

УДК 535.37

©1995

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ОДНОГАЛОИДНЫХ ЭКСИТОНОВ И ВНУТРИЗОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Ч.Б.Луцик, А.Ч.Луцик, Е.А.Васильченко, Ф.А.Савитин

Институт физики АН Эстонии, Тарту
Поступила в Редакцию 1 августа 1994 г.

Наносекундные импульсы электронного пучка возбуждают в кристаллах RbCl, RbBr и KBr континуум температуроустойчивой внутризонной люминесценции (ВЗЛ), свечение двухгалоидных автолокализованных экситонов (ДАЛЭ), а также слабое быстрое ($\tau < 2$ ns) свечение 6.9 (RbCl) и $5.6 \div 6.0$ eV (RbBr, KBr), интерпретированное как люминесценция метастабильных одногалоидных автолокализованных экситонов (ОАЛЭ). Для кристалла KBr высокой чистоты осуществлена селекция различных компонент собственного свечения при возбуждении фотонами $6.6 \div 7.7$ и $14 \div 20$ eV.

1. Для всех щелочно-галоидных кристаллов (ШГК) при низких температурах обнаружены автолокализованные дырки, имеющие структуру двухгалоидных молекул X_2^- , расположенных в двух анионных узлах кристалла (V_K -центры) [1]. При рекомбинации электронов с V_K -центрами наблюдаются σ - и π -свечения двухгалоидных автолокализованных экситонов (ДАЛЭ) [2], дырочная компонента которых X_2^- несколько смещена относительно симметричной позиции между анионными узлами [3]. Для щелочных йодидов и некоторых бромидов обнаружено также резонансное свечение свободных экситонов (СЭ), которые сосуществуют с автолокализованными экситонами (АЛЭ) благодаря наличию между состояниями СЭ и АЛЭ активационного барьера [4]. Характерное для свободных атомов галоида спин-орбитальное расщепление в спектрах поглощения, соответствующих созданию СЭ в ШГК, свидетельствует о том, что дырочная компонента СЭ мигрирует по одиночному иону галоида. В принципе одногалоидные СЭ могут трансформироваться в благоприятных условиях в двухгалоидные АЛЭ как непосредственно, так и через промежуточное метастабильное состояние одногалоидных автолокализованных экситонов (ОАЛЭ) [5]. Теоретические оценки показали, что в кристаллах KCl и NaCl ОАЛЭ могли бы существовать, но состояния ДАЛЭ должны иметь более низкую энергию [6,7]. В [8,9] рассмотрена возможная роль эффекта Яна-Теллера при автолокализации катионных экситонов в ШГК.

После обнаружения резонансной люминесценции СЭ в йодидах щелочных металлов [10] в нашей лаборатории были начаты поиски свечения ОАЛЭ с меньшим по сравнению с ДАЛЭ стоксовым сдвигом.

Впервые изучив низкотемпературные свечения ШГК в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра, удалось обнаружить при возбуждении электронами 5 keV при температуре 80 K для кристаллов KCl и KBr высокой чистоты слабые полосы люминесценции в областях 7 и 6 eV соответственно, гипотетически интерпретированные как люминесценция метастабильных ОАЛЭ [11,12,5]. В дальнейшем для возбуждения ВУФ-люминесценции ШГК были использованы одиночные импульсы электронного пучка (300 keV) наносекундной длительности. Было показано, что слабые низкотемпературные (10÷85 K) свечения в области 7 (KCl, RbCl) и 6 eV (KBr, CsBr) имеют длительность меньше 2 ns (аппаратурный предел) и ослабевают при нагреве от 10 до 85÷150 K [13-15]. Для KCl предполагаемое свечение ОАЛЭ соответствовало теоретической оценке [6]. Однако во всех экспериментальных работах отмечалось, что полной уверенности в правильности интерпретации ВУФ-свечений ШГК как люминесценции ОАЛЭ нет.

Интенсивность предполагаемого свечения ОАЛЭ при температуре 5 K в десятки или сотни раз меньше, чем интенсивность свечения несомненно существующих ДАЛЭ, а для слабых свечений в реальных ШГК имеется несколько альтернативных объяснений. При возбуждении кристалла электронным пучком следует учитывать возможность появления так называемой внутризонной люминесценции, обусловленной непрямыми излучательными переходами электронов между различными ветвями зоны проводимости (см. обзор [16]). В спектрах ШГК возможно также появление кросслюминесценции при излучательных рекомбинациях электронов галоидной валентной зоны с возникающими при облучении дырками во внешней оболочке катионов. Для CsBr существование КЛ в области 5.5 eV впервые доказано измерениями спектра возбуждения этого свечения, имеющего порог в области 14 eV, где возможна фотоионизация ионов Cs⁺ [17]. Самая же трудная для опровержения альтернатива — существование в любом реальном ШГК слабых примесных или околодефектных свечений. Например, слабое свечение 5.88 eV в кристаллах KC-I соответствует при температуре 5 K свечению одиночных примесных ионов йода в узлах кристалла [18,19].

Цель настоящей работы — исследовать слабые коротковолновые свечения кристаллов RbCl, RbBr и, особенно, кристаллов KBr высокой чистоты при возбуждении наносекундными импульсами электронного пучка (300 keV), а также ВУФ-радиацией, создающей свободные и локализованные экситоны и электронно-дырочные пары. Мы стремились выделить свечение ОАЛЭ на фоне внутризонной люминесценции и других собственных и примесных свечений.

2. Объектами исследования были кристаллы RbCl, RbBr и KBr, выращенные методом Стокбаргера или методом Киропулоса в атмосфере гелия (KBr). Были использованы соли особой чистоты, их расплавы подвергались дополнительной очистке от тяжелых примесных анионов в потоке хлора или брома, а затем уже осуществлялась многократная зонная плавка [20]. Содержание основных примесей было в пределах $10^{-9} \div 3 \cdot 10^{-6}$ молярных долей. Только содержание ионов Cl⁻ в RbBr и KBr и ионов K⁺ в RbCl и RbBr достигало $(50 \div 100) \cdot 10^{-6}$ молярных долей [20].

Спектры быстрой ($\tau < 2$ ns) люминесценции зарегистрированы по описанной в [15,21] методике при облучении помещенного в вакуумный криостат кристалла одиночными импульсами электронного пучка ускорителя ГИН-600, длительность которых была 3 ns [22]. Каждый импульс создавал в кристалле около 10^{18} электронно-дырочных пар в 1 cm^3 . Глубина проникновения электронов с энергией 300 keV в кристалл составляла примерно 300 μm . Свечение под углом 90° к возбуждающему пучку регистрировалось фотоумножителем ЕМ1 9863 ВQ через вакуумный монохроматор ВМР-2 (дисперсия $1.6 \text{ nm}\cdot\text{mm}^{-1}$) в области $8 \div 4 \text{ eV}$ или через двойной монохроматор ДМР-4 в области $5.6 \div 1.8 \text{ eV}$. В спектры внесены необходимые поправки на селективность оптического тракта регистрации. Спектры фотовозбуждения различных свечений регистрировались при температуре 4.2 К на установке, описанной в [19]. Кристалл облучался дейтериевой лампой ЛД(D)-400 через вакуумный монохроматор ВМР-2. Свечение выделялось монохроматором МДР-2 и регистрировалось ФЭУ-106 в режиме счета фотонов. Некоторые эксперименты осуществлены с использованием синхротронного излучения накопительного кольца MAX LAB (Лунд, Швеция) по методике, описанной в [23]. Возбуждающая радиация выделялась монохроматором нормального падения. Свечение выделялось светосильным монохроматором МДР-12. Спектры возбуждения приведены к одинаковой квантовой интенсивности возбуждающей радиации разных частот с помощью свечения салицилата натрия.

3. На рис. 1 приведены спектры быстрой ($\tau < 2$ ns) люминесценции RbCl, измеренные при возбуждении электронами с энергией $\sim 300 \text{ keV}$. При температуре 295 К в спектре доминирует свечение со сплошным спектром в широкой области от 7.3 до 1.8 eV (граница измерений). Интенсивность этого свечения практически не зависит от температуры. Свечение слабо искажено поглощением короткоживущих F^- , H^- -пар (в RbCl максимумы полос поглощения F^- и H^- -центров расположены при

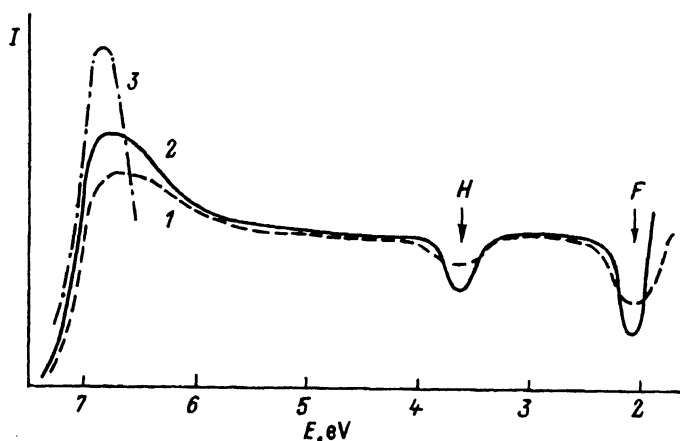


Рис. 1. Спектры быстрого ($\tau < 2$ ns) свечения кристалла RbCl при $T = 295$ (1), 85 (2) и 10 К (3).

Импульсное возбуждение электронами равно 300 keV. Оптические ширины щелей составляют $60 \div 90 \text{ meV}$ в области $5.4 \div 8.0 \text{ eV}$ и $5 \div 15 \text{ meV}$ в области $1.8 \div 5.4 \text{ eV}$. Стрелками показаны положения максимумов F^- , H^- -полос поглощения.

2.05 и 3.6 eV). Это свечение интерпретировано Вайсбурдом как внутризонная люминесценция (ВЗЛ), обусловленная переходами электронов между разными ветвями зоны проводимости [16]. При охлаждении до 85 К над коротковолновым краем ВЗЛ появляется дополнительное свечение в области 6.6÷7.1 eV, усиливающееся при охлаждении до 10 К. При температуре 10 К максимум свечения расположен при 6.9 eV, его полуширина (~ 0,3 eV) может быть искажена из-за реабсорбции свечения возникающими при облучении α -центрами (с поглощением 6.8 eV). Свечение 6.9 eV было предположительно интерпретировано как свечение ОАЛЭ [15]. При возбуждении фотонами 7.5÷9.0 eV при температуре 4.2 К в свечении наших кристаллов RbCl доминирует миллисекундное π -свечение ДАЛЭ (2.2 eV) с квантовым выходом 0.03. Быстрое σ -свечение ДАЛЭ в RbCl не обнаружено [24]. Поэтому в спектрах быстрой люминесценции RbCl при температурах 295 и 85 К доминирует ВЗЛ. При 10 К над фоном ВЗЛ видно свечение 6.9 eV, а также очень слабое свечение 5.76 eV, которое связано со следами ионов йода [18,20].

На рис. 2 приведены спектры быстрой люминесценции кристалла КВг. При 295 К доминирует ВЗЛ со сплошным спектром в области от 6 до 1.8 eV. Спектры измерены при мощностях импульсов электронного пучка примерно в 10 раз меньших, чем в экспериментах Вайсбурда и др. [16,25]. В наших спектрах сильнее, чем в [16], выражены минимумы в области 2.07 и 3.62 eV, обусловленные реабсорбцией ВЗЛ короткоживущими F - и H -центрами. Некоторая реабсорбция видна и в области 6.15 eV, где в КВг поглощают α -центры. При охлаждении КВг до 85 К интенсивность континуума ВЗЛ практически не изменяется, а быстрое σ -свечение ДАЛЭ усиливается. При возбуждении фотонами 7.7 eV интенсивность σ -свечения потушена при температуре 85 К (по сравнению с 4.2 К) в 50 раз. При 85 К в спектре быстрой люминесценции КВг появляется новое свечение в области 5.8 eV, которое, по нашему мнению, может быть интерпретировано как люминесценция ОАЛЭ.

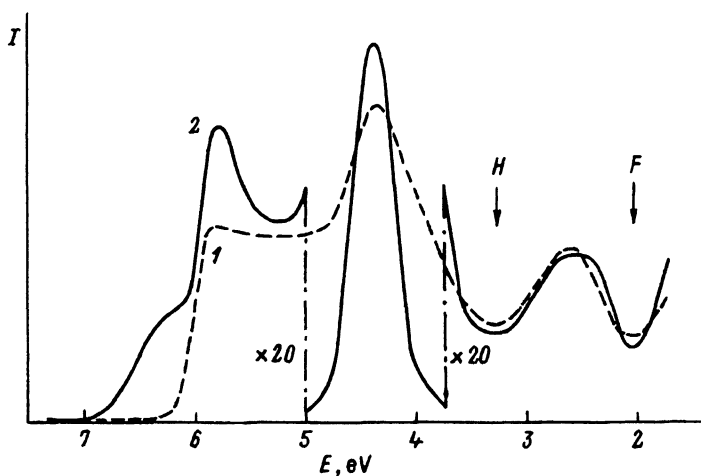


Рис. 2. Спектры быстрого ($\tau < 2$ ns) свечения кристалла КВг при $T = 295$ (1) и 85 К (2).

Импульсное возбуждение электронами — 300 keV. Оптические ширины щелей — 60÷90 meV в области 5.4÷8.0 eV и 5÷15 meV в области 1.8÷5.4 eV.

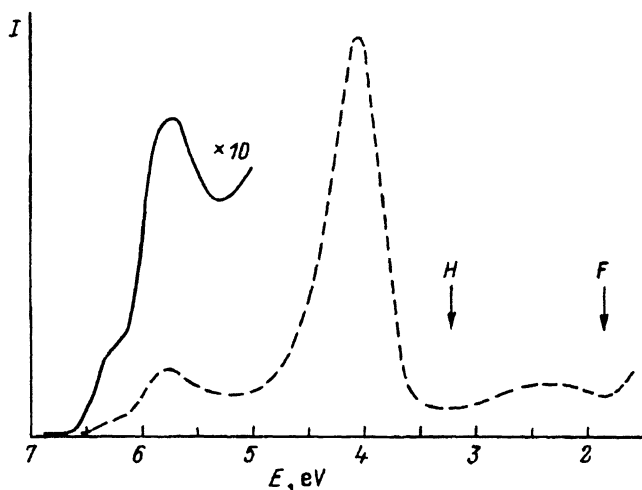


Рис. 3. Спектр быстрого ($\tau < 2$ ns) свечения кристалла RbBr при $T = 85$ K. Импульсное возбуждение электронами — 300 keV.

На рис. 3 приведен спектр быстрой люминесценции кристалла RbBr. Свечение с максимумом 4.15 eV соответствует быстрой σ -люминесценции ДАЛЭ [26]. При 85 K оно по пиковой интенсивности в 10 раз сильнее, чем континуум ВЗЛ. Под действием электронного пучка в RbBr при 85 K возбуждается также свечение в области 5.7 eV, которое можно интерпретировать как быстрое свечение ОАЛЭ. При возбуждении фотонами 7.6 eV, создающими электроны и дырки, и в RbBr, и в KBr при 4.2 K доминирует σ - и π -люминесценция ДАЛЭ, а ВЗЛ не возбуждается.

4. Как видно из рис. 2 и 3, для KBr и RbBr предполагаемое свечение ОАЛЭ и ВЗЛ имеют при 85 K сравнимые интенсивности. Учитывая наличие сложных реабсорбционных эффектов, следовало найти экспериментальные проявления несводимости свечений в области ~ 5.8 eV к излучательным внутризонным переходам. Для KBr-Tl и кристаллов KBr высокой чистоты при 295 K были измерены спектры возбуждения различных свечений синхротронным излучением 14÷20 eV (рис. 4). При выделении А-свечения Tl⁺-центров в KBr-Tl (3÷4 eV) в области от 15 до 20 eV происходит удвоение интенсивности свечения. При 4.2 K ширина зоны запрещенных энергий $E_g = 7.5$ eV. При $h\nu > 2E_g$ фотоны создают электроны проводимости, энергия которых достаточна для создания вторичных электронно-дырочных пар. Электронно-дырочный механизм размножения электронных возбуждений обеспечивает в KBr-Tl (рис. 4) и KBr-In удвоение квантового выхода свечения примесных центров и получение абсолютного квантового выхода свечения $\eta > 1$ при возбуждении фотонами 16.7 eV [27,28]. Такое же удвоение квантового выхода σ - и π -свечений ДАЛЭ наблюдается при температуре 8 K в области 15÷20 eV в кристаллах KBr высокой чистоты [29]. Для выделенного интерференционным фильтром IF-211 слабого свечения 5.9 eV в KBr при 8 K в области 15÷19 eV тоже наблюдается удвоение эффективности.

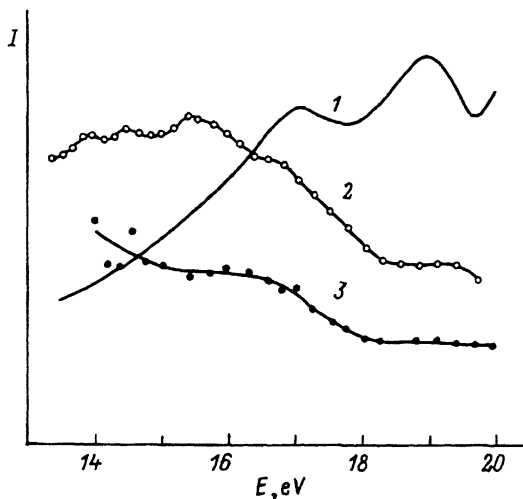


Рис. 4. Спектры возбуждения ВУФ-радиацией люминесценции Tl^+ -центров ($3 \div 4 \text{ eV}$) для $KBr-Tl$ (1) и внутризонной люминесценции в области 4 (2) и 5.5 eV (3) для KBr при $T = 295 \text{ K}$.

Оптические ширины щелей — $60 \div 106 \text{ meV}$ в области $15 \div 20 \text{ eV}$.

Совсем другая зависимость от частоты возбуждающей радиации получена для KBr в области $14 \div 20 \text{ eV}$ для интенсивности ВЗЛ (рис. 4). При 295 K , когда экситонные свечения потушены и доминирует ВЗЛ, были измерены спектры возбуждения для двух точек континуума излучения (4 и 5.5 eV), выделенных монохроматором МЛР-12 и дополнительными фильтрами. В отличие от примесных и экситонных свечений интенсивность сплошной ВЗЛ при переходе от 15 к 19 eV значительно ослабляется. Размножение электронно-дырочных пар при $h\nu > 2E_g$ приводит к безызлучательным переходам фотоэлектронов с энергиями около E_g в состояния вблизи дна зоны проводимости, что исключает появление ВЗЛ в области $4 \div 5.5 \text{ eV}$. По-видимому, найден способ, позволяющий в дальнейшем изучать тонкую структуру спектров ВЗЛ. Что же касается несводимости свечения 5.7 eV в KBr к ВЗЛ, то она представляется несомненной.

5. Несколько раз предпринимались попытки возбудить предполагаемое свечение ОАЛЭ ВУФ-радиацией. Для кристалла KI при 4.2 K предполагаемое свечение ОАЛЭ 5.3 eV удалось наблюдать при прямом создании экситонов фотонами 5.9 eV [30]. Для KBr при возбуждении короткими ($\tau < 10^{-7} \text{ s}$) импульсами радиации с энергией фотонов $7.1 \pm 0.1 \text{ eV}$ удалось наблюдать (через набор фильтров) появление свечения в области $5.5 \div 6.5 \text{ eV}$ [31]. Для кристаллов $CsBr$ при возбуждении фотонами $7.0 \pm 0.1 \text{ eV}$ в области экситонного поглощения было зарегистрировано свечение в области 6 eV , которое явно не является кросслюминесценцией, хотя в спектре катодолуминесценции $CsBr$ при 10 K в области $5 \div 6 \text{ eV}$, как показали дальнейшие эксперименты [17], доминирует именно кросслюминесценция.

В последнее время нами были осуществлены дополнительные эксперименты по регистрации спектров возбуждения предполагаемого свечения ОАЛЭ 5.8 eV в KBr . На рис. 5 приведен зарегистрированный при 8 K через интерференционный фильтр спектр возбуждения свечения $5.5 \pm 0.3 \text{ eV}$ синхротронным излучением с разрешением 10 meV в области $6.7 \div 7.1 \text{ eV}$. В более длинноволновой области нам мешал рассеянный возбуждающий свет, а в более коротковолновой области —

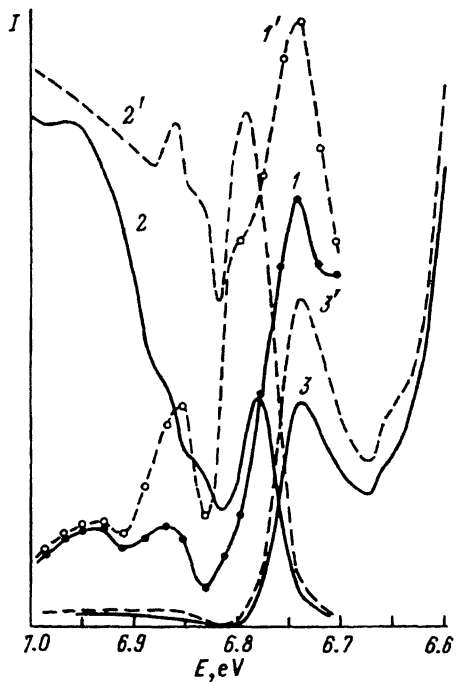


Рис. 5. Спектры возбуждения ВУФ-радиацией собственной и примесной люминесценции кристалла КВг: 5.5 ± 0.3 (1, 1'), 2.28 (2, 2') и 3.5 eV (3, 3') при $T = 4.2$ (2, 3, 2', 3') и 8 K (1, 1').

Спектры приведены к одинаковой квантовой интенсивности падающей на кристалл радиации разных частот. В спектры (1'–3') внесены добавочные поправки на отраженную часть падающей на кристалл радиации.

рассеянный свет очень интенсивной σ -люминесценции ДАЛЭ с максимумом 4.42 eV и полушириной 0.4 eV. Качественно такой же, как и на рис. 5, спектр возбуждения для выделенного монохроматором МДР-2 свечения 5.70 ± 0.05 eV был измерен и с использованием вакуумного монохроматора ВМР-2 и излучения дейтериевой лампы. В этом случае разрешение составляло 100 meV. В [32] проведено тщательное исследование урбаховского хвоста экситонного поглощения кристаллов КВг при $26 \div 495$ K. На уровне 30 cm $^{-1}$, который явно превосходит примесное поглощение в наших кристаллах, собственное поглощение одногалоидных экситонов простирается до 6.71 или 6.62 eV при 26 и 85 K соответственно. При 85 K нам удалось зарегистрировать выделенное монохроматором свечение 5.8 eV при прямом создании ОАЛЭ фотонами от 6.75 до 6.65 eV (с разрешением 0.05 eV) в урбаховском хвосте экситонного поглощения.

Ситуация при 4.2 K оказалась более сложной. На рис. 5 приведен измеренный с разрешением 10 meV спектр возбуждения π -люминесценции ДАЛЭ с максимумом 2.28 eV и полушириной 0.42 eV. В области длинноволнового хвоста фундаментального поглощения $6.78 \div 6.72$ eV по измеренным нами спектрам излучения были внесены коррекции на наложение слабого примесного свечения 2.5 eV, которое соответствует люминесценции ДАЛЭ около ионов Cl^- [33], а также на измеренное под углом 45° отражение возбуждающей радиации. На рис. 5 приведен также спектр возбуждения примесного свечения 3.5 eV (разрешение 10 meV), которое соответствует люминесценции гетерогалоидных (IBr^-e) -экситонов. Основной максимум возбуждения расположен при 6.42 eV и соответствует прямому возбуждению примесных ионов I^- , содержание которых в наших кристаллах было $(2 \div 3) \cdot 10^{-6}$.

Приведенный на рис. 5 максимум 6.74eV имеет в 25 раз меньшую интенсивность, чем максимум 6.42eV . Длинноволновый максимум возбуждения π -свечения ДАЛЭ приходится (до поправок на отражение) на 6.78eV .

Сложная структура хвоста фундаментального поглощения КВг при 4.2K не имеет пока строгой интерпретации. Созданию свободных экситонов (поляритонов) в наших кристаллах КВг при 8K соответствует максимум отражения (поглощения) 6.815eV , а при 26K — 6.81eV [34]. Спин-орбитальное расщепление и обменная энергия в КВг оценены в [34]: $\lambda \cong 0.51\text{eV}$ и $\Delta_{\text{ex}} \cong 0.07\text{eV}$. Экситонное продольно-поперечное расщепление $E_L - E_T = 6.960 - 6.815 = 0.145\text{eV}$. Поляритонная структура низкоэнергетической области и точное положение чисто триплетных параэкситонов для КВг пока неизвестны. Располагая неполной информацией о сложной структуре хвоста фундаментального поглощения КВг при 4.2K , мы можем дать лишь предварительную интерпретацию спектра возбуждения свечения $5.5 \pm 0.3\text{eV}$ при 4.2K . Несомненно, что по крайней мере часть изученного свечения является собственным и с гораздо большей эффективностью, чем примесное свечение, возбуждается в области $6.8 \div 6.9\text{eV}$, где создаются свободные экситоны $\Gamma(3/2\ 1/2)$.

Наши качественные эксперименты с возбуждением свечения 5.8eV фотонами 7.7eV показали, что при рекомбинации электронов с дырками свечение возбуждается с эффективностью в несколько раз меньшей, чем при прямом создании экситонов. Этот результат получен при малых плотностях возбуждения ($\sim 10^8\text{ photon}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$), когда до рекомбинации с электроном дырка успевает перейти в стабильное локализованное двухгалоидное состояние. При больших плотностях возбуждения ситуация усложняется [35]. Особенно сложно интерпретировать возбуждение свечения $5.5 \pm 0.3\text{eV}$ при 8K в области $6.78 \div 6.70\text{eV}$, где возбуждаются также слабые примесные свечения 3.5eV и 2.85eV (свечение ДАЛЭ рядом с Na^+). Не исключено, что часть свечения $5.5 \pm 0.3\text{eV}$ также является примесным, а возбуждение нескольких примесных свечений в области $6.78 \div 6.70\text{eV}$ связано с переносом энергии от основного вещества к примесям экситонами (поляритонами). В связи с этим мы пытались обнаружить (но не обнаружили) влияние повышенных концентраций примесных ионов на возбуждаемое электронами свечение 5.8eV в кристаллах КВг с содержанием Na^+ , Cl^- и I^- порядка $30 \cdot 10^{-6}$, $300 \cdot 10^{-6}$ и $15 \cdot 10^{-6}$ соответственно. В RbCl и KCl пробег свободных экситонов до автолокализации при 4.2K в десятки раз меньше, чем в КВг, и не превышает 10 постоянных решеток. В RbCl и KCl примесное происхождение свечений в области 7eV очень маловероятно.

6. В таблице мы собрали полученные в нашей лаборатории данные о коротковолновых свечениях семи ШГК, интерпретируемых нами как люминесценция ОАЛЭ. В таблице приведены положения максимумов фундаментального поглощения (отражения), соответствующих созданию СЭ (E^A), положения возбуждаемых электронами коротковолновых полос люминесценции (E_1^I), относительные стоксовы потери μ_1 , а также положения полос π -свечения ДАЛЭ (E_2^I) и относительные стоксовы потери μ_2 для них. Из таблицы следует, что для четырех хлоридов $E_1^I = 6.8 \div 7.2\text{eV}$, а для трех бромидов $E_1^I = 5.7 \div 6.0\text{eV}$. Это свидетельствует о том, что мы имеем дело с излучательным распадом имен-

Положения максимумов полос экситонного поглощения (E^A), максимумов люминесценции ОАЛЭ и ДАЛЭ (E_1^I и E_2^I), а также относительных стоксовых сдвигов для свечения ОАЛЭ и ДАЛЭ μ_1 и μ_2 для ШГК при 10 К

	E^A , eV	E_1^I , eV	$\mu_1 = \frac{E^A - E_1^I}{E^A}$	E_2^I , eV	$\mu_2 = \frac{E^A - E_2^I}{E^A}$
NaCl	7.97	6.8*	0.15	3.40	0.57
KCl	7.78	7.1	0.09	2.31	0.70
RbCl	7.64	6.9	0.10	2.20	0.71
CsCl	7.86	7.2	0.08	2.85	0.64
KBr	6.82	5.8	0.15	2.28	0.67
RbBr	6.65	5.7*	0.14	2.12	0.68
CsBr	6.89	~6.0	0.13	3.50	0.50

* При температуре 85 К.

по анионных, а не катионных электронных возбуждений. Из таблицы следует также, что $\mu_1 = 0.08 \div 0.15$, а $\mu_2 = 0.50 \div 0.71$, т.е. $\mu_1 \ll \mu_2$. Эта закономерность естественна, если мы имеем дело с ОАЛЭ и ДАЛЭ соответственно.

Рассматривая коротковолновую люминесценцию КВг и РбВг, мы включили в таблицу только по одной полосе свечения. Между тем при 85 К кроме явно выделявшихся над фоном ВЗЛ полос люминесценции 5.8 и 5.75 eV (см. рис. 2, 3) в КВг и РбВг видны свечения в области 6.2 ÷ 6.3 eV, которые можно рассматривать либо как искаженное ре-абсорбцией на α -центрах внутризонное свечение, либо как самостоятельное свечение. По-видимому, не случайно, что экспериментальные проявления люминесценции ОАЛЭ наиболее надежно обнаружены в кристаллах КСл, КВг, РбСл, РбВг, для которых ионные радиусы анионов и катионов близки по величине. Отделение ионов галоида друг от друга большими катионами должно затруднять быстрое «размазывание» дырки по двум ионам галоида и способствовать устойчивости ОАЛЭ. Для галогенидов натрия с почти соприкасающимися анионами (NaBr, NaI) и галогенидов лития вопрос о существовании ОАЛЭ требует дальнейшего исследования.

7. Приведенный материал дает серьезные аргументы в пользу существования в некоторых ШГК люминесценции метастабильных ОАЛЭ. Мы полагаем, что при прямом создании СЭ их последующая автолокализация идет по следующей схеме: СЭ → ОАЛЭ → ДАЛЭ. Промежуточное состояние ОАЛЭ является метастабильным, что и обеспечивает, благодаря эффективным безызлучательным переходам ОАЛЭ → ДАЛЭ, малую длительность свечений ОАЛЭ ($\tau < 2$ ns) даже при 10 К. Относительно малая полуширина приписываемых ОАЛЭ свечений (~0.3 eV), а также их ослабление при нагреве до 85 К и почти полное исчезновение при 295 К свидетельствуют, вероятно, о существовании на адиабатической поверхности потенциальной энергии автолокализованного экситона относительного минимума, из которого идут излучательные переходы. В отличие от ДАЛЭ для ОАЛЭ этот минимум слабо выражен, а для некоторых ШГК (например NaI) может отсутствовать. По-видимому, наиболее сильно состояния ОАЛЭ

выражены в кристаллах RbCl, KCl, RbBr и KBr с относительно узкими экситонными зонами.

При создании СЭ со значительной кинетической энергией, превышающей высоту энергетического барьера для двухгалоидной автолокализации, возможен, конечно, и процесс непосредственного превращения СЭ → ДАЛЭ, который уменьшает вероятность создания фотонами ОАЛЭ. Эта ситуация реализуется в кристаллах KBr. Из сравнения спектров возбуждения люминесценции ОАЛЭ и ДАЛЭ (рис. 5, кривые 1', 2') следует, что при увеличении энергии фотонов в области $h\nu > 6.85\text{eV}$ интенсивность свечения ДАЛЭ возрастает, а интенсивность свечения ОАЛЭ уменьшается (минимумы в обоих спектрах в области 6.82eV связаны с миграцией на поверхность части свободных экситонов, создаваемых при больших поглощениях около поверхности).

При рекомбинации электронов с двухгалоидными автолокализованными дырками состояние ДАЛЭ достигается без прохождения промежуточного состояния ОАЛЭ. Однако при достаточно мощном возбуждении, когда значительная часть электронов успевает рекомбинировать с дырками до их перехода в двухгалоидное локализованное состояние [35], рекомбинация электрона и дырки может проходить промежуточное состояние ОАЛЭ. Недавно в переходном поглощении кристаллов KI, RbI и KBr японские физики обнаружили на ранних стадиях релаксации ($0.3 \div 3\text{ps}$), еще до образования двухгалоидных V_K -центров, полосы, интерпретированные как поглощение одногалоидных автолокализованных дырок [36]. Применение субпикосекундной техники представляется весьма перспективным и для исследования люминесценции собственных и несобственных ОАЛЭ в ШГК.

В заключение выражаем благодарность М. Кирму за помощь в осуществлении экспериментов с синхротронной радиацией.

Данная работа частично поддержана Международным научным фондом.

Список литературы

- [1] Castner T.G., Känzig W. // J.Phys. Chem. Sol. 1957. V. 3. N 3-4. P. 178-195.
- [2] Kabler M.N. // Phys. Rev. 1964. V. 136. N 5A. P. 1296-1302.
- [3] Kan'no K., Tanaka K., Hayashi T. // Rev. Sol. State Sci. 1990. V. 4. N 2. P. 383-401.
- [4] Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Лийдья Г.Г., Лущик Н.Е., Лущик Ч.Б., Соовик Т.А. // ФТТ. 1975. Т. 17. № 12. С. 3546-3550.
- [5] Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. // УФН. 1977. Т. 122. № 2. С. 223-251.
- [6] Wood R.F. // Phys. Rev. 1966. V. 151. N 2. P. 629-641.
- [7] Кудыкина Т.А., Толпыго К.Б. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 2. С. 626-628.
- [8] Sakoda S., Toyozawa Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 35. N 1. P. 172-179.
- [9] Клокишнер С.И., Перлин Ю.Е., Цукерблат Б.С. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 11. С. 3201-3210.
- [10] Куусманн И.Л., Либлик П.Х., Лущик Ч.Б. // Письма в ЖЭТФ. 1975. Т. 21. № 2. С. 161-163.
- [11] Куусманн И.Л., Лущик Ч.Б. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. № 9. С. 1785-1792.
- [12] Куусманн И.Л., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1976. Т. 46. С. 5-80.
- [13] Мюрк В.В. // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 122-145.
- [14] Lushchik Ch., Lushchik A., Vasil'chenko E. Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M. Tuchkevich and K.K. Shvarts. Riga: Zinatne, Berlin: Springer-Verlag, 1981. P. 323-342.

- [15] Битов И.В., Савихин Ф.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 93-104.
- [16] Вайсбруд Д.И., Семин Б.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 2. С. 103-112.
- [17] Александров Ю.М., Куусманн И.Л., Лущик Ч.Б., Махов В.Н., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026-1029.
- [18] Iton M., Kan'no K., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Jpn. 1979. V. 47. N 3. P. 915-921.
- [19] Васильченко Е.А., Тайиров М.М. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 172-192.
- [20] Лущик Н.Е., Маароос А.А., Никифорова О.А., Фрорип А.Г., Янсон Н.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 7-32.
- [21] Ибрагимов К.И., Савихин Ф.А. // ФТТ. 1993. Т. 35. № 6. С. 1474-1482.
- [22] Разработка и применение источников электронных пучков большой мощности / Под ред. Г.А. Месяца. Новосибирск: Наука, 1976.
- [23] Kirm M., Martinson I., Lushchik A., Kalder K., Kink R., Lushchik Ch., Löhmus A. // Solid State Commun. 1994. V. 90. N 11. P. 741-744.
- [24] Лущик А.Ч., Колк Ю.В., Фрорип А.Г. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1985. Т. 57. С. 7-36.
- [25] Ikezawa M., Kojima T. // J. Phys. Soc. Jpn. 1969. V. 27. N 6. P. 1551-1563.
- [26] Ильмас Э.Р., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б. // Опт. и спектр. 1965. Т. 18. № 3. С. 453-460.
- [27] Александров Ю.М., Васильченко Е.А., Лущик Н.Е., Лущик Ч.Б., Махов В.Н., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 3. С. 740-746.
- [28] Lushchik A., Feldbach E., Kirm M., Lushchik Ch., Martinson I. // Phys. Rev. B. 1994. In press.
- [29] Высокоэнергетическая электроника твердого тела // Под ред. Д.И. Вайсбурда. Новосибирск: Наука, 1982. 227 с.
- [30] Лущик Н.Е., Соовик Х.А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1976. Т. 40. № 9. С. 1922-1925.
- [31] Мюрк В.В., Намозов Б.Р. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 55. С. 180-197.
- [32] Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H. // Z. Naturforsch. 1974. V. 29a. N 1. P. 145-157.
- [33] Тайиров М.М., Акилбеков А.Т., Федорова О.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1983. Т. 54. С. 102-121.
- [34] Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H. // J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V. 35. N 2. P. 495-507.
- [35] Кравченко В.А., Яковлев В.Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 3. С. 706-710.
- [36] Tanimura T., Makimura T., Shibata T., Iton N., Tokizaki T., Iwai S., Nakamura A. // Defects in Insulating Materials / Ed. O. Kanert, J.M. Spaeth. 1993. V. 1. P. 84-98.