

УДК 539.12.04 : 535.35

© 1992

## ОБРАЗОВАНИЕ АНИОННЫХ ВАКАНСИЙ ПРИ РАСПАДЕ ТЕРМИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННЫХ ТРИПЛЕТНЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ KI

В. Ю. Яковлев

Методом времязрешенной оптической спектроскопии изучена динамика создания и эволюции анионных вакансий ( $\alpha$ -центров окраски) в кристалле KI при облучении электронным пучком длительностью  $10^{-8}$  с ( $E = 0.25$  МэВ). В диапазоне температур 110—140 К обнаружено синхронное с релаксацией триплетных экситонов (STE) инерционное нарастание числа  $\alpha$ -центров после прекращения облучения. На основе данных по сравнительному для  $\alpha$ -центров и STE изучению температурных зависимостей выхода и скорости релаксационных процессов сделан вывод о реализации в кристалле KI механизма термоактивированного преобразования STE из наинизшего релаксированного  $\sum_u^+$ -состояния в пары пространственно разделенных  $\alpha$ - и  $I$ -центров. Выход  $\alpha$ -центров в расчете на один STE определен равным 0.3.

Создание первичных радиационных дефектов в ЩГК  $F$ -,  $H$ - и  $\alpha$ -,  $I$ -центров окраски происходит при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов (STE) в результате смещения их двухгалоидного дырочного ядра в тетраэдрическое междоузлие [<sup>1, 2</sup>]. Ранее считалось [<sup>1-3</sup>], что способностью распастаться на структурные дефекты обладают только STE в высоких возбужденных состояниях. Недавно, однако, были обнаружены доказательства реализации прямого преобразования STE из наинизшего триплетного излучательного состояния в пары электрически нейтральных по отношению к кристаллу  $F$ - и  $H$ -центров окраски [<sup>4</sup>].

Целью настоящей работы являлось установление возможности распада релаксированных триплетных экситонов с образованием пар заряженных френкелевских дефектов  $\alpha$ - и  $I$ -центров в кристалле KI.

Образцы неактивированных кристаллов KI облучались коротким импульсом ускоренных электронов ( $E = 0.25$  МэВ,  $t_u = 10^{-8}$  с). Кинетика создания и эволюции наводимых облучением центров окраски изучалась путем осциллографирования кривых изменения оптического пропускания в соответствующих областях спектра на импульсном оптическом спектрометре с разрешением во времени  $5 \cdot 10^{-9}$  с, при температурах в области 80—295 К.

### 1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры оптического поглощения KI, измеренные в момент ( $I$ ) и через 10 мкс ( $2$ ) после окончания импульса электронного облучения при 80 ( $a$ ) и 295 К ( $b$ ). Неустойчивость при 80 К поглощение (спектр  $1$  на рис. 1,  $a$ ) обусловлено триплетными STE в  $\sum_u^+$ -излучательном состоянии [<sup>5</sup>], полосы стабильной окраски на 5.21 и 1.8 эВ (спектр  $2$  на рис. 1,  $a$ ) принадлежит

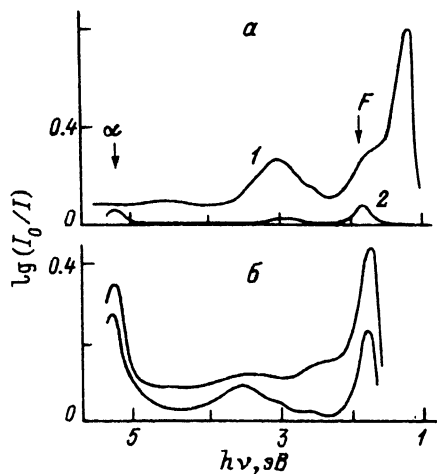


Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла KI, измеренные в момент (1) и через 10 мкс (2) после окончания импульса электронного облучения при 80 (а) и 295 К (б).

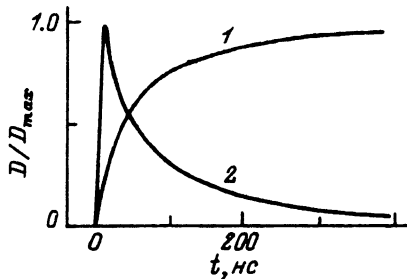


Рис. 2. Нормированные кинетические кривые изменения интенсивности полос поглощения  $\alpha$ -центров (1) и триплетных автолокализованных экситонов (2) в облученном при 130 К кристалле KI.

$\alpha$ - и F-центрам соответственно [6]. Увеличение температуры от 80 до 295 К приводило к уменьшению выхода и характеристического времени жизни STE, возрастанию выхода  $\alpha$ - и F-центров, полосы которых в измененных при 295 К спектрах становились доминирующими (рис. 1, б). Детальное изучение динамики возникновения и эволюции полос оптического поглощения  $\alpha$ -центров (5.21 эВ) и триплетных STE (1.24 эВ) при различных температурах из области 80—295 К показало следующее.

Нарастание оптической плотности в максимуме  $\alpha$ -полосы как при 80 К, так и при 295 К происходило безынерционно по отношению к длительности импульса возбуждающей радиации с  $\tau < 5$  нс. Однако если при комнатной температуре четкий профиль  $\alpha$ -полосы возникал сразу после окончания импульса (спектр 1 на рис. 1, б), то при 80 К, как это можно видеть из рис. 1, а, структура  $\alpha$ -полосы проявляется лишь после исчезновения фонового континуума поглощения, обусловленного, согласно [5] и характерному времени релаксации  $\tau \approx 1$  мкс, триплетными автолокализованными экситонами. Появление возможности экспериментального разделения процессов релаксации STE и создания  $\alpha$ -центров следовало ожидать при повышенных температурах в условиях, когда  $\alpha$ -полоса по интенсивности превосходит фоновое поглощение STE. Действительно, при измерениях в температурной области 110—140 К удалось обнаружить в явном виде инерционное нарастание числа  $\alpha$ -центров после окончания импульса облучения. По длительности это нарастание, как выяснилось, совпадает с релаксацией полосы поглощения триплетных экситонов, что иллюстрируется (рис. 2) кинетическими кривыми эволюции полос поглощения  $\alpha$ -центров и STE при 130 К. Проведенный анализ показал, что полученные для  $\alpha$ -полосы кривые с учетом уже небольшого при этих температурах вклада экситонного поглощения хорошо описываются экспоненциальной зависимостью оптической плотности от времени вида  $D(t) = D_s [1 - \exp(-t/\tau_s)]$ . Здесь  $D_s$  — интенсивность  $\alpha$ -полосы на стадии насыщения кривой  $D(t)$ ,  $\tau_s$  — постоянная времени ее нарастания.

Значения  $D_s$  и  $\tau_s$ , определенные при различных  $T$ , представлены на рис. 3 в виде соответствующих температурных зависимостей, построенных в аррениусовых координатах. На этом же рисунке приведены зависимости от  $T$  интенсивности

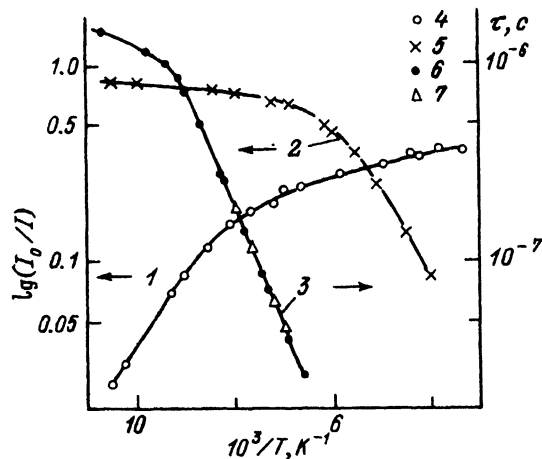


Рис. 3. Температурные зависимости амплитудных значений оптической плотности в максимумах полос  $\alpha$ -центров  $D_s$  (1, 4), триплетных STE (2, 3), постоянной времени релаксации STE  $\tau_3$  (6) и нарастания интенсивности  $\alpha$ -полосы  $\tau_5$  (7) после облучения кристалла KI электронным импульсом (3).

и характеристического времени релаксации  $\tau_3$  полосы поглощения триплетных STE. Можно видеть, что резкое возрастание  $D_s$  с ростом  $T$  наблюдается в температурной области, соответствующей линейному участку уменьшения постоянной времени жизни триплетных STE, началу спада эффективности их генерации. Зависимость  $D_s(T)$  характеризуется одинаковым с  $\tau_3(T)$  наклоном, соответствующим значению энергии термической активации, равному  $\sim 0.1$  эВ; в диапазоне температур 110—140 К наблюдается хорошее количественное совпадение величин  $\tau_5$  и  $\tau_3$ . Корреляция процессов создания  $\alpha$ -центров и STE, конечно, не ограничивается этим узким диапазоном: со стороны низких температур, как было отмечено выше, возможности кинетических измерений лимитируются неопределенностью из-за наложения полос STE и  $\alpha$ -центров, а области выше 140 К значения  $\tau_5$  становятся сопоставимыми с длительностью импульса облучения. В целом же монотонный ход всех кривых (рис. 3) дает основание считать, что характер выявленных для  $\alpha$ -центров и STE взаимосвязей эволюционных процессов одинаков во всем изученном температурном интервале 80—295 К.

Изложенные закономерности не оставляют сомнений в том, что в кристалле KI термическое возбуждение триплетных STE приводит к их прямому преобразованию в пары разделенных в пространстве электрически заряженных  $\alpha$ - и  $I$ -центров окраски.

Приблизженные количественные оценки эффективности такого преобразования были сделаны на основе данных рис. 3. С учетом того что полосы поглощения  $\alpha$ -центров и STE характеризуются близкими значениями силы осциллятора [5], нами получено, что предельный выход  $\alpha$ -центров в расчете на один STE достигает в области насыщения его роста ( $\sim 300$  К) величины около 0.3. Интересно, что если для оценок взять суммарное количество  $\alpha$ - и  $F$ -центров, то их общий выход оказывается примерно равным единице, т. е. при высоких температурах, когда излучательный канал аннигиляции STE сильно потушен, практически все создаваемые радиацией триплетные STE преобразуются в пары нейтральных либо заряженных френкелевских дефектов.

## 2. Обсуждение результатов

Считается хорошо установленным фактом, что наиминимальное релаксированное  $^3\Sigma_u^+$ -излучательное состояние STE в ЩГК связано с состоянием, соответствующим паре пространственно разделенных  $F$ - и  $H$ -центров, общей потенциальной поверхностью [7]. Два этих состояния разделены энергетическим барьером, которым в KI управляют температурные зависимости тушения  $\pi$ -люминесценции и создания  $F$ -центров окраски [8].

Сравнение данных, полученных нами для  $\alpha$ -центров, с известными данными для  $F$ -центров окраски в KI [4, 9] показывает полную идентичность закономерностей создания дефектов обоих типов как в отношении действия температуры, так и в отношении их взаимосвязи с закономерностями создания STE триплетного типа. Поэтому можно утверждать, что  $\alpha$ -центры, так же как и  $F$ -центры, образуются при распаде STE в результате трансляционного смещения его молекулярного  $X_2^-$ -ядра ( $X$  — атом галоида) в направлении  $\langle 110 \rangle$ , инициируемого при  $T > 100$  К тепловой энергией кристалла. В момент, предшествующий переходу  $X_2^-$ -иона в междоузлие, эффективный положительный заряд ядра STE оказывается распределенным между этим ионом и зарождающейся анионной вакансией.

Этим, по-видимому, предопределяется возможность разветвления процесса безызлучательного распада STE на два канала. В случае, если электронный компонент экситона после выхода его  $X_2^-$ -ядра в междоузлие локализуется на вакансии, образуется пара  $F$ - и  $H$ -центров. Если же электрон оказывается захваченным вышедшим в междоузлие ядром, то образуется пара расположенных рядом противоположно заряженных  $\alpha$ - и  $I$ -центров. Ясно, что такая конфигурация должна быть крайне неустойчивой. Возможный механизм ее эффективного преобразования в стабильные  $\alpha$ - и  $I$ -центры подробно рассмотрены нами в [2]. Предполагается, что удаление  $I$ -центра от  $\alpha$ -центра на большое расстояние происходит в результате атермического движения протяженного круодина, возникающего в  $\langle 110 \rangle$ -цепочке анионов под действием кулоновских сил отталкивания между двумя отрицательными ионами, первоначально размещенными в одном узле кристаллической решетки. Судя по тому, что соотношение эффективностей создания  $\alpha$ - и  $F$ -центров не зависит заметным образом от температуры (ср. спектры на рис. 1, а и б), распределение вероятности электронного захвата вакансией либо дырочным ионом определяется внутренними свойствами квазимолекулярного образования, включающего в себя ближайшее к дырочному остову STE ионное окружение, т. е. свойствами данного кристалла.

Таким образом,  $\alpha$ -центры, так же как и  $F$ -центры с высокой эффективностью могут создаваться из наинизшего релаксированного  $\sum_u^+$ -состояния автолокализованных экситонов при тепловом возбуждении колебаний центра масс их дырочного ядра. Этот результат представляется принципиально важным, поскольку существует точка зрения, согласно которой  $\alpha$ -центры являются вторичными по отношению к  $F$ -центрам дефектами [3], их образование связывается с туннельной перезарядкой разделенных в пространстве компонентов  $F$ -,  $H$ -пар. С установлением общности природы процессов, ведущих к образованию как нейтральных, так и заряженных френкелевских дефектов, стирается еще одна грань, разделяющая отдельные существующие модели неударного создания дефектов в ШГК.

#### Список литературы

- [1] Itoh N., Stoneham A. M., Harker A. H. // J. Phys. Soc. Jap. 1980. V. 49. N 4. P. 1364—1371.
- [2] Лисицын В. М., Сигимов В. И., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 9. С. 2747—2752.
- [3] Лушчик Ч. Б., Васильченко Е. А., Лушчик А. Ч. // ВАНТ. 1981. В. 1 (15). С. 17—27.
- [4] Suzuki Y., Kitamura E., Hirai M. // J. Luminescence. 1987. V. 38. P. 178—180.
- [5] Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1897—1907.
- [6] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977. 208 с.

- [7] Song K. S., Leung C. H., Williams R. T. // J. Phys.: Condens Matter. 1989. V. 1. P. 683—687.  
[8] Itoh N., Eshita T., Williams R. T. // Phys. Rev. B.: Condens Matter. 1986. V. 34. N 6. P. 4230—4234.  
[9] Karasawa N., Hirai M. // J. Phys. Soc. Jap. 1975. V. 39. N 4. P. 999—1003.

Политехнический институт  
им. С. М. Кирова  
Томск

Поступило в Редакцию  
29 апреля 1992 г.

---