

05:06:07

Структура спектров короткоживущего поглощения и свечения фторидов бария и кальция при импульсном облучении электронами

© В.Ф. Штанько, Е.П. Чинков

Томский политехнический университет

Поступило в Редакцию 28 апреля 1997 г.

Установлено, что оптическое поглощение в дырочном и электронном компонентах автолокализованных экситонов в BaF_2 , возбуждаемое импульсным электронным пучком, представляет собой совокупность перекрывающихся полос с полушириной не более 0.1 eV. Синхронное довозбуждение вынужденным излучением полупроводников A_2B_6 позволило выделить три группы полос, обусловленные по аналогии с CaF_2 (ФТТ. 1997. Т. 39. № 7), разными конфигурациям автолокализованных экситонов в решетке флюорита.

Обнаружен процесс излучательного распада автолокализованных экситонов в CaF_2 и BaF_2 при оптическом возбуждении в области электронного компонента поглощения. Спектрально-кинетические параметры излучения, возникающего при синхронном довозбуждении, совпадают с характеристиками излучения, ранее приписываемого остожно-валентным переходам.

Фотостимулированное изменение спектров поглощения автолокализованных экситонов сопровождается селективным изменением спектров люминесценции автолокализованных экситонов, что также свидетельствует об их сложном спектральном составе.

При изучении механизмов образования первичных продуктов радиолиза сложных веществ возникает проблема анализа спектров поглощения и свечения. Обычно она решается с применением метода Аленцева–Фока [1]. Для анализа спектров сложного спектрального и кинетического состава используется метод двойного возбуждения [2], когда первым импульсом (радиации) создаются дефекты, а вторым (лазера) производится их довозбуждение. Однако для селективного возбуждения в широком спектральном диапазоне необходим набор лазеров с перестраиваемой длиной волны и с достаточной мощностью

излучения, что приводит к усложнению методики и материальным затратам.

Проблему селективного довозбуждения можно решить путем использования импульсной катодолюминесценции прямозонных полупроводников групп A_2B_6 (и их твердых растворов) и A_3B_5 , которая при высоких уровнях возбуждения ($W > 0.05 \text{ J/cm}^2$) носит вынужденный характер [3,4]. Абсолютный энергетический выход вынужденного излучения увеличивается с ростом плотности возбуждения вплоть до пороговых значений, вызывающих хрупкое разрушение материала, а величина энергии достигает десятков миллиджоулей [3]. Набор полупроводников позволяет получать вынужденное излучение в спектральном диапазоне (1.6–3.7) eV [5]. Точная регулировка положения максимума спектра вынужденного излучения осуществляется выбором геометрии и плотности возбуждения [4].

В настоящей работе вынужденное излучение ZnSe ($h\nu_{\text{max}} = 2.609 \text{ eV}$; $\delta = 0.011 \text{ eV}$) и CdSe ($h\nu_{\text{max}} = 1.854 \text{ eV}$; $\delta = 0.015 \text{ eV}$) использовано для изучения спектров короткоживущего поглощения и люминесценции фторидов бария и кальция, возбуждаемых импульсом ускоренных электронов с параметрами: $E_{\text{max}} = 0.26 \text{ MeV}$, $t = 12 \text{ ns}$, $W = 0.2 \text{ J/cm}^2$. Методика прецизионных измерений спектров аналогична использованной в [6]. Образцами для исследований служили номинально чистые кристаллы, выращенные методом Стокбаргера. Концентрация остаточных примесей не превышала $10^{-5} \text{ mol.}\%$. Спектры люминесценции не корректировались.

Облучение флюоритов электронами при комнатной температуре приводит к образованию автолокализованных экситонов [7,8]. Спектры их оптического поглощения и люминесценции обычно представляют в виде широких полос со слабо разрешенной структурой, которую, как правило, приписывают ошибкам измерений.

На рис. 1 (кривая 1) представлен спектр оптического поглощения кристалла BaF_2 , измеренный спустя 10 ns после окончания импульса электронов. Из данных рисунка видно, что спектр имеет сложный спектральный состав, хотя по виду (огибающая полос) он качественно согласуется с ранее измеренными в [7,8]. Кроме того, нами впервые обнаружено поглощение в области $h\nu > 5 \text{ eV}$, характеризующее более коротким временем релаксации ($\tau \leq 100 \text{ ns}$) по сравнению с временем жизни автолокализованных экситонов ($\tau = 400 \text{ ns}$, $h\nu = 4.5 \text{ eV}$, $T = 295 \text{ K}$).

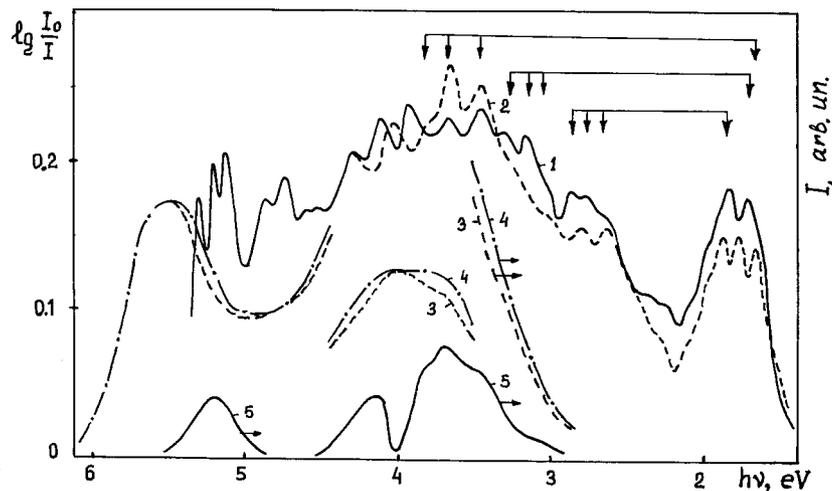


Рис. 1. Спектры оптического поглощения (1, 2) и люминесценции (3, 4) кристалла BaF_2 , измеренные при 295 К спустя 10 ns после окончания импульса ускоренных электронов. Спектры 2 и 4 измерены при синхронном довозбуждении излучением CdSe . Кривая 5 — разность спектров 3 и 4.

Применение метода Аленцева–Фока позволило [6] частично разложить сложный спектр поглощения в кристалле GaF_2 на группы полос, в которых одному переходу из области электронного компонента поглощения автолокализованных экситонов соответствовало два-три перехода из области дырочного. Сложный спектральный состав короткоживущего поглощения в кристалле BaF_2 (рис. 1, кривая 1) позволяет предположить наличие таких переходов (групп полос), однако их выделение затруднено вследствие сильного перекрытия и близких коэффициентов спада.

Синхронное довозбуждение кристалла BaF_2 излучением CdSe приводит к селективным изменениям (рис. 1, кривая 2) в спектре короткоживущего поглощения и способствует более четкому разделению интегрального спектра на отдельные полосы. На рис. 1 стрелками показаны группы полос, выделенные по относительному увеличению (уменьшению) оптической плотности при довозбуждении.

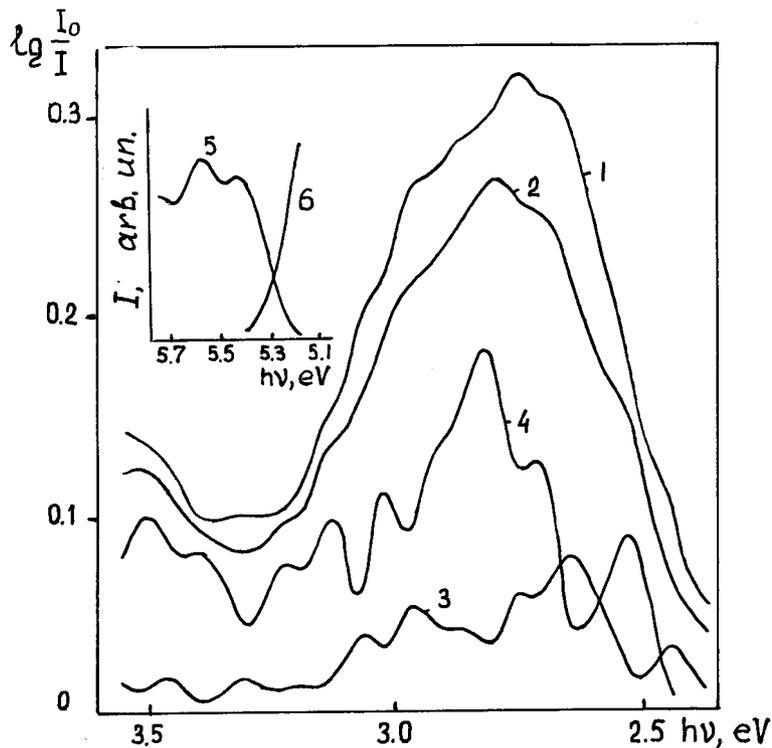


Рис. 2. Спектры оптического поглощения (1, 2) кристалла CaF_2 , измеренные при 295 К спустя 10 ns после окончания импульса ускоренных электронов. Спектр 2 измерен при синхронном довозбуждении излучением ZnSe. Кривая 3 — разность спектров 1 и 2. Кривая 4 получена разложением спектров 2 и 3 по методу Аленцева–Фока. На вставке — спектральный состав быстрого (5) и медленного (6) компонентов затухания люминесценции CaF_2 при синхронном довозбуждении излучением ZnSe.

Использование оптического довозбуждения позволяет также выявить сложный состав спектра люминесценции автолокализованных экситонов в BaF_2 ($h\nu_{\text{max}} = 4 \text{ eV}$, $\tau = 400 \text{ ns}$, $T = 295 \text{ K}$): селективно по спектру наблюдается как увеличение, так и уменьшение ($\sim 4 \text{ eV}$) интенсивности люминесценции (рис. 1, кривые 3–5). Кроме того, в области быстро-

затухающего свечения ($h\nu_{\max} = 5.6 \text{ eV}$, $\tau < 1 \text{ ns}$), природа которого окончательно не установлена [8,9], выделена полоса с максимумом на $\sim 5.2 \text{ eV}$, время затухания свечения в которой оказалось меньше временного разрешения измерительного тракта ($\sim 10 \text{ ns}$). Появление данного свечения однозначно свидетельствует об излучательной рекомбинации автолокализованных экситонов из возбужденных состояний, заселяемых при оптическом довозбуждении в электронном компоненте поглощения.

Аналогичный эффект излучательного распада автолокализованных экситонов обнаружен в кристалле CaF_2 при его оптическом довозбуждении вынужденным излучением ZnSe (см. вставку на рис. 2). В отличие от BaF_2 , в CaF_2 быстрозатухающее свечение возникает только при довозбуждении и имеет сложный спектральный состав. Мы полагаем, что это связано с более эффективным высвечивающим воздействием излучения ZnSe на кристаллы CaF_2 . Действительно, из данных, представленных на рис. 2, видно, что оптическое довозбуждение сопровождается селективными изменениями (кривая 3) по всему спектру (сравнить кривые 1 и 2). Применение метода Аленцева–Фока к разложению спектра, полученного с использованием довозбуждения CaF_2 излучением ZnSe , позволяет выявить более сложную структуру в области электронного компонента поглощения автолокализованных экситонов (кривая 4), что существенно дополняет данные работы [6].

Таким образом, использование импульсной катодолуминесценции полупроводников в качестве источника селективного довозбуждения впервые позволило: установить наличие сложной структуры в спектрах оптического поглощения и люминесценции автолокализованных экситонов в BaF_2 ; дополнительно расшифровать структуру спектра в области электронного компонента поглощения автолокализованных экситонов в CaF_2 ; обнаружить фотостимулированный излучательный распад автолокализованных экситонов как в BaF_2 , так и в CaF_2 . Полученные закономерности требуют существенной коррекции представлений о структуре автолокализованных экситонов в кристаллах с решеткой флюорита.

Список литературы

- [1] Фок М.В. // Труды ФИАН. 1972. Т. 59. С. 3–24.
- [2] Eshita T., Tanimura K., Itoh N. // Phys. Stat. Sol. 1984. V. b122. N 2. P. 489–500.
- [3] Лисицын В.М., Штанько В.Ф., Яковлев В.Ю. // ЖТФ. 1985. Т. 55. В. 6. С. 1187–1188.

- [4] Штанько В.Ф., Олешко В.И., Намм А.В. и др. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 5. С. 788–793.
- [5] Королев С.В., Олихов И.М., Петров Д.М. // Электронная пром-ть. 1973. № 2. С. 22–32.
- [6] Чинков Е.П., Штанько В.Ф. // ФТТ. 1997. Т. 39. В. 7 (в печати).
- [7] Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W. et al. // Phys. Rev. 1976. V. B14. N 2. P. 725–740.
- [8] Денисов И.П., Кравченко В.А., Маловичко А.В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. В. 7. С. 22–25.
- [9] Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. В. 9. С. 2865–2867.