

УДК 535.343.2; 535; 548

© 1991

РЕКОМБИНАЦИОННОЕ СОЗДАНИЕ ОКОЛОПРИМЕСНЫХ ЭКСИТОНОВ В KCl : I

М. Ф. Кузнецов, В. И. Корепанов, А. А. Малышев

Методом импульсной спектроскопии при возбуждении излучением второй гармоники неодимового лазера исследована примесная рекомбинационная ($e^- + V_k$) люминесценция в кристалле KCl : I при 80 К после фракционного отжига V_k -центров в диапазоне температур 80—200 К. Установлено, что поглощение и люминесценция экситонов с $\tau = 130$ нс в KCl : I непосредственно связаны с изменением концентрации собственных (Cl_2^-) V_k -центров. Предполагается, что свечение гетероядерных экситонов 2.65 эВ с $\tau = 130$ нс происходит при преобразовании ядра релаксированного экситона из конфигурации $(Cl_2^-)_I$, ответственной за поглощение, в конфигурацию (Cl^-) .

В ряде щелочно-галлоидных кристаллов (ЩГК), легированных тяжелыми анионными гомологическими примесями, обнаружены примесные триплетные экситоны [1-4]. В настоящее время существуют две точки зрения на механизм их излучательного распада.

В [1] предложен механизм создания гетероядерных примесных экситонов (ГЭ) путем температурно-слабозависимого процесса преобразования в них собственных релаксированных экситонов, локализованных вблизи примеси. Согласно этой модели, созданное радиацией примесное экситонное поглощение приписывается собственным околопримесным экситонам (ОЭ) со структурой ядра $(X_2^-)_Y$. Излучательный же распад релаксированных ОЭ происходит из гетероядерного состояния при преобразовании дырочного ядра из состояния $(X_2^-)_Y$ в состояние (XY^-) . Для кристалла KCl : I это характерное время преобразования при 80 К равно 130 нс. Предполагается, что собственное время излучательного распада ГЭ составляет порядка единиц наносекунд.

Основным аргументом в пользу этой модели является совпадение в ряде исследованных кристаллов (KCl : I, NaCl : Br, RbCl : I, KBr : I) максимумов полос поглощения дырочных компонентов примесного и собственного экситонов [1, 2, 5]. При облучении часть ГЭ может быть создана непосредственно при рекомбинации электронов с гетероядерными V_k -центрами. Этим процессом обосновывается существование в KCl : I коротковременной составляющей ГЭ с $\tau \leq 3$ нс [1].

Имеется и другая точка зрения на этот процесс. В [2] примесное экситонное поглощение в RbCl : I приписывается ГЭ со структурой ядра (Cl^-) . Основаниями для этой точки зрения служат наличие гетероядерных V_k -центров, совпадение характерных времен релаксации τ обнаруженного поглощения и люминесценции ГЭ. Смещение максимума полосы поглощения электронного компонента примесного экситона относительно собственного в [2] объясняется тем, что величина эффективного потенциала, создаваемого гетероядерным ядром экситона для электрона, является промежуточной величиной между потенциалами, создаваемыми для электрона гомогаллоидными ядрами.

В настоящей работе приведены результаты исследований примесной рекомбинационной люминесценции в кристалле KCl : I. Эти результаты

могут быть использованы для дополнительного обоснования одной из моделей примесного экситона и механизма возникновения свечения ГЭ. Для исследований использовалась методика импульсной спектроскопии с последовательным электронным и лазерным возбуждением, описанная в [6]. В кристаллах $KCl : I$ с содержанием примеси около 1 М% сериями наносекундных импульсов ускоренных электронов при 80 К наводилась определенная концентрация различных центров окраски, в частности F , G , Cl_2^- , ClI^- и др. Возбуждение рекомбинационной ($e^- + V_k$) люминесценции проводилось при 80 К путем ионизации F -центров излучением второй

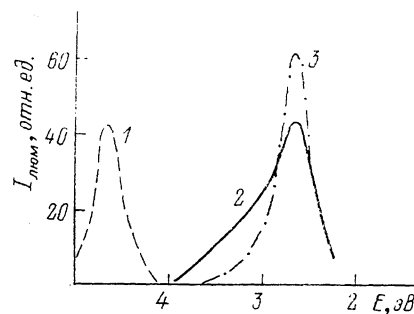


Рис. 1. Спектр катодолуминесценции кристалла $KCl : I$ при 80 К. Свечение I_2 , $\tau = 120$ нс (1); свечение I^- , $\tau = 130$ мкс (2) и $\tau \leq 3$ нс (3).

гармоники лазера на неодимовом стекле с длительностью импульса 15 нс и энергией в импульсе 0.012 Дж. Регистрация вспышек люминесценции осуществлялась двумя синхронными регистрирующими каналами. Временное разрешение при измерениях спектрально-кинетических характеристик свечения было не хуже 10 нс.

Спектр катодолуминесценции кристалла $KCl : I$ показан на рис. 1. Свечение димеров иода представлено полосой 4.64 эВ с $\tau = 120$ нс. Макси-

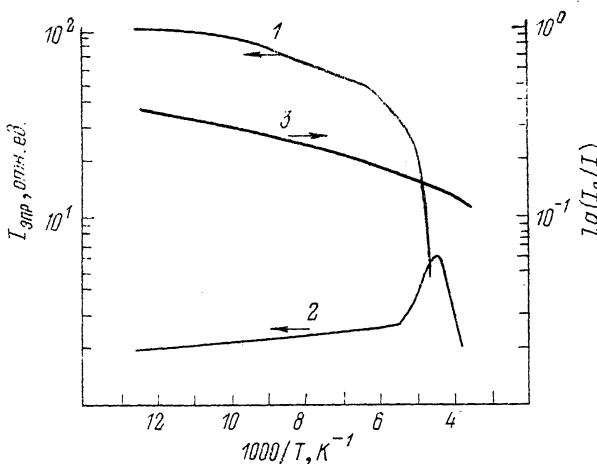


Рис. 2. Зависимости интенсивности ЭПР сигнала Cl^- (1)-, ClI_2^- (2)-центров [7] и оптической плотности в максимуме F -полосы (3), измеренных при 78 К, от температуры отжига в $KCl : I$.

мум основной полосы излучения мономеров иода с $\tau = 130$ мкс расположен при 2.65 эВ. Такие же спектральные характеристики имеет полоса с $\tau \leq 3$ нс (рис. 1, кривая 3), что дает основание связать ее, как и полосу с $\tau = 130$ нс, с излучательным распадом ГЭ. Спектрально-кинетические характеристики рекомбинационной люминесценции при 80 К в $KCl : I$ полностью совпадают с характеристиками катодолуминесценции (рис. 1). Наибольший интерес представляют исследования зависимостей вспышек свечения рекомбинации при 80 К от температуры отжига, накопленных облучением при 80 К, центров окраски. Дело в том, что при нагревании облученных при 80 К кристаллов $KCl : I$ до температур выше 170 К, собственные $(Cl_2^-)V_k$ -центры эффективно превращаются в гетероядерные $(ClI^-)V_k$ -центры. Результаты таких преобразований, основанные на

ЭПР-измерениях, взятые из работы [7], показаны на рис. 2 (кривые 1, 2). Поэтому, преобразуя один тип V_k -центров в другой, можно изучить вклад каждого из них в свечение ГЭ.

Результаты измерений интенсивностей вспышек рекомбинационного свечения в зависимости от температуры отжига приведены на рис. 3. Технология отжига была подобна описанной в [7, 8]. Кристаллы $KCl : I$ облучались серией импульсов электронов при 80 К. Затем они нагревались до определенной температуры и выдерживались при ней 3 мин. после чего вновь охлаждались до 80 К. Все измерения рекомбинационной люминесценции проводились при 80 К в максимумах полос 4.64 и 2.65 эВ. После каждого измерения кристаллы облучались несколькими импульсами второй гармоники неодимового лазера до полного исчезновения рекомбинационной люминесценции и вновь облучались серией импульсов электронов при 80 К.

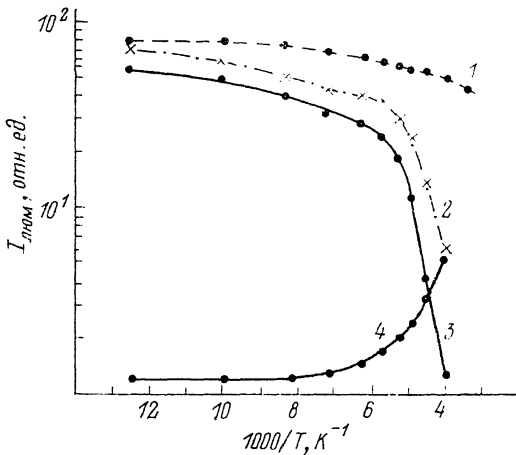


Рис. 3. Зависимость интенсивностей вспышек ($I^- + V_k$) люминесценции при 80 К от температуры отжига в $KCl : I$ 4.64 эВ $\tau = 120$ нс (1), 2.65 эВ $\tau \leq 3$ нс (2) и $\tau = 130$ мкс (3).

На рис. 3, 1 дана зависимость интенсивности вспышки димеров иода в максимуме полосы 4.64 эВ с $\tau = 120$ нс от температуры отжига. Наблюдаемое уменьшение интенсивности вспышки димеров в исследованном интервале температур можно объяснить только уменьшением концентрации F -центров, которые в нашем случае являются источником электронов при их ионизации. Температурная зависимость изменения оптической плотности в максимуме F -полосы после отжига по аналогичной методике показана на рис. 2 (кривая 3).

Совершенно иной характер носит зависимость интенсивностей вспышек наносекундной и микросекундной составляющих свечения мономеров иода в полосах 2.65 эВ от температуры отжига (рис. 3, кривые 2, 3). Для обеих составляющих характерны две стадии отжига. Первая стадия, до температуры 170 К, совпадает с изменением концентрации собственных $(Cl_2^-)V_k$ - и F -центров (рис. 2, кривые 1, 3). Эти изменения, возможно, связаны с рекомбинацией близких F -, V_k -пар и уменьшением их концентрации. На второй стадии, при температурах выше 170 К, происходит резкое уменьшение интенсивностей вспышек обеих составляющих свечения ГЭ. Поскольку в этой температурной области не происходит такого же резкого уменьшения концентрации F -центров, а также интенсивности вспышек димеров, то эту стадию можно связать только с изменением концентрации $(Cl_2^-)V_k$ -центров.

Особенно хорошая корреляция наблюдается между концентрацией $(Cl_2^-)V_k$ -центров и составляющей свечения с $\tau = 130$ мкс. Таким образом,

уменьшение интенсивности вспышек свечения 2.65 эВ, которые приписываются $(\text{Cl}^-)^*$ -экситону, происходит в области температур реориентации и делокализации собственных $(\text{Cl}_2^-)V_k$ -центров, но не гетероядерных $(\text{Cl}^-)V_k$ -центров, концентрация которых возрастает при отжиге в этой области температур.

Этот факт однозначно свидетельствует в пользу того, что составляющая примесной экситонной люминесценции 2.65 эВ с $\tau=130$ мкс появляется в результате рекомбинации электронов с $(\text{Cl}_2^-)V_k$ -центрами, локализованными вблизи мономеров I. Отсюда можно предположить, что и экситонное поглощение в $\text{KCl}:\text{I}$ с $\tau=130$ мкс также обусловлено поглощением ОЭ с конфигурацией ядра $(\text{Cl}_2^-)_I$, как было предложено в [1]. Люминесценция же ГЭ с $\tau=130$ мкс может быть результатом преобразования ядра релаксированного ОЭ в гетероядерное состояние (Cl^-) .

Что касается поведения при фракционном отжиге вспышки составляющей свечения 2.65 эВ с $\tau \leq 3$ нс, то необходимо отметить следующие об-

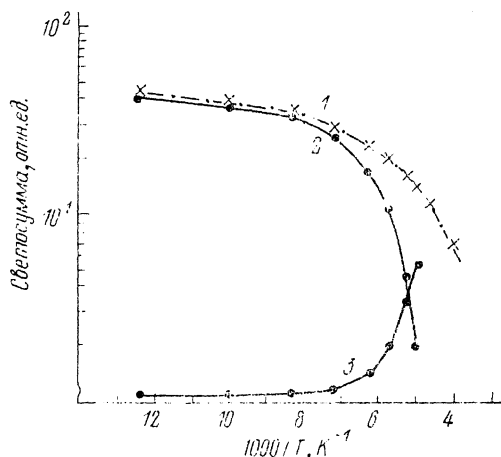


Рис. 4. Температурные зависимости высвечивания светосуммы ($S=L\tau$) коротко-временной (1) и длинновременной (2) люминесценций 2.65 эВ в $\text{KCl}:\text{I}$.

3 — отношение кривых 1 и 2.

стоятельства. С одной стороны, изменение интенсивности этой вспышки при фракционном отжиге почти аналогично изменению вспышки с $\tau=130$ мкс, т. е. коррелирует с изменением концентрации $(\text{Cl}_2^-)V_k$ -центров. С другой стороны, отношение интенсивностей наносекундной и микросекундной составляющих увеличивается в области температур выше 170 К (рис. 3, кривая 4). Это отношение хорошо коррелирует с зависимостью изменения концентрации $(\text{Cl}^-)V_k$ -центров от температуры отжига (рис. 2, кривая 2). Данные обстоятельства вынуждают предположить наличие двух каналов создания ГЭ, ответственных за люминесценцию с $\tau \leq 3$ нс.

Первый канал образования таких ГЭ может быть обусловлен преобразованием ОЭ в возбужденном состоянии в ГЭ при рекомбинации электронов с околопримесными V_k -центрами. О возможности такого преобразования свидетельствуют результаты работы [6]. В ней показано, что возбуждение импульсом рубинового лазера электронного компонента поглощения ОЭ в кристалле $\text{KCl}:\text{I}$ приводит к разрушению спектра поглощения этого экситона, тушению люминесценции 2.65 эВ, имеющей $\tau=130$ мкс, и появлению вспышки свечения с $\tau \leq 3$ нс.

Этот результат проще всего объяснить преобразованием в возбужденном состоянии ядра экситона из околопримесного состояния $(\text{Cl}_2^-)_I$ в гетероядерное (Cl^-) . Первый канал дает основной вклад в наносекундную люминесценцию ГЭ, так как интенсивность этой вспышки при (e^-+V_k) рекомбинации в процессе фракционного отжига в области температур

выше 170 К резко уменьшается (рис. 3, кривая 2), в то время как концентрация $(\text{Cl}^-)V_k$ -центров возрастает (рис. 2, кривая 2).

Вторым каналом возникновения наносекундной вспышки ГЭ может быть прямая рекомбинация электронов с $(\text{Cl}^-)V_k$ -центрами. Увеличением доли этого канала можно объяснить возрастание отношения между наносекундной и микросекундной составляющими вспышки ГЭ (рис. 3, кривая 4) при отжиге в области температур выше 170 К, когда возрастает концентрация $(\text{Cl}^-)V_k$ -центров.

Аналогичные результаты были получены при исследовании температурных зависимостей высвеченных светосумм вспышек ГЭ при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности. На рис. 4 показаны зависимости высвеченных светосумм люминесценции 2.65 эВ наносекундной (кривая 1) и микросекундной (кривая 2) составляющих, а также их отношение (кривая 3) от температуры облучения. Несмотря на то что количество электронно-дырочных пар при таком возбуждении не зависит от температуры, ход всех трех кривых подобен полученным при ионизации F-центров лазерным излучением.

Таким образом, на основании представленных выше результатов, можно сделать следующие выводы.

1. Так как поглощение и люминесценция экситонов с $\tau=130$ нс в кристалле $\text{KCl} : \text{I}$ непосредственно связаны с изменением концентрации собственных $(\text{Cl}_2^-)V_k$ -центров, то наиболее вероятным состоянием экситона, ответственного за это поглощение, является околопримесная конфигурация $(\text{Cl}_2^-)_I$.

2. Свечение ГЭ 2.65 эВ с $\tau=130$ нс происходит при преобразовании ядра релаксированного экситона из конфигурации $(\text{Cl}_2^-)_I$ в конфигурацию (Cl^-) .

3. Свечение 2.65 эВ с $\tau \leq 3$ нс обусловлено, по-видимому, двумя процессами: а) в результате прямого создания $(\text{Cl}^-)^*$ -экситонов при рекомбинации электронов с гетероядерными V_k -центрами; б) вследствие преобразования $(\text{Cl}_2^-)_I^*$ -экситонов в возбужденном состоянии, образованных при рекомбинации электронов с собственными околопримесными V_k -центрами в гетероядерные $(\text{Cl}^-)^*$.

Список литературы

- [1] Лисицын В. М., Малышев А. А., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1983. Т. 26. № 2. С. 3356—3360.
- [2] Arimoto O., Sasaki K., Kan'no K., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1985. V. 54. N 5. P. 3188—3194.
- [3] Kan'no K., Itoh M., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1979. V. 47. N 3. P. 915—921.
- [4] Arimoto O., Kan'no K., Nakamura K., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1984. V 53. N 1. P. 70—73.
- [5] Кузнецов М. Ф., Корепанов В. И. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 4. С. 960—961.
- [6] Корепанов М. Ф., Лисицын В. М., Стерж В. В., Бочканов П. В., Малышев А. А. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 10. С. 3052—3056.
- [7] Goldberg L. S., Meistrich M. L. // Phys. Rev. 1968. V. 172. N 8. P. 877—885.
- [8] Корепанов В. И., Кузнецов М. Ф., Малышев А. А., Стерж В. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 5. С. 1317—1322.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова

Поступило в Редакцию
21 мая 1991 г.