

УДК 535.37; 535.343.2 : 535.548

© 1992

ФОТОПЕРЕНОС ЭЛЕКТРОНА В $\text{CaF}_2\text{—Eu}$

В. В. Пологрудов, Г. И. Калиновский

В исследованных кристаллах обнаружен фотоперенос электрона от Eu^{2+} , Eu^{3+} и $\text{F}_2(\text{O}^{2-})$ -центров на пространственно удаленные центры захвата. Экспериментальные проявления следующие. 1) При возбуждении кристаллов излучением азотного лазера, кроме хорошо известного экспоненциального затухания люминесценции, имеет место неэкспоненциально затухающее послесвечение, обусловленное туннельным возвращением электрона. 2) Возбуждение в длинноволновой полосе поглощения Eu^{2+} при наличии стадии гиперболического затухания люминесценции сопровождается фототоком. Фотопроводимость термически стимулируемая. Фотопереносу электрона от Eu^{3+} ионов фототок не сопутствует.

Результаты объясняются формированием в процессе возбуждения кратковременной эксимероподобной молекулярной связи между пространственно разделенными точечными дефектами.

Согласно сложившимся в настоящее время представлениям, основой которых является приближение изолированных дефектов, возбуждение в примесных полосах поглощения кристаллофосфора при отсутствии термической ионизации возбуждаемого центра может приводить лишь к электронным процессам, не выходящим за пределы кристаллического узла. Эксперименты, проведенные на щелочно-галогенидных кристаллах, активированных как рутуподобными ионами, так и европием [¹⁻⁴], показали, что при активаторном возбуждении в этих системах происходит перенос электрона на пространственно удаленный центр захвата. Перенос осуществляется без участия зонных состояний носителей заряда. Очевидно, на подобное явление обращал внимание Теофилов [^{5, 6}], зарегистрировавший фотоперенос электрона на расстояния, в десятки раз превышающие межатомные, в монокристаллах $\text{MeF}_2\text{—Eu}$, Sm . Он отмечал, что это явление представляет, по-видимому, достаточно широкий интерес для понимания ряда электронных процессов, протекающих в твердых телах. В работах [^{1, 2}] сделан вывод о том, что фотоперенос является результатом перекрытия компактного возбуждаемого состояния поглощающего иона и размытого заполняемого состояния пространственно удаленного центра, захватывающего электрон. При этом благодаря перекрытию электронных состояний и их изоэнергетичности при активаторном возбуждении возникает кратковременная молекулярная связь между поглощающим ионом и центром захвата, разрушаемая в процессе релаксации атомного состояния электронной ловушки, т. е. при заселении электроном ловушки. Кратковременность связи определяется скоростью решеточной релаксации, существенно превышающей скорость радиационного перехода.

В настоящей работе явления фотопереноса исследуются на кристаллах $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$, Eu^{3+} и $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$, Eu^{3+} , O^{2-} .¹

¹ Все кристаллы были любезно предоставлены нам П. В. Фигурой.

Общая концентрация европия в исследованных кристаллах, определенная химическим анализом, варьировалась в пределах от 0.3 до 0.7 мол.%. Концентрация ионов двухвалентного европия оценивалась по величине коэффициента активаторного поглощения с использованием рекомендаций авторов работы [7]. Люминесценция и фототок возбуждались излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм, $\tau = 10$ нс) при плотностях мощности, не превышавших 10^3 Вт/см². Люминесценция выделялась монохроматором. Спектры свечения прослежены в режиме автоматической записи как в момент возбуждения, так и спустя 300 мкс и 3—5 мс после возбуждения. Сигнал с фотоумножителя подавался либо на запоминающий осциллограф, либо на самопишущий потенциометр с временем пробега каретки 1 с. При исследовании дальних стадий затухания световой поток поступал на фотоумножитель спустя 10^{-4} или 1 с после возбуждения. При измерениях фототока на образцы наносились электроды из индий-галлиевой эвтектики. Напряженность поля при толщине кристаллов 0.5 мм не превышала 10^4 В/см. Чувствительность установки, в которой использовался электрометрический усилитель VI—2, составляла 10^{-14} А. Освещение кристаллов производилось под углом 45° к направлению силовых линий поля. Люминесценция регистрировалась со стороны возбуждаемой грани кристалла.

Излучение азотного лазера возбуждает люминесценцию ионов Eu^{2+} , попадая практически в максимум длинноволновой полосы поглощения, обусловленной $f-d$ переходами в Eu^{2+} , а также свечение ионов Eu^{3+} , поскольку расположено в области $f-f$ переходов Eu^{3+} в образце с кислородом и без него. Компенсация избыточного по отношению к решетке заряда Eu^{3+} в бескислородных кристаллах осуществляется междоузельными ионами фтора F_i^- , а в кристаллах, содержащих кислород, — ионами O^{2-} в регулярных анионных узлах [5, 8]. Известно, что от способа компенсации зависят спектральные люминесцентные характеристики ионов Eu^{3+} [5] (на вставках рис. 2 показаны спектры послесвечения, совпадающие с люминесценцией $\text{Eu}^{3+}(\text{F}_i^-)$ (б) и $\text{Eu}^{3+}(\text{O}^{2-})$ (в)).

В кристаллах, содержащих ионы Eu^{2+} в концентрации, не превышающей 10^{18} см⁻³, люминесценция ионов Eu^{2+} имеет максимум при $\lambda_m = 420$ нм (рис. 1, α , кривая 1) и затухает по экспоненциальному закону с постоянной времени $\tau = 1.0 \cdot 10^{-6}$ с (рис. 1, б, кривая 1). Фотопроводимость не возбуждается. Увеличение концентрации Eu^{2+} ведет как к сдвигу спектра излучения² (рис. 1, α , кривая 3), так и к его росту (рис. 1, б, кривые 2, 3). В кристаллах со значительной концентрацией Eu^{2+} ($\sim 10^{19}$ см⁻³) появляются неэкспоненциально затухающий компонент люминесценции Eu^{2+} -центров (рис. 2, а) и фототок, имеющий фототермическую природу: охлаждение кристалла до 210 К приводит к исчезновению фотопроводимости. Следует отметить, что на кривой термовывечивания предварительно рентгенизированного при 100 К образца в области температур замораживания фототока имеется пик термостимулированной люминесценции с $T_m \approx 270$ К.

² Спектры поглощения и люминесценции ионов Eu^{2+} частично перекрываются, что может при определенных условиях опыта сказываться на положении коротковолнового края полосы люминесценции. Однако в данной ситуации, когда возбуждение люминесценции и ее регистрация осуществляются со стороны одной и той же грани кристалла, искажение спектра излучения за счет реабсорбции существенно меньше наблюдаемого изменения спектра. При оценке вклада реабсорбции следует учитывать, что в кристалле с большой концентрацией активатора с коэффициентом поглощения в максимуме полосы k (338 нм) $= 160$ см⁻¹ возбуждающий свет ослабляется более чем на порядок в слое 0.2 мм. И если даже предположить, что испускаемый свет люминесценции должен пройти весь этот слой (в действительности основная его часть исходит из более приповерхностной области), то ослабление его при $\lambda = 414$ нм (k (414 нм) $= 16$ см⁻¹) за счет поглощения имело бы место не более чем в 1.3 раза, в то время как в представленных на рис. 1 спектрах после нормирования их по длинноволновому краю, где реабсорбция не сказывается, различие составляет около 2.5 раз.

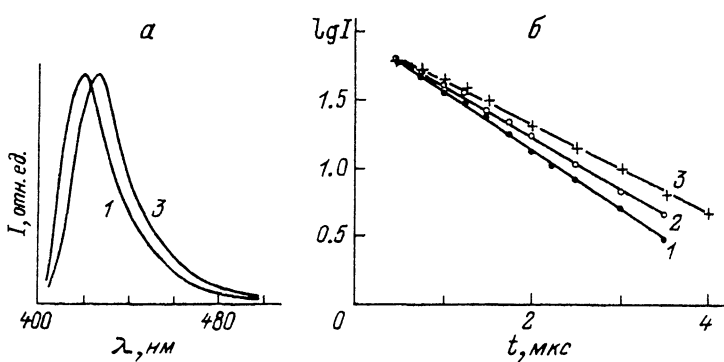


Рис. 1. Спектры излучения (а) и начальные стадии затухания люминесценции (б) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ с различной концентрацией активатора.

1 — $3.8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ ($\tau = 1 \text{ мкс}$), 2 — $3.3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ ($\tau = 1.1 \text{ мкс}$), 3 — $2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ($\tau = 1.26 \text{ мкс}$).

В образцах, содержащих кроме Eu^{2+} (не более 10^{18} см^{-3}) ионы Eu^{3+} , люминесценция состоит из экспоненциально затухающего свечения Eu^{2+} и длительного послесвечения ионов Eu^{3+} (рис. 2, б), которое не спрямляется в полулогарифмических координатах. На рис. 2, б кинетика затухания, прослеженная в миллисекундном и секундном интервалах, представлена в двойных логарифмических координатах. Охлаждение образца на кинетике затухания послесвечения существенно не сказывается. Спектральный состав послесвечения от времени не зависит. Фотопроводимость не возбуждается.

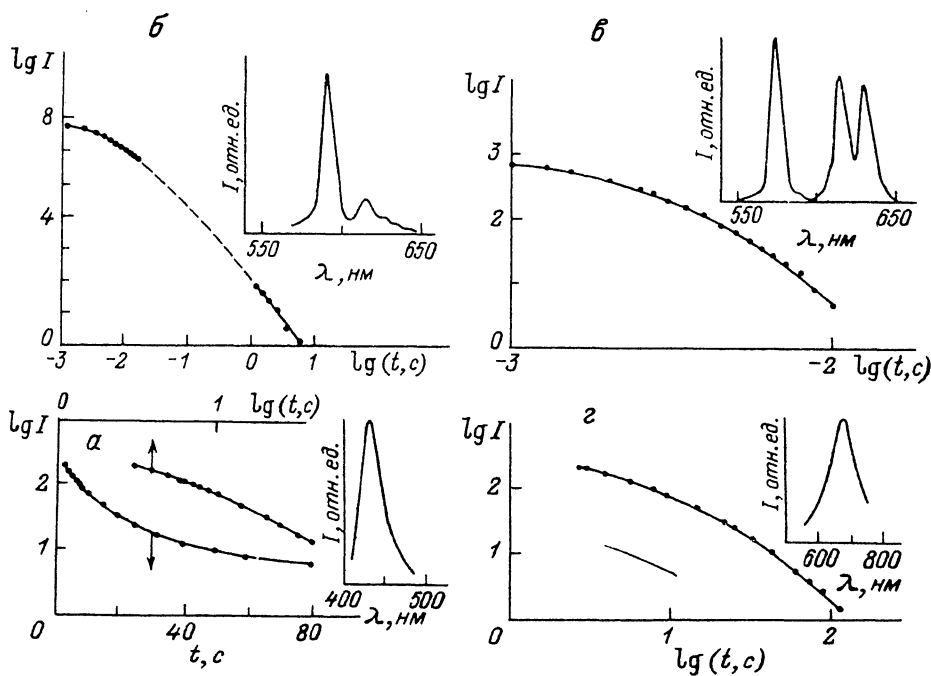


Рис. 2. Затухание люминесценции.

а — $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ ($2.2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$); б — $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{3+}$; в — $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{3+}$, O_2^- ; г — $\text{CaF}_2\text{-F}_2(\text{O}_2^-)$, Eu. На вставках показан спектральный состав послесвечений.

Появление в кристаллах с ионами двух- и трехвалентного европия кислорода отражается на том, что в неэкспоненциально затухающем послесвечении (рис. 2, в) узкополосная люминесценция имеет состав, характерный для ионов Eu^{3+} , компенсированных O^{2-} (см. вставку на рис. 2, в). При увеличении концентрации ионов Eu^{2+} до 10^{19} см^{-3} в дополнение к узкополосному послесвечению возникает синяя люминесценция ионов Eu^{2+} и появляется фототок. Относительный вклад синего свечения в общее послесвечение возрастает с увеличением времени после окончания импульса возбуждения, т. е. свечение ионов Eu^{3+} затухает быстрее, чем люминесценция ионов Eu^{2+} .

Дальнейшее увеличение концентрации кислорода влечет за собой в дополнение к описанным появление неэкспоненциально затухающего широкополосного красного свечения с $\lambda_m = 690 \text{ нм}$ (см. вставку на рис. 2, г). По мере увеличения времени затухания спектральный состав послесвечения меняется в пользу синей люминесценции — сначала исчезает свечение Eu^{3+} -центров, затем уменьшается вклад свечения с $\lambda_m = 690 \text{ нм}$.

В кристаллах CaF_2 , активированных только кислородом (без европия), возбуждается кратковременная ($\tau \approx 7 \cdot 10^{-8} \text{ с}$) широкополосная люминесценция с $\lambda_m = 690 \text{ нм}$. Длительное послесвечения в этих кристаллах не наблюдается.

2. Обсуждение результатов

Из представленных экспериментов видно, что в исследованных кристаллах при резонансном возбуждении центров люминесценции различного вида имеет место перенос электрона на пространственно удаленный центр захвата. На это однозначно указывает неэкспоненциальная стадия затухания люминесценции, обусловленная туннельным возвращением электрона: кривые затухания (рис. 2) описываются гиперболами, характерными для туннельного возвращения электрона [4].

Отсутствие зависимости между туннельной люминесценцией и фототоком свидетельствует о том, что фотоперенос не связан с выходом электронов в зону проводимости, т. е. он является подзонным. Таким образом, фотопроводимость — это вторичный эффект; появление электронов в зоне обусловлено температурной нестабильностью центров захвата, взаимодействующих с возбуждаемыми ионами и принимающих от них оптический электрон.

В кристаллах, активированных двухвалентным европием, фотоперенос регистрируется в образцах со значительной концентрацией активатора. В этой связи можно полагать, что центрами захвата, взаимодействующими с возбуждаемыми ионами Eu^{2+} , являются парные центры Eu_2^{2+} . Судя по фототоку, они термически нестабильны при температурах выше 270 К . В кристаллах с трехвалентным европием имеет место перенос электрона от возбуждаемого иона Eu^{3+} . Поскольку фототок в этом случае отсутствует, можно заключить, что перенос происходит, очевидно, на ион Eu^{3+} с образованием Eu^{2+} . Ионы двухвалентного европия стабильны до высоких температур, поэтому единственным способом девозбуждения кристалла является туннельное возвращение электрона (рис. 2, б, в).

Красная люминесценция с $\lambda_m = 690 \text{ нм}$ в $\text{CaF}_2\text{—O}^{2-}$ обусловлена центрами окраски $F_2(\text{O}^{2-})$ [9], в одну из полос поглощения которых (365 нм) попадает излучение возбуждающего азотного лазера. Подзонного переноса электрона во время возбуждения этого кристалла не происходит. Перенос с центров $F_2(\text{O}^{2-})$ имеет место, когда в кристалле присутствует европий — в красном свечении наблюдается туннельная составляющая. Очевидно, что для фотопереноса необходимы центры захвата, которые содержатся в кристалле с европием.

Обнаруженный перенос электрона при резонансном возбуждении Eu^{2+} -, Eu^{3+} - и $F_2(\text{O}^{2-})$ -центров осуществляется не на любые имеющиеся в кристалле центры захвата. В кристалле, содержащем как двух-, так и трехвалентный европий,

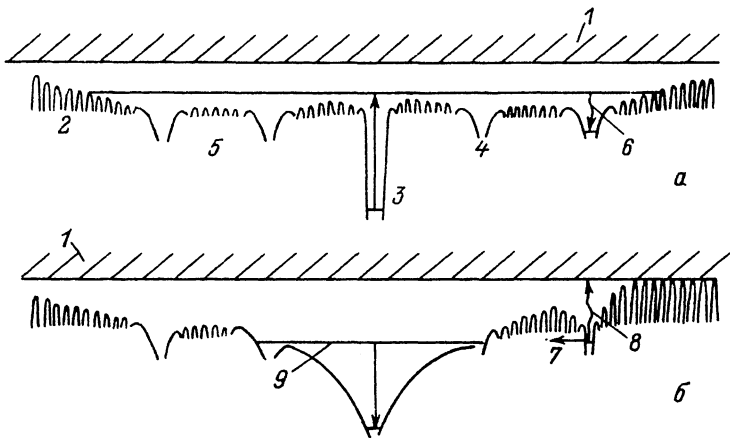


Рис. 3. Схематическое представление потенциальной энергии электрона в функции расстояния вдоль линейной цепочки ионов в кристалле, содержащем взаимодействующие дефекты, для случаев поглощения (а) и девозбуждения (б).

1 — зона проводимости; 2 — катионы решетки; 3 — поглощающий центр; 4 — электронный центр захвата; 5 — молекулярное состояние, заселяемое при поглощении кванта; 6 — локализация электрона; 7 — туннелирование электрона на излучатель; 8 — термическая ионизация ловушки; 9 — излучательное молекулярное состояние.

возбуждение Eu^{2+} не приводит к переносу электрона на Eu^{3+} и в то же время регистрируется перенос от возбуждаемого иона Eu^{3+} . Такую ситуацию можно рассматривать как указание на то, что взаимодействие возбуждаемых ионов происходит лишь с изоэнергетичными им центрами захвата и именно изоэнергетичность, а не степень экранировки электронной оболочки является определяющей для исследуемого способа взаимодействия пространственно разделенных дефектов.

Другим важным моментом, на который следует обратить внимание, является перекрытие электронных состояний взаимодействующих дефектов. О наличии перекрытия при девозбуждении фосфора явствует процесс туннелирования. Ранее [1] отмечалось, что гораздо более существенное перекрытие, чем при девозбуждении, имеет место в момент фотовозбуждения. Обусловлено это большей размытостью нерелаксированного заполняемого состояния электронной ловушки по сравнению с нерелаксированным опустошенным состоянием поглотившего иона, принимающего электрон при туннелировании.

Известно, что в результате перекрытия изоэнергетичных состояний образуется молекулярная связь. Очевидно, что в нашем случае необходимые условия для образования связи имеются. Формирующаяся одноэлектронная молекулярная связь (рис. 3, а) кратковременна в силу того, что в ходе решеточной релаксации происходит разрушение ее из-за сокращения размера состояния одной из электронных ловушек, участвующих в формировании связи, с выделением атомного центра при заселении его электроном (рис. 3, а, процесс б и рис. 3, б). Таким образом, длительность эксимероподобной молекулярной связи определяет время решеточной релаксации ($\sim 10^{-12}$ с).

То обстоятельство, что скорость затухания каждого из исследованных послесвечений индивидуальна, с изложенных позиций понятно и подтверждает очерченную картину: электрон в результате переноса оказывается в основном состоянии ловушки, представляющем собой по сути метастабильное состояние комплексного центра люминесценции. Туннельное девозбуждение комплексного центра задается его внутренними параметрами, определяемыми концентрацией ловушек, типом орбиталей, степенью их экранированности. От последних зависит форма потенциального барьера, и, следовательно, скорости девозбуждения каждого вида центров должны быть специфичны.

Очевидно, что изменение спектральных характеристик излучающих осцилляторов при увеличении концентрации ионов Eu^{2+} (рис. 1, а) указывает на наличие межпримесного взаимодействия, которое приводит к изменению также и кинетических параметров (рис. 1, б). Эти изменения могут служить еще одним свидетельством формирования эксимероподобной молекулярной связи, но уже на стадии девозбуждения. После разрушения молекулярной связи, следующего за фотовозбуждением, изменяются энергетическое положение и размеры электронных состояний взаимодействующих дефектов, что должно отразиться на процессе последующего девозбуждения. Тем не менее состояние излучающего осциллятора, принимающее электрон при туннелировании, также может иметь молекулярную природу (рис. 3, б), и в этом случае его геометрический размер будет тем больше, чем большее количество ловушек участвует в его формировании. Очевидно, что это имеет место при повышении концентрации активатора. Увеличение размера возбужденного состояния уменьшает интеграл перекрытия с основным, атомным, в которое осуществляется излучательный переход; следовательно, уменьшается вероятность излучательного перехода, что должно проявляться в росте постоянной затухания на начальной экспоненциальной стадии. Таким образом, зарегистрированный в эксперименте рост τ при увеличении концентрации активатора можно рассматривать как свидетельство того, что в $\text{CaF}_2\text{—Eu}^{2+}$ релаксированное возбужденное излучательное состояние может иметь молекулярную природу (по крайней мере в кристаллах со значительной концентрацией активатора).

Список литературы

- [1] Пологрудов В. В., Карнаузов Е. Н. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 10. С. 3033—3037.
- [2] Пологрудов В. В., Карнаузов Е. Н. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 5. С. 1380—1386.
- [3] Пологрудов В. В., Карнаузов Е. Н. Люминесцентные приемники и преобразователи ионизирующего излучения. Новосибирск, 1985. С. 17—22.
- [4] Пологрудов В. В., Карнаузов Е. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 2. С. 179—186.
- [5] Феофилов П. П. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1962. Т. 26. № 4. С. 435—449.
- [6] Феофилов П. П. // Опт. и спектр. 1962. Т. 12. № 4. С. 531—533.
- [7] Архангельская В. А., Киселева М. Н., Шрайбер В. М. // Опт. и спектр. 1967. Т. 23. № 3. С. 509—511.
- [8] Корниенко Л. С., Рыбалтовский А. О. // Сб. «Спектроскопия кристаллов». 1975. С. 204—212.
- [9] Раух Р. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1973. Т. 37. № 3. С. 595—598.

Институт геохимии им. А. П. Виноградова
СО РАН
Иркутск

Поступило в Редакцию
13 ноября 1991 г.