2 , в котором эти переходы были впервые обнаружены и интерпретированы.

Собственная люминесценция, обусловленная ОВП, обладает малым временем спада ($\sim 10^{-9}$ с), высокой термической устойчивостью всех параметров и относительно высоким выходом [13]. Эти свойства люминесценции делают кристаллы с излучательными ОВП перспективными объектами для создания нового класса сцинтилляторов. Такие сцинтилляторы особенно важны в устройствах с высокой скоростью счета событий, в частности в эмиссионных томографах.

Остовно-валентные переходы представляют большой интерес и в чисто научном плане как новый вид оптических переходов в твердых телах. Особенностью ОВП является отсутствие абсорбционных переходов, обратных излучательным, поскольку в основном состоянии обе участвующие в процессе зоны полностью заполнены электронами. Наличие заполненной валентной зоны над остовой зоной, в которой созданы дырки, обеспечивает наличие инверсной заселенности при высокой плотности возбуждения. Это создает новые возможности для получения оптического усиления и генерации.

Приближительно за десятилетний срок исследования ОВП накоплен достаточно большой экспериментальный материал. Однако полученные данные весьма разрознены, а их интерпретация колеблется от отрицания механизма ОВП во фториде бария [20] до поиска излучательных ОВП в системах (CsI), в которых они маловероятны [16]. Цель настоящей работы — обобщение и систематизация известных данных об оптических переходах нового вида, разработка физической модели переходов и определение условий для получения оптимальных характеристик рассматриваемого излучения. В работе рассмотрены различные подходы к проблеме, показано, как из общих характеристик соединения оценить возможность регистрации в нем излучательных ОВП. Определен класс ионных кристаллов, в которых излучательные ОВП наиболее эффективны. Показано, как получить необходимый спектральный диапазон излучения, рассмотрены возможности управления временем спада свечения.

1. Экспериментальные результаты для бинарных соединений

Рассмотрим основные характеристики оптических переходов на примере наиболее изученных объектов — фторида бария и некоторых щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК).

1.1. Первые сведения об излучательных остовно-валентных переходах

При импульсном рентгеновском возбуждении во фториде бария, кроме известной экситонной полосы свечения 300 нм, обнаружена коротковолновая полоса собственной люминесценции 220 нм (рис. 1) [3]. Это излучение BaF_2 обладает малым временем спада (≤ 1 нс) и слабой зависимостью интенсивности от температуры [4]. Точное значение времени спада полосы 220 нм было получено в

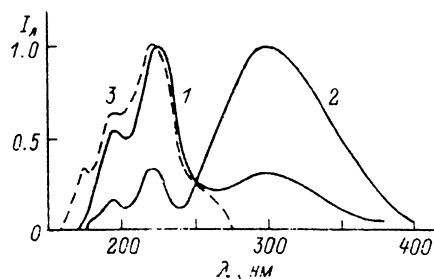


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции ($h\nu = 21.4$ эВ) ^[16] (1) и радиолуминесценции ^[10] (2) фторида бария. Плотность электронных состояний в валентной зоне кристалла BaF₂ по расчетам ^[21] (3).

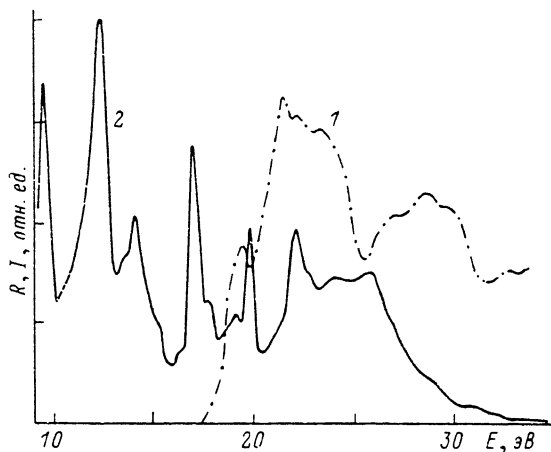


Рис. 2. Спектр возбуждения полосы 220 нм (1) и спектр отражения (2) кристалла BaF₂ ^[1].

^[5] — наиболее быстрый компонент 0.6 нс постепенно переходил в компонент 0.79 нс. Параметры полосы 220 нм не соответствовали общепринятой экситонной модели собственной люминесценции ионных кристаллов, и механизм регистрируемого излучения BaF₂ оставался неизвестен ^[4, 6].

Установить природу коротковолнового излучения BaF₂ удалось после измерения спектра возбуждения люминесценции (рис. 2) ^[7]. Наличие порога в области создания катионных (остовных) возбуждений ($E > 18$ эВ) позволило заключить, что за регистрируемое свечение ответственны остовно-валентные переходы ^[7, 8].¹ Из предложенной модели следовало, что в BaF₂, кроме полосы 220 нм, возможно наличие более коротковолнового излучения той же природы; такое излучение (полоса 195 нм) вскоре было обнаружено (рис. 1) ^[9-11]. Последующие исследования, выполненные на фториде бария ^[12, 13] и других кристаллах ^[14-18], подтвердили правильность модели кратковременного коротковолнового свечения BaF₂ и показали, что оно представляет собой новый вид излучательных переходов оптического диапазона в широкозонных кристаллах.

1.2. Спектры излучения

На рис. 3 для ряда кристаллов приведены спектры люминесценции, обусловленной остовно-валентными переходами ^[12-18]. Обычно удается отделить полосы излучательных ОВП от других видов свечения. При кратковременном возбуждении (отдельные гамма-кванты или рентгеновские импульсы) рассматриваемая люминесценция преобладает над другими более длительными видами свечения (выше амплитуда сигнала). Если же при комнатной температуре регистрируется какое-либо сопутствующее излучение, имеющее малые времена спада, то выделить полосы ОВП позволяют высокотемпературные измерения ^[13]. Из рис. 3 видно, что для спектров излучения при 295 К характерны одна или две полосы. При понижении температуры возможно усложнение структуры спектров ОВП, например в CsBr при 77 К регистрировались четыре максимума кратковременной люминесценции ^[14, 18].

¹ Приятно отметить, что рассматриваемые оптические переходы были обнаружены и интерпретированы в нашей стране.

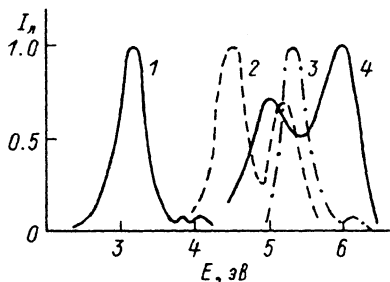


Рис. 3. Спектры кратковременной люминесценции кристаллов CsF [17] (1), CsCl [17] (2), RbF [17] (3) и CsBr [14] (4) при комнатной температуре.

Одна основная полоса ОВП характерна для кристаллов со структурой каменной соли, а две полосы — для кристаллов со структурой CsCl и флюорита. Особенно наглядна эта закономерность на примере кристалла CsCl, который при $T = 740$ К переходит в структуру каменной соли и изменяет свой спектр люминесценции из двухполосного (5.06 и 4.51 эВ) на однополосный (4.77 эВ) [22].

На рис. 4 приведена схема энергетических зон кристаллов KF [23] и $KMgF_3$ [24], а также указаны электронные переходы, ответственные за ОВП. Для возникновения ОВП необходимо наличие дырок в верхней остоной зоне кристалла. Многие экспериментальные факты указывают на то, что созданная высокоэнергетическим возбуждением остоная дырка «всплывает» к потолку остоной зоны, а затем рекомбинирует с электроном валентной зоны [25]. В таком случае ОВП осуществляется между верхом остоной зоны и различными уровнями валентной зоны (переходы 1, рис. 4), поэтому полоса регистрируемой люминесценции должна быть заключена в пределах

$$E_{g2} \leq h\nu_r \leq (E_{g2} + \Delta E_v). \quad (1)$$

Здесь $h\nu_r$ — энергия квантов излучательных ОВП; E_{g2} — ширина второй запрещенной зоны, т. е. энергетической щели между верхней остоной и валентной

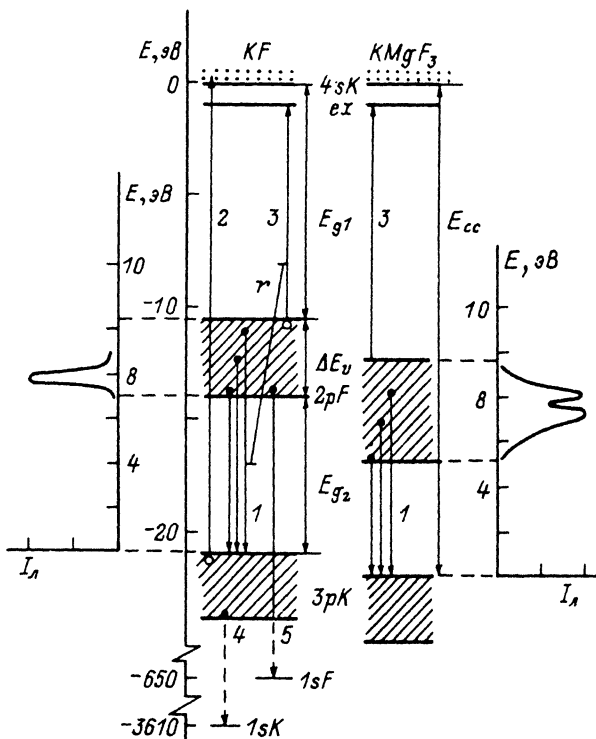


Рис. 4. Схема энергетических зон кристаллов KF и $KMgF_3$ и возможные электронные переходы. Спектры кратковременной люминесценции KF (слева) и $KMgF_3$ (справа) [19].

Таблица 1

Энергетические параметры (в эВ) и характеристики ОВП кристаллов (300 К)

Параметр	BaF ₂	RbF	CsF	CsCl	CsBr	KF
Низкоэнергетический край полосы ОВП	4.8	4.9	2.5	4.0	4.4	7.3 ¹
Ширина второй запрещенной зоны E_{g2}	(4.8)	(5.2)	(2.6)	(4.0)	(4.5)	(~7.3)
Высокоэнергетический край полосы ОВП	7.34	6.4	4.2	5.85	6.66	8.8 ¹
Энергетический зазор верх валентной зоны—верх остоной зоны	(8.2)	6.8	4.3	5.8	6.6	(~10)
Положение максимумов полос ОВП	5.6 6.4	5.3	3.2	4.5 5.1	5.0 6.0	7.9 ¹
Ширина валентной зоны ΔE_v	3.4	1.6	1.7	1.8	2.1	(~2.7)
Порог возбуждения ОВП	18.23	16.8	14.1	14.0	13.82	20.4
Энергетический зазор остоная зона—зона проводимости E_{cc}	18.2	17.2	14.1	14.1	13.98	(~20)
Энергия связи электронов ($np_{1/2}$) свободных атомов	18	16	14	14	14	19
Энергия образования анионного экситона E_{ex}^a	9.80	9.25	9.2	7.58	6.56	9.7
Край фундаментального поглощения кристаллов	8.9	8.4	8.3	6.4	6.0	8.8
Температурный диапазон постоянства световыхода, К	6—850	77—600	200—500	250—750	270—600	—
Время спада люминесценции, нс	0.88	1.3	2.9	0.88	0.07	~1.0
Энергетический выход рентгенолюминесценции, %	0.4	0.05	0.5	0.1	0.05	0.02

¹ При 77 К. В скобках — оценки на основе цитируемых данных.

зонами; ΔE_v — ширина валентной зоны кристалла, ограничивающая ширину полосы рассматриваемой люминесценции.

Для проверки выполнения условия (1) в табл. 1 приведены параметры полос излучательных ОВП в сравнении с энергетическими характеристиками (E_{g2} , ΔE_v), полученными из спектров фотоэмиссии электронов для кристаллов KF [23], CsF, CsCl, CsBr [26], RbF [27] и BaF₂ [28]. (Для KF приведены ориентировочные значения ΔE_v и E_{g2} , учитывающие низкое разрешение спектров фотоэлектронной эмиссии в [23]). С этой же целью на рис. 4 изображены спектры кратковременной люминесценции кристаллов KF и KMgF₃ [19]. Началом отсчета в этих спектрах служит верх остоной зоны кристалла.

Обобщение известных экспериментальных данных позволяет отметить следующие закономерности спектров излучения.

1. Низкоэнергетический край полос ОВП находится в удовлетворительном соответствии с шириной полос второй энергетической щели кристаллов (E_{g2}), т. е. левая часть неравенства (1) соблюдается. В некоторых случаях (например, в RbF) минимальное значение энергии квантов ОВП несколько меньше величины E_{g2} (объяснение ниже).

2. Высокоэнергетический край полос ОВП кристаллов CsCl, CsBr и CsF соответствует энергетическому зазору верх валентной—верх остоной зон, а ширина полос ОВП практически равна ширине валентной зоны. В некоторых кристаллах (RbF, BaF₂) ширина полосы (или полос) излучательных ОВП немного меньше ширины валентной зоны. И наконец, имеются кристаллы типа KF, в которых ширина полосы ОВП существенно меньше величины ΔE_v .

3. В кристаллах со структурой каменной соли, в которых катион окружен шестью ближайшими анионами ($n=6$), регистрируется одна интенсивная полоса излучательных ОВП. Для кристаллов, в которых ко-

ординационное число выше ($n \geq 8$), характерны две (или более) полосы излучательных ОВП (рис. 1, 3).

4. Сравнение оптических и фотоэмиссионных данных показывает, что спектры ОВП несут информацию о плотности электронных состояний в валентной зоне кристалла. В этом аспекте простые и точные люминесцентные измерения могут конкурировать с экспериментами по фотоэлектронной эмиссии. Излучательные переходы в большинстве кристаллов осуществляются между верхом остоной зоны и различными уровнями валентной зоны.

1.3. Спектры возбуждения люминесценции

На рис. 2 приведен типичный спектр возбуждения (кривая 1) полосы люминесценции 220 нм фторида бария в сравнении со спектром отражения кристалла (кривая 2) [7]. Первый низкоэнергетический максимум (9.8 эВ) в спектре отражения соответствует экситонным переходам из валентной зоны. За создание анионных экситонов в BaF_2 , как и во многих ШГК, ответственны переходы в центре зоны Бриллюэна $\Gamma_{15}(2pF) \rightarrow \Gamma_1(6s \text{ Ba})$. Спектр отражения BaF_2 содержит также два дублета A_1-A_2 (17.1 и 19.1 эВ) и B_1-B_2 (18.0 и 20.0 эВ), за которые ответственны остоные (катионные) Γ - и X -экситоны. Энергетическое расстояние между компонентами дублетов ~ 2 эВ соответствует спин-орбитальному расщеплению $5p$ -состояния свободного иона Ba^+ . (Долгое время считалось, что A_1 и A_2 пики относятся к $5p \rightarrow 6s$, а B_1 и B_2 — к $5p \rightarrow 5d$ остоным экситонам [29]; недавние эксперименты [30] показали, что ситуация обратная).

Возбуждение полосы 220 нм отсутствует как в области фундаментального поглощения кристалла (рис. 2), так и при меньших энергиях. Это положение является одним из главных отличительных признаков рассматриваемой люминесценции. Началу увеличения квантового выхода соответствует область создания остоных возбуждений в кристалле. Однако в области образования низкоэнергетических остоных экситонов (17.1 эВ) люминесценция отсутствует. Такое положение (а также ряд других соображений [7, 13]) позволяет утверждать, что регистрируемая люминесценция не связана с излучением остоных экситонов.

Пороговая энергия в спектре возбуждения люминесценции соответствует началу межзонных переходов типа $5p \text{ Ba} \rightarrow 6s \text{ Ba}$. Образование свободной остоной дырки происходит, если энергия падающих квантов превосходит зазор E_{cc} между остоной зоной и зоной проводимости кристалла (переход 2, рис. 4), т. е. имеем условие

$$h\nu_i \geq E_{cc}. \quad (2)$$

Выполнение условия (2) проверено в ряде экспериментов [15–18] и является одним из главных отличительных признаков принадлежности регистрируемого излучения к ОВП. В табл. 1 приведены пороговые энергии возбуждения люминесценции кристаллов RbF , CsF [15], BaF_2 , CsCl , CsBr [18] и KF [31].

В табл. 1 приведены также значения величины E_{cc} . В том случае, когда глубина залегания остоной зоны не определялась в экспериментах по фотоэлектронной эмиссии, величина E_{cc} находилась из спектров отражения кристалла. Имеем: $E_{cc} = E_{cx}^c + E_b^c$, где E_{cx}^c — энергия создания низкоэнергетического остоного экситона, а E_b^c — энергия связи этого экситона. Имеется удовлетворительное согласие между порогом возбуждения ОВП и энергетическим зазором E_{cc} (табл. 1). Более того, можно утверждать, что полученные из спектров возбуждения значения E_{cc} более точны, чем фотоэмиссионные данные, поскольку в последнем случае определяется глубина залегания остоной зоны относительно вакуумного уровня, а не дна зоны проводимости.

В области энергий $h\nu_i \geq E_{cc}$ на межзонные переходы типа $5p$ Ва $\rightarrow 6s, 5d$ Ва накладываются различные экситонные пики (рис. 2). Характерно, что спектр возбуждения ОВП коррелирует со спектром отражения кристалла. Известно, что спектр возбуждения экситонной люминесценции ЩГК антикоррелирует со спектром отражения из-за приповерхностных потерь [32]. Следовательно, низкоэнергетические катионные возбуждения не мигрируют по кристаллу в отличие от анионных возбуждений. Поскольку ширина остоной зоны невелика, то спектр возбуждения ОВП несет информацию преимущественно о структуре зоны проводимости кристалла.

Квантовый выход излучательных ОВП при $h\nu_i \geq E_{cc}$ для некоторых кристаллов составляет десятки процентов [17], а энергетический выход радиoluminesценции не превышает 1% (табл. 1). Причем кристаллы, у которых при $h\nu_i \geq E_{cc}$ световыход приблизительно одинаков, могут значительно различаться по световыходу при $h\nu_i \gg E_{cc}$. Следовательно, световыход радиoluminesценции зависит не только (и не столько) от вероятности переходов остоная зона—валентная зона, но и от общего числа остоных дырок, образующихся при возбуждении. При высокоэнергетическом возбуждении остоные дырки образуются за счет электронных переходов на глубокие остоные уровни (переходы 4, 5; рис. 4). При возбуждении α -частицами кратковременная люминесценция в кристаллах ВаF₂ и CsCl практически отсутствовала [12, 13].

Установлено, что порог и форма спектров возбуждения одинаковы для полос люминесценции 220 и 195 нм в ВаF₂ [33]; это указывает на идентичность механизма излучения в этих полосах.

Выделим следующие особенности возбуждения ОВП.

1. Началу возбуждения люминесценции соответствует энергия падающих квантов, превышающая зазор между верхней остоной зоной и зоной проводимости кристалла.

2. Энергия порога возбуждения одинакова для отдельных полос люминесценции кристалла.

3. При возбуждении кристаллов α -частицами люминесценция либо отсутствует, либо менее эффективна, чем при рентгеновском, гамма и электронном возбуждениях.

4. Суммирование данных о спектре кратковременной люминесценции и о пороге возбуждения этой люминесценции дает возможность определить параметры энергетических зон кристалла: E_{g2} , ΔE_v , E_{cc} и E_{g1} .

5. Спектр возбуждения излучательных ОВП несет информацию о структуре зоны проводимости кристалла.

1.4. Кинетика люминесценции

Значения постоянных спада τ люминесценции ВаF₂ и ЩГК приведены в табл. 1 по данным работы [16], в которой использовалось синхротронное возбуждение с $h\nu_i = 21.4$ эВ. Гамма [10-12] и рентгеновское [17] возбуждения дают близкие значения параметра τ . Для ВаF₂ при γ -возбуждении получено $\tau = 0.86 \pm \pm 0.05$ нс [10].

При возбуждении кристаллов тяжелыми частицами время спада полос ОВП, как правило, меньше, чем при возбуждении квантами. В CsF при α -облучении получено $\tau = 0.2$ нс [34]. Возбуждение ВаF₂ тяжелыми ионами дает время спада полосы 220 нм $\tau = 0.25$ нс [35].

Значение постоянной спада одинаково для всего спектра излучения кристаллов CsF, RbF [16] и ВаF₂ [10].

В кристаллах ВаF₂, CsCl, RbF, CsF, в которых отсутствует реабсорбция ОВП и оже-переходы энергетически запрещены (п. 2), время

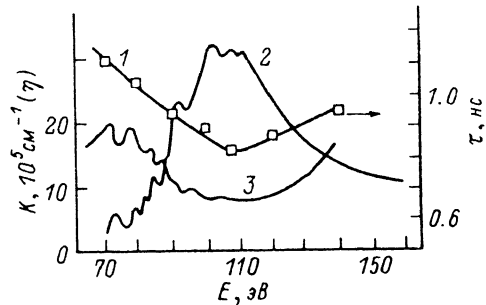


Рис. 5. Зависимость времени спада (1), светового выхода (2) люминесценции и поглощения (3) кристалла CsBr от энергии падающих квантов ($T = 85 \text{ K}$) [37].

спада люминесценции мало зависит от температуры. Например, в BaF_2 при $h\nu_i = 64.1 \text{ нм}$ время спада в полосе 220 нм оставалось постоянным (0.89 нс) в области температур 150—350 К [36]. При понижении температуры τ слегка уменьшалось,

достигая величины 0.81 нс при 10 К.

В работе [37] обнаружена зависимость времени спада люминесценции CsBr и CsCl от энергии падающих квантов в области 50—170 эВ (кривая 1, рис. 5). Время спада уменьшалось с ростом коэффициента поглощения кристалла. Спектр возбуждения люминесценции (кривая 2, рис. 5) антибатен спектру поглощения кристалла CsBr (кривая 3, рис. 5). На основании полученных данных сделан вывод, что остовные ($5pCs$) дырки участвуют в безызлучательных процессах более эффективно вблизи поверхности кристалла. В кристалле CsCl при $T = 295 \text{ K}$, кроме основного компонента спада люминесценции с $\tau = 1.0 \div 1.5 \text{ нс}$, отмечен быстрый компонент с $\tau = 0.1 \div 0.2 \text{ нс}$ [37].

Время нарастания люминесценции обычно меньше времени спада, при γ -возбуждении CsF оно составляло 0.3 нс [34].

1.5. Зависимость параметров люминесценции от температуры

Все параметры кратковременной люминесценции кристаллов BaF_2 , CsCl, RbF и CsF мало зависели от температуры. Интенсивность и время спада полосы 220 нм в BaF_2 оставались практически постоянными в области температур 6—350 К [36] и 300—850 К [13]. Близкими характеристиками обладает кристалл CsCl, в остальных ЩГК измерения проведены лишь в области $T < 600 \text{ K}$ [17]. Спектральный состав излучения также незначительно изменялся с температурой. Валентная зона при охлаждении кристалла слегка «опускается» (десятые доли эВ), т. е. уменьшается величина E_{g2} и спектр ОВП немного смещается в длинноволновую область. Высокая термическая устойчивость характеристик люминесценции кристаллов указывает на слабое взаимодействие остовных дырок с фононами и на локальный характер процесса.

Глубина залегания (порог возбуждения ОВП) остовной зоны кристаллов CsCl, CsBr и BaF_2 в диапазоне температур 6—300 К изменяется в пределах от 0 до 0.03 эВ [18]. Небольшое увеличение с ростом температуры ширины остовной зоны кристалла RbF отмечено в [27].

Высокая термическая стабильность световыхода кристаллов BaF_2 , CsCl, CsF и RbF является важным преимуществом люминесценции, обусловленной ОВП. В традиционных сцинтилляторах (NaI—Tl, CsI—Tl и др.) температурный коэффициент изменения световыхода составляет $\sim 0.5\% / \text{K}$.

Люминесцентные параметры CsBr и KF существенно изменяются при нагревании кристаллов. На рис. 6 приведена температурная зависимость параметров полосы люминесценции 250 нм кристалла CsBr [38]. Резкое уменьшение интенсивности (в ~ 100 раз) и времени спада (от 1.34 до 0.07 нс) связывают с ростом эмиссии оже-электронов при повышении температуры [38]. Однако следует учитывать, что в CsBr полоса ОВП 250 нм сильно перекрывается с полосой излучения синглетных экситонов.

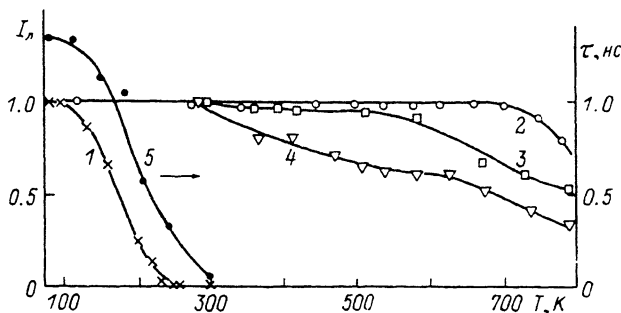


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности люминесценции кристаллов CsBr [38] (1), BaF₂—LaF₃ (30%) [44] (2), BaF₂—Dy (0.01%) [13] (3), BaF₂—Nd (0.3%) [44] (4) и времени спада полосы люминесценции 250 нм в CsBr [38] (5).

2. Механизм остоно-валентных переходов и условия их регистрации

Для объяснения вышеизложенных закономерностей люминесценции рассмотрим процессы, связанные с преобразованием энергии высокоэнергетического возбуждения в кванты ОВП.

2.1. Модель энергетических зон

2.1.1. Соотношение ширин зон. Для того чтобы излучение могло выйти из кристалла без потерь, полоса ОВП должна быть расположена в области прозрачности кристалла. Коротковолновое фундаментальное поглощение ионных соединений обычно связано с созданием анионных экситонов, энергия которых E_{ex}^a несколько меньше ширины запрещенной зоны E_{g1} . Следовательно, для исключения реабсорбции, а также оже-переходов должно быть выполнено условие

$$(E_{g2} + \Delta E_v) < E_{ex}^a. \quad (3)$$

В табл. 1 приведены значения энергии первого экситонного пика E_{ex}^a BaF₂ [18] и ЩГК [39], а также приблизительные значения края фундаментального поглощения BaF₂ [40] и ЩГК [41] при комнатной температуре. При понижении температуры до 77 К край поглощения кристаллов смещается (на 0.2—0.7 эВ) в коротковолновую область [29, 42], т. е. условия для выполнения неравенства (3) улучшаются.

Кроме того, для излучательных ОВП необходимо наличие зазора между верхом остоной и дном валентной зон, т. е. имеем условие

$$E_{g2} > 0. \quad (4)$$

Принимая, что $E_{ex}^a \approx E_{g1}$, и объединяя неравенства (3) и (4), получим окончательно условие регистрации ОВП в кристаллах

$$(E_{g1} + \Delta E_v) < E_{ex}^a < 2E_{ex}^a. \quad (5)$$

Левая часть неравенства (5) исключает перекрытие верхней остоной и валентной зон. Правая часть неравенства, исключающая потери излучения, носит оценочный характер. Если излучательный переход возможен до вспышки дырки

к потолку остоной зоны (такой процесс рассмотрен для CsBr [43]), то выражение (3) должно включать в себя не только суммарную ширину второй запрещенной и валентной зон, но и ширину (или ее часть) остоной зоны. Соответственно числовой коэффициент в (5) должен быть меньше 2. Кроме того, величина E_{ex}^o соответствует не максимуму экситонного поглощения (переходы 3, рис. 4), а энергетическому краю прозрачности кристалла.

Потери излучения на коротковолновом краю полосы ОВП особенно заметны в кристаллах типа KF, для которых справедливо условие

$$E_{g2} < E_{ex}^o < (E_{g2} + \Delta E_{\nu}). \quad (6)$$

В кристаллах типа KF при низких температурах регистрируется лишь длинноволновая часть возможных ОВП (рис. 4), переходы из середины и верха валентной зоны перепоглощаются (переход r , рис. 4), образуя анионные экситоны.

Соотношение вкладов излучательных и безызлучательных процессов в потери люминесценции экспериментально пока не определено. Реабсорбция проявляется в кристаллах типа KF, в которых температура и толщина образца оказывают влияние на коротковолновый край полосы ОВП. Оже-эффект, по-видимому, существует в кристалле CsBr, в котором форма всей полосы [18, 43] и время спада [38] люминесценции зависят от температуры.

Условие регистрации ОВП (3) можно упростить, введя в рассмотрение величину γ , равную отношению энергии создания остоных (катионных) E_{ex}^c и анионных E_{ex}^o экситонов в кристалле. Поскольку энергия связи остоных экситонов невелика, примем, что $E_{cc} \approx E_{ex}^c$; тогда правую часть неравенства (5) представим в виде

$$\gamma = \frac{E_{ex}^c}{E_{ex}^o} < 2. \quad (7)$$

Вспользуемся известными для ЩГК значениями энергий создания анионных E_{ex}^o и остоных E_{ex}^c экситонов [29, 40-42]. Получим, что условие (7) выполнено в кристаллах CsF ($\gamma = 1.42$), RbF ($\gamma = 1.73$), CsCl ($\gamma = 1.73$), CsBr ($\gamma = 1.97$), в которых регистрировались полосы ОВП. Кристаллы KF, $\gamma = 2.03$ и RbCl, $\gamma = 2.16$ (в меньшей степени CsI, $\gamma = 2.33$) близки к выполнению условия (7), и в них возможна регистрация части полосы излучательных ОВП при низких температурах. В остальных ЩГК величина $\gamma = E_{ex}^c/E_{ex}^o$ существенно больше 2 и эти кристаллы не перспективны в отношении регистрации излучательных ОВП. Из сопоставления с известными экспериментальными данными [15-18] следует, что простое соотношение (7) позволяет достаточно надежно определить возможность регистрации ОВП в кристаллах. Меньшим значениям γ соответствуют меньшие значения длин волн излучательных ОВП. Характерно также, что чем меньше величина γ (в допустимых пределах; табл. 2), тем слабее влияние реабсорбции и оже-эффекта на ОВП.

Рассмотренные закономерности справедливы и для других широкозонных кристаллов, например в BaF_2 $\gamma = 1.75$. Условия выхода квантов ОВП из кристалла без потерь улучшаются при переходе от кристалла KF — $E_{ex}^c = 19.7$ эВ к кристаллу $KMgF_3$ — $E_{ex}^c = 20.3$ эВ, $\gamma = 1.7$ (подробнее этот вопрос будет рассмотрен в п. 3.3). Можно показать, что при $\gamma \leq 1.5$ в кристалле будут регистрироваться длинноволновые излучательные ОВП (видимый и ближний УФ диапазоны), а при $1.5 \leq \gamma < 2$ излучение будет лежать в УФ или ВУФ областях спектра. При

Таблица 2

Параметры, определяющие соотношение энергетических зон в кристаллах со структурой каменной соли

Кристаллы	Заряд катиона	η_g	η_v	E_{cx}^c / E_{cv}^c (для ОВП)
Твердотельные инертные газы	0	12.9	2.1	1.16—2
Галогениды	1	9.1	3.1	1.34—2
Халькогениды	2	5.3	4.1	1.77—2
Нитриды	3	1.6	5.1	—

$\gamma \approx 2$ существенны потери излучения. К сожалению, величина E_{cx}^c , а также некоторые другие энергетические параметры известны далеко не для всех кристаллов, представляющих интерес для поиска излучательных ОВП.

2.1.2. Запрещенная и валентная зоны. ЩГК кристаллы и некоторые другие соединения состоят из ионов с заполненной внешней оболочкой (часто np^6), которая соответствует оболочке атома какого-либо инертного газа. Было показано [45], что матричные элементы межатомного взаимодействия, входящие в выражение для ионной (или ковалентной) связи, изменяются при переходе от кристалла к кристаллу обратно пропорционально квадрату расстояния между ионами (атомами). Это дало возможность получить простые выражения для энергетических зон кристаллов.

Для ширины верхней запрещенной зоны кристаллов с решеткой каменной соли получено [45] следующее выражение:

$$E_{g1} = \eta_g \frac{\hbar^2}{mR_{AX}^2}. \quad (8)$$

Здесь η_g — универсальный коэффициент, который одинаков для всех кристаллов с определенным зарядом катиона; \hbar — постоянная Планка; m — масса свободного электрона; R_{AX} — расстояние между центрами соседних ионов противоположного знака.

Аналогично для ширины валентной зоны кристалла имеем

$$\Delta E_v = \eta_v \frac{\hbar^2}{mR_{XX}^2}, \quad (9)$$

где η_v — универсальный коэффициент, определяющий ширину валентной зоны данной группы кристаллов; R_{XX} — расстояние анион—анион в кристалле.

Для ЩГК имеется соответствие между экспериментальными данными и рассчитанными с помощью (8) значениями E_{g1} . Ширина запрещенной зоны галогенида определенного металла уменьшается с ростом атомного номера и ионного радиуса аниона. Эта закономерность справедлива и для других соединений — ширина запрещенной зоны E_{g1} уменьшится в ряду фториды—хлориды—бромиды—иодиды. Поскольку глубина залегания основной зоны E_{cc} мало зависит от вида аниона, то при переходе от фторидов к хлоридам и т. д. спектр люминесценции смещается в сторону больших энергий, растет величина E_{g2} и условия для выполнения неравенства (3) ухудшаются.

В соединениях лития, натрия и калия ширина валентной зоны также имеет тенденцию к уменьшению в ряду фториды—хлориды—бромиды—иодиды. Для более тяжелых катионов наблюдаются небольшие отклонения от этой законо-

мерности. Согласно экспериментальным данным [27], в кристаллах RbF, RbCl и RbBr ширина валентной зоны одинакова: $\Delta E_v = 1.6$ эВ.

В табл. 2 приведены универсальные коэффициенты η_g и η_v для кристаллов со структурой каменной соли [45]. Эти величины позволяют найти с помощью выражений (5) и (7) диапазон значений величин $\gamma = E_{ex}^c / E_{ex}^a$, при которых возможна регистрация ОВП (табл. 2). Оказалось, что в халькогенидах (включая оксиды) диапазон допустимых значений величины γ мал и выполнение условия регистрации ОВП затруднено. В галогенидах более удачное соотношение энергетических параметров для излучательных ОВП. Рассматриваемые закономерности должны быть справедливы и для других соединений. Было показано, что формулы (8) и (9) верны для кристаллов со структурами флюорита [46] и рутила [47]. Очевидно, можно подобрать коэффициенты η_g и η_v для более сложных кристаллических структур.

2.1.3. Глубина залегания верхней остоной зоны. Как следует из табл. 2, глубина залегания остоной зоны в галогенидах, обладающих излучательными ОВП, должна находиться в пределах

$$1.34 E_{ex}^a \leq E_{cc} \leq 2E_{ex}^a. \quad (10)$$

Для многих широкозонных кристаллов величина E_{cc} не определена экспериментально, однако ее можно оценить, зная состав кристалла.

В простых ионных соединениях верхняя остоная зона образована преимущественно электронами внешних оболочек катионов ($3pK$ в KF), а низ зоны проводимости, как правило, связан с возбужденными уровнями этих катионов ($4s K$ в KF), поэтому порог возбуждения ОВП в кристалле соответствует началу электронных переходов в пределах одного катиона (переход 2, рис. 4). Поскольку вакуумный уровень в кристалле лежит вблизи дна зоны проводимости, то и энергия перехода в кристалле не должна сильно отличаться от энергии соответствующего перехода в свободном атоме. Энергия связи E_b электронов различных оболочек относительно вакуумного уровня известна для многих атомов [48]. Величину E_b для внешних оболочек ионов, выступающих в качестве катионов в кристаллах, можно принять за оценочное значение E_{cc} , что подтверждается, в частности, данными табл. 1.

Имеется группа ионов (Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Zn^{2+} и др.), образующих галогениды, для которых выполнено условие (5) [49]. Значение энергии связи соответствующих электронов в атомах лежит в пределах

$$12 \text{ эВ} \leq E_b \leq 19 \text{ эВ}, \quad (11)$$

причем чем больше величина E_b , тем выше энергия квантов ОВП в кристалле. В прикладном отношении для сцинтилляционных детекторов (γ -излучения) позитивным является то обстоятельство, что элементы этой группы имеют достаточно большой порядковый номер.

Максимальной интенсивностью кратковременной радиолуминесценции (РЛ) обладают кристаллы, содержащие катионы, удовлетворяющие условию (11), с внешней np^6 оболочкой. Катионы с внешней nd^{10} оболочкой менее изучены как элементы, участвующие в ОВП. Интенсивной РЛ обладают некоторые галогениды кадмия. В CdF_2 преобладает экситонное свечение ($\lambda_m \approx 400$ нм) [50], а для CdI_2 (540 нм, 4 нс) механизм свечения не установлен [51]. Возможно, субнаносекундный компонент РЛ ZnF_2 [49, 52] связан с ОВП. Таким образом, наиболее перспективными для синтеза соединений, обладающих ОВП, Хе-подобные ионы Cs^+ и Ba^{2+} .

Рис. 7. Структура энергетических зон CsCl [56] и возможные переходы.

Для элементов с $E_b = 12$ эВ: Au ($5d^{10}$), Sn ($5s^2$) и с $E_b = 11$ эВ: Cu ($3d^{10}$), Ag ($4d^{10}$) оценки указывают на возможность получения $E_{g2} > 0$ в соединениях иода и брома. Экспериментально такие соединения не исследовались на предмет обнаружения в них излучательных ОВП.

Другая группа ионов: K^+ , Sr^{2+} , La^{3+} ($E_b \geq 19$ эВ) пригодна для формирования фторидов, излучающих в ВУФ области спектра [49]. Для SrF_2 такое излучение отмечено в [53]. Многочисленные элементы с высокой энергией связи $E_b > 25$ эВ не могут участвовать в ОВП, их можно применять лишь в качестве дополнительных катионов в сложных галогенидах (п. 3.3). Ионы с неполностью застроенной оболочкой (d - и f -элементы) также трудно использовать, поскольку их наличие уменьшает спектральный диапазон прозрачности кристалла, т. е. ухудшает условия выполнения неравенства (3).

Таким образом, зная энергию связи E_b свободного атома металла, можно оценить возможность регистрации ОВП в кристалле, содержащем ионы этого металла, а также определить спектральный диапазон предполагаемого свечения.

2.1.4. Учет структуры электронных зон. Различные уровни валентной зоны, участвующие в ОВП, определяют форму спектра люминесценции. В первом приближении можно считать, что за отдельные полосы люминесценции ответственны различные состояния (подзоны) валентной зоны. В кристаллах со структурой CsCl — это «антисвязывающие» и «связывающие» p -состояния галоида для верха и низа валентной зоны [54]. Во фториде бария — это четная и нечетная подзоны [55].

Структура спектров излучения и возбуждения ОВП связана со структурой электронных зон кристалла [12, 17]. Расчеты структуры электронных зон выполнены для кристаллов BaF_2 [55], CsCl, CsBr, CsI [56], RbF, KF [57]. На рис. 7 приведена структура электронных зон кристалла CsCl. Учитывая правила отбора и положение полос ОВП, можно заключить, что низкоэнергетической полосе (4.5 эВ) люминесценции соответствуют $X'_5 \rightarrow X_1$ переходы между максимумом

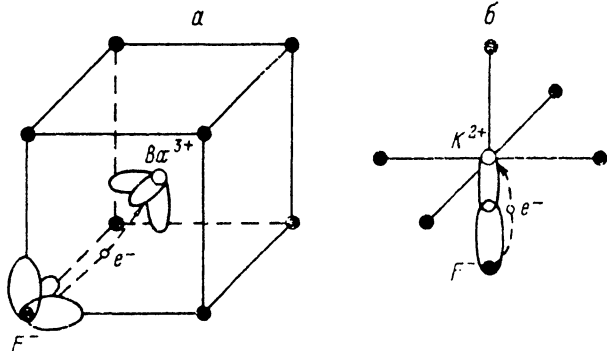
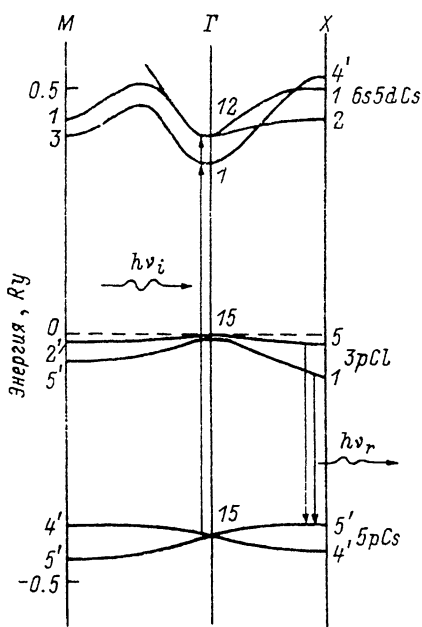


Рис. 8. Фрагменты кристаллических структур BaF_2 (а) и KF (б).

остовой зоны и минимумом валентной зоны [17]. Для полосы 5.1 эВ предпочтительнее $X'_5 \rightarrow X_5$ переходы. Низкоэнергетические пики в спектре возбуждения люминесценции связаны с переходами в центре зоны Бриллюэна (рис. 7). Другие пики спектра возбуждения люминесценции CsCl находятся в соответствии со спектром отражения кристалла и с расчетными данными. Для кристаллов BaF_2 [12, 13] и RbF [17] также найдено соответствие между структурой спектров излучения и возбуждения ОВП и структурой электронных зон. Справедливость этих положений необходимо подтвердить расчетами и поляризационными оптическими экспериментами.

Заметим, что в излучательных ОВП участвуют уровни разной симметрии валентной зоны; следовательно, время спада в отдельных полосах люминесценции должно отличаться. По-видимому, это различие невелико, поэтому пока не было отмечено в экспериментах.

2.2. Кластерная модель

На рис. 8 приведены фрагменты кристаллических структур фторидов бария и калия. Предыонизированное состояние можно рассматривать как потерявший один внешний электрон ион металла (Ba^{3+} или K^{2+}), окруженный ионами галоида (F^-). В процессе рекомбинации остоной дырки с валентным электроном участвуют преимущественно близлежащие ионы противоположного знака. Электрон с внешней оболочки галоида переходит на вакансию (дырку) во внешней оболочке металла, создавая квант ОВП. Следовательно, в кластерной модели остоно-валентный переход представляет собой переход с переносом заряда (рис. 8).

Время жизни остоной дырки в кристаллах, для которых надежно выполнено условие (3), достаточно велико (~ 1 нс) по сравнению с временами электронной и ионной релаксации системы [58]. Излучение происходит после локализации дырки на определенном катионе и полной электронной и колебательной релаксации системы. За время порядка 1 нс отрицательные ионы смещаются по направлению к катиону, содержащему дырку во внешней оболочке и имеющему высокий эффективный положительный заряд (рис. 8). Это смещение должно приводить к уменьшению расстояния между галоидами и, следовательно, к локальному увеличению ширины валентной зоны и уменьшению величины E_{g2} .

Поскольку излучение происходит из релаксированного дырочного состояния, низкоэнергетический край полосы ОВП должен быть меньше величины E_{g2} , определенной из спектров фотоэлектронной эмиссии. В эксперименте такое различие люминесцентных и фотоэмиссионных данных существует лишь для кристалла RbF , для остальных кристаллов различие мало (табл. 1). По-видимому, процесс релаксации решетки вокруг локализованной остоной дырки более существен для легких катионов. Для проверки этого предположения необходимы дальнейшие исследования.

Расчеты, выполненные для кристалла NaF , показали, что при образовании остоной дырки приблизительно 0.2—0.3 эффективного электронного заряда переносится от ближайших ионов фтора на ион натрия [59]. В [58] высказано предположение, что результатом ионной релаксации может явиться образование экситоноподобного состояния типа остоная дырка—валентный электрон. Такие экситоны экспериментально пока не обнаружены.

В рамках кластерной модели можно объяснить низкий уровень излучательных ОВП при α -возбуждении. За счет высокой плотности и низкой энергии электронов в α -треке соседние с ионом металла ионы галоида будут иметь ионизированные внешние оболочки, что уменьшает вероятность ОВП.

Взаимным расположением соседних ионов, участвующих в ОВП, по-видимому, определяется и форма спектра люминесценции. В кристаллах со структурой

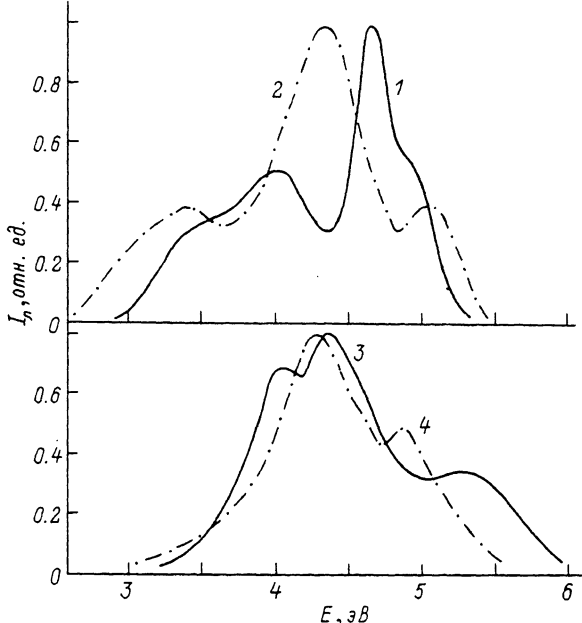


Рис. 9. Спектры кратковременной люминесценции кристаллов CsCaCl_3 [60] (1), CsMgCl_3 [61] (2), CsCaBr_3 [62] (3) и RbCaF_3 [63] (4) при 77 К.

каменной соли (кластер $[\text{AX}_6]$) p -орбитали катиона и аниона расположены так (рис. 8), что возможны переходы типа $p_z \rightarrow p_z$, которые создают одну полосу ОВП. В кристаллах со структурой флюорита и CsCl (кластер $[\text{AX}_8]$) катион находится в центре фторового или хлорового куба, перекрывание p -орбиталей усложняется, что приводит к появлению структуры в спектрах ОВП (рис. 1). В решетке перовскита процесс ОВП развивается в молекулярном кластере $[\text{AX}_{12}]$, и для этих кристаллов характерны две или три полосы кратковременной люминесценции (рис. 9).

2.3. Режим высокоэнергетического возбуждения

Процесс поглощения гамма или рентгеновского кванта кристаллом сопровождается образованием дырок на внутренних оболочках ионов и удалением выбитого электрона за пределы иона. Известно, что с увеличением заряда ядра Z эффективное сечение фотоионизации атома резко возрастает, поэтому кванты высоких энергий взаимодействуют в большей степени с тяжелыми ионами (с ионами K^+ в случае KF).

Релаксация иона (атома) с дыркой на внутренней электронной оболочке происходит путем каскада излучательных (рентгеновского диапазона) и оже-переходов за время $10^{-15} - 10^{-13}$ с. Переходы осуществляются преимущественно в пределах одного определенного иона (переходы 4, 5; рис. 4), поскольку перекрытие волновых функций внутренних электронных оболочек ионов незначительно. Переходы между разными соседними ионами (так называемые перекрестные переходы) менее вероятны [48]. Отметим, что ОВП можно рассматривать как перекрестные переходы с участием внешних заполненных оболочек ионов.

В результате прямых (в пределах одного иона) и перекрестных переходов образуются дырки в верхней остоной и валентной зонах кристалла. Для высокой эффективности ОВП необходимо создание инверсной населенности верхних зон, т. е. дырки должны создаваться преимущественно в остоной зоне (переход 4,

рис. 4). А для того чтобы кванты с энергией $h\nu_i \geq E_{cc}$ поглощались преимущественно катионами и создавали в результате каскадных процессов дырки в верхней остоной зоне, необходимы высокие значения Z положительных ионов в кристалле. Следовательно, кристаллы, обладающие эффективными ОВП, должны содержать тяжелые катионы и легкие анионы.

Другой канал создания дырок в верхних заполненных зонах кристалла — прямое электронное возбуждение. Электроны с энергией $E \geq E_{cc}$ создают остоные дырки, а электроны с энергией $E \geq E_{g1}$ — дырки в валентной зоне. В целом процесс преобразования энергии высокоэнергетического возбуждения в кристалле достаточно сложен и требует дальнейшего изучения.

Отсутствие или низкий уровень излучательных ОВП при возбуждении кристаллов α -частицами также связано с конкурирующими процессами образования остоных и валентных дырок. Режим α -облучения кристалла отличается высокой плотностью возбуждения и низким значением энергии вторичных электронов (для α -частиц с энергией ~ 5 МэВ предельная энергия электронов составляет 2.5 кэВ). Электроны таких низких энергий не затрагивают внутренних оболочек иона металла и взаимодействуют в большей степени с ионами галоида. Для относительно неглубоких остоных уровней ($E \leq 2$ кэВ) велика вероятность оже-эмиссии электронов (в том числе из валентной зоны) [64]. В результате при α -возбуждении инверсная населенность верхних зон кристалла не возникает и коротковолновые полосы люминесценции BaF_2 не регистрируются.

2.4. Связь с экситонной и примесной люминесценцией

При возбуждении кристаллов квантами с энергией $h\nu_i \geq E_{cc}$ дырки после излучательного перехода в валентную зону могут, взаимодействуя с электронами зоны проводимости, участвовать в обычной экситонной или активаторной люминесценции. Таким образом, один квант падающего излучения может создать два фотона излучения различного вида. На рис. 1 (кривая 1) приведен спектр фотолюминесценции BaF_2 ($h\nu_i = 21.4$ эВ) [12], который содержит полосы ОВП 195 и 220 нм и менее интенсивную полосу экситонного свечения 300 нм. Анионные экситоны образуются либо описанным выше способом (последовательное «всплытие» дырки), либо при непосредственном создании дырок в валентной зоне. Существенно то, что при фотовозбуждении соотношение интенсивностей свечения экситонов и ОВП значительно отличается от такового при рентгеновском или гамма возбуждениях (кривая 2, рис. 1). Из рис. 1 следует, что при высокоэнергетическом возбуждении валентных дырок создается больше, чем остоных.

В кристаллах, для которых справедливо неравенство (6), имеются условия для процесса переноса энергии ОВП—экситон. Остоно-валентные переходы участвуют в создании экситонов в кристалле KF (переход r , рис. 4), в котором высок выход экситонной люминесценции. С учетом схемы энергетических зон [56] подобный процесс возможен в кристалле CsI, природа коротковолнового излучения которого до сих пор не выяснена.

На связь ОВП и экситонов указывают результаты работы [20]. В кристаллах CsBr и BaF_2 наблюдалось уменьшение выхода ОВП и эффективности создания экситонов с увеличением плотности падающего электронного пучка в диапазоне $6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^7$ Вт \cdot см $^{-2}$.

Если энергия ОВП соответствует энергии возбуждения примесных (или радиационных) центров, то возможен процесс переноса энергии ОВП—примесь. Такая ситуация реализуется во фторидах, содержащих одновременно ионы бария и церия [65]. Свечение кристалла CeF_3 на 33% состоит из быстрого компонента (5 нс, 310 нм) на фоне более длительного компонента (30 нс, 340 нм). При введении в CeF_3 примеси Ва интенсивность быстрого компонента растет [66]. Этот рост можно связать с переносом энергии переходов $5pBa^{3+} \rightarrow 2pF^-$ к ионам церия.

Учет процессов образования остовных и валентных дырок (переходы 4, 5, рис. 4) и участия ОВП в возбуждении экситонов и примесей (переход r , рис. 4), возможно, прояснит некоторые особенности радиoluminesценции традиционных сцинтилляторов. Известно, что при возбуждении в области L - и K -краев поглощения ионов регистрируются резкие изменения удельного световыхода сцинтилляторов [67].

Отметим, что кристаллы, удовлетворяющие условию (6), являются удобными объектами для образования в них необычных возбуждений — трионов, — привлекающих в последние годы внимание теоретиков и экспериментаторов [68, 69]. Трион представляет собой комплекс из двух валентных дырок и одного экситона. Если энергия ОВП расходуется на создание анионного экситона (переход r , рис. 4), а валентная дырка, образованная в результате перехода l (рис. 4), взаимодействует с этим экситоном, то такое взаимодействие приведет к образованию триона.

В кристаллах, у которых $(E_{g2} + \Delta E_v) > E_{g1}$, энергия ОВП расходуется на создание электронов в зоне проводимости. В таких кристаллах (KCl, KBr, KI) максимальный квантовый выход фотоэлектронов при $h\nu_i \geq E_{cc}$ выше единицы [70], поскольку работает дополнительный канал генерации свободных электронов. В кристаллах, обладающих излучательными ОВП, максимальный квантовый выход фотоэлектронов ниже единицы [16, 70].

3. ОВП в многокомпонентных системах

3.1. Примесные ОВП

Кроме рассмотренных выше собственных ОВП, возможны примесные переходы, в которых остовные дырки примеси рекомбинируют с электронами валентной зоны кристалла. Если энергия связи остовных электронов примеси удовлетворяет условию (11), то примесные ОВП могут регистрироваться в кристаллах с $\gamma > 2$, в которых собственные ОВП отсутствуют.

По данным [18], полосы примесной люминесценции кристаллов RbCl—Cs и KCl—Cs слегка смещены в длинноволновую область по отношению к спектру собственных ОВП в CsCl. С одной стороны, это естественно, поскольку в и том и в другом случае за излучение ответственны переходы $5pCs \rightarrow 3pCl$. С другой стороны, если бы происходило простое встраивание остовного уровня иона Cs^+ ($E_b = 14$ эВ) в систему энергетических зон кристаллов RbCl и KCl, то смещение полос ОВП должно было быть значительно большим. Отсюда следует, что спектр излучения ОВП зависит главным образом от энергетических характеристик (потенциал ионизации, сродство к электрону) ионов-партнеров, непосредственно участвующих в ОВП. Это положение указывает на локальный, кластерный характер излучательных ОВП.

Близкие данные по спектрам люминесценции кристаллов KCl и RbCl, содержащих до 10% цезия, получены в [71]. При комнатной температуре спектр кратковременного излучения KCl—Cs содержал две полосы: 245 и 265 нм. Следует отметить, что наличие в кристаллах двух полос ОВП [18, 71] находится в противоречии с моделью ОВП. В случае RbCl—Cs и KCl—Cs излучение осуществляется в кластере $[CsCl_6]$ и должна регистрироваться одна полоса люминесценции в отличие от кристалла CsCl, т. е. кластера $[CsCl_8]$. При $T = 77$ К в KCl—Cs регистрировалась одна полоса люминесценции 275 нм с временем спада 2 нс [71]. Порог возбуждения люминесценции 13.4 ± 0.1 эВ в KCl—Cs несколько ниже, чем в CsCl (табл. 1).

Результаты измерения спектров люминесценции кристаллов $K_{1-x}Rb_xF$, где $x = 0, 0.001, 0.01, 0.1, 1$ [19], также указывают на кластерный характер процесса ОВП. С ростом x постепенно уменьшается интенсивность полосы, характерной для кристалла KF, и увеличивается интенсивность свечения, характерного для кристалла RbF.

Заметим, что элементы с энергией связи $E_b < 19$ эВ можно специально вводить в кристаллы с $\gamma > 2$ для исследования с помощью спектров возбуждения структуры зоны проводимости (точнее, ее нижней части). Характеристики ОВП типа $5p\text{Ba} \rightarrow 2p\text{F}$ изучены недавно в кристаллах $\text{SrF}_2\text{—Ba}$ [72].

3.2. Влияние примесей на собственные ОВП

Влияние примесей на излучательные ОВП изучено наиболее полно на примере фторида бария [65, 73]. Остаточные (специально не вводимые) примеси слабо влияют на характеристики ОВП, если они не изменяют оптического пропускания кристалла в коротко-волновой области спектра. Наиболее существенна реабсорбция при наличии в BaF_2 свинца, полоса поглощения которого находится в области излучения ОВП [74].

Наличие в кристалле переходных (d -, f -элементов) создает дополнительные уровни в запрещенной зоне и ухудшает условия регистрации ОВП. Экспериментально показано [65, 73], что редкоземельные примеси (Ln^{3+}) подавляют как экситонное свечение BaF_2 (300 нм, 0.6 мкс), так и полосы ОВП. При этом имеется возможность изменять люминесцентные характеристики кристаллов $\text{BaF}_2\text{—Ln}^{3+}$, регулируя долю остовно-валентных, экситонных и межконфигурационных переходов. Для межконфигурационных (d — f) переходов ионов Ln^{3+} характерны времена спада десятком наносекунд, но более высокая по сравнению с ОВП интенсивность. Например, в кристаллах $\text{BaF}_2\text{—Ce}$ при низких концентрациях примеси ($< 0.1\%$) имеются три вида излучения: остовно-валентные, экситонные, d — f переходы [73]. При больших концентрациях регистрировались полосы d — f переходов ионов Ce^{3+} , а время спада экситонной люминесценции становилось меньше 100 нс из-за концентрационного тушения.

Подавление нежелательного длительного свечения BaF_2 в области 300 нм при сохранении световых ОВП достигается при введении в кристалл ионов с заполненными электронными оболочками (La^{3+} , Y^{3+} , Lu^{3+}). В кристаллах $\text{BaF}_2\text{—La}$ световой ОВП стабилен до концентраций лантана ~ 1.0 мол.%, а интенсивность длительного экситонного свечения уменьшается при этом на $\sim 40\%$ [73]. Наличие в кристалле трехвалентной примеси ухудшает условия аксиальной релаксации дырок, т. е. образования V_k -центров и релаксированных $V_k e^-$ -экситонов.

Смешанные кристаллы (твердые растворы) типа $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$, $\text{SrF}_2\text{—BaF}_2$ и др. являются перспективными материалами для получения эффективных излучательных ОВП. Особый интерес представляют кристаллы, в которых оба катиона удовлетворяют условию (11), т. е. могут участвовать в ОВП.

Примеси, как правило, уменьшают предел температурной устойчивости интенсивности ОВП. На рис. 6 приведены температурные зависимости интенсивности полосы РЛ 220 нм в кристаллах $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ и $\text{BaF}_2\text{—Ln}$ [13, 44]. В $\text{BaF}_2\text{—LaF}_3$ интенсивность РЛ практически не изменялась в диапазоне температур 77—700 К. Редкоземельная примесь в BaF_2 в количестве 0.01—0.3%, почти не влияющая при 295 К на интенсивность полосы 220 нм, существенно уменьшает температурный предел стабильности РЛ (рис. 6). Это уменьшение можно связать с захватом мигрирующих остовных дырок ионами Ln^{3+} , $5p$ -уровни которых попадают в остовную зону BaF_2 [75].

3.3. Трехкомпонентные кристаллы

Перспективными объектами для исследования ОВП являются кристаллы, содержащие два (или более) катиона. «Дополнительный» катион должен иметь заполненную внешнюю оболочку и энергию связи E_b выше, чем E_b катиона, участвующего в ОВП [25]. Особый интерес представляют кристаллы со структурой перовскита, т. е. кристаллы ABX_3 , в которых А и В — элементы первой и второй групп соответственно (либо другие катионы с заполненной внешней оболочкой), а X — ионы галоидов. Кристаллы образуются по реакции $\text{AX} + \text{BX}_2$, и в первом

(грубом) приближении схему энергетических зон ABX_3 можно рассматривать как суперпозицию зон кристаллов AH и BX_2 и, исходя из этого, оценить возможность регистрации ОВП в данном соединении ABX_3 .

На рис. 9 приведены спектры кратковременной люминесценции кристаллов $CsCaCl_3$ [60], $RbCaF_3$ [63], $CsMgCl_3$ [61] и $CsCaBr_3$ [62]. Характеристики люминесценции кристаллов соответствуют модели ОВП (в $CsCaBr_3$ существенно участие экситонного свечения). Для кубических перовскитов $RbCaF_3$, $CsCaCl_3$, $KMgF_3$ характерны две полосы кратковременной люминесценции. Кристаллы с низкой симметрией ($CsMgCl_3$, $CsCaBr_3$ и др.) обладают более структурными спектрами излучения (рис. 9).

Основные параметры люминесценции ряда двухкатионных кристаллов приведены в табл. 3. Обобщая экспериментальные данные, отметим следующие закономерности.

Таблица 3
Люминесцентные характеристики бикатионных галогенидов

Параметр	Кристалл					
	$RbCaF_3$ [63]	$CsCaCl_3$ [60]	$CsMgCl_3$ [61]	$CsSrBr_3$ [62]	$BaLiF_3$ [76]	BaY_2F_8 [72]
Порог возбуждения, эВ	16.8	14.1	14.1	13.5	18.2	19.3
Область свечения, эВ	3.4—5.8	2.9—5.7	2.6—5.5	3.6—5.9	4.0—6.5	—
Граница тушения, К	600	850	—	—	560	—
Время высвечивания, нс	1.7	2.3	2.1	0.9	—	~3.0

1. Термическая устойчивость световыхода несколько ниже, чем в исходных бинарных соединениях, если последние удовлетворяют условию (5).

2. Полосы люминесценции трехкомпонентных кристаллов более структурны и, как правило, смещены в длинноволновую область по отношению к аналогичным полосам в кристаллах AH .

3. Порог возбуждения ОВП, т. е. глубина залегания основной зоны, мало изменяется при переходе от кристалла AH к кристаллу типа ABX_3 .

4. Время спада люминесценции в бикатионном кристалле, как правило, немного выше, чем в соответствующем кристалле AH .

По уровню кратковременного свечения кристаллы можно условно разделить на три группы.

Первая группа — это группа, в которой исходный кристалл AH удовлетворяет условию (6). При переходе к трехкомпонентным кристаллам световыход ОВП в этом случае существенно возрастает. Кристаллы $KMgF_3$, $KCaF_3$ [19], KYF_4 , $KLuF_4$ [77] обладают интенсивным свечением в ВУФ области спектра при комнатной температуре (переходы $3pK^{2+} \rightarrow 2pF^-$). В исходном кристалле KF подобное излучение уверенно регистрируется лишь при низких температурах. Объяснение этого явления проведем на примере пары кристаллов $KF-KMgF_3$ с учетом схемы энергетических зон объектов (рис. 4). Расстояние $K-F$ (28.0 нм) в $KMgF_3$ больше, чем в KF (26.7 нм). Следовательно, согласно (7), при переходе от KF к $KMgF_3$ должна возрастать ширина верхней запрещенной зоны E_{g1} , что в действительности имеет место (рис. 4). В результате в $KMgF_3$ параметр γ составляет 1.7, что соответствует выходу излучения из кристалла без потерь. Таким образом, в этой группе кристаллов увеличение световыхода связано с «опусканием» валентной зоны и уменьшением параметра γ .

Вторую группу кристаллов представляют пары $CsCl-CsCaCl_3$ [60], $RbF-RbCaF_3$ [63], $CsCl-CsMgCl_3$ [61]. Условие регистрации ОВП (6) выполнено как для кристаллов AH , так и для кристаллов ABX_3 . Однако световыход ОВП в ABX_3 выше, чем в AH . Например, в $CsCaCl_3$ выход кратковременной люминес-

сценции приблизительно в 6 раз выше, чем в CsCl [60]. По-видимому, наличие дополнительного катиона в элементарной ячейке АВХ₃ приводит к увеличению вклада в валентную зону катионных состояний, снятию запретов и увеличению вероятности ОВП. Подтверждением этому служит наличие в люминесценции кристаллов АВХ₃ небольшого субнаносекундного компонента наряду с основным наносекундным компонентом. Кроме того, в структуре перовскита катион А, участвующий в ОВП, окружен двенадцатью ближайшими ионами галоида, что также улучшает условия для излучательных переходов.

Третья группа — это кристаллы, в которых световой выход мало изменяется — BaLiF₃ или уменьшается — BaY₂F₈, BaMgF₄, BaZnF₄ [76] (переходы $5p\text{Ba}^{3+} \rightarrow 2p\text{F}^-$) и RbV₃F₇ [31] (переходы $4p\text{Rb}^{2+} \rightarrow 2p\text{F}^-$) по сравнению с исходным бинарным кристаллом. Достоинством таких трехкомпонентных кристаллов является низкий уровень длительного (экситонного) свечения. Кроме того, вводя дополнительный катион, можно управлять плотностью и радиационной стойкостью кристаллов.

Практически не исследовано излучение примесных ОВП в кристаллах АВХ₃. Особый интерес представляют кристаллы типа RbCaCl₃—Cs, в которых обе перекрывающиеся остовные зоны (4pRb и 5pCs) могут участвовать в ОВП.

Двухгалоидные кристаллы типа BaFCl, BaFBr могут также представлять интерес для поиска излучательных ОВП [49].

4. Теоретические исследования

Процесс возникновения излучательных остовно-валентных переходов в ионных соединениях теоретически мало изучен. Некоторые общие положения рассмотрены в [78]. Наиболее интересна проблема повышения интенсивности ОВП и уменьшения времени спада люминесценции. Ясно, что вероятность переходов определяется степенью перекрывания волновых функций внешних оболочек аниона и катиона, а также степенью подмешивания к валентным состояниям различных катионных состояний.

Показано, что для галогенидов цезия, у которых малое энергетическое расстояние между верхней остовной и валентной зонами, следует учитывать конфигурационное взаимодействие, которое зависит от спин-орбитального расщепления соответствующих состояний ионов [79]. В результате конфигурационное смешивание 5pCs-уровней и p-уровней галоида может быть очень велико, особенно для кристалла CsI [74]. В работах [54, 80] для моделирования электронной структуры галоидов цезия применен самосогласованный метод рассеянных волн. Показано, что в кластерах [CsCl₂] и [CsBr₈] имеет место значительная s—p и d—p гибридизация состояний ионов Cs⁺ и Cl⁻, Cs⁺ и Br⁻ соответственно. В дипольном приближении разрешены два типа ОВП, что и объясняет наличие двух максимумов в спектре люминесценции CsCl и CsBr (рис. 3). В кластере [CsCl₆] имеет место лишь s—p гибридизация ионов Cs⁺ и Cl⁻ и разрешен один переход ($a_{1g} \rightarrow t_{1u}^*$). Следовательно, в структурах с координационным числом, равным для катиона $n=6$ (RbF, CsF), должна регистрироваться одна полоса люминесценции. В кристаллах с $n=8$ (CsCl, BaF₂) должно быть две (или более при низких температурах) полосы ОВП.

Для кристалла NaF с использованием кластера [NaF₆] проведены расчеты вероятностей оже-переходов [81] и излучательных межатомных переходов [82]. Несмотря на то что кристалл NaF не обладает излучательными ОВП оптического диапазона, результаты работ [60, 75] имеют важное значение для понимания рассматриваемых процессов. Вероятность в единицу времени или скорость излучательных ОВП $2p\text{Na} \rightarrow 2p\text{F}$ оказалась

равной приблизительно $1.7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$ (энергия перехода 22.3 эВ).² Вероятность соответствующих оже-переходов почти в 10^5 раз выше. Ясно, что эффективные излучательные ОВП могут регистрироваться лишь в кристаллах, в которых невозможны указанные оже-переходы. По этой причине рассматриваемая люминесценция получила название свободная от оже-эффекта люминесценция [12].

Для дырочных переходов $2s\text{Na} \rightarrow 2p\text{F}$ получена вероятность $\sim 0.6 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ [82, 83]. По-видимому, для перекрестных переходов не получить время спада люминесценции существенно меньше 1 нс (в отсутствие безызлучательных переходов). Для получения субнаносекундных времен спада следует использовать прямые ОВП. В частности, вероятность излучательных переходов $2s\text{Na} \rightarrow 2p\text{Na}$ (32.7 эВ) на порядок выше ($\sim 2 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1}$) вероятности переходов между верхней остовной ($2p\text{Na}$) и валентной ($2p\text{F}$) зонами фторида натрия [81].

В [21] проведены расчеты плотности электронных состояний в заполненных зонах щелочноземельных фторидов, использовался метод разложения функции Грина в непрерывную дробь. Распределение плотности состояний валентной зоны BaF_2 коррелирует со спектром ОВП кристалла (рис. 1). Расчеты вероятности переходов $5p\text{Ba} \rightarrow 2p\text{F}$ дали значение $\sim 1 \times 10^9 \text{ с}^{-1}$ [21]. Следовательно, вклад безызлучательных процессов невелик и регистрируемое в экспериментах время спада люминесценции можно принять за время жизни дырок в верхней остовной зоне фторида бария.

В работе [84] рассмотрены процессы, в которых участвуют остовные дырки: рассеяние на фононах, оже- и радиационная релаксация, и рассчитана зависимость световых ОВП от температуры. Показано, что свойства остовных дырок с энергией $E \geq 2E_{g1}$ и $E \leq 2E_{g1}$ существенно отличаются. Эти идеи получили дальнейшее развитие в [43]; расчеты показали, что в CsBr дырки могут участвовать в оже-переходах до полной релаксации в остовной зоне. Такая ситуация возможна, если постоянное время оже-переходов больше времени дырочной релаксации в остовной зоне, что не согласуется с данными [82].

Недавно в работе [85] проведены расчеты вероятности ОВП для кластера $[\text{Ba}^{3+}\text{F}_8]^{5-}$. Показано, что две полосы ОВП BaF_2 195 и 220 нм связаны с переходами из связывающих и антисвязывающих $2p$ -орбиталей фтора соответственно. Для суммарной вероятности переходов получено значение (0.7 нс), хорошо согласующееся с экспериментальным временем спада люминесценции.

Подчеркнем, что все расчеты, выполненные в кластерном приближении, удовлетворительно согласуются с экспериментальными данными. Излучение осуществляется из релаксированного дырочного состояния, и в процессе принимают участие преимущественно ионы ближайшего окружения локализованной остовной дырки. Следовательно, излучательные переходы типа $5p\text{Ba}^{3+} \rightarrow 2p\text{F}^-$, $5p\text{Cs}^{2+} \rightarrow 2p\text{F}^-$ и т. д. могут осуществляться не только в кристаллах, но и в стеклах и керамиках, содержащих соответствующие пары ионов. Имеются указания на то, что ОВП имеют место в некоторых высокотемпературных сверхпроводниках [78].

Заключение

В исследовании излучательных переходов между верхней остовной и валентной зонами ионных кристаллов и других соединений остается много нерешенных проблем. Все известные переходы относятся к $p-p$ типу, нет надежных данных о $d-p$ и $s-p$ переходах. Мало исследований по

² В оригинале скорость переходов приведена в атомных единицах.

влиянию механических нагрузок и электрических полей на характеристики ОВП, отсутствуют данные о поляризации свечения. Спектры возбуждения ОВП измерены лишь при невысоких энергиях падающих квантов; важную информацию можно получить, селективно возбуждая K - и L -оболочки ионов кристалла. Расширение исследований примесных ОВП позволит получить сведения о плотности электронных состояний в верхних заполненных зонах кристаллов.

Развитие этих работ диктуется как научными, так и практическими целями. В практическом отношении наиболее интересны бикатионные кристаллы с перекрывающимися верхними остоновыми зонами. Получить необходимые параметры собственного свечения кристаллов можно, выбирая оптимальные сочетания остоно-валентных и экситонных переходов. Необходимо также расширить круг объектов исследования, обратив внимание на сложные соединения, стекла и керамики.

Автор выражает глубокую благодарность А. А. Каплянскому за внимание к работе и ряд полезных замечаний.

Список литературы

- [1] Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г., Чернов С. А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. Рига: Зинатне, 1987. 183 с.
- [2] Эланго М. А. Элементарные неупругие радиационные процессы. М.: Наука, 1988. 148 с.
- [3] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всесоюз. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [4] Ершов Н. Н., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 1. С. 84—93.
- [5] Laval M., Moszynski M., Allemand R. et al. // Nucl. Instr. and Meth. 1983. V. 5. N 1—2. P. 169—176.
- [6] Агафонов А. В., Родный П. А. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 589—591.
- [7] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А. и др. // Препринт ФИАН № 84. М., 1984. 10 с.; ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [8] Родный П. А. // Тез. докл. XXX Всесоюз. совещ. по люминесценции. Ровно, 1984. С. 117.
- [9] Валбас Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 140—142.
- [10] Schotanus P., Van Eijk C. W. E., Hollander R. W., Pijpelink J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1987. V. NS-34. N 1. P. 272—276.
- [11] Kubota S., Kanai N., Ruan(Gen) J. // Phys. Stat. Solidi (b). 1987. V. 139. N 2. P. 635—637.
- [12] Itoh M., Hashimoto S., Sakuragi S., Kubota S. // Solid. State Comm. 1988. V. 65. N 6. P. 523—526.
- [13] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [14] Александров Ю. М., Куусман И. Л., Либлик П. Х. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026—1029.
- [15] Kubota S., Itoh M., Ruan(Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [16] Kubota S., Ruan(Gen) J., Itoh M., Hashimoto S., Sakuragi S. // Nucl. Instr. and Meth. 1990. V. A289. N 2. P. 253—260.
- [17] Rodnyi P. A., Terekhin M. A. // Phys. Stat. Solidi (b). 1991. V. 166. N 1. P. 283—288.
- [18] Kuusmann I., Kloiber T., Loach W., Zimmerer G. // Intern. Conf. on Luminesc. Abstracts, Lisbon, 1990. P. 633—634.
- [19] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // Solid State Comm. 1988. V. 67. N 2. P. 183—185.
- [20] Денисов И. П., Кравченко В. А., Моловичко А. В., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 22—25.
- [21] Ермаков Л. К., Родный П. А., Старостин Н. В. // ФТТ. 1991. V. 33. № 9. С. 2542—2545.
- [22] Акерман С. Г. // Опт. и спектр. 1981. Т. 51. № 5. С. 932—933.
- [23] Poole R. T., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 5179—5189.
- [24] Daniels R. R., Margaritondo G., Hiron R. A., Lin C. C. // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. N 6. P. 3878—3880.
- [25] Родный П. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [26] Smith J. A., Pong W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5931—5936.
- [27] Inouye C. S., Pong W. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 2265—2271.
- [28] Poole R. T., Szajman J., Leckey R. C. G., Jenkin J. C., Liesegang J. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5872—5877.
- [29] Rubloff G. M. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [30] Sato S., Yuri M., Fukutani H., Kato H. // Photon Factory Activity Report. 1991. N 7. P. 268.
- [31] Александров Ю. М., Махов В. Н., Хайдуков Н. М., Якименко М. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 235—238.

- [32] Sacalboni M., Grassano V. M. // *J. Phys. Chem. Solids*. 1990. V. 51. N 7. P. 805—819.
- [33] Shi C., Kloiber T., Zimmerer G. // *J. Lumines*. 1988. V. 40/41. N 1. P. 189—190.
- [34] Moszynski M., Gresset C., Vacher J., Odru R. // *Nucl. Inst. and Meth*. 1981. V. 179. N 1. P. 271—276.
- [35] Kimara K., Matsujama T., Kumagai H. // *Radiat. Phys. Chem*. 1989. V. 34. N 4. P. 575—579.
- [36] Shi C., Kloiber T., Zimmerer G. // *Proc. of the International Conference on Synchrotron Radiation Applications*. Hefei, P. R. China, 1990. P. 468—471.
- [37] Kubota S., McDonald M. A., Munro I. H. // *J. Lumines*. 1991. V. 48/49. N 2. P. 589—592.
- [38] Kubota S., Hashimoto S., Itoh M., Ruan(Gen) J., Sakuragi S. // *UVSOR Activity Report*. Okazaki, 1988. P. 54—55.
- [39] Saito H., Saito S., Onaka R. // *J. Phys. Soc. Jap*. 1968. V. 24. N 5. P. 1095—1098.
- [40] Tomiki T., Miyata T. // *J. Phys. Soc. Jap*. 1969. V. 27. N 3. P. 658—678.
- [41] Eby J. E., Teegarden K. J., Dutton D. B. // *Phys. Rev*. 1959. V. 116. N 5. P. 1099—1105.
- [42] Takahashi H., Onaka R. // *J. Phys. Soc. Jap*. 1977. V. 43. N 6. P. 2021—2029.
- [43] Kikas A., Elango M. // *Solid State Comm*. 1990. V. 76. N 11. P. 1113—1116.
- [44] Головин А. В., Мельчаков Е. Н., Михайлин В. В. и др. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 4. С. 253—256.
- [45] Pantelides S. T. // *Phys. Rev. B*. 1975. V. 11. N. 12. P. 5082—5093.
- [46] Баженов В. К., Багдасаров Х. С., Тимофеевко В. В. // *ФТТ*. 1977. Т. 19. № 6. С. 1638—1642.
- [47] Bazhenov V. K., Baumann I., Timofeenko V. V. // *Phys. Stat. Solidi (b)*. 1977. V. 81. N 1. P. K55—K58.
- [48] Карлсон Т. Фотозлектронная оже-спектроскопия. М.: Мир, 1981.
- [49] Родный П. А. // *ЖПС*. 1990. Т. 53. № 5. С. 834—838.
- [50] Paracchini C., Schianchi G. // *Phys. Stat. Solidi (a)*. 1979. V. 52. N 1. P. K49—K51.
- [51] Аверкиев В. В., Болеста И. М., Кравчук И. М. и др. // *Укр. физ. журн*. 1980. Т. 25. № 8. С. 1392—1394.
- [52] Derenzo S. E., Moses W. W., Cahoon J. L., Perera R. C. // *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 1990. V. 37. N 2. P. 203—208.
- [53] Родный П. А., Гуссар В. А. // *Опт. и спектр*. 1987. Т. 62. № 4. С. 943—945.
- [54] Бикметов И. Ф., Соболев А. Б. // *ФТТ*. 1991. Т. 33. № 1. С. 268—272.
- [55] Starostin N. V., Shepilov M. P., Alecseev A. A. // *Phys. Stat. Solidi (b)*. 1981. V. 103. N 2. P. 717—723.
- [56] Satpathy S. // *Phys. Rev. B*. 1986. V. 33/2. N 12. P. 8706—8715.
- [57] Kunz A. B. // *Phys. Rev. B*. 1982. V. 26. N 4. P. 2056—2069.
- [58] Toyozawa Y. // *Proc. of the Taniguchi Symposium on Core Level Spectroscopy in Condensed Systems*. Berlin, Springer-Verlag, 1987. P. 231—233.
- [59] Green T. A., Jennison D. R., Melius C. F., Binkley C. J. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 6. P. 3469—3471.
- [60] Мельчаков Е. Н., Родный П. А., Рыбаков Б. В. и др. // *ФТТ*. 1989. Т. 31. № 5. С. 276—278.
- [61] Антоняк О. Т., Волошиновский А. С., Папчук И. П. и др. // *Опт. и спектр*. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035—1037.
- [62] Волошиновский А. С., Михайлик В. Б., Родный П. А., Пидзырайло С. Н. // *ФТТ*. 1992. Т. 34. № 2. С. 681—685.
- [63] Родный П. А., Терехин М. А., Петров С. В. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 10. С. 3171—3173.
- [64] Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотозлектронной спектроскопии / Под ред. Д. Бриггс. М. П. Сих. М.: Мир, 1987. 598 с.
- [65] Мельчаков Е. Н., Родный П. А., Терехин М. А. // *Опт. и спектр*. 1990. Т. 69. № 5. С. 1069—1072.
- [66] Anderson D. F. // *Nucl. Instr. and Meth*. 1990. V. A287. N 3. P. 606—612.
- [67] Aitken D. W., Beronn B. L., Venicay G., Zullinger H. R. // *IEEE Trans. Nucl. Sci*. 1967. V. NS-14. N 1. P. 468—477.
- [68] Bhatia A. K., Drachman R. J. // *Phys. Rev. A*. 1987. V. 35. N 10. P. 4051—4057.
- [69] Эланго М. А. // *Труды ИФ АН ЭССР*. 1989. Т. 63. С. 43—60.
- [70] Sugawara H., Sasaki T. // *J. Phys. Soc. Jap*. 1979. V. 46. N 1. P. 132—142.
- [71] Hashimoto S., Kubota S., Ruan(Gen) J. // *UVSOR Activity Report*. March 1991. P. 123—124.
- [72] Aleksandrov Yu. M., Kuusmann I. L., Makhov V. N. et al. // *Nucl. Instr. and Meth*. 1991. V. A308. N 1. P. 208—210.
- [73] Schotanus P., Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Lamfers H. J. // *Nucl. Inst. and Meth*. 1989. V. A281. N 1. P. 162—166.
- [74] Архангельская В. А., Лушик Н. Е., Рейтеров В. М. и др. // *Опт. и спектр*. 1979. Т. 47. № 4. С. 708—715.
- [75] Guo C. X., Chang S., Xia S. // *J. of Lumines*. 1991. V. 48/49. P. 469—472.
- [76] Rodnyi P. A., Terekhin M. A., Mel'chakov E. N. // *J. Lumines*. 1991. V. 47. N 6. P. 281—284.
- [77] Махов В. Н., Хайдуков Н. М. // *ФТТ*. 1990. Т. 32. № 11. С. 3417—3419.
- [78] Старостин Н. В. // *ЖПС*. 1989. Т. 50. № 4. С. 535—551.
- [79] Phillips J. C. // *Phys. Rev. B*. 1964. V. 136 N 6A. P. 1721—1727.
- [80] Соболев А. Б. // *Сб. «Квантовохимические расчеты электронной структуры оксидов и щелочно-галогидных кристаллов»*. Свердловск, 1989. С. 28—41.
- [81] Green T. A., Jennison D. R. // *Phys. Rev. B*. 1987. V. 36. N 11. P. 6112—6119.

- [82] Green T. A., Jennison D. R. // *Phys. Rev. B.* 1988. V. 37. N 8. P. 4246—4249.
- [83] Green T. A., Riley M. E., Richards R. M. et al. // *Phys. Rev. B.* 1989. V. 39. N 8. P. 5407—5413.
- [84] Васильев А. Н., Михайлин В. В. // Сб. «Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующих излучений». Тез. докл. Львов, 1988. С. 164.
- [85] Andriessen J., Dorenbos P., van Eijk C. W. E. // *Molecular Physics.* 1991 V. 74. N 3. P. 535—546.

Санкт-Петербургский
государственный технический университет

Поступило в Редакцию
14 февраля 1992 г.

