

УДК 531.9

© 1990

СОЗДАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

И. П. Денисов, В. Ю. Яковлев

Методами оптической спектроскопии с временным разрешением 7 нс для ряда щелочно-галлоидных кристаллов (ЩГК) изучены закономерности создания и разрушения первичных центров окраски при импульсном облучении электронами ($E=0.25$ МэВ, $t_n=10$ нс, флюенс $P=7.6 \cdot 10^{21}$ эл. \cdot см $^{-2}$). Определены значения выхода η и характеристического времени разрушения τ короткоживущих F, H-пар центров окраски и автолокализованных экситонов (АЛЭ) в диапазоне температур 80—400 К. Установлена корреляция между процессами образования устойчивых и короткоживущих F-центров в группе кристаллов хлоридов и бромидов K и Rb, аналогичная известной корреляции между созданием F-центров и АЛЭ триплетного типа в NaCl и иодидах щелочных металлов. Предложена общая для ЩГК модель распада двухгаллоидных АЛЭ на дефекты, в соответствии с которой тип взаимосвязи термоактивированных процессов (создания устойчивых F-центров, тушения π -люминесценции и образования короткоживущих F, H-пар) определяется относительным расположением энергетических минимумов двух состояний АЛЭ — π -излучательного и соответствующего промежуточной паре дефектов, — связанных общей потенциальной поверхностью. Выявлены закономерности в ряду ЩГК, устанавливающие наличие связи между характеристиками дефектообразования (η_F , η_s , τ_F , τ_s , E_p и E_s) и кристаллическими параметрами (отношением длины двухгаллоидного ядра АЛЭ к межкатионному расстоянию).

Основными оптически детектируемыми первичными центрами окраски, наводимыми радиацией в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК), являются автолокализованные экситоны (АЛЭ) в нижайшем π -излучательном состоянии, и F, H-пары центров окраски [1-3]. Создание пар F- и H-центров происходит при безызлучательном распаде АЛЭ из высоких возбужденных состояний [4] в результате трансляционного смещения дырочного ядра экситона, активируемого либо внешним теплом [5-7], либо энергией, выделяющейся в ходе электронно-колебательной релаксации АЛЭ [8, 9]. В отношении взаимосвязи термоактивированных процессов накопления F-центров и тушения π -люминесценции ЩГК делятся на две группы. В кристаллах I группы (NaCl, NaBr, иодиды щелочных металлов) эти процессы являются конкурирующими [6], в кристаллах II группы (хлориды и бромиды калия и рубидия) прямая корреляция между ними отсутствует. Единого для обеих групп подхода к описанию процессов радиационного дефектообразования в настоящее время не сложилось: нет общего мнения относительно стартовой позиции двухгаллоидного ядра экситона для его разделения на F- и H-компоненты [10], а также относительно конфигурации ядерного скелета АЛЭ в π -излучательном состоянии (существуют так называемые одно- и внецентровые модели АЛЭ) [11, 12].

В настоящей работе сделана попытка отыскания общих для кристаллов I и II группы закономерностей радиационного дефектообразования с использованием техники оптической спектроскопии с временным разрешением. Использовались образцы неактивированных монокристаллов NaCl и галогенидов калия и рубидия, выращенных в ЛТИ им. Ленсета. Образцы облучались изодозными импульсами ускоренных электро-

нов с энергией 0.25 МэВ, длительностью 10 нс. Дозиметрия пучка производилась с помощью калориметрического измерителя мощности лазерного излучения ИМО-2Н [13]. Спектрально-временные характеристики центров окраски, создаваемых в кристаллах импульсом радиации, изучались на импульсном спектрометре с временным разрешением 7 нс в области температур 80—400 К, энергии фотонов 5.5—1 эВ. Выход центров η определялся в расчете на одну электронно-дырочную пару по оптической плотности в максимуме соответствующей полосы (F либо АЛЭ), измеренной в момент окончания импульса облучения, на основе соотношения Смакулы по формуле

$$\eta = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{n}{f(n^2 + 2)^2} WD \langle \epsilon \rangle P^{-1},$$

где n — показатель преломления; f — сила осциллятора, принималась одинаковой для полос F-центров и электронных пиков АЛЭ [1]; W — полуширина полосы, эВ; D — оптическая плотность в максимуме полосы; $\langle \epsilon \rangle$ — средняя энергия, затрачиваемая на создание одной электронно-дырочной пары; $t \langle \epsilon \rangle = 1.5 E_g$ — ширины запрещенной зоны [14]; P — флюенс энергии пучка, эВ·см⁻².

На рис. 1 представлены спектры переходного оптического поглощения кристаллов, измеренные в момент окончания импульса облучения при

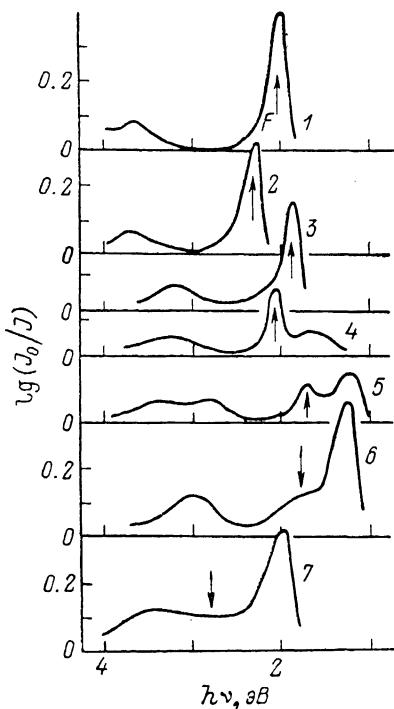


Рис. 1. Спектры оптического поглощения, измеренные при 80 К в момент окончания импульса электронного облучения кристаллов.

1 — RbCl, 2 — KCl, 3 — RbBr, 4 — KBr, 5 — RbI, 6 — KI, 7 — NaCl.

80 К. В спектрах кристаллов II группы (хлоридов и бромидов К и Rb) доминируют полосы F-центров (на рис. 1 они отмечены стрелками), в спектрах RbI, KI и NaCl — АЛЭ триплетного типа. В KBr и, возможно, RbI F-центры и АЛЭ наводятся при 80 К в сопоставимых количествах.¹ Как показали выполненные нами количественные оценки, наибольший выход АЛЭ ($\eta_a = 1.8 \cdot 10^{-1}$) имеет кристалл NaCl, наибольший выход F-центров — RbCl ($\eta_F = 1.1 \cdot 10^{-1}$).

Общим для изученных систем свойством спектров является их неустойчивый характер: стабильная окраска при 80 К обеспечивалась не более чем 3 % от числа первоначально созданных центров. Во всех кристаллах независимо от типа наводимых центров релаксация поглощения описывалась экспоненциальным законом с индивидуальными для отдельных кристаллов постоянными времени. Для кристаллов I группы экспоненциальный ход релаксации, естественно, обусловлен излучательной аннигиляцией АЛЭ в результате спонтанных интеркомбинационных переходов; для кристаллов II группы нами была проделана стандартная процедура по определению порядка реакции путем изменения исходной концентрации F- и H-центров. Было установлено, что рекомбинация F- и H-центров в RbCl, KCl, RbBr и KBr при 80 К имеет первый порядок;

¹ Идентифицировать однозначно F-центры в RbI оказалось затруднительным: полоса в области 1.7 эВ, совпадая по спектральным параметрам с F-полосой [20], релаксирует при 80 К после окончания импульса с характерной для π -люминесценции постоянной времени $\tau = 200$ нс.

Сделан вывод о том, что при низких температурах в кристаллах II группы F- и H-центры создаются преимущественно попарно на небольшом взаимном удалении (в области взаимного притяжения [15]).

С увеличением температуры радиационного воздействия в области 80—400 К во всех системах наблюдались явления уменьшения характеристического времени релаксации и амплитуды неустойчивого поглощения, увеличения интенсивности наводимой за импульс устойчивой F-окраски. Эти закономерности иллюстрируются на примере представителей групп — кристаллов RbCl и KI (рис. 2, 3), где в аррениусовских координатах приведены зависимости от температуры выхода устойчивых F-центров (1), короткоживущих F, H-пар (рис. 2, 2) и АЛЭ в π -излуча-

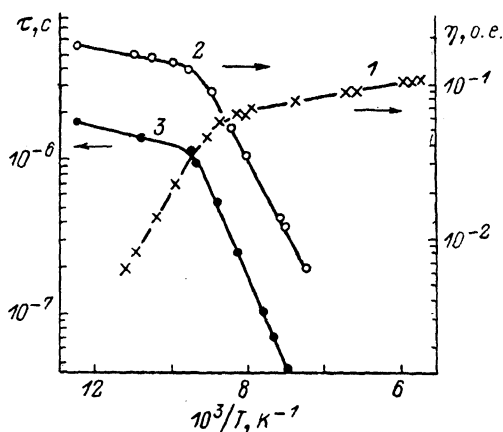
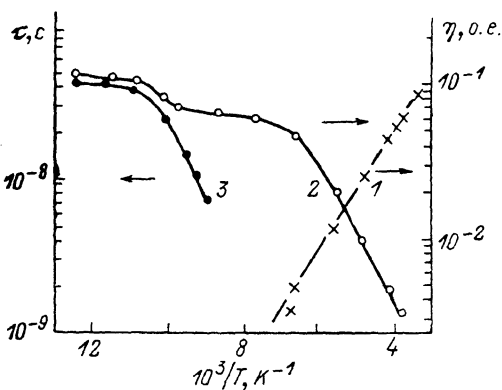


Рис. 2. Температурная зависимость выхода устойчивых (1) и неустойчивых (2) F, H-пар центров окраски, генерированных в кристалле RbCl импульсом электронов. Характеристическое время жизни неустойчивых F, H-пар (3).

Рис. 3. Зависимость от температуры выхода (2) и характеристического времени жизни (3) АЛЭ в π -излучательном состоянии, выхода F-центров (1) в кристалле KI.

тельном состоянии (рис. 3, 2), а также характеристического времени разрушения короткоживущих F, H-пар и АЛЭ (3 на рис. 2, 3 соответственно, правая шкала). Значения энергии активации процесса создания устойчивых F-центров в изученных кристаллах, найденные по наклону зависимостей, аналогичных рис. 2, 3, представлены в таблице. Здесь же приведены полученные нами данные о выходе и времени жизни

Выход и время жизни при 80 К F, H-пар центров окраски η_F и τ_F , автолокализованных экситонов η_a и τ_a , энергия активации процессов создания устойчивых F-центров E_p , тушения π -люминесценции экситонов E_t в ШГК

Кристаллы	Выход на одну (e+h) пару		Энергия активации, эВ		Время жизни		L/R
	η_F	η_a	E_p	E_t	τ_F	τ_a	
RbCl	0.11	$<2 \cdot 10^{-3}$	0.10	0.009*	$4.5 \cdot 10^{-8}$	—	1.23
KCl	0.09	$<2 \cdot 10^{-3}$	0.07	0.012*	$2.5 \cdot 10^{-8}$	—	1.40
RbBr	0.08	$<2 \cdot 10^{-3}$	0.06	0.008*	$2.0 \cdot 10^{-8}$	—	1.41
KBr	0.055	0.025	0.04	0.037*	$8 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 10^{-9}$	1.47
RbI	(0.035)	0.040	0.06	0.070*	$(2 \cdot 10^{-7})$	$2 \cdot 10^{-7}$	1.48
KI	$<2 \cdot 10^{-3}$	0.120	0.10	0.100	—	$1.7 \cdot 10^{-6}$	1.54
NaCl	$<2 \cdot 10^{-3}$	0.180	0.11**	0.140*	—	$4 \cdot 10^{-5}$	1.59

* По данным [16]. ** По данным [22]. В круглых скобках приведены значения η_F и τ_F , полученные в предположении о принадлежности полосы поглощения 1.7 эВ в RbI F-центрам окраски.

центров окраски при 80 К, а также взятые из [16] сведения об энергии теплового тушения π -люминесценции в различных кристаллах.

Сравнивая результаты по изучению температурных зависимостей создания и накопления центров окраски в кристаллах I и II групп, можно отметить их явную общность, которая заключается в том, что возрастание выхода устойчивых F-центров с ростом T в кристаллах как I, так и II группы сопровождается уменьшением выхода и характеристического времени неустойчивых центров окраски, каковыми являются либо АЛЭ в π -излучательном состоянии (I группа), либо пары короткоживущих близкорасположенных F- и H-центров (II группа). Существование подобных, общих для изученных систем, закономерностей позволяет рассмотреть совокупность процессов создания и преобразования центров окраски на основе единой для обеих групп ЩГК схемы экситонного распада в рамках представлений о том, что основным механизмом создания дефектов при $T > 80$ К является термоактивированный процесс смещения дырочного ядра АЛЭ из равновесного положения в состояние, соответствующее разделенным в пространстве F- и H-центрам [6].

На рис. 4, а изображена адиабатическая потенциальная поверхность, соединяющая π -излучательное состояние АЛЭ (π -АЛЭ) и основное состояние

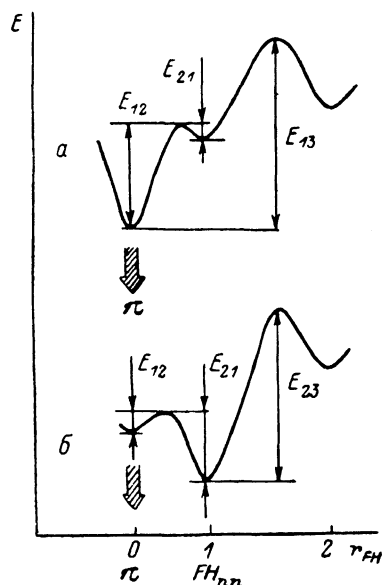


Рис. 4. Потенциальный рельеф для движения галлоида в направлении $\langle 110 \rangle$ в ходе распада экситона на F- и H-центры в кристаллах I (а) и II (б) группы.

F, H-пары в кристалле NaCl. По оси абсцисс отложено расстояние между F- и H-центрами; $r=0$ соответствует конфигурации ядра АЛЭ V_k -типа. Поверхность содержит активационные барьеры, определяющие температурные зависимости образования F-центров и тушения π -люминесценции, а также состояние промежуточной дефектной пары — F и H-центров, расположенных в соседних анионных узлах (FH_{nn} с $r=1$; рис. 4а) [17].

В кристаллах I группы состояние FH_{nn} проявляется в виде бесструктурного по спектру поглощения с пикосекундными временами релаксации [17]. В кристаллах II группы, как показали теоретические расчеты [12, 23], конфигурация АЛЭ FH_{nn} -типа является наиболее энергетически выгодной, поэтому состояние FH_{nn} интерпретируется в этих работах как соответствующее π -люминесцентному состоянию АЛЭ. Однако, учитывая антибатный ход зависимостей 1, 2 (рис. 2), а также мономолекулярный характер релаксации F- и H-полос поглощения в кристаллах II группы при 80 К, логичной представляется гипотеза о том, что состояние FH_{nn} в этих кристаллах обусловлено не АЛЭ в π -излучательном состоянии, а парами короткоживущих F- и H-центров, безызлучательно аннигилирующих при $T \leq 80$ К в наносекундном диапазоне времен (спектры 1—4 на рис. 1). Сосуществование в кристаллах II группы при низких температурах (~ 10 К) и короткоживущих F, H-пар, и триплетных АЛЭ [1] указывает, по-видимому, на то, что в ходе экситонной релаксации заселяются оба состояния: π -люминесцентное АЛЭ с $r=0$, FH_{nn} с $r=1$. Поскольку выход неустойчивых F, H-пар в кристаллах II группы значительно (в ~ 5 раз в KCl при 5.5 К [18]) превышает выход триплетных АЛЭ, а заселение обоих состояний происходит за времена, достаточные для установления теплового равновесия между ними [6, 17], представляется естественным заключение

о том, что в кристаллах II группы в отличие от I минимум состояния FH_{nn} расположен по энергии ниже, чем у АЛЭ триплетного типа.

Модель потенциального рельефа для движения галоида в окрестности $r=0$ в кристаллах II группы, соответствующая изложенным представлениям, изображена на рис. 4, б. По предлагаемой модели в кристаллах II группы, так же как и I, π -люминесцентное состояние АЛЭ имеет одноцентровую конфигурацию дырочного ядра V_k -типа ($r=0$). Отличие рельефов *a* и *б* на рис. 4 заключается в том, что минимум потенциальной энергии в кристаллах I группы приходится на π -АЛЭ ($r=0$), а II — на FH_{nn} ($r=1$).

Это отличие, имея в общем количественный характер, является причиной качественных изменений в структуре взаимосвязей термоактивированных процессов. В кристаллах I группы состояние π -АЛЭ, обла-

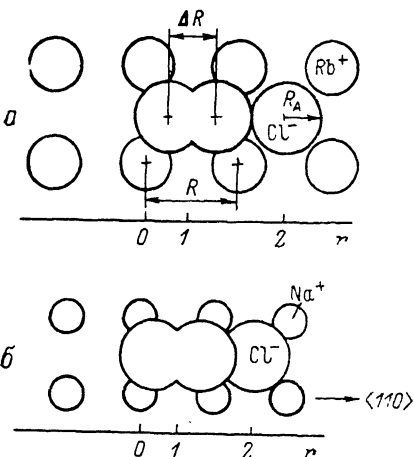


Рис. 5. Фрагменты решетки кристаллов RbCl (а) и NaCl (б), включающие FH_{nn} -конфигурацию АЛЭ.

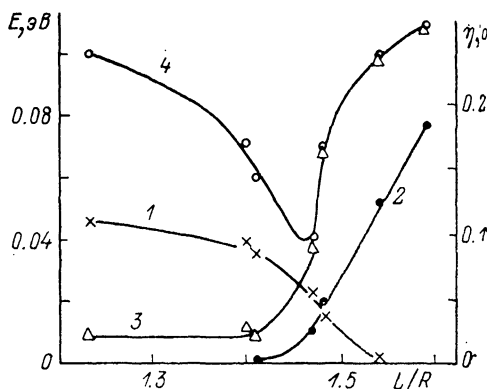


Рис. 6. Зависимость от параметра L/R (L — длина X_2^- -молекулы, R — межячейное расстояние) выхода неустойчивых F, H-пар (1) и АЛЭ в $^3\Sigma_u^+$ -состоянии (2) при 80 К, энергии активации процессов создания устойчивых F-центров (3), тушения π -люминесценции [16] (4).

дающее минимумом энергии, является стартовым как для испускания π -люминесценции, так и для создания далеко разделенных F- и H-центров с $r \geq 2$, поэтому оба процесса контролируются одним и тем же активационным барьером E_{13} (рис. 4, а). В кристаллах II группы (рис. 4, б) основное состояние FH_{nn} приходится на позицию с $r=1$, поэтому процессы тушения π -люминесценции и создания F-центров управляются разными барьерами — E_{12} и E_{23} соответственно. Этим хорошо объясняется существование корреляции между выходом стабильных и неустойчивых F, H-пар, с одной стороны, и ее отсутствие между излучательным и безизлучательным каналами экситонного распада в кристаллах II группы — с другой.

В вопросе о природе различия в энергетике кристаллов I и II групп представляется разумным предположение о том, что уровень энергии системы в состоянии FH_{nn} определяется степенью деформации решетки в окрестности $r=1$, возникающей при размещении двухгалоидного ядра АЛЭ — молекулярного иона X_2^- (X — атом галоида) — в соседнем с F-анионном узле. Очевидно, степень деформации будет тем выше, чем больше размеры X_2^- -молекулы по сравнению с размерами окружающей ее катионной «клетки». В предельном случае можно, по-видимому, ожидать полного исчезновения барьера E_{21} . Сказанное иллюстрируется рис. 5, а, б, где в масштабе изображены фрагменты решетки, включающие FH_{nn} -конфигурацию, для полярных представителей групп — кристаллов RbCl

(а) и NaCl (б). Можно видеть, что в RbCl X_2^- -молекула относительно свободно размещается внутри катионной «клетки», в то время как для NaCl ее размещение в соседнем с F-анионном узле связано с существенной деформацией решетки, так что в принципе возникает вопрос о существовании выраженного локального минимума энергии в позиции FH_{nn} для некоторых кристаллов I группы.

Линейный размер L молекулярного иона X_2^- приближенно оценивался нами как $L = \Delta R + 2R_A$, где ΔR — расстояние между галоидами в X_2^- -центре — принято равным рассчитанному в [19] для V_k -центров; R_A — радиус аниона [20]. В качестве параметра, характеризующего степень деформации решетки, было принято отношение L/R ($R = a\sqrt{2}$ — межанионное расстояние).

В порядке возрастания L/R кристаллы образуют ряд $RbCl \rightarrow KCl \rightarrow RbBr \rightarrow KBr \rightarrow RbI \rightarrow KI \rightarrow NaCl$, который совпадает, за исключением позиции двух кристаллов KI и NaCl, с рядом из диаграммы Рабина—Клика [21]. В [21] за основу построения ряда бралось отношение межанионного расстояния S к диаметру атома галоида D , отражающее долю «свободного пространства» в цепочках анионов, и в этом смысле параметры L/R и S/D достаточно близки по физическому содержанию, однако L/R , по нашему мнению, более полно соответствует современным представлениям о механизме создания дефектов в ШГК.

Можно видеть, что построенный на основе L/R ряд разделен на две группы в четком соответствии с общепринятой градацией по типу температурных зависимостей. Переход от одной группы к другой, как показал анализ представленных в таблице данных, происходит не скачкообразно: весь набор изученных характеристик (η_F , η_s , τ_F , τ_s , E_t и E_p) в ряду претерпевает монотонные изменения. Так, выход короткоживущих F-центров при 80 К уменьшается, а выход АЛЭ триплетного типа растет по мере увеличения L/R ; в область пересечения зависимостей η_F и η_s от L/R попадают кристаллы KBr и RbI (рис. 6, 1, 2). Аналогичным образом зависят от L/R и характерные времена жизни τ_F и τ_s ; в KBr и RbI, как видно из таблицы, они равны между собой ($\tau_F = \tau_s = 200$ нс в RbI и $\tau_F = \tau_s = 8$ нс в KBr).

Особый интерес представляют закономерности изменения в ряду термоактивационных характеристик E_t и E_p , формирующих структуру потенциального рельефа: энергия активации тушения π -люминесценции E_t (рис. 6, 3) увеличивается с ростом L/R от ~ 9 мэВ в RbCl до 110 мэВ в NaCl; энергия активации процесса создания разделенных пар F- и H-центров плавно уменьшается в ряду от $E_p \approx 0.1$ эВ в RbCl до 0.04 эВ в KBr, а затем увеличивается, совпадая по значениям с энергией тушения люминесценции (рис. 6, 4). Отмеченные закономерности в рамках предлагаемого подхода представляют собой результат трансформации потенциального рельефа для движения галоида с ростом L/R (рис. 4), обусловленной увеличением энергии системы в состоянии FH_{nn} .

Исходя из вышеизложенного, можно сделать следующие обобщения. Экспериментально установленные для ряда кристаллов закономерности образования F-центров и АЛЭ триплетного типа могут быть описаны на основе общей для всех ШГК простой конфигурационной модели, рассматривающей два возбужденных состояния кристалла (π -АЛЭ и FH_{nn}) и состояние, соответствующее разделенным F- и H-центрам, связанные общей потенциальной поверхностью. По модели, во всех ШГК АЛЭ в π -излучательном состоянии имеют одноцентровую конфигурацию дырочного ядра, а состояние FH_{nn} в кристаллах II группы проявляется при низких температурах в виде полос короткоживущих F- и H-центров окраски. Процессы взаимных преобразований вида (π -АЛЭ) \rightleftharpoons (FH_{nn}) и создания разделенных F, H-пар управляются расположенными на этой поверхности барьерами. Критерием принадлежности кристалла к I или II группе является относительное расположение уровней π -АЛЭ и FH_{nn} в шкале энергии, которое в свою очередь определяется соотношением

размеров двухгаллоидного ядра АЛЭ и постоянной решетки. Таким образом, устанавливается связь характеристик термоактивированных процессов создания и разрушения первичных центров окраски с кристаллографическими параметрами ЦГК.

В заключение авторы благодарят И. В. Васильева за предоставленные кристаллы, а также В. М. Лисицына, С. А. Чернова за полезные замечания и дискуссии.

Список литературы

- [1] Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. N 4. P. 1897—1907.
- [2] Ueta M. // J. Phys. Soc. Jap. 1967. V. 23. N 6. P. 1265—1279.
- [3] Kondo Y., Hirai M., Ueta M. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 33. N 1. P. 151—157.
- [4] Витол И. К. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1966. Т. 30. № 4. С. 564—569.
- [5] Williams R. T. // Semiconductors and Insulators. 1983. V. 5. P. 457—472.
- [6] Itoh N., Eshita T., Williams R. T. // Phys. Rev. B: Condens. Matt. 1986. V. 34. N 6. P. 4230—4234.
- [7] Кравченко В. А., Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3473—3477.
- [8] Витол И. К., Луцкич Ч. Б., Эланго М. А. // ФТТ. 1968. Т. 10. № 9. С. 2753—2759.
- [9] Toyozawa Y. // Phys. Soc. Jap. 1978. V. 44. N 2. P. 482—488.
- [10] Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г., Чернов С. А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в ЦГК. Рига, 1987. 183 с.
- [11] Kabler M. N. // Phys. Rev. 1964. V. 136A. N 5. P. 1296—1302.
- [12] Song K. S., Leung C. H. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1979. V. 12. P. L67—L70.
- [13] Шпак В. Г. // ПТЭ. 1980. № 3. С. 165—167.
- [14] Луцкич Ч. Б., Соовик Т. А. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1961. В. 15. С. 103—126.
- [15] Денисов И. П., Кравченко В. А., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1610—1613.
- [16] Jkezawa M., Kojima T. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 27. N 6. P. 1551—1563.
- [17] Williams R. T., Craig B. B., Faust W. L. // Phys. Rev. Lett. 1984. V. 52. N 19. P. 1709—1712.
- [18] Yoshinari T., Jwano H., Hirai M. // J. Phys. Soc. Jap. 1978. V. 45. N 3. P. 936—943.
- [19] Cade P. E., Stoneham A. M., Tasker P. W. // Phys. Rev. B. 1984. V. 30. N 8. P. 4621—4639.
- [20] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1977. 208 с.
- [21] Rabin H., Klick C. C. // Phys. Rev. 1960. V. 117. N 4. P. 1005—1010.
- [22] Karasawa T., Hirai M. // J. Phys. Soc. Jap. 1975. V. 39. N 4. P. 999—1003.
- [23] Williams R. T., Song K. S., Faust W. L., Leung C. H. // Phys. Rev. B. 1986. V. 33. N 10. P. 7232—7240.

Томский политехнический институт
им. С. М. Кирова
Томск

Поступило в Редакцию
13 марта 1989 г.
В окончательной редакции
15 июня 1989 г.