

Люминесценция автолокализованных экситонов во фториде кальция при импульсном облучении электронами

© Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько

Томский политехнический университет,
634004 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 2 октября 1997 г.)

С помощью метода импульсной спектроскопии с временным разрешением измерены спектры люминесценции фторида кальция. Обсуждаются особенности люминесценции автолокализованных экситонов. Показано, что в кристаллах CaF_2 возможно образование различных конфигураций автолокализованных экситонов, включающих в свой состав дырочные ядра более сложной структуры.

Под действием ионизирующей радиации в кристаллах со структурой флюорита при комнатной температуре эффективно образуются автолокализованные экситоны (АЭ) [1,2]. Спектры оптического поглощения и люминесценции АЭ обычно представляют в виде широких полос. Однако недавно [3] установлено, что переходное поглощение в CaF_2 имеет сложный спектрально-кинетический состав. Целью настоящей работы является изучение структуры спектра свечения, которое приписывают излучательной аннигиляции АЭ из триплетных состояний.

Метод импульсной спектроскопии с временным разрешением изложен в [4]. Методика прецизионных измерений аналогична [3]. Параметры ускорителя следующие: $E = 0.26 \text{ MeV}$, $t = 12 \text{ ns}$, $W = 0.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Кристаллы CaF_2 выращены методом Стокбаргера. Концентрация остаточных примесей $\sim 10^{-5} \text{ mol.}\%$. Образцы термостатировались, так как эффективность создания АЭ зависит от температуры [1,5]; частота следования импульсов облучения $\sim 10^{-3} \text{ Hz}$. Спектры не корректировались.

Спектры люминесценции, измеренные при 295 К с различной задержкой относительно окончания импульса электронов, представлены на рис. 1. Спектрально-кинетические характеристики (характерное время затухания при 295 К, положение максимума (огibaющей) доминирующего свечения) качественно согласуются с известными параметрами АЭ в CaF_2 [1,2,5]. Например, в [1] при комнатной температуре обнаружены компоненты затухания $1.7 \mu\text{s}$ ($\sim 97\%$) и $34 \mu\text{s}$. Мы также нашли, что $\sim 95\%$ интенсивности люминесценции на 4.2 eV при 295 К описывается быстрым компонентом, однако значение постоянной времени оказалось неодинаковым и изменялось по спектру в пределах $0.8\text{--}1.3 \mu\text{s}$ при ошибке не более $0.1 \mu\text{s}$.

На рис. 2 в качестве примера представлены спектры, полученные при разложении быстрого компонента затухания люминесценции в CaF_2 при 295 К по методу Аленцева–Фока [6]. Оказалось, что спектр люминесценции имеет сложную структуру и состоит из нескольких полос (с полушириной $\sim 0.2 \text{ eV}$) с различным временем затухания. Полосы, характеризующиеся одинаковыми значениями коэффициентов спада интенсивности люминесценции, объединены в отдельные группы. Поло-

жение максимумов полос на рис. 2 показано стрелками. Характерно, что как при 10 К [1], так и при 295 К (рис. 2) не наблюдается преимущественного спектрального распределения временных компонентов.

Считается [1], что переходное оптическое поглощение и короткоживущая люминесценция в кристаллах со структурой флюорита возникают из одних и тех же энергетических состояний АЭ. Обычно АЭ представляют в виде близкорасположенной пары F - и H -центров [7,8]. В [3] на основе анализа спектрально-кинетических характеристик переходного поглощения мы предположили, что в кристаллах CaF_2 возможно образование различных конфигураций АЭ, включающих в свой состав дырочные ядра более сложной структуры. Данные, полученные в настоящей работе, следует рассматривать как дополнительные аргументы в пользу выводов этой работы.

Действительно, из представленных на рис. 2 данных видно, что в интегральный спектр люминесценции АЭ в CaF_2 основной вклад вносят три группы полос. Это качественно согласуется с разложением спектра поглощения АЭ в CaF_2 при 295 К [3] (три группы полос выделены также в поглощении АЭ в SrF_2 при 10 К [9]). Следовательно, конкретной конфигурации АЭ можно поставить в соответствие систему переходов как в оптическом погло-

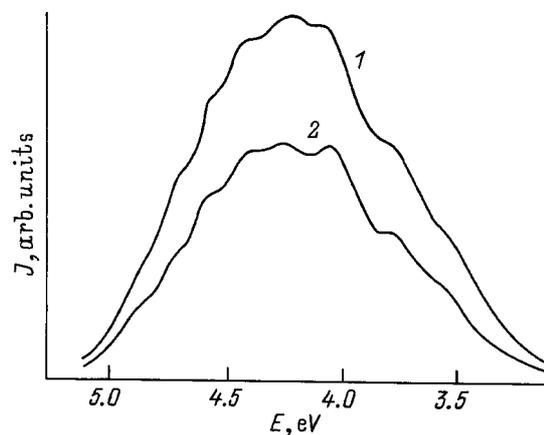


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла CaF_2 , измеренные при 295 К спустя 10 ns (1) и $0.5 \mu\text{s}$ (2) после окончания импульса ускоренных электронов.

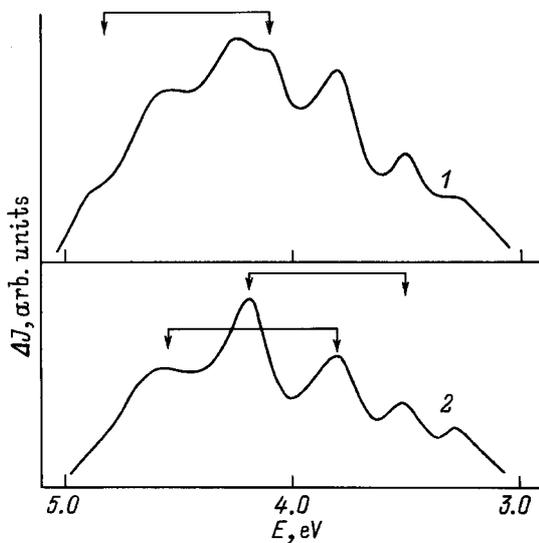


Рис. 2. Производные спектры люминесценции CaF_2 , полученные путем разложения интегрального спектра люминесценции, приведенного на рис. 1 по методу Аленцева–Фока (кривая 1). Кривая 2 характеризует спектральный состав более медленных компонентов затухания.

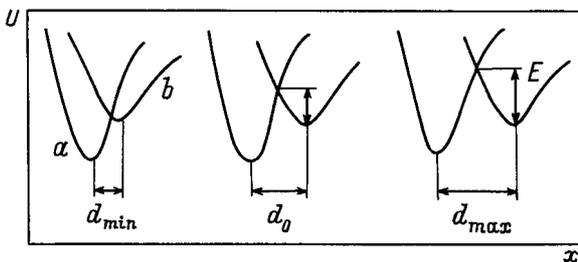


Рис. 3. Обобщенная картина, поясняющая происхождение низкотемпературного предела константы скорости реакции переходов АЭ в кристаллах со структурой флюорита. d_{\max} и d_{\min} — максимальная и минимальная амплитуды колебаний в F , H -паре вдоль произвольной координаты x относительно равновесного расстояния d_0 для конкретной конфигурации АЭ, a, b — потенциальные кривые для H - и F -центров соответственно.

шении, так и в люминесценции. Двухполосная структура в спектрах люминесценции (рис. 2) хорошо согласуется с дублетным расщеплением дырочного компонента поглощения АЭ в конкретной конфигурации [3].

При низкой температуре (~ 10 К) релаксация наведенного поглощения и затухание люминесценции во флюоритах описываются набором экспоненциальных зависимостей [1]. Тепловое смешивание временных компонентов в CaF_2 и SrF_2 наступает уже при ~ 50 К и хорошо объяснялось в рамках модели АЭ в виде одной конфигурации с тремя триплетными подуровнями. Наличие сложного спектрально-кинетического состава переходного поглощения [3] и свечения АЭ (рис.2) в CaF_2 при 295 К прямо свидетельствует об образовании различных

конфигураций и соответственно об отсутствии теплового смешивания.

Данные настоящей работы служат также веским аргументом в пользу предложенной в [3] гипотезы термотуннельного безызлучательного перехода электрона F -центра (в составе АЭ) на дырочное ядро экситона. Ранее обычно полагалось (см., например, [1,8]), что запрещенный по мультиплетности переход становился разрешенным благодаря спин-орбитальному взаимодействию различных смешанных спиновых состояний. На рис. 3 по аналогии с [10] представлена обобщенная картина, поясняющая для конкретной конфигурации АЭ происхождение низкотемпературного предела константы скорости реакции [1]: при сближении пары F - и H -центров энергетический барьер (E) сужается и уменьшается.

Таким образом, характерное время жизни АЭ определяется временем нахождения электрона на ловушке (на анионной вакансии в составе АЭ). Рекомбинационная люминесценция АЭ возникает при термотуннелировании электронов с ловушек на дырочное ядро экситона. Модель излучающего центра в виде ($H + e^-$) ранее уже привлеклась при объяснении излучательной аннигиляции F - и H -центров в щелочно-галогидных кристаллах [11,12].

Сложная структура нами также обнаружена в спектрах люминесценции АЭ в кристаллах SrF_2 и BaF_2 .

Список литературы

- [1] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P.H. Stott. Phys. Rev. **14**, 2, 725 (1976).
- [2] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, П.А. Родный. Опт. и спектр. **53**, 1, 89 (1982).
- [3] Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько. ФТТ **39**, 7, 1197 (1997).
- [4] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. Зинатне, Рига. (1987). 183 с.
- [5] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков. Изв. вузов. Физика, **1**, 13 (1995).
- [6] М.В. Фок. Тр. ФИАН **59**, 3 (1972).
- [7] P.J. Call, W. Hayes, M.N. Kabler. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, 4, L60 (1975).
- [8] K.S. Song, C.H. Leung, J.M. Spaeth. J. Phys.: Condens. Matter. **2**, 30, 6373 (1990).
- [9] T. Eshita, K. Tanimura, N. Iton. Phys. Stat. Sol. (b) **122**, 2, 489 (1984).
- [10] В.И. Гольдманский, Л.И. Трахтенберг, В.Н. Флеров. Туннельные явления в химической физике. Наука, М. (1986). 294 с.
- [11] Б.Я. Берзиня, Л.Э. Интенберг. Изв. АН Латвии. Сер. физ. и техн. наук, **6**, 27 (1980).
- [12] Е.А. Васильченко, М.М. Тайиров. Тр. ИФ АН Эстонии **53**, 179 (1982).