

УДК 537.311:535.37

©1993

ИНТЕРПРЕТАЦИЯ СПЕКТРОВ СВЕРХБЫСТРОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ИОДИДЕ ЦЕЗИЯ НА ОСНОВЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ЗОННОГО СПЕКТРА

С.Г. Катаев, В.А. Чалдышев

С использованием рассчитанного энергетического зонного спектра иодида цезия и простейших представлений о характере энергетического распределения высоко-возбужденных электронов дается интерпретация экспериментально наблюдаемым спектрам пикосекундной люминесценции.

В [1] впервые наблюдалась люминесценция в иодиде цезия при пикосекундном возбуждении электронным пучком. Поскольку время излучения не превышало 10 пс, она была названа сверхбыстрой люминесценцией (СБЛ) и связывалась с оптическими переходами внутри валентной зоны. В [2] было проведено изучение СБЛ при возбуждении электронным и лазерным импульсами. Так же как и в [1], авторы [2] считают, что наблюдаемая ими СБЛ — это внутрizonная люминесценция, связанная с переходами между $5p$ -состояниями иода.

В настоящей работе мы предлагаем свою интерпретацию наблюдаемой СБЛ, основанную на рассчитанной ранее в [3] зонной структуре кристалла CsI и простых модельных представлениях о функции энергетического распределения возбужденных электронов.

1. Результаты расчета зонного спектра CsI

Рассчитанная в [3] энергетическая зонная структура кристалла CsI для ионизационно-пассивной области [4] вдоль основных симметричных направлений приведена на рис. 1. Полученные значения для ширины запрещенной зоны $E_G = 5.8$ эВ и верхней валентной зоны $E_v = 2.6$ эВ хорошо согласуются с экспериментальными данными: $E_G^{\text{эксп}} = 6.3$ эВ [5] и $E_v^{\text{эксп}} = 2.5 \pm 0.3$ эВ [6]. Из рис. 1 видно, что особенностью рассчитанного нами энергетического спектра является существование в зоне проводимости запрещенной области E_G^1 с минимальным зазором, равным 2 эВ. Эта запрещенная зона делит ионизационно-пассивную область на две подзоны C_1 и C_2 .

Соответствующие плотности состояний ρ_c^1 и ρ_c^2 помещены на рис. 2, 3. Отсчет ведется от дна соответствующей зоны проводимости. Плотность состояний для валентной зоны ρ_v приведена на рис. 4.

В таблице помещены положения максимумов плотности состояний $\rho_v(E)$ (v_1, v_2, v_3, v_4) и $\rho_c^1(E)$, (c_1, c_2, c_3, c_4) в сравнении с имеющимися экс-

Положения максимумов плотности состояний валентной зоны (v_1, v_2, v_3, v_4) относительно потолка валентной зоны и зоны проводимости (c_1, c_2, c_3, c_4) относительно дна зоны проводимости (в эВ)

	v_1	v_2	v_3	v_4	c_1	c_2	c_3	c_4
Расчет	-1.9	-1.1	-0.9	-0.4	0.85	2.25	3.30	4.40
Эксперимент	-2.2 ^[7]	-1.1 ^[7]	—	-0.6 ^[7]	0.8 ^[6]	2.1 ^[6]	—	—

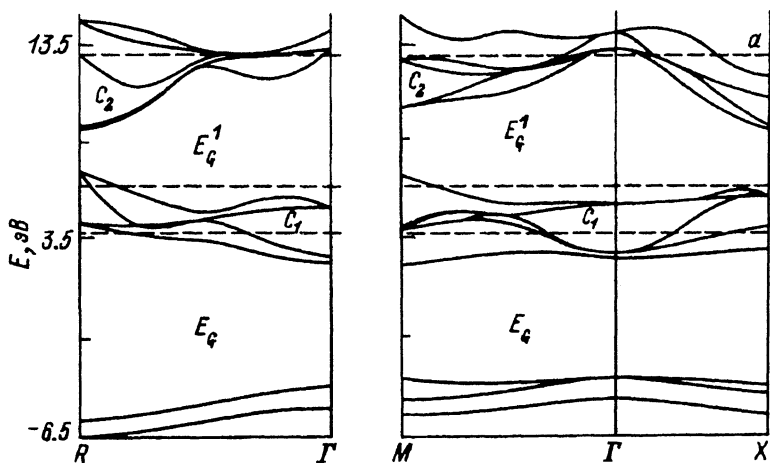


Рис. 1. Энергетический зонный спектр кристалла CsI вдоль симметричных направлений.

a — поток ионизационно-пассивной области.

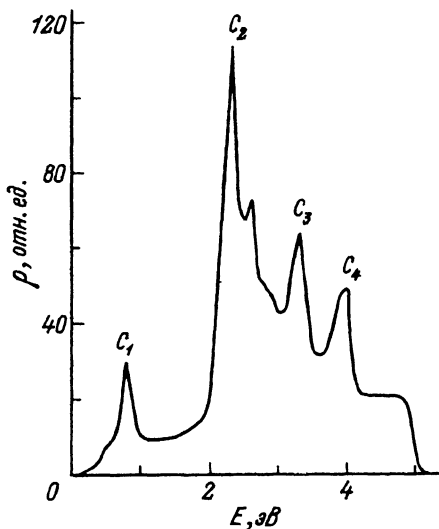


Рис. 2. Плотность состояний C_1 -области зоны проводимости.

Отсчет от дна зоны проводимости C_1 .

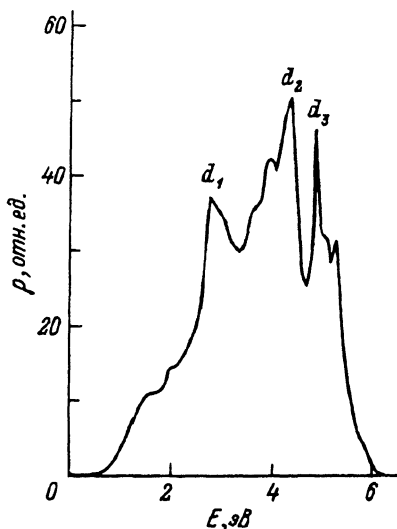


Рис. 3. Плотность состояний C_2 -области зоны проводимости.

Отсчет от дна зоны проводимости C_2 .

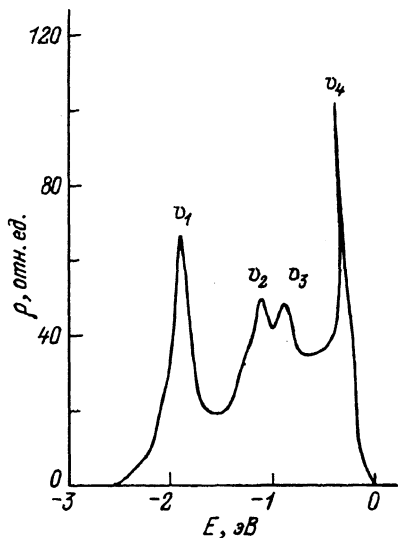


Рис. 4. Плотность состояний валентной зоны.

периментальными данными. Видно, что наши результаты хорошо согласуются с экспериментом как по валентной зоне, так и по зоне проводимости, что позволяет использовать этот энергетический спектр для моделирования излучательных процессов в CsI.

2. Расчет интенсивности СБЛ

Предполагается, что интенсивность излучения $I(E)$ при данной энергии будет пропорциональна числу электронов $N(E)$, совершивших переход из состояния $\Psi_n(\mathbf{k})$ во все низлежащие состояния $\Psi_m(\mathbf{k}')$ с испусканием фотона с частотой $\nu = E/h$

$$N(E) = \sum_m^n \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}^{BZ} \delta(E(\mathbf{k}_n) - E(\mathbf{k}'_m)) f_{in}(E_n) (1 - f_{in}(E_m)) M_{m,n}(\mathbf{k}, \mathbf{k}'),$$

где $E_m(\mathbf{k})$ — энергия состояния N -й зоны с волновым вектором \mathbf{k} ; $f(E)$ — числа заполнения уровня E , т.е. $f(E) = 1$, если состояние E заполнено, и $f(E) = 0$, если состояние E пустое; $M_{m,n}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ — вероятности перехода из состояния $E_m(\mathbf{k})$ в состояние $E_n(\mathbf{k}')$.

В дипольном приближении вероятности $M_{m,n}(\mathbf{k}, \mathbf{k}')$ равны просто квадрату матричного элемента оператора дипольного момента.

Как указывается в [4], высоковозбужденные электроны теряют свою энергию со скоростью $10^{15} - 10^{16}$ эВ/с, пока их энергия превышает некоторое значение E_Δ относительно дна зоны проводимости, которое соответствует верхней границе ионизационно-пассивной области; $E_\Delta = k_\Delta E_G$, где параметр k_Δ для разных диэлектриков колеблется от 1.2 до 2. Попав в ионизационно-пассивную зону, электрон оказывается не в состоянии породить электрон-дырочную пару, скорость потери энергии падает на несколько порядков и становится равной примерно $10^{11} - 10^{12}$ эВ/с. Дальнейшие потери энергии электрона происходят за счет излучательных переходов и процессов электрон-фононного взаимодействия. Это

позволяет предположить, что пикосекундная люминесценция вызывается излучательными переходами электронов, находящихся в ионизационно-пассивной области.

Таким образом, для расчета $I(E)$ необходимо знание зонной структуры кристалла и функции начального распределения возбужденных электронов, которая полностью определяется числами заполнения $f(E)$. Расчет $I(E)$ проводился в двух альтернативных относительно характера начального распределения и процесса излучательного перехода электрона моделях, которые будем условно называть моделью прямых (ПП) и моделью непрямых (НП) переходов.

В модели ПП полагалось, что после релаксации электроны равномерно распределены по состояниям $E_n(\mathbf{k})$ так, что все $f_{in}(E) = 1$. Такое предположение относительно чисел заполнения для диэлектриков вполне оправдано, поскольку количество возбужденных электронов $10^{16} - 10^{17}$ гораздо меньше числа состояний в зоне проводимости $\approx 10^{23}$. Все низлежащие состояния считаются свободными ($f_{fin}(E) = 0$), и с равной вероятностью допускаются только прямые (с сохранением импульса k) переходы, одинаковые для всех n и m , т.е.

$$M_{n,m}(\mathbf{k}, \mathbf{k}') = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} \delta_{n,m} \text{const.}$$

При таких предположениях вклад в интенсивность свечения от зоны $E_n(\mathbf{k})$ будет пропорционален сумме комбинированных плотностей состояний $\rho_{\text{comb}}^{n,m}(E)$ между зоной с номером n и всеми остальными зонами m с номерами меньше n .

В модели НП считалось, что релаксированные электроны скапливаются на некоторых выделенных уровнях энергии E^1, E^2, \dots без дисперсии по волновому вектору \mathbf{k} , причем предполагалось, что положения этих уровней соответствуют максимумам плотности состояний в области возбуждения. Переходы на все низлежащие состояния считаются равновероятными для всех \mathbf{k} . В этом случае вклад в интенсивность от электронов, находящихся на уровне E^j , будет пропорционален плотности состояний $\rho(E - E^j)$, а весь спектр свечения — сумме по j этих плотностей.

3. Интерпретация экспериментальных спектров СБЛ [2]

Рассмотрим теперь результаты работы [2] с точки зрения изложенных выше моделей ПП и НП.

При возбуждении лазерным пучком с энергией двухфотонного возбуждения $2h\nu_{ex} = 9.96$ эВ электроны из валентной зоны забрасываются в зону проводимости C_1 в полосу энергий, равную ширине валентной зоны E_v . На рис. 1 эта область выделена штриховыми линиями, откуда видно, что такое возбуждение практически полностью перекрывает область C_1 .

М о д е л ь П П. Полагаем, что электроны равномерно занимают все зоны в области C_1 . Как указывалось выше, в этой модели интенсивность свечения будет пропорциональна сумме комбинированных плотностей состояний между E_n^j и всеми низлежащими зонами, где в качестве E_n^j поочередно выступают все энергетические ветви из области C_1 .

М о д е л ь Н П. В этом подходе полагается, что результирующая люминесценция будет формироваться вкладами от переходов электро-

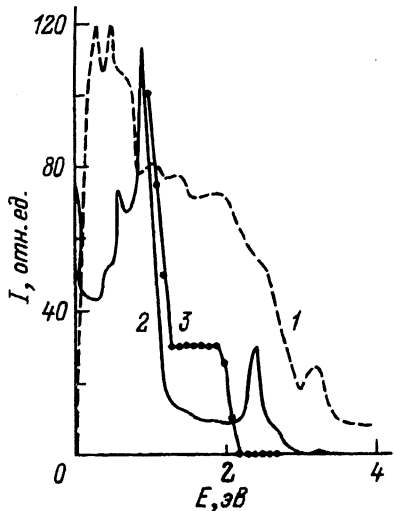


Рис. 5. Экспериментальный и рассчитанные в ПП и НП моделях спектры СБЛ для лазерного возбуждения с $2h\nu_{ex} = 9.96$ эВ (отн. ед.). Переходы в C_1 -зоне.

1 — расчет в ПП модели,
2 — расчет в НП модели,
3 — эксперимент.

нов, находящихся на энергетических уровнях, соответствующих пикам c_1 , c_2 , c_3 плотности состояний области C_1 (рис. 3).

Результаты расчета вместе с экспериментальной кривой из [2] помещены на рис. 5. Надо заметить, что здесь и далее используются относительные единицы, поскольку имеет смысл сравнивать только качественное поведение в зависимости от энергии фотона E экспериментальных и рассчитанных в разных моделях спектров СБЛ. Из рис. 5 видно, что обе модели в целом одинаково отражают поведение экспериментальной кривой в области энергий меньше 2 эВ, а именно в интервале 1–2 эВ — это медленно меняющаяся функция с резким ростом в районе 1 эВ.

В отличие от лазерного возбуждения, где электроны, попав в зону проводимости, оказываются локализованными в C_1 -области, при возбуждении кристалла электронным пучком они могут быть рассеяны по всей зоне проводимости. Это должно привести к изменению спектра люминесценции, поскольку к процессам излучения здесь подключаются другие участки зонного спектра. На эксперименте это изменение сводится к смещению спектра СБЛ в коротковолновую часть и увеличению ширины всего спектра до 2.7 эВ.

Мы провели расчет в предположении, что спектр СБЛ формируется из излучательных переходов электронов, находящихся только в C_2 -области, и потолок ионизационно-пассивной области $E_{\Delta} = 1.9E_G$. На рис. 1 уровень E_{Δ} помечен штриховой линией в C_2 -области. Рассмотрение проводилось также в ПП и НП моделях, причем для модели НП считалось, что в соответствии с выбранными E_{Δ} и k_{Δ} электроны скапливаются на уровне, соответствующем пику d_2 плотности состояний C_2 -области (рис. 3). Вклад от C_1 -области не учитывался, потому что в актуальной области спектра СБЛ при электронном возбуждении $1.5 < E < 2.7$ эВ он представляет собой медленно меняющуюся функцию и никаких новых особенностей дать не может. Результаты расчета приведены на рис. 6. Как и в случае с лазерным возбуждением, видно, что главные особенности экспериментальной кривой отражены в обеих моделях.

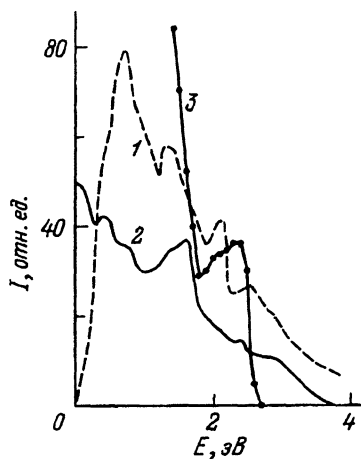


Рис. 6. Экспериментальный и рассчитанные в ПП и НП моделях спектры СБЛ для электронного возбуждения (отн. ед.). Переходы в C_2 зоне.

1 — расчет в ПП модели,
2 — расчет в НП модели,
3 — эксперимент.

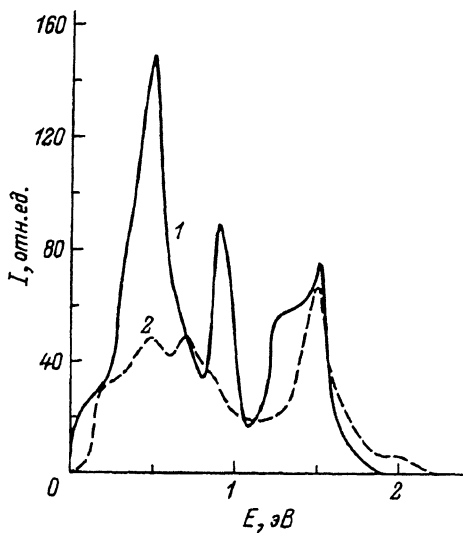


Рис. 7. Возможные спектры излучения, сформированные переходами внутри валентной зоны (отн. ед.).

1 — расчет в ПП модели,
2 — расчет в НП модели.

Далее в рамках выбранных нами моделей мы проверили гипотезу, высказанную авторами [1,2], из которой следует, что спектры СБЛ вызваны переходами между ветвями верхней валентной зоны. На рис. 7 приведены кривые спектров люминесценции, рассчитанные также в ПП и НП моделях для переходов внутри валентной зоны. Обе модели дают практически одинаковый результат, что естественно, поскольку валентные зоны в CsI достаточно плоские. Однако форма кривых, описывающих электронные излучательные переходы, не позволяет объяснить экспериментальные зависимости для обоих способов возбуждения.

Обсудим вопрос о ширине E_L спектров СБЛ при разных способах возбуждения. Когда энергия возбуждения E_{ex} достаточно только для того, чтобы забросить электрон на нижние ветви зоны проводимости, ширина спектра будет определяться величиной этой энергии и шириной запрещенной зоны E_G . В этом случае максимальное значение равно разности между E_{ex} и E_G . Так, для лазерного возбуждения при $E_{ex} = 9.96$ и $E_G = 6.3$ эВ получаем $E_L = 3.66$ эВ. Этот результат, естественно, получается в нашем расчете модели, построенной на прямых переходах ПП с учетом разности между теоретической и экспериментальной E_G . Рассчитанная в модели НП (которая в некоторой степени учитывает процессы релаксации) ширина спектра СБЛ E_L , равная 2.5 эВ, довольно близка к экспериментальному значению $E_L = 2.2$ эВ.

При возбуждении электронным пучком большой энергии E_L в принципе должна ограничиваться только шириной ионизационно-пассивной зоны, т.е. быть величиной порядка E_Δ . Экспериментальное значение существенно меньше E_Δ и равно 2.7 эВ. Это связано, возможно, с суще-

ствованием в зоне проводимости запрещенной зоны E_G^1 . Наш расчет дает в обеих моделях примерно одно и то же значение для E_L , равное 4 эВ.

Здесь надо заметить, что при электронном возбуждении возможны переходы между C_2 - и C_1 -зонами. Однако в области энергий 0–5 эВ суммарный вклад в интенсивность от этих переходов представляет собой монотонно возрастающую без каких-либо особенностей функцию и поэтому в данной работе не рассматривается.

Таким образом, из результатов, полученных в настоящей работе, можно сделать следующие выводы.

1. Наблюдаемая в [2] СБЛ для обоих видов возбуждения внутризонная, причем при лазерном возбуждении она обусловлена переходами внутри C_1 -области, а при возбуждении электронным пучком главные особенности определяются C_2 -областью зоны проводимости.

2. Небольшая ширина спектра СБЛ ($E_L = 2.7$ эВ) при электронном возбуждении может быть связана с существованием запрещенного участка E_G^1 в зоне проводимости.

3. Экспериментальные спектры СБЛ нельзя объяснить переходами только внутри валентной зоны. Однако участие валентной зоны возможно при формировании длинноволновой части СБЛ.

Кроме того, проведенное исследование спектров СБЛ позволяет сделать предположение, что метод пикосекундной люминесценции может быть особенно эффективным при варьировании энергии возбуждения электронов, поскольку при этом появляется возможность зондирования отдельных участков энергетического спектра за счет подключения или отключения тех или иных межзонных переходов.

В заключение авторы выражают благодарность Д.И.Вайсбурду, Р.А.Дейчу и С.А.Чернову за обсуждения результатов работы.

Список литературы

- [1] Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 2. С. 116–117.
- [2] Deich R., Karklina and Nagli L. / Solid State Commun. 1989. V. 71. N 10. P. 859–862.
- [3] Катаев С.Г., Нявро А.В., Чалдышев В.А. / Изв. вузов. Физика. 1990. № 11. С. 36–39.
- [4] Вайсбурд Д.И. // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. 1984. В. 3(31). С. 1–118.
- [5] Onodera Y. // J. of the Phys. Soc. Jap. 1968. V. 25. P. 469–484.
- [6] Distefano T.H. // Phys. Rev. (B). 1973. V. 7. N 4. P. 1554–1582.
- [7] Адамчук В.К., Смирнов А.Б., Прудникова Г.В. / Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 6. С. 1306–1311.

Физико-технический институт им. В.Д.Кузнецова
Томск

Поступило в Редакцию
18 мая 1993 г.