

©1995

СОЗДАНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ KI ПРИ ИМПУЛЬСНОМ КАСКАДНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

В.М.Лисицын, В.Ю.Яковлев

Томский политехнический университет
(Поступила в Редакцию 23 февраля 1994 г.
В окончательной редакции 11 октября 1994 г.)

Представлены данные по сравнительному изучению характеристик люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ), создаваемых в кристаллах KI при температуре 80 K в различных режимах импульсного возбуждения: под действием электронных пучков и при оптической стимуляции лазерными импульсами реакций рекомбинации электронов проводимости с заранее созданными V_k -центрами окраски. Обнаружено явление селективного создания anomalно короткоживущих центров, ответственных за полосу π_1 -люминесценции, возникающее при высоких уровнях мощности лазерного воздействия ($\Phi > 0.1 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$). Обсуждается модель процессов, в которой двум полосам синхронно затухающей люминесценции с $\tau = 1.6 \mu\text{s}$ соответствуют две структурные морфологии триплетных АЛЭ. Предполагается, что π_1 -полоса люминесценции при 3.05 eV в KI обусловлена экситонами с конфигурацией в виде «тесных» (F, H)-пар.

Собственная люминесценция большинства щелочно-галлоидных кристаллов (ШГК) обусловлена излучательной аннигиляцией автолокализованных экситонов (АЛЭ) из наинизших синглетного $^1\Sigma_a^+$ и триплетного $^3\Sigma_u^+$ состояний квазимолекулы $(X_2^-)^*$ [1]. Для кристаллов KI и RbI характерно присутствие в спектрах не одной, а двух полос π -поляризованной люминесценции с большими временами затухания (в [2,3] они обозначены как π_1 - и π_2 -полосы). Соотношение вкладов π_1 - и π_2 -полос в спектры зависит от способа и температуры возбуждения, а также от содержания примесей в кристаллах [2-4], поэтому относительно их происхождения единого мнения не сложилось. В [4] полоса свечения с максимумом вблизи 3.0 eV в KI связывается непосредственно с примесными центрами. В [2,5] предполагается возможность сосуществования двух типов АЛЭ, различающихся строением ионного остова, в собственной подрешетке кристаллов.

В настоящей работе для исследования природы процессов создания и релаксации АЛЭ в неактивированных кристаллах KI при температуре 80 K использовался метод двойного (каскадного) возбуждения [6].

Первым, электронным, импульсом (0.25 MeV , 10^{-8} s , $50 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$) в кристаллах генерировались электронные (F, F') и дырочные (V_k) центры окраски, а вторым, лазерным, импульсом (YAG, Nd^{3+} , $1.06 \mu\text{m}$,

$3 \cdot 10^{-8}$ s) производилась фотоионизация электронных ловушек. При этом селективно стимулировались реакции образования АЛЭ в результате захвата фотоэлектронов проводимости автолокализованными дырками — V_k -центрами окраски [6].

Использованное в работе лазерное излучение по частоте соответствовало не только ионизации F' -центров, но и возбуждению переходов $a_{1g} - b_{2u}$ в электронной подсистеме триплетных АЛЭ [7]. Это давало возможность изучать как процессы рекомбинационного создания экситонов в наименее возбужденных состояниях, так и релаксации оптически конверсированных АЛЭ из более высоких возбужденных состояний. Далее в тексте люминесценция, возбуждаемая импульсным пучком электронов, сокращенно называется КЛ (катодолюминесценция), а возбуждаемая последующим лазерным импульсом — ФРЛ (фотостимулированная рекомбинационная люминесценция).

1. Результаты

Под действием импульсного электронного облучения кристаллов KI при температуре 80 K с высокой эффективностью наводятся АЛЭ триплетного типа [8]. Вид измеренного нами спектра переходного поглощения АЛЭ показан на рис. 1. После экспоненциальной стадии релаксации поглощения с $\tau = 1.6 \mu\text{s}$, вызванной излучательной аннигиляцией триплетных АЛЭ, в спектре KI наблюдалась слабая остаточная

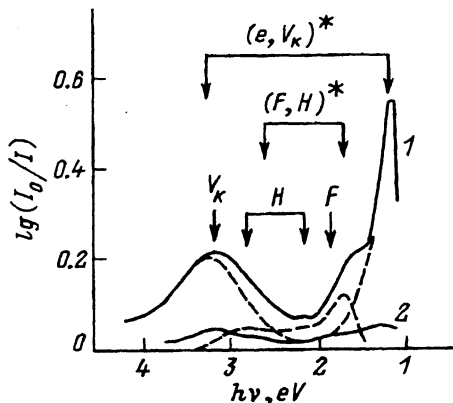


Рис. 1. Спектры переходного оптического поглощения триплетных АЛЭ в KI, измеренные в момент (1) и через $5 \mu\text{s}$ после (2) окончания импульсов электронного облучения при 80 K.

Сплошные линии — эксперимент, штриховыми линиями показано разложение спектра 1 на составляющие. Стрелками отмечены позиции F^- , H^- и V_k^- полос поглощения по данным [14, 15].

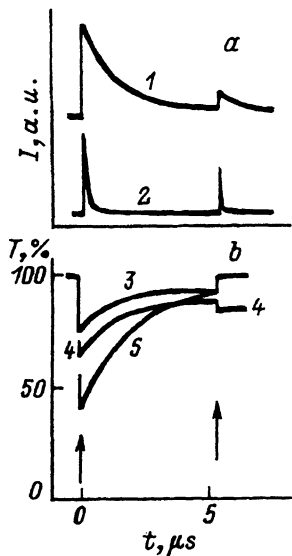


Рис. 2. Вид осциллограмм вспышек люминесценции (а) и изменения пропускания (б) образцов KI, полученных в режиме каскадного импульсного возбуждения при 80 K. Пропускание измерялось в максимумах полос поглощения V_k , F^- и F'^- центров окраски (кривые 3, 4 и 5 соответственно). $h\nu$ (eV): 1 — 3.3, 2 — 4.13, 3 — 3.1, 4 — 1.9, 5 — 1.4.

окраска, обусловленная радиационными дефектами (преимущественно F^- , F'^- и V_K -центрами [9]) (кривая 2 на рис. 1).

На рис. 2 представлены типичные осциллограммы вспышек люминесценции (а) и изменения пропускания (б) образца КИ в различных спектральных областях под действием импульсов электронного и последующего лазерного возбуждения при 80 К. Можно видеть, что импульсное оптическое возбуждение окрашенных электронным пучком кристаллов приводит к быстрому восстановлению прозрачности в области F'^- и V_K -полос поглощения и одновременно к возникновению вспышек ФРЛ в спектральных областях, соответствующих π - и σ -свечению АЛЭ.

Было обнаружено, что свойства ФРЛ в области π -полос свечения АЛЭ в сильной степени зависят от мощности ϕ возбуждающих лазерных импульсов.

При низких уровнях мощности ($\phi < 0.1 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$) полоса ФРЛ с максимумом при 3.3 eV по профилю и характеристическому времени затухания была полностью идентичной полосе КЛ.

При высокоплотном лазерном воздействии в низкоэнергетической части спектров ФРЛ было зарегистрировано возникновение вспышек быстрозатухающего свечения с $\tau < 10 \text{ ns}$. Вид осциллограмм ФРЛ из области 2.8 eV при различных уровнях мощности возбуждения показан на рис. 3. Из рисунка видно, что появление быстрого компонента носит пороговый характер ($\phi_{\text{thr}} = 0.1 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$); вклад этого компонента в интегральную кинетику увеличивается с ростом мощности импульсов, достигая величины более 70% при $\phi = 2.3 \text{ MW} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Результаты исследования спектрального распределения интенсивности ФРЛ, высвечивающейся отдельно в медленной и быстрой стадиях, представлены на рис. 4, а, б. Крестиками на этом рисунке отмечены данные для КЛ, нормированные на соответствующие по τ значения

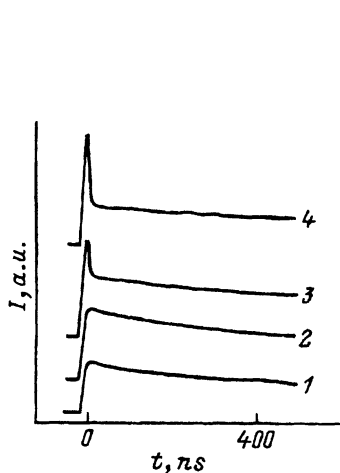


Рис. 3. Осциллограммы люминесценции в π_1 -полосе ($h\nu = 2.8 \text{ eV}$) при различных мощностных режимах импульсного лазерного возбуждения кристаллов КИ.

1 — 0.04, 2 — 0.08, 3 — 0.3, 4 — 2.3 MW/cm^{-2} .

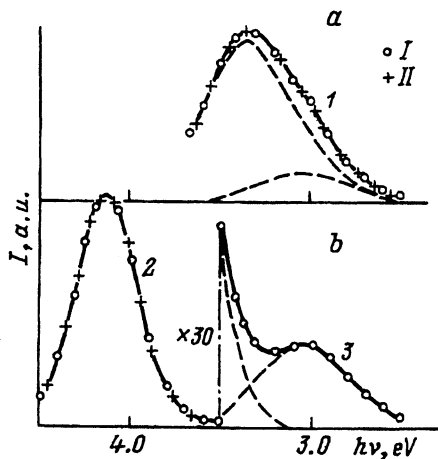


Рис. 4. Спектры люминесценции кристаллов КИ при 80 К.

а — медленный компонент ($\tau = 1.6 \mu\text{s}$); б — быстрый компонент с $\tau < 10 \text{ ns}$, возбуждаемый лазерными импульсами мощностью 0.08 (2) и 1.7 MW/cm^{-2} (3). I — ФРЛ, II — КЛ.

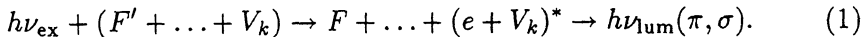
интенсивности ФРЛ в максимумах полос. Хорошо видно, что спектральный состав медленно затухающей люминесценции не зависит от способа и мощности возбуждения: во всех случаях он был представлен полосой с максимумом при 3.3 eV с асимметрично уширенным низкоэнергетическим крылом (кривая 1 на рис. 4, а). Быстро затухающее свечение КІ при катодном, а также при низкоинтенсивном лазерном возбуждении наблюдалось в σ -полосе АЛЭ с $E_m = 4.15 + 0.03$ eV и полушириной $W = 0.36 + 0.03$ eV (кривая 2 на рис. 4, б).

В случае высокоплотного лазерного возбуждения в спектральной компоненте ФРЛ с $\tau < 10$ ps наблюдалось возникновение дополнительного к σ -полосе максимума вблизи 3.0 eV, так что спектр можно было представить в виде суперпозиции σ -полосы и полосы с $E_m = 3.05$ eV, имеющей полуширину около 0.6 eV (кривая 3 на рис. 4). По спектральным характеристикам эта полоса может быть идентифицирована как π_1 -полоса люминесценции АЛЭ [2,3]. Как показал анализ, эта полоса проявляется и в медленном компоненте свечения АЛЭ; результаты разложения спектров на отдельные полосы показаны на рис. 4, а, б пунктиром. Можно видеть, что соотношение вкладов π_1 - и π_2 -полос в спектре быстрой ФРЛ сильно смещено по отношению к медленно затухающей в сторону π_1 -полосы. В то же время форма спектра инерционно затухающего компонента люминесценции оказывается, как уже отмечалось, не зависящей от способа и степени возбуждения.

Таким образом, основной особенностью высокоплотного импульсного «довозбуждения» фотонами с $h\nu = 1.17$ eV облученного электронами кристалла КІ является селективное создание аномально короткоживущих центров, ответственных за π_1 -люминесценцию.

2. Обсуждение результатов

Как следует из представленных на рис. 1 и 2 данных, импульсное фотовозбуждение КІ, содержащих наведенные электронным облучением центры окраски, приводит к разрушению F' - и V_k -центров, увеличению числа F -центров и возникновению вспышек σ -, π_1 - и π_2 -люминесценции АЛЭ. Набор этих явлений логично рассматривать как результат образования АЛЭ в ходе реакции захвата фотоэлектронов проводимости автолокализованными дырками и их последующей излучательной аннигиляции



Тот факт, что вклад инерционного компонента π_1 -люминесценции в спектры оказывается не зависящим от механизма ее возбуждения, следует, по-видимому, рассматривать как убедительное свидетельство того, что π_1 -люминесценция по своей природе является собственной и прямо связана с триплетными АЛЭ.

Для ШГК известны две структурные морфологии, в которых могут существовать молекулярные АЛЭ. В группе кристаллов, включающей щелочные йодиды, АЛЭ в наименьшем релаксированном состоянии имеют, согласно [10], близкую к центрально-симметричной (ПС) конфигурацию дырочного ядра V_k -типа. В другой группе кристаллов, например КСІ, КВг, триплетные АЛЭ по структуре фактически идентичны «тесным» парам F - и H -центров, расположенных в соседних анионных узлах (нецентрально-симметричные (НПС) АЛЭ) [10,11].

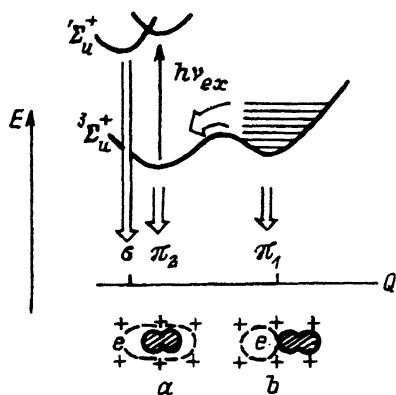


Рис. 5. Схематическое изображение наинизших релаксированных излучательных состояний АЛЭ в конфигурационной модели. Координата Q соответствует смещению молекулярного ядра STE вдоль оси $\langle 110 \rangle$. a — ЦС АЛЭ, b — НЦС АЛЭ.

Ранее в [5] нами была высказана гипотеза, согласно которой триплетные АЛЭ в кристаллах щелочных йодидов могут существовать не в одной из двух, а в обеих (ЦС и НЦС) структурных морфологиях. При этом ЦС АЛЭ с ядром V_k -типа являются ответственными за π_2 -, а НЦС АЛЭ с ядром H -типа — за π_1 -полосы люминесценции. Для RbI такая точка зрения нашла фактическое подтверждение в опытах Вильямса [12] по пикосекундной оптической спектроскопии.

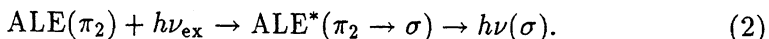
Развивая эту гипотезу, анализ люминесцентных явлений в KI проведем в рамках конфигурационной модели.

На рис. 5 показано сечение наинизшей адиабатической потенциальной поверхности, соединяющей ЦС и НЦС экситонные конфигурации. Абсцисса соответствует смещению молекулярного ядра АЛЭ как целого вдоль его оси $\langle 110 \rangle$. Прямые излучательные переходы с испусканием σ -, π_1 - и π_2 -люминесценции показаны вертикальными стрелками; переходы вдоль поверхности соответствуют конфигурационным преобразованиям АЛЭ.

То обстоятельство, что времена затухания свечения в π_1 - и π_2 -полосах при температуре 80 К оказываются одинаковыми, означает, по-видимому, что адиабатические переходы обменного типа между ЦС и НЦС состояниями АЛЭ по скорости значительно превосходят прямые излучательные переходы. Такое заключение должно соответствовать действительности. Как показано в [2], термоактивированные переходы из π_1 - в π_2 -состояние возникают уже при $T = 1.8$ К; экстраполяция приведенных в этой работе зависимостей времен затухания люминесценции от температуры дает для 80 К значение частоты таких переходов около $2 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1}$ при частоте спонтанных излучательных переходов из π_2 -состояния $5.2 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$. Относительные вклады π_1 - и π_2 -полос в спектры инерционно затухающей люминесценции, определяемые эффективным временем жизни АЛЭ в ЦС и НЦС состояниях, оказываются, таким образом, обусловленными строением адиабатического потенциала в окрестности АЛЭ, т.е. внутренними свойствами кристалла. В таком рассмотрении становится понятным факт отсутствия зависимости величины этого вклада от способов и режимов возбуждения люминесценции.

Природа и пороговый характер обнаруженного явления возникновения короткой вспышки π_1 -люминесценции при высоких уровнях мощности оптической стимуляции (рис. 3, 4) связываются нами с каскад-

мым действием лазерного излучения на окрашенные кристаллы с реализацией такой ситуации, когда мощность лазерных импульсов оказывается достаточной не только для фотоионизации F' -центров, но и для разрушения части создаваемых по реакции (1) АЛЭ. Согласно данным расчетов электронной структуры АЛЭ [10], интенсивный низкоэнергетический пик поглощения при 1.2 eV в KI, соответствующий по частоте лазерному излучению (рис. 1), принадлежит экситонам с ПС конфигурацией ионного остова. Известно [13], что оптическое возбуждение переходов $a_{1g} - b_{2u}$ в электронной подсистеме АЛЭ (в формуле (2) ALE) приводит к их конверсии в σ -излучательное состояние.



Время жизни АЛЭ в σ -состоянии значительно (более чем на порядок) меньше длительности лазерного импульса, поэтому можно ожидать, что к окончанию импульса высокой плотности большинство ПС АЛЭ окажутся разрушенными, и в кристалле будут содержаться преимущественно НПС АЛЭ. Такая ситуация является термодинамически неравновесной, на рис. 5 она отражена отсутствием штрихов, обозначающих уровень заселенности экситонных состояний, на соответствующем ПС АЛЭ участке потенциальной кривой.

После окончания импульса система быстро ($\text{с } \tau < 1 \text{ ns}$) возвращается в равновесное для 80 К состояние путем перехода сверхравновесных НПС АЛЭ в ПС конфигурацию (на рис. 5 этот переход показан горизонтальной стрелкой) НПС АЛЭ \xrightarrow{kT} ПС АЛЭ. Именно с этим процессом восстановления нарушенного действием лазерного излучения равновесия в двухуровневой системе и связывается нами возникновение быстрой стадии в кинетике затухания люминесценции при высоких уровнях мощности оптического возбуждения.

Таким образом, представленные в настоящей работе результаты, демонстрирующие явления взаимных преобразований центров, ответственных за π_1 - и π_2 -полосы люминесценции, наличия общего канала их аннигиляции при температуре 80 К, дают веские основания для заключения о том, что в решетке KI существуют две квазиустойчивые конфигурации релаксированных АЛЭ: ($e + V_k$)- и ($F + H$)-типов, — из которых возможны прямые излучательные переходы.

Свидетельством в пользу правильности такого заключения могут служить спектральные характеристики переходного поглощения АЛЭ. По аналогии со свечением триплетных АЛЭ, содержащим два спектральных компонента, синхронно релаксирующих при 80 К с $\tau = 1.6 \mu\text{s}$, спектр их поглощения (кривая 1 на рис. 1) также может быть представлен в виде суперпозиции двух групп полос, обусловленных экситонами со структурой ($e + V_k$) и ($F + H$).

Наиболее интенсивные полосы поглощения в спектре, несомненно, связаны с возбуждением переходов в электронной (1.2 eV) и ядерной (3.2 eV) подсистемах ПС АЛЭ [7].

F -компонентом НПС АЛЭ может быть обусловлено выраженное плечо в области 1.5–1.9 eV на коротковолновом крыле полосы при 1.2 eV (максимум полосы изолированных F -центров приходится на 1.875 eV при 4 К [14]). H -центрам в KI, по данным [15], принадлежит дублет полос с максимумами вблизи 2.2 и 2.8 eV. При 80 К (кривая 1

на рис. 1) этот дублет не разрешен, по-видимому, из-за возмущения НПС компонентом НПС АЛЭ F -компонентами. Однако в целом удается представить спектр 1 на рис. 1 как результат наложения полос при 3.2 и 1.2 eV (ПС АЛЭ) и несколько искаженных полос F - и H -центров (НПС АЛЭ). Спектральные составляющие, соответствующие двум рассматриваемым экситонным конфигурациям при 80 К, показаны на рис. 1 пунктирными линиями.

В области более низких температур спектр АЛЭ структурирован более четко. С F -компонентом НПС АЛЭ, исходя из теоретических представлений о характере влияния степени асимметрии экситонов на энергетику поглощательных переходов [11], логично связать содержащийся в спектре при 10 К [7] узкий пик с максимумом при 1.7 eV.

Основываясь на представленных в [16] спектроскопических данных, характер трансформации спектров поглощения АЛЭ в К1 с ростом температуры от 10 до 108 К можно описать как «размытие» пика при 1.7 eV, сопровождающееся возрастанием интенсивности бесструктурного поглощения, заполняющего область между пиком при 1.2 eV и F -полосой. В рамках конфигурационной модели (рис. 5) подобный температурный эффект представляет собой естественный результат возрастания частоты обменных переходов между ПС и НПС состояниями АЛЭ, возникновения при этом набора промежуточных состояний, аналогичных тем, которые впервые были обнаружены в кристалле NaCl при двухфотонном возбуждении пикосекундными лазерными импульсами [17].

В заключение представляется важным отметить следующее. Хорошо известно [8,10], что экситоны, релаксированные состояния которых имеют НПС конфигурацию, распадаются на дефектные пары со значительно большей эффективностью, чем ПС АЛЭ. Как было показано выше, характер заселения ПС и НПС состояний АЛЭ определяется видом потенциального рельефа для движения его галоидного ядра. Для идеальной решетки эта характеристика является фундаментальным свойством данного кристалла. Однако можно ожидать, что вблизи локальных структурных нарушений (в окрестности дислокаций, точечных радиационных дефектов, примесных ионов и т.п.), а также в условиях наложения мощных внешних силовых полей вид рельефа окажется искаженным. Соответственно измененными окажутся вклады двух рассматриваемых экситонных состояний в суммарную заселенность, что может являться причиной не только экспериментально наблюдаемых изменений характеристик собственной люминесценции (соотношение интенсивностей π_1 - и π_2 -полос в щелочных йодидах [2,4]), но и степени радиационной чувствительности легированных кристаллов.

Список литературы

- [1] Кинк Р.А., Лийдья Г.Г., Лущик Ч.Б., Соовик Т.А. Изв. АН СССР. Сер. физ. 31, 12, 1982 (1967).
- [2] Eshita T., Tanimura K., Iton N., Nishimura N. J. Phys. Soc. Jap. 54, 11, 4418 (1985).
- [3] Ohata T., Hayashi T., Koshino S. J. Phys. Soc. Jap. 56, 11, 4194 (1987).
- [4] Kink R., Lüdja G. Phys. Stat. Sol. 40, 1, 379 (1970).
- [5] Денисов И.П., Яковлев В.Ю. Тез. докл. VI Всес. Совец. «Физика, химия и технология люминофоров». Ставрополь (1989). Ч. 2. С. 46.

- [6] Яковлев В.Ю. ФТТ. **34**, 4, 1231 (1992).
- [7] Williams R.T., Kabler M.N. Phys. Rev. **B9**, 4, 1897 (1974).
- [8] Денисов И.П., Яковлев В.Ю. ФТТ, **32**, 2, 56 (1990).
- [9] Яковлев В.Ю. ФТТ, **27**, 9, 2560 (1985).
- [10] Song K.S., Leung C.H., Williams R.T. J. Phys. Cond. Matter, *1*, 683 (1980).
- [11] Leung C.H., Brunet G., Song K.S. J. Phys. C: Solid State Phys. **18**, 4459 (1985).
- [12] Williams R.T., Hanli Liu, Williams G.P. Phys. Rev. Lett. **66**, 16, 2140 (1991).
- [13] Iton N. Adv. Phys. **31**, 5, 491 (1982).
- [14] Парфианович И.А., Пензина Э.Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск (1977), 208 с.
- [15] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М. (1989), 264 с.
- [16] Karasawa T., Hirai M. J. Phys. Soc. Jap. **39**, 4, 999 (1975).
- [17] Williams R.T., Craig B.B., Faust W.L. Phys. Rev. Lett. **52**, 19, 1709 (1984).