

Сравнительный анализ спектральных характеристик триплетных автолокализованных экситонов и F_2 -центров в щелочно-галогидных кристаллах

© Л.А. Лисицына*, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын

* Томский государственный архитектурно-строительный университет, 634003 Томск, Россия

Томский политехнический университет, 634034 Томск, Россия

E-mail: lisitsyn@list.epd.tpu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 22 ноября 2001 г.

В окончательной редакции 15 февраля 2002 г.)

Проведен сравнительный анализ спектральных характеристик автолокализованных экситонов (АЭ) и F_2 -центров в состояниях с одинаковой спиновой мультиплетностью. На основании проведенного анализа предложен критерий разделения в любом щелочно-галогидном кристалле триплет-триплетных ($T-T$) поглощательных переходов в электронном и дырочном компонентах АЭ. Сделан вывод о том, что на спектральное положение $T-T$ -переходов в электронном компоненте АЭ влияет не пространственное положение дырочного компонента АЭ, а наличие, в частности, неоднородности в виде гомологической катионной или анионной примеси в ближайших координационных сферах АЭ.

Работа выполнена при поддержке Государственной научно-технической программы „Физика квантовых и волновых процессов“.

Двухгалогидный автолокализованный экситон (АЭ) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) представляет собой эксимер $(X_2^{2-})^*$ ($X \equiv \text{Hal}$), ядро которого (молекула X_2^-) в зависимости от кристалла занимает либо два галогидных узла (АЭ on-типа, точечная симметрия D_{2h}), либо один галогидный узел (АЭ off-типа, точечная симметрия C_{2v}), либо некоторое промежуточное нецентрально-симметричное положение рядом с зарождающейся анионной вакансией (рис. 1) [1–5].

Канно [5] предложен критерий, определяющий тип АЭ в любом ЩГК. В его основу положена величина стоковского сдвига (рис. 2), характеризующего разность между минимальной энергией, необходимой для создания АЭ, и величиной излучаемой им энергии. В кристаллах с большим значением параметра Рэбина–Клика (≥ 0.4) образуются АЭ off-типа (тип III по Канно), имеющие большую величину стоковского сдвига. В кристаллах с малой величиной параметра Рэбина–Клика (< 0.4) образуются АЭ on-типа (тип I по Канно), имеющие малое значение величины стоковского сдвига. В АЭ типа II ядро занимает некоторое промежуточное положение между двухузельной и одноузельной локализацией. (Параметр Рэбина–Клика характеризует рыхлость кристаллической решетки, в ряду ЩГК он меняется в диапазоне от 0.18 (NaI) до 1.1 (KF) и равен отношению S/D , где S — расстояние между ближайшими галоидами по оси $\langle 110 \rangle$, D — диаметр атома галоида [6]).

Предположение о существовании АЭ разной структуры в настоящее время используется при объяснении процессов создания точечных дефектов при распаде электронных возбуждений, температурно-временной зависимости эволюции первичной дефектности в ЩГК [7–9]. Основные экспериментальные подтверждения внецен-

трального положения ядра АЭ в некоторых ЩГК получены при исследованиях спектров рамановского рассеяния [10], двойного электронно-ядерного резонанса [11]; косвенным доказательством является также увеличение времени жизни АЭ с ростом параметра Рэбина–Клика кристалла [2].

Однако анализ спектров поглощения триплет-триплетных ($T-T$) переходов АЭ для девяти ЩГК и сопоставление с известными теоретическими расчетами положений этих переходов не приводят к столь однозначным выводам относительно разной структуры АЭ в различных ЩГК.

Известно, что спектр $T-T$ -поглощательных переходов АЭ в ЩГК расположен в области 0.5–5 eV и состоит из ряда полос (см., например, таблицу), обусловленных в области ниже 3 eV π -поляризованными переходами электронного компонента АЭ, а в области 3–5 eV — переходами в дырочном компоненте АЭ, самый коротковолновый из которых σ -поляризован [21] (в таблице электронные переходы в дырочном компоненте АЭ выделены курсивом). В хлоридах положение коротковолнового поглощательного перехода в дырочном компоненте АЭ совпадает с H -полосой, что можно рассматривать как подтверждение одноузельной позиции молекулы X_2^- и, следовательно, существования в этих кристаллах АЭ типа III по Канно (рис. 2). Однако во всех иодидах положение поглощательных переходов в дырочном компоненте АЭ совпадает с положением полос поглощения V_k -центров,¹ тогда как по Канно в NaI присутствуют АЭ типа I, в KI — АЭ типа II, а в RbI — АЭ типа III (рис. 2).

¹ V_k -центр представляет собой молекулу X_2^- , занимающую два соседних галогидных узла.

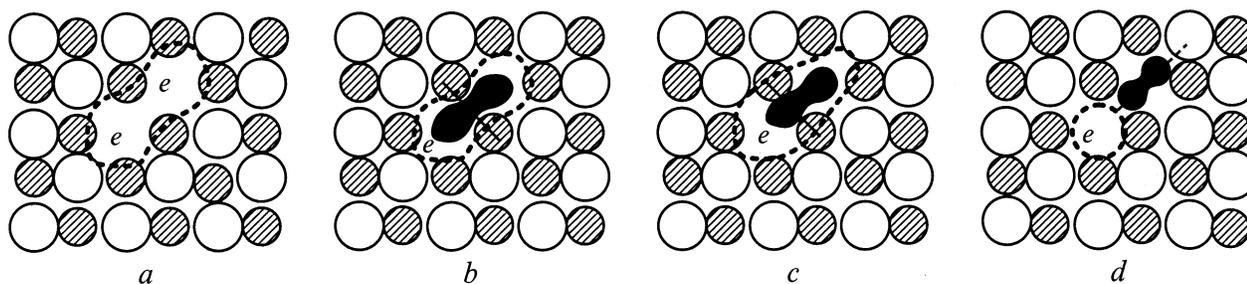


Рис. 1. Модель F_2 -центра (a) и двухгалоидных автолокализованных экситонов различных типов в ЩГК: типа I, или on-типа (b); типа II (c); типа III, или off-типа (d). 1, 2 — ионы галоида и металла соответственно, 3 — молекула X_2^- .

Известно несовпадение спектрального положения $T-T$ -поглощательных переходов в электронном компоненте АЭ, обнаруженных с помощью теоретических и экспериментальных исследований, в различных ЩГК. Так, согласно теоретическим оценкам, самый длинноволновый переход в АЭ on-типа имеет место в области 0.1–1.3 eV [4,22,23], тогда как во всех известных ЩГК, за исключением NaBr и NaCl, переход экспериментально наблюдается выше 1 eV — в области F -полосы поглощения. Несовпадение расчетных данных с экспериментальными рассматривается как одно из доказательств существования в ЩГК, за исключением NaBr и NaI, АЭ off-типа. Этот тип АЭ имеет в отличие от АЭ on-типа волновую функцию электрона, практически локализованную на анионной вакансии, что и предопределяет спектральное положение переходов в электронном компоненте АЭ в области, близкой к положению F -полосы поглощения [24,25]. Такой вывод делается исходя из предположения о том, что спектраль-

ное положение $T-T$ -переходов в электронном компоненте АЭ определяется пространственным положением ядра АЭ [5]. По нашему мнению, это утверждение не только не имеет экспериментальных доказательств, но и противоречит им.

С целью выявления влияния структуры ядра на спектрально-кинетические параметры АЭ нами на одном и том же кристалле проведен сравнительный анализ свойств АЭ и F_2 -центров. Структура этих центров при одинаковой внешней молекулярной орбитали отличается типом ядра.

Известно, что в ЩГК F_2 -центр состоит из двух электронов в поле двух соседних анионных вакансий (рис. 1, a), в триплетном состоянии имеет точечную симметрию D_{2h} и образуется при захвате электрона на F_2^+ -центре

$$F_2^* \equiv (F_2^+ + e)^*$$

(F_2^+ -центр представляет собой две соседние анионные вакансии с локализованным на них одним электроном).

АЭ on-типа (рис. 1, b) в триплетном состоянии также имеет точечную симметрию D_{2h} , образуется при захвате электрона на V_k -центре и может быть представлен в виде

$$AЭ^* \equiv (X_2^- + e)^*.$$

В АЭ в отличие от F_2^* -центра две анионные вакансии заняты двухгалоидной молекулой X_2^- .

В одном и том же кристалле спектрально-кинетические параметры АЭ и F_2 -центров значительно отличаются, как это следует из представленных в таблице данных. Наличие (по сравнению с F_2 -центром) молекулярного ядра в АЭ приводит к появлению $T-T$ -поглощательных переходов в дырочном компоненте (молекуле X_2^-) дополнительно к $T-T$ -поглощательным переходам в электронном компоненте; увеличению энергии излучательных переходов: синглетного (E_σ) — на 3–4 eV и триплетного (E_π) — примерно на 2 eV в зависимости от кристалла; уменьшению времени жизни в возбужденном синглетном излучательном состоянии на порядок и радиационного времени жизни в триплетном излучательном состоянии примерно на пять порядков.

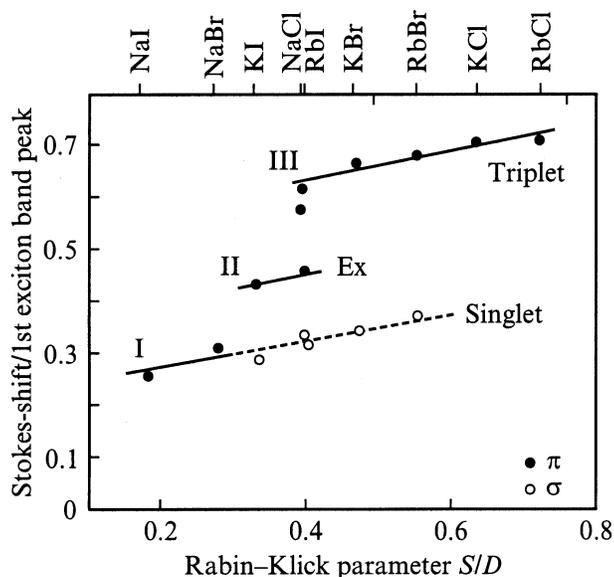


Рис. 2. Зависимость отношения величины стоксового сдвига триплетного излучательного перехода АЭ к энергии низшего поглощательного перехода экситона от величины параметра Рэбина-Клика по [5].

Характеристики F_2 -центров и АЭ в ЩГК: время жизни в излучательном синглетном (τ_σ) и триплетном (τ_π) состояниях, спектральное положение излучательных синглетного (E_σ) и триплетного (E_π) переходов, спектр триплет-триплетных поглощательных переходов ($T-T$), а также положение поглощательных переходов V_k и H -центров и величина параметра Рэбина-Клика кристаллов

Соединение	τ_σ, ns	τ_π, s	E_σ, eV	$T-T, eV$		τ_σ, ns	$\tau_\pi, 10^{-6} s$	E_σ, eV	E_π, eV	E, eV		S/D
	F_2	F_2	F_2	F_2	АЭ	АЭ	АЭ	АЭ	АЭ	V_k	H	
KI		6 [13]	0.8 [14]	1.4	1.4	2.3 [18]	4.4 [1]	4.13 [19]	3.34 [19]	1.08	2.8	0.33 [6]
				1.6	1.6					1.55	2.23	
				2.2	2.2					2.12	[19]	
				3.2	3.2					3.10	[19]	
				[17]	[17]					2.0	[20]	
KBr		14 [13]	1 [14]	1.6	1.58	3.3 [18]	130 [1]	4.4 [19]	2.44 [19]	1.38		0.45 [6]
				1.8	1.76					1.65	3.26	
				2.24	2.24					3.22	[19]	
				[15]	[15]					3.2	[19]	
				3.3	3.3					2.0	[20]	
KCl	28 [12]	100 [13]	1.1 [14]	1.8	1.87	5000 [1]			2.54 [19]			0.6 [6]
				2.1	2.12					1.65		
				2.45	2.45					3.4	3.69	
				[15]	[15]					[20]	[19]	
				3.7	3.7					2.0	[19]	
NaCl	26 [12]		1.2 [14]	2.1	2.08	2.8 [18]	300 [1]	5.47 [19]	3.47 [19]	3.28	3.9	0.38 [6]
				3.2	3.2					3.2	[19]	
				3.9	3.9					2.0	[19]	
				[17]	[17]					2.0	[19]	
										2.0	[19]	

Примечание. Спектры поглощения приведены при 10 К.

При этом оказалось, что тенденция увеличения времени жизни в триплетном состоянии в ряду галогенидов калия с ростом параметра Рэбина-Клика имеет место как для АЭ, так и для F_2 -центров (см. таблицу). И если для АЭ такая тенденция объясняется изменением точечной симметрии центра [1,5], то совершенно очевидно, что точечная симметрия F_2 -центров во всех кристаллах одинакова.

Из сопоставления спектров $T-T$ -поглощения АЭ и F_2 -центров в одном и том же кристалле (см. таблицу) следует, что в кристаллах KCl, KBr и NaCl спектральный состав переходов в области 1–3 eV обоих центров одинаков. В кристалле KI в многополосном спектре АЭ положение самой длинноволновой полосы совпадает с положением единственной полосы в спектре F_2 -центров. Как отмечалось выше, в спектре поглощения триплетных АЭ присутствуют переходы в электронном и дырочном компонентах, тогда как в спектре поглощения триплетных F_2 -центров — только переходы в электронном компоненте. Следовательно, можно утверждать, что в каждом (из представленных в таблице) кристалле имеет место совпадение спектрального состава $T-T$ -переходов в электронном компоненте F_2 -центров и АЭ [26].

Из сопоставительного анализа спектральных характеристик АЭ и F_2 -центров в триплетном состоянии в одном и том же кристалле и в ряду ЩГК можно сделать следующие выводы.

1) Совпадение спектрального состава $T-T$ -поглощательных переходов в электронном компоненте АЭ и F_2 -центров в кристаллах KI, NaCl, KCl и KBr свидетельствует об отсутствии влияния различия в структуре ядер указанных центров на спектральное положение этих переходов. В самом деле, в сравниваемых центрах ядро представляет собой или две свободные анионные вакансии (F_2 -центр во всех кристаллах), или молекулу X_2^- частично смещенную из центрально-симметричного положения и находящуюся рядом с зарождающейся вакансией (в АЭ в кристаллах KI и NaCl), или молекулу X_2^- , занимающую один анионный узел рядом с анионной вакансией (в АЭ в кристаллах KCl и KBr).

2) Принципиальное отличие спектров $T-T$ -поглощательных переходов АЭ и F_2 -центров заключается в наличии в АЭ (кроме переходов в электронном компоненте) переходов в дырочном компоненте. Это отличие может быть использовано как критерий разделения переходов в электронном и дырочном компонентах АЭ в любых кристаллах, для которых известны спектры $T-T$ -переходов АЭ и F_2 -центров.

Особенно актуален вопрос разделения при анализе спектров АЭ в иодидах, где переход в дырочном компоненте АЭ совпадает с переходами в V_k -центрах. Известно, что в V_k -центре этих кристаллов за счет конфигурационного и спин-орбитального взаимодействий имеют место дополнительное расщепление и смешивание Π - и Σ^+ -состояний и появление дополнительных переходов

в области ниже 3eV , спектральное положение и тип поляризации которых могут совпадать с переходами в электронном компоненте [20].

Мы предлагаем критерий разделения переходов в электронном и дырочном компонентах АЭ, заключающийся в следующем: полосы в спектре $T-T$ -поглощения, положение которых совпадает для АЭ и F_2 -центров, в АЭ принадлежат переходам в электронном компоненте. Например, из сравнения спектров $T-T$ -переходов в F_2 -центрах и АЭ в кристалле KI следует, что только одна полоса (1.4eV) принадлежит переходам в электронном компоненте, тогда как остальные полосы соответствуют переходам в дырочном компоненте АЭ (см. таблицу). Прямым подтверждением правильности такого заключения является наличие таких переходов в молекуле I_2^- [20].

3) Совпадение спектрального состава $T-T$ -переходов в электронном компоненте АЭ и F_2 -центров свидетельствуют об одинаковой структуре ближайших координационных сфер сравниваемых центров.

Известно, что введение тяжелых анионных и легких катионных гомологов в кристалл приводит к созданию под действием радиации АЭ, спектрально-кинетические параметры которого отличаются от АЭ в регулярной решетке. Наблюдаются изменения времени жизни и спектрального положения излучательных переходов, а также спектра $T-T$ -поглощательных переходов только электронного компонента АЭ. Например, в кристаллах KCl-Na спектр $T-T$ -переходов в электронном компоненте АЭ при 80K состоит из широкой неоднородной полосы 2eV [27,28] в отличие от спектра чистого кристалла, в котором имеется одна полоса 2.2eV ; спектр $T-T$ -переходов электронного компонента АЭ в RbCl и RbCl-I при 10K состоит из полос 1.7 , 1.95 , 2.25 и 1.5 , 1.7 , 1.85eV соответственно [29]; в KCl и KCl-I — 2.0 и 1.65eV соответственно [30]; в KBr и KBr-I — 1.7 и 1.13eV соответственно [31] (в последних двух случаях спектры АЭ приведены при 80K).

Нами доказано [31,32], что введение галоидной примеси приводит к созданию не гетерогалоидных, как это предполагается, например, в [29], а окологалоидных АЭ, в состав которых входят гомогалоидное ядро и ион примеси в ближайшей координационной сфере. Поскольку смещение в длинноволновую область положения полос в спектре $T-T$ -поглощения электронного компонента АЭ наблюдается при введении как катионных, так и анионных гомологов, очевидно существование общей причины смещения, заключающейся, по нашему мнению, в наличии примеси в ближайшем окружении АЭ в активированных кристаллах. О том, что спектральное положение $T-T$ -переходов в электронном компоненте АЭ отражает состояние именно ближайшего окружения, а не структуру ядра АЭ, свидетельствуют и выводы настоящей работы, основанные на результатах сравнительного анализа спектров поглощения АЭ в различных ЦГК. Сильное взаимодействие электронного компонента АЭ с ядрами лигандов и слабое его взаимодействие

с ядром следует также и из анализа спектра оптически детектируемого электронного парамагнитного резонанса АЭ в кристаллах KCl [33].

Список литературы

- [1] K. Song, L. Chen. J. Phys. Soc. Jap. **58**, 8, 3022 (1989).
- [2] C.H. Leung, G. Brunet, K.S. Song. J. Phys. **C18**, 4459 (1985).
- [3] K. Song, C. Leung, R. Williams. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 683 (1989).
- [4] K. Song, C. Leung. J. Phys.: Cond. Matter **1**, 8425 (1989).
- [5] K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. Springer, Berlin (1993). 404 p.
- [6] H. Rabin, C. Klick. Phys. Rev. **117**, 1005 (1960).
- [7] R.T. Williams, H. Lui, G.P. Williams, K.J. Platt. Phys. Rev. Lett. **66**, 16, 2140 (1991).
- [8] Л.А. Лисицына, Е.В. Гречкина, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын. ФТТ **43**, 9, 1613 (2001).
- [9] В.М. Лисицын. Сб.: Сильноточные импульсные электронные пучки в технологии / Под ред. Г.А. Месяца. Наука, Новосибирск (1983). С. 61–72.
- [10] T. Suzuki, K. Tanimura, N. Itoh. Phys. Rev. **B49**, 11, 7233 (1994).
- [11] D. Block, F. Wasiela, Y.M. d'Aubinge. J. Phys. **C11**, 4201 (1978).
- [12] L. Bosi, C. Bussolati, S. Cova. Phys. Stat. Sol. **50**, 1, 311 (1972).
- [13] I. Schneider, M. Caspari. Phys. Rev. **113**, A1193 (1964).
- [14] H.J. Hoffman. J. Phys. **41**, 359 (1980).
- [15] M. Ikezawa, M. Ueta. J. Phys. Soc. Jap. **18**, 145 (1963); M. Ikezawa. J. Phys. Soc. Jap. **19**, 4, 529 (1964).
- [16] W. Compton, C. Klick. Phys. Rev. **112**, 1620 (1958).
- [17] R. Williams, M. Kabler. Phys. Rev. **B9**, 4, 1897 (1973).
- [18] I.M. Blair, D. Pooley, D. Smith. J. Phys. **C5**, 1537 (1972).
- [19] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 262 с.
- [20] Point defects in solids / Ed. J.H. Crawford, L.M. Slifkin. Plenum Press, N.Y. (1972). Vol. 1. 556 p.
- [21] K. Tanimura, K. Soda, N. Itoh. Solid State Commun. **36**, 745 (1980).
- [22] K. Song, A. Stoneham, A. Harker. J. Phys. **C8**, 1125 (1975).
- [23] N. Itoh, A. Stoneham, A. Harker. J. Phys. **C10**, 4197 (1977).
- [24] K. Edamatsu, M. Sumita, S. Hirota, M. Hirai. Phys. Rev. **B47**, 11, 6747 (1993).
- [25] S. Hirota, K. Edamatsu, M. Hirai. Phys. Rev. Lett. **67**, 23, 3283 (1991).
- [26] Л.А. Лисицына. Изв. вузов. Физика **38**, 8, 115 (1995).
- [27] K. Nanimura, N. Nurakami, N. Itoh. J. Phys. Soc. Jap. **51**, 3, 888 (1982).
- [28] Y. Hirano, N. Itoh. Phys. Lett. **A60**, 5, 465 (1977).
- [29] O. Arimoto, K. Sasaki, K. Kan'no, Y. Nakai. J. Phys. Soc. Jap. **54**, 8, 3188 (1985).
- [30] В.М. Лисицын, А.А. Малышев, В.Ю. Яковлев. ФТТ **25**, 11, 3356 (1983).
- [31] М.Ф. Кузнецов, В.И. Корепанов. Опт. и спектр. **64**, 960 (1988).
- [32] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. Изв. вузов. Физика **39**, 11, 94 (1996).
- [33] П.Г. Баранов. Изв. АН СССР. Сер. физ. **45**, 254 (1981).