

© 1992

ВРЕМЯ-РАЗРЕШЕННАЯ ОПТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ КРИСТАЛЛОВ CsCl ПРИ КАСКАДНОМ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В. Ю. Яковлев

С использованием время-разрешающей техники оптической спектроскопии изучены процессы создания центров окраски и люминесценции в кристаллах CsCl под действием импульсных электронных пучков, а также при импульсной оптической стимуляции реакций рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Зарегистрировано переходное оптическое поглощение, обусловленное молекулярными автолокализованными экситонами (STE) в наимизшем триплетном состоянии. Установлено, что собственная люминесценция в CsCl, возникающая под действием ионизирующей радиации, имеет экситонную природу. Обсуждаются особенности процесса излучательной аннигиляции STE в CsCl из синглетных возбужденных состояний.

Собственная люминесценция большинства кристаллов щелочных галоидов, возникающая под действием ионизирующей радиации, обусловлена аннигиляцией автолокализованных экситонов (STE) из синглетного и триплетного наимизших излучательных состояний [1]. Для кристаллов CsCl полной ясности в вопросе о природе происхождения собственной люминесценции нет. Быстрозатухающее УФ-свечение в области 5.5—4.0 эВ, считавшееся ранее обусловленным синглет-синглетными переходами в STE [2], в настоящее время рассматривается многими авторами [3—5] как обусловленное излучательными переходами электронов из $3pCl^-$ -валентной зоны на дырки в $5pCs^+$ основной зоны — основно-валентными переходами (ОВП) [5]. Люминесценция STE из триплетных состояний в этом кристалле также не обнаружена. Таким образом, CsCl оказывается одним из немногих кристаллов в ряду ШГК, для которых создание двухгалоидных STE надежно не установлено.

Целью настоящей работы являлось исследование первичных центров люминесценции и окраски, создаваемых в неактивированных кристаллах CsCl импульсным электронным облучением ($E = 0.25$ МэВ, $t_n = 10^{-8}$ с, $j = 30$ А · см⁻²). Исследования проводились на импульсном оптическом спектрометре с разрешением во времени около 4 нс, в области значений энергии фотонов 1.0—6.0 эВ, температуры — 80—400 К. Для селективного выделения процессов, протекающих с участием автолокализованных состояний дырок и экситонов, была реализована схема каскадного возбуждения, в которой окрашенный первым (электронным) импульсом кристалл «довозбуждался» импульсом лазерного ИК-излучения (ЛФТЭ, Er^{3+} , $\lambda = 851$ нм, $\tau_n = 60$ нс, $E_n = 10^{-2}$ Дж). Задержка лазерного импульса относительно электронного регулировалась в пределах 10^{-7} — 10^{-3} с с точностью 100 нс.

1. Экспериментальные результаты

Переходное оптическое поглощение и люминесценция CsCl при электронном облучении. На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения CsCl, измеренные при 80 К с различной задержкой относительно

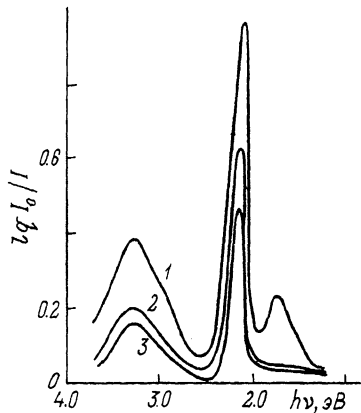


Рис. 1. Спектры переходного оптического поглощения кристалла CsCl, измеренные при 80 К в момент (1), через 250 нс (2) и 2 мкс (3) после окончания импульса облучения ускоренными электронами.

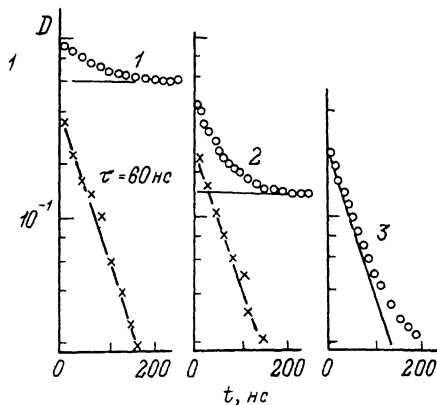


Рис. 2. Релаксация полос переходного поглощения при 2.15 (1), 3.3 (2) и 1.7 эВ после окончания импульса электронного облучения при 80 К.

но импульса электронного облучения. Непосредственно после окончания импульса в спектре наблюдаются интенсивные полосы поглощения с максимумами вблизи 3.3, 2.15 и 1.7 эВ (1 на рис. 1). Со временем после облучения происходила быстрая частичная релаксация спектра в наносекундном интервале: ко времени 250 нс полосы на 3.3 и 2.15 эВ уменьшались по интенсивности примерно вдвое, полоса на 1.7 эВ исчезала практически полностью, так что в ИК-области наблюдался лишь слабый континуум поглощения (на рис. 1, 2). С дальнейшим увеличением времени до ~ 20 мкс интенсивность и вид спектра изменялись незначительно (рис. 1, 2, 3). Ответственными за этот спектр, как следует из данных литературы [6, 7], являются дырочные H - и V_K -центры окраски со структурой Cl_2 (полоса поглощения на 3.3 эВ) и электронные центры типа F (полоса с $E_m = 2.15$ эВ и полушириной ~ 0.2 эВ) и F^- (континуум в ИК-области). Относительно неустойчивой полосы с $E_m = 1.7$ эВ сведения в литературе отсутствуют, ее природа будет обсуждаться ниже.

Кинетика релаксации поглощения в быстрой стадии описывалась экспоненциальной зависимостью от времени с одинаковым для всех трех значением константы времени $\tau = 60 \pm 5$ нс. Примеры графического разложения релаксационных кривых приведены на рис. 2.

Спектральный состав катодолюминесценции CsCl, возбуждаемой импульсным пучком электронов, представлен, как это можно видеть из данных рис. 3, а, суперпозицией двух перекрывающихся полос с максимумами вблизи 5.1 и 4.6 эВ. Коротковолновая полоса на 5.1 эВ при 80 К является доминирующей в спектре, имеет правильную колоколообразную форму, полуширину ~ 0.2 эВ (рис. 3, а, 1). Полоса на 4.6 эВ значительно шире, на длинноволновом крыле имеет ряд уступов. Нагрев до комнатной температуры приводит к некоторому снижению интенсивности полосы на 5.1 эВ, ее уширению до ~ 0.4 эВ (рис. 3, а, 2). Заметного изменения интенсивности и формы полосы на 4.6 эВ с ростом T не обнаружено. Затухание люминесценции по всему спектру как при 80, так и при 295 К происходило практически безынерционно по отношению к длительности импульса электронов.

Фотоиндуцированные оптические явления в окрашенных кристаллах CsCl. Действие каскадного возбуждения на кристалл CsCl при 80 К иллюстрируется на рис. 4 характерными осциллограммами оптического пропускания (а) и люминесценции (б) в различных спектральных областях.

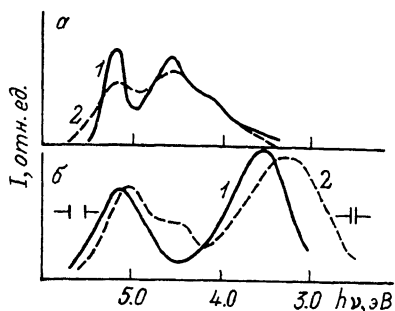


Рис. 3. Спектры люминесценции CsCl, измеренные в режиме двухкаскадного возбуждения кристалла импульсами ускоренных электронов (а) и последующего лазерного излучения с $h\nu = 1.4$ эВ (б) при 80 К (спектры 1, а, б) и 295 К (спектры 2, а, б).

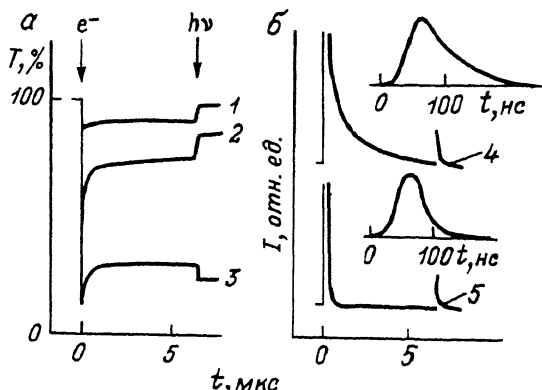


Рис. 4. Осциллограммы пропускания (а) и люминесценции (б) кристалла CsCl при двухкаскадном импульсном облучении, измеренные при 80 К в максимумах отдельных спектральных полос.

1—1.3 эВ (F^-), 2—2.15 эВ (F^-), 3—3.3 (V_K), 4—3.5, 5—5.1 эВ. На врезках к рис. 4, б осциллограммы вспышек фотостимулированной люминесценции даны с лучшим разрешением.

Данные рис. 4, а показывают, что импульсное фотовозбуждение в области F^- -полосы поглощения ($h\nu = 1.4$ эВ) приводит к разрушению F^- (1) и V_K (2) центров с одновременным образованием F^- -центров окраски (3), а также к возникновению вспышек люминесценции в УФ-области спектра.

По интенсивности фотостимулированная люминесценция (ФСЛ) была примерно на 4—5 порядков ниже, чем катодолуминесценция (КЛ), в связи с чем изучение ее спектрального состава проводилось с невысоким разрешением — энергетическая ширина полосы пропускания спектрометра составляла величину около 0.2 эВ для области 5.0 эВ и 0.025 эВ — для области 3.0 эВ. Вид спектров ФСЛ, построенных по амплитудным значениям вспышек в отдельных спектральных точках, показан на рис. 3, б. При 80 К (рис. 3, б, 1) в спектре выделяются две основные полосы с максимумами вблизи 5.1 и 3.5 эВ. Скорость затухания ФСЛ в двух этих полосах была неодинаковой — вспышка ФСЛ в области 5.1 эВ воспроизводила по форме импульс лазерного излучения; свечение при 3.5 эВ было более инерционным, его интенсивность спадала по экспоненте с постоянной времени $\tau = 60 \pm 10$ нс. При нагревании образца до комнатной температуры наблюдалось небольшое «красное» смещение максимумов и уширение обеих полос, — так, как это показано на рис. 3, б, (2). На длинноволновом крыле полосы при 5.1 эВ, кроме того, при 295 К возникало выраженное плечо в области 4.5 эВ. Влияние температуры на выход ФСЛ в наших измерениях было незначительным.

2. Обсуждение результатов

Как уже отмечалось, использованием режима импульсного лазерного довозбуждения кристаллов низкоэнергетическими фотонами преследовало цель селективного выделения процессов электронно-дырочной рекомбинации, протекающих с участием релаксированных «долгоживущих» дырочных состояний. Представленные на рис. 4, а осциллограммы оптического пропускания, демонстрирующие явление парного разрушения F^- - и V_K -центров при фотоионизации F^- -центров, ясно показывают, что основным результатом действия лазерных импульсов является стимулирование реакций ($e^- + V_K$)-рекомбинации. С этими

реакциями, очевидно, и связано возникновение вспышек ФСЛ в области 5.1 и 3.5 эВ (рис. 3, б, 4, б).

Принципиальное значение для дальнейшего анализа имеет вопрос о тождественности природы люминесценции в области 5.5—4.0 эВ, возбуждаемой электронным (рис. 3, а) и последующим лазерным (рис. 3, б) импульсами. Относительно коротковолновой полосы на 5.1 эВ сомнений не возникает: при обоих способах возбуждения она является доминирующей при 80 К, затухает безынерционно по отношению к возбуждающим импульсам, выход свечения в этой полосе слабо зависит от температуры. В отношении полосы на 4.6 эВ ситуация сложнее: если при электронном возбуждении выход свечения в полосе на 4.6 эВ не зависит от T , то в спектрах ФСЛ ее присутствие обнаруживается лишь при комнатной температуре (рис. 3, б). В целом же можно констатировать, что полосы коротковолновой собственной люминесценции CsCl при 5.1 и 4.6 эВ способны к возбуждению не только под действием высокоэнергетической радиации, но и в ходе селективной фотостимуляции реакции ($e^- + V_K$)-рекомбинации в условиях, исключающих возможность реализации остовно-валентных переходов. Этот результат является решающим аргументом в пользу заключения об экситонной природе люминесценции, возбуждаемой в кристалле CsCl ионизирующим излучением.

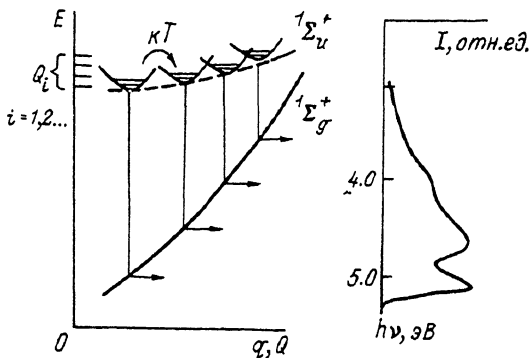
Как известно [¹], захват электронов проводимости на свободные состояния дырочных V_K -центров в ЦГК приводит к созданию молекулярных STE в синглетном (S) и триплетном (T) излучательных состояниях. Основываясь на изученных к настоящему времени свойствах STE, коротковолновую часть быстрозатухающей люминесценции в CsCl логично связать с разрешенными правилами отбора синглет-синглетными переходами, а длинноволновую полосу инерционно затухающего свечения на 3.5 эВ — с интеркомбинационными триплет-синглетными излучательными переходами в электронной подсистеме STE.

Релаксированные триплетные состояния STE в кристалле CsCl. Сравнение данных по изучению ФСЛ в CsCl с известными из литературы по свечению STE в ЦГК [^{1, 2}] показывает, что полоса ФСЛ в области 3.5 эВ по своим основным характеристикам — способу возбуждения, длительности затухания (60 нс), величинам стокова сдвига (~4.3 эВ) и полуширины полосы (~0.7 эВ) соответствует излучению STE из наимизшего триплетного состояния с конфигурацией $^3\Sigma_u^-$. О создании в решетке CsCl под действием радиации STE триплетного типа свидетельствуют, помимо данных по ФСЛ, результаты абсорбционных измерений с временным разрешением. Как было показано выше, часть спектра переходного поглощения (рис. 1), наведенного при 80 К электронным пучком, релаксирует синхронно с затуханием ФСЛ на 3.5 эВ. Наличие такой корреляции излучательных и абсорбционных свойств является одним из главных критериев их принадлежности к STE [⁸]. По спектральным параметрам полоса переходного поглощения на 3.3 эВ (рис. 1, 1), примерно совпадающая с V_K -полосой, идентифицируется как обусловленная поглощением фотонов ядерным компонентом STE, имеющим, как известно, аналогичную с V_K -центрами структуру [⁹]. За переходы в электронной подсистеме STE следует считать ответственной полосу на 1.7 эВ, которая занимает позицию в спектре, в полном согласии с теоретическими представлениями [⁸], между полосами F -(2.15 эВ [⁷]) и F_2 -(1.32 эВ [⁷]) центров окраски.

Триплетные STE в CsCl, таким образом, имеют типичные для ЦГК спектрально-кинетические характеристики, хорошо соответствующие классической модели STE [¹]; к числу особенностей CsCl можно отнести то, что T -люминесценция STE в этом кристалле не обнаруживается явно (в виде отдельной полосы) при возбуждении высокоэнергетическими видами радиации. Наличие этой особенности связывается нами с низким внутренним выходом свечения из триплетного состояния STE, в результа-

Рис. 5. Энергетическая схема излучательных переходов из возбужденного ${}^1\Sigma_u^+$ в основное ${}^1\Sigma_g^+$ -состояние молекулярного STE в конфигурационной модели.

В системе STE — кристалл координата q характеризует амплитуду полусинусоидальных колебаний ионов, входящих в Cl_2 -ядро STE, и ионов окружения. Изменение Q соответствует смещению центра масс Cl_2 -ядра STE вдоль направления $\langle 100 \rangle$.



те чего полоса на 3.5 эВ оказывается скрытой под длинноволновым крылом интенсивной синглетной люминесценции.¹

«Горячая» синглетная люминесценция STE в кристалле CsCl. Коротковолновая люминесценция в области 5.5—4.0 эВ, которая по времени затухания и расположению в спектре относительно полосы триплетной люминесценции в целом соответствует характеристикам STE S-типа в ЩГК, обладает в то же время набором следующих специфических для CsCl свойств, предполагающих существование в этих кристаллах особых, отличных от рассматриваемых в классических моделях состояний STE.

1. Сложный спектральный состав.

2. Высокая скорость затухания ($\tau \leq 1$ нс [³]), превышающая средние величины вероятности для разрешенных правилами отбора излучательных переходов.

3. Закономерности возбуждения. а) Пороговый характер возрастания выхода свечения при энергии возбуждающих фотонов, соответствующей электронным переходам из катионной $5pCs^+$ -остовой зоны в зону проводимости [^{3, 4}]. Эта закономерность лежит в основе ОВП-модели люминесценции. б) Существование зависимости выхода люминесценции в области 4.6 эВ от T при оптической стимуляции рекомбинационных процессов (рис. 3, б) и ее отсутствие в случае возбуждения высокоэнергетическими видами радиации (рис. 3, а, а также данные [³]).

Указанные особенности люминесценции CsCl могут быть интерпретированы в рамках экситонной модели на основе достаточно простой гипотезы, предложенной нами ранее в [¹²] для объяснения подобных люминесцентных явлений в кристаллах CsBr и BaF₂. В соответствии с этой гипотезой быстрозатухающее УФ-свечение является разновидностью «горячей» синглетной люминесценции автолокализованных экситонов, обладающих в момент создания сверхтепловым избытком колебательной энергии, сосредоточенной на трансляционной моде колебаний центра масс двухгалогидного ядра STE. Сказанное поясняется на рис. 5 схемой излучательных переходов из синглетного возбужденного ${}^1\Sigma_u^+$ в основное ${}^1\Sigma_g^+$ -состояние STE, имеющего структуру $(Cl_2e)^*$ -молекулярного иона [^{1, 2}]. Координаты g и Q на схеме характеризуют изменение межатомного расстояния в Cl_2 -ядре STE и трансляционное смещение по $\langle 100 \rangle$ ядра как целого соответственно. Согласно принципу Франка—Кондона, акты испускания фотонов происходят в поворотных точках ядерных колебаний; при этом, как следует из схемы, число полос свечения определится числом заселенных колебательных подуровней Q -типа, а форма отдельных полос — видом зависимости $E(q)$. Продолжительность свечения определяется временем колебательной релаксации центра масс Cl_2 -иона, которое может быть достаточно большим ($\geq 10^{-10}$ с) ввиду сильного различия по частотам оптических колебаний решетки и нечетных колебаний двухгалогидного

¹ На присутствие эффекта сильного тушения T -люминесценции STE в CsCl указывает и тот факт, что разрушение STE происходит синхронно с короткоживущими парами близкорасположенных F - и H -центров, аналогично тому, как это наблюдалось для кристаллов KCl, KBr и др. [^{10, 11}].

ядра STE. Факт резкого возрастания выхода люминесценции при селективном возбуждении катионной $5pCs^+$ -остовой зоны в рамках предлагаемой модели отражает наличие эффективного механизма передачи энергии от катионной к анионной подрешетке кристалла. Учитывая, что спектральный состав быстро затухающей люминесценции не зависит от вида возбуждающей высокоэнергетической радиации [2, 4], логично сделать вывод о реализации в CsCl прямого механизма распада катионных возбуждений с рождением «горячих» STE с сильно возбужденной трансляционной модой ядерных колебаний.

Другим, значительно менее эффективным источником возбуждения нечетных колебаний ядра STE является, как это следует из данных по изучению ФСЛ (рис. 3, б), процесс электрон-колебательной релаксации STE после его создания путем захвата e^- термализованной автолокализованной дыркой. Энергии, выделяемой в ходе этого процесса при 80 К, оказывается недостаточно для заселения высоких колебательных (по Q) состояний, с которыми мы связываем низкоэнергетическую часть быстро затухающего свечения (рис. 5); частичное заселение этих состояний наблюдается лишь при повышенных температурах (сравните спектры 1 и 2 на рис. 3, б), по-видимому, в результате термической активации перехода STE из конфигурации Q_1 в Q_2 (на рис. 5 этот переход указан стрелкой).

Констатируя хорошее соответствие имеющегося фактического материала излагаемым представлениям о природе люминесцентных явлений в CsCl, следует отметить, что близкими к CsCl излучательными свойствами обладают еще несколько кристаллов галогенидов тяжелых металлов (CsF, RbF, CsBr [4]). В отношении свойств STE S-типа эти кристаллы образуют в ряду ЦГК как бы переходную группу между кристаллами с классическими параметрами релаксированных синглетных экситонных состояний (NaCl, LiBr, KBr и др.) и кристаллами, для которых люминесценция STE из S-состояний вообще не обнаружена (хлориды K, Li и Rb, NaBr, LiI [6]).

В результате исследования спектрально-кинетических характеристик оптических центров, создаваемых в кристаллах CsCl под действием каскадного облучения последовательно электронным и лазерным импульсами, установлено, что основными первичными продуктами распада электронных возбуждений в CsCl, как и в большинстве ЦГК, являются пары короткоживущих, близкорасположенных F- и H-центров окраски, а также двухгалогидные автолокализованные экситоны в наименьшем триплетном и синглетном излучательных состояниях.

Триплетные экситоны в CsCl характеризуются временем жизни при 80 К, равным 60 нс, проявляются в виде полосы люминесценции с максимумом вблизи 3.5 эВ, а также полос переходного оптического поглощения на 1.7 эВ и 3.3, обусловленных возбуждением переходов в электронной и дырочной подсистемах STE соответственно.

Излучательной аннигиляцией STE из синглетного состояния обусловлены полосы быстро затухающей люминесценции на 5.1 и 4.6 эВ. Специфическим для CsCl свойством STE является то, что электронную конфигурацию S-типа образуют экситоны с осциллирующим относительно равновесного положения дырочным ядром. Основным механизмом создания таких «горячих» автолокализованных анионных экситонов является, по-видимому, безызлучательный распад низкоэнергетических катионных возбуждений.

Автор благодарит С. Г. Акермана за предоставление образцов для исследований.

Список литературы

- [1] Kabler M. N., Patterson D. A. // Phys. Rev. Lett. 1967. V. 19. N 11. P. 652—654.
- [2] Pooley D., Runciman W. A. // J. Phys. C: Solid. St. Phys. 1970. V. 3. N 8. P. 1815—1824.
- [3] Александров Ю. М., Махов В. Н., Якименко М. Н. // Препринт 52, М.: ФИАН, 1989.
- [4] Kubota S., Iton N., Ruan J. et al. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2119—2322.
- [5] Родный П. А. // ЖПС. 1990. Т. 53. № 5. С. 7834—7838.

- [6] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Занатне, 1979. 251 с.
- [7] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Изд-во ИГУ, 1977. 208 с.
- [8] Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1897—1907.
- [9] Fuller G., Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. Lett. 1970. V. 25. N 7. P. 446—449.
- [10] Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Чернов С. А., Эцин С. С. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 5. С. 1512—1514.
- [11] Денисов И. П., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 2. С. 384—390.
- [12] Денисов И. П., Кравченко В. А., Маловичко А. В., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 22—25.

Политехнический институт
им. С. М. Кирова
Томск

Поступило в Редакцию
25 ноября 1991 г.

