

Короткоживущее оптическое поглощение и люминесценция кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$)

© И.Н. Огородников, А.А. Смирнов, В.А. Пустоваров, Л.И. Исаенко*, А.Ю. Тарасова*, В.Ю. Яковлев**

Уральский государственный технический университет (УПИ),
Екатеринбург, Россия

*Институт геологии и минералогии Сибирского отделения Российской академии наук,
Новосибирск, Россия

** Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 10 ноября 2008 г.)

Представлены результаты исследования короткоживущего оптического поглощения (КОП) и импульсной катодолюминесценции кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Методом абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что КОП APb_2Cl_5 обусловлено оптическими переходами в дырочных центрах, кинетика релаксации оптической плотности контролируется процессом междефектной туннельной рекомбинации в комплементарных парах с участием френкелевских дефектов катионной подрешетки и автолокализованных носителей заряда. Медленные компоненты кинетики затухания КОП с характерными временами от миллисекунд до секунд отнесены к диффузионно-контролируемой аннигиляции междоузельных атомов и вакансий щелочного металла. Проведен анализ механизмов создания и релаксации короткоживущих пар френкелевских дефектов катионной подрешетки и автолокализованных носителей заряда.

PACS: 42.70.Hj, 61.72.Ji, 78.47.+p, 78.60.Hk

1. Введение

Кристаллы двойных галогенидов щелочного металла–свинца с общей формулой APb_2X_5 ($A = K, Rb$; $X = Cl, Br$) в последние годы интенсивно исследуются как с фундаментальной точки зрения, так и с целью их практического применения. Интерес исследователей к этой кристаллической системе обусловлен тем фактом, что в кристаллах семейства APb_2X_5 сочетаются удивительные оптические свойства простых галогенидов свинца PbX_2 и повышенная по сравнению с ними устойчивость к воздействию ультрафиолетового излучения и ионизирующей радиации.

С точки зрения кристаллографии соединения APb_2Cl_5 ($A = Rb, K$) и KPb_2Br_5 принадлежат моноклинной сингонии, а $RbPb_2Br_5$ — тетрагональной [1,2]. Все кристаллы имеют широкую полосу прозрачности в инфракрасной области спектра и характеризуются высокой химической стойкостью. Они относительно негигроскопичны и в отличие от оксидных систем имеют узкий фоновый спектр ($\hbar\omega_0 \approx 200 \text{ см}^{-1}$ для хлоридов и 140 см^{-1} для бромидов) [3]. Рыхлая упаковка ионов большого радиуса в решетке предоставляет широкие возможности для варьирования состава и свойств кристаллов и открывает перспективы их использования в качестве активных лазерных матриц, пригодных для легирования ионами редкоземельных металлов [4].

К настоящему времени для некоторых представителей семейства APb_2X_5 уже получены первичные данные по физико-химическим свойствам [2,3], кристаллической структуре [1,5], динамике решетки [6] и люминесцентно-

оптической спектроскопии кристаллов, легированных ионами редкоземельных металлов [7–10]. Обнаружена лазерная генерация в кристаллах KPb_2Cl_6 (КРС), легированных ионами Nd ($1.06 \mu\text{m}$), Dy ($2.4 \mu\text{m}$) и Er ($4.6 \mu\text{m}$) [11–15].

Собственную люминесценцию кристаллов $APbCl_5$ ($A = K, Rb$) изучали в работах [16–19]. Были обнаружены полосы собственной люминесценции в длинноволновой и коротковолновой областях спектра. В [16,19] выполнено детальное исследование люминесценции и экситонных состояний в кристаллах APb_2X_5 ($A = K, Rb$; $X = Cl, Br$) методом низкотемпературной люминесцентно-оптической вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением. В частности, в [16] определены значения ширины запрещенной зоны $E_g = 4.83$ для $RbPb_2Cl_5$ (RPC) и 4.79 eV для КРС. В работе [20] методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что электронная структура кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) сходна со структурой простых галогенидов свинца PbX_2 . В работах [16,20] установлено, что низкоэнергетические электронные переходы в кристаллах APb_2Cl_5 обусловлены возбуждением катионных экситонов, на основании спектроскопических данных предсказана автолокализация электронов и дырок.

В работе [21] нами начаты исследования процессов формирования и распада короткоживущих радиационных дефектов в кристаллах KPb_2Cl_5 . Образование короткоживущих радиационных дефектов, проявляющихся в короткоживущем оптическом поглощении (КОП), может

существенно влиять на процессы излучательной релаксации электронных возбуждений, примесных центров и сказываться в конечном счете на свойствах активных лазерных матриц на основе APb_2X_5 . Настоящая работа продолжает цикл исследований в этом направлении.

Целью работы явилось исследование процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов катионной подрешетки кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) с использованием методов люминесцентной и абсорбционной оптической спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности.

2. Детали эксперимента

В работе использованы нелегированные кристаллы двойных хлоридов щелочного металла–свинца APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$), выращенные в Институте геофизики и минералогии СО РАН (Новосибирск) методом Бриджмена–Стокбаргера [3,22]. Образцы представляли собой плоскопараллельные прозрачные пластины высокого оптического качества размером $6 \times 5 \times 1$ mm.

Описание экспериментальной установки и особенностей метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением приведено в [23]. Регистрацию наведенного оптического поглощения и люминесценции в спектральной области 1.2–5.0 eV проводили фотоэлектрическим методом по схеме полного внутреннего отражения с использованием монохроматора МДРЗ, фотоэлектронных умножителей ФЭУ-97, ФЭУ-83 и цифрового осциллографа TDS-1030, сопряженного с компьютером.

По кинетике затухания оптической плотности кристалла (или люминесценции), измеренной при различных значениях длин волн после возбуждения электронным пучком наносекундной длительности, восстанавливали спектр короткоживущего оптического поглощения (или люминесценции). Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов, состоящий из генератора импульсного напряжения, собранного по схеме умножения Аркадьева–Маркса, системы вывода пучка электронов и системы запуска генератора. Параметры ускорителя: средняя энергия электронов 250 keV, длительность импульса регулируется в интервале 3–20 ns, плотность тока в импульсе варьируется в пределах $10–1000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, максимальная плотность энергии в импульсе $0.16 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Возбуждение в большинстве случаев проводили импульсами с плотностью энергии 23% от максимальной. Пучок электронов выводили через алюминиевую фольгу толщиной $\sim 30 \mu\text{m}$ непосредственно в вакуумный объем криостата с кварцевыми окнами, жестко соединенного с выходным фланцем ускорителя. В качестве источника зондирующего света $h\nu$ в области времен затухания до $20 \mu\text{s}$ использовали импульсную лампу ИНП-5-50, а при изучении более длительных процессов — лампы КГМ12-100 и ДДС-30.

3. Результаты эксперимента

Для обоих типов кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) в эксперименте наблюдается качественно одинаковая картина. В этой связи на рисунках приведены зависимости только для одного из кристаллов, а количественные различия обсуждаются в тексте.

Возбуждение кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) одиночным электронным пучком наносекундной длительности приводит к появлению в них наведенного короткоживущего оптического поглощения. Широкий неэлементарный спектр КОП расположен в области оптической прозрачности кристаллов в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. При этом верхняя граница наблюдаемого спектра КОП простирается вплоть до края фундаментального оптического поглощения кристаллов, расположенного в области 3.8–3.9 eV.

На рис. 1 представлен спектр КОП кристалла КРС. Наведенное оптическое поглощение КРС начинается при $h\nu = 1.2 \text{ eV}$, далее оптическая плотность быстро нарастает, достигает максимума при $h\nu = 2.3 \text{ eV}$ и остается примерно на этом уровне, демонстрируя слабо структурированный спектр, простирающийся до 4 eV. Анализ спектра КОП дает основания обсуждать наличие элементарных полос КОП КРС при 2.3 eV (ширина на полувысоте $\text{FWHM} = 1.0 \text{ eV}$) и 3.5 eV ($\text{FWHM} = 1.0 \text{ eV}$).

Максимумы в спектре КОП кристалла КРС смещены на 0.10–0.15 eV в сторону больших энергий по сравнению с таковыми для КРС, однако величина наведенной оптической плотности для обоих кристаллов примерно одинакова. Подобный энергетический сдвиг при замене катиона калия на рубидий проявляется и в спектрах стационарного оптического поглощения для энергетического положения края фундаментального поглощения кристаллов RPC (3.9 eV) и KPC (3.8 eV).

Время затухания КОП на девять порядков превышает длительность импульса возбуждающего электронного пучка и при 290 K составляет около 10 s. За это время происходит практически полное восстановление опти-

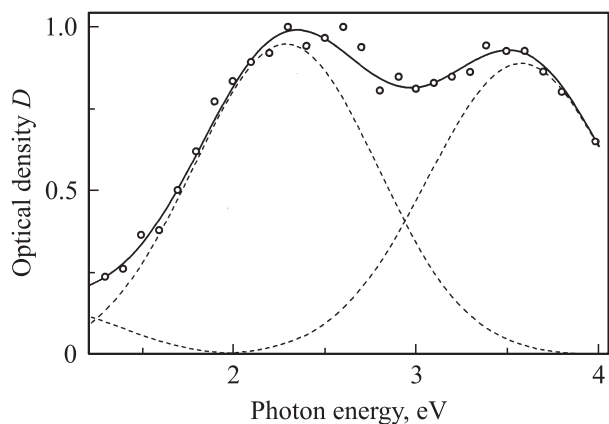


Рис. 1. Спектр КОП кристалла КРС при 290 K. Штриховыми линиями показаны основные элементарные полосы гауссовой формы, сплошная линия — результат аппроксимации.

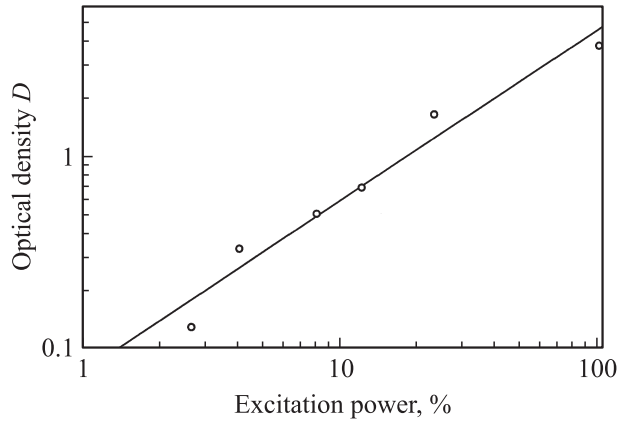


Рис. 2. Зависимость оптической плотности в полосе при 2.2 eV, измеренная в момент окончания импульса возбуждения, от мощности электронного пучка для кристалла КРС при 290 К.

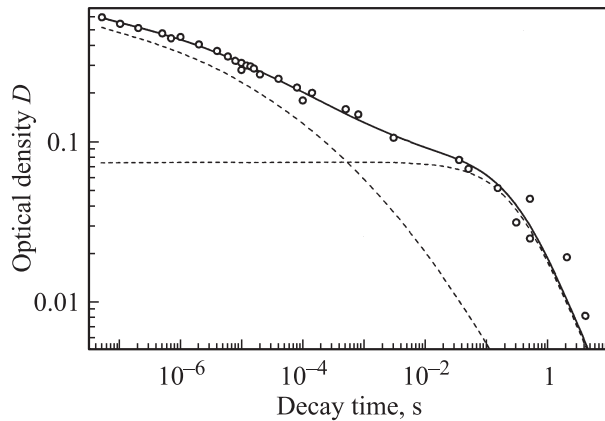


Рис. 3. Кинетика затухания КОП кристалла КРС в полосе при 2.2 eV при 290 К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, сплошная линия — результат аппроксимации.

ческой прозрачности кристаллов. В обоих кристаллах затухание КОП происходит достаточно однородно по спектру. При увеличении мощности электронного пучка величина наведенной оптической плотности возрастает линейно в двойных логарифмических координатах (рис. 2). При этом не было отмечено эффекта насыщения, что может свидетельствовать о непримесной природе наблюдаемого КОП.

На рис. 3 приведена кинетика затухания КОП кристалла КРС, измеренная при $h\nu = 2.2$ eV и 23% мощности возбуждения. Анализ кинетики затухания КОП (рис. 3) показал, что при $T = 290$ К медленная монотонная релаксация наведенной оптической плотности происходит в широкой (9 декад) временной области, однако динамический диапазон ее изменения сравнительно невелик. При этом можно выделить две временные области, различающиеся законом затухания. В микро- и миллисекундной области экспериментальные кривые на

протяжении 3–4 декад хорошо спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 3) и могут быть формально описаны линейной зависимостью

$$-\lg D(t) = A + p \lg t. \quad (1)$$

Это предполагает степенную зависимость оптической плотности от времени $D(t) \propto t^{-p}$. Показатель степени p зависит от времени затухания и изменяется в пределах 0.04–0.20. Известно [24], что подобные свойства присущи кинетике междефектной туннельной рекомбинации. Для случая, когда концентрация одного из партнеров рекомбинации N существенно превышает концентрацию дефектов другого сорта n , обуславливающих наблюдаемое КОП, имеет место уравнение [24]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi a^3 N \ln^3(v_0 t)\right), \quad (2)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель, a — половина радиуса Бора, определяющие вероятность туннельного переноса электрона W

$$W(r) = v_0 \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \quad (3)$$

Наведенная оптическая плотность $D(t)$, регистрируемая в эксперименте, пропорциональна концентрации центров $n(t)$, обуславливающих КОП. Поэтому для аппроксимации основного компонента кинетики затухания КОП была использована зависимость (2).

При больших временах затухания кинетика КОП также описывается прямой (1), но с показателем $p = 1$, что соответствует гиперболической зависимости первого порядка

$$D(t) = \frac{D_h}{1 + t/t_h}, \quad (4)$$

где D_h — наведенная оптическая плотность, соответствующая начальной концентрации дефектов, обуславливающих данный компонент кинетики затухания КОП, t_h — постоянная времени релаксации оптической плотности. На рис. 3 представлены результаты аппроксимации кинетики КОП кристалла КРС суммой зависимостей (2) и (4) в области времен затухания около девяти декад.

Короткоживущее оптическое поглощение кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) регистрируется в области температур выше 120 К. В этой области температур воздействие электронного пучка не приводит к образованию стабильных радиационно-индуцированных дефектов, проявляющихся в спектрах стационарного оптического поглощения. Ниже 120 К кинетика релаксации оптической плотности замедляется и существенно возрастает время полного восстановления оптической прозрачности кристалла. При повышении температуры наблюдалось возрастание величины наведенного КОП, измеренного в момент окончания электронного импульса, и уменьшение характерного времени релаксации наведенной оптической плотности. С точки зрения общей теории

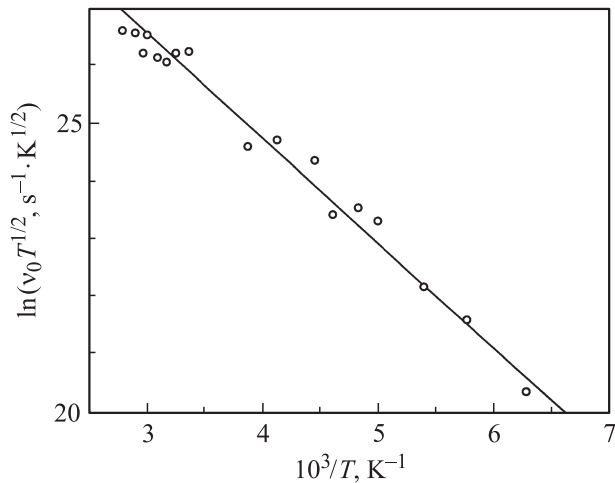


Рис. 4. Температурная зависимость параметра $\nu_0 T^{1/2}$ кинетики затухания КОП кристалла КРС в полосе при 2.2 eV.

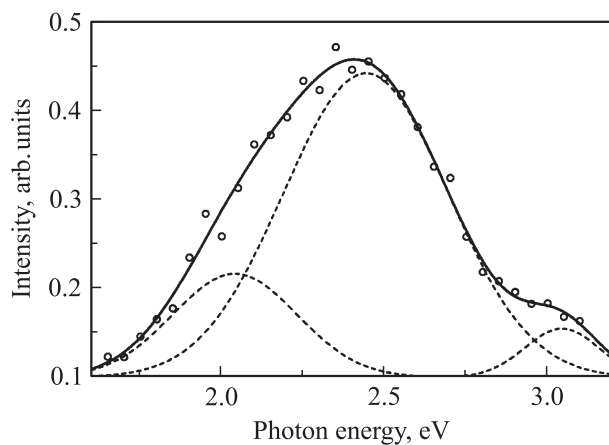


Рис. 5. Спектр ИКЛ кристалла RPC при 290 К. Сплошная линия — результат аппроксимации.

туннельных процессов [25] температурная зависимость кинетики туннельной рекомбинации (2) определяется предэкспоненциальным множителем $\nu_0(T)$

$$\nu_0(T) = \frac{C}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad (5)$$

где k_b — постоянная Больцмана, E_a — энергия термической активации процесса, обуславливающего температурную зависимость рекомбинационного процесса, C — предэкспоненциальный множитель. В аррениусовых координатах температурная зависимость вероятности туннельного переноса электрона (5) аппроксимируется прямой линией с тангенсом угла наклона E_a/k_b (рис. 4). Энергия активации E_a составила 0.18 eV для КРС и 0.17 eV для RPC.

Возбуждение кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) электронным пучком приводит помимо появления КОП к импульсной катодолуминесценции (ИКЛ). На рис. 5 представлен спектр ИКЛ кристалла RPC при 290 К,

измеренный в момент окончания возбуждающего импульса электронов. В спектре можно выделить три элементарные полосы гауссовой формы: доминирующую полосу ИКЛ при 2.45 eV (FWHM = 0.70 eV) и две сопутствующие полосы при 2.0 и 3.1 eV. При охлаждении до 80 К доминирующая полоса смещается к 2.25 eV (FWHM = 0.6 eV). Замена катиона рубидия на калий вызывает смещение положения максимума полосы ИКЛ в сторону меньших энергий на 0.15 eV.

Кинетика затухания ИКЛ кристаллов APb_2Cl_5 в области температур 80–300 К может быть представлена в виде суперпозиции двух компонентов. Один из них подчиняется экспоненциальному закону и доминирует при высоких температурах. Другой компонент является низкотемпературным и в двойных логарифмических координатах аппроксимируется прямой линией, что предполагает зависимость вида $I(t) \sim 1/t$. Такая зависимость характерна для кинетики затухания люминесценции при междефектной туннельной рекомбинации, т.е. для так называемой туннельной люминесценции. На рис. 6 приведена кинетика затухания ИКЛ кристалла RPC, измеренная в максимуме полосы свечения при 140 К. В кинетике затухания ИКЛ при этой температуре наблюдаются оба компонента. При изменении температуры изменяются их относительные вклады в кинетику затухания ИКЛ.

При нагреве кристалла RPC от 140 до 170 К относительный вклад экспоненциального компонента возрастает почти на два порядка, а постоянная времени τ „укорачивается“ по закону Аррениуса с энергией активации $E_a = 0.15$ eV и предэкспоненциальным множителем $\omega_0 = 8$ GHz (рис. 7). На рис. 8 приведены температурные зависимости амплитуды экспоненциального компонента I_0 и произведения $\tau \cdot I_0$, соответствующего светосумме экспоненциального компонента кинетики затухания ИКЛ кристалла RPC. Из рис. 8 видно, что пиковое значение этой светосуммы приходится на температуру 170 К.

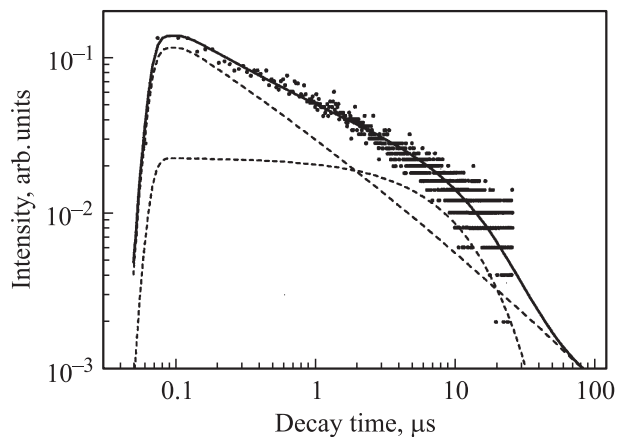


Рис. 6. Кинетика затухания ИКЛ кристалла RPC в полосе при 2.2 eV при 140 К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, сплошная линия — результат аппроксимации.

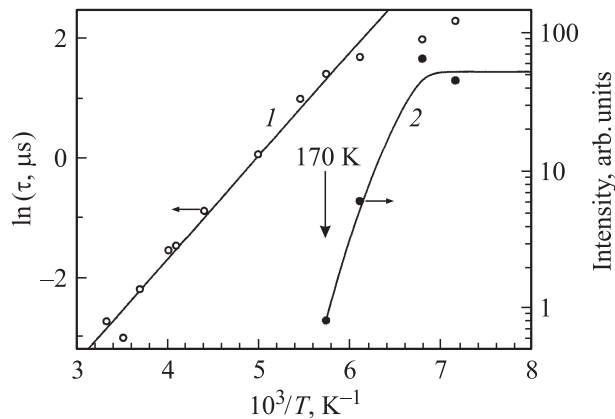


Рис. 7. Температурные зависимости постоянной времени экспоненциального компонента кинетики затухания ИКЛ кристалла RPC (1) и отношения амплитуд „туннельного“ и экспоненциального компонентов (2). Сплошные линии — результат аппроксимации.

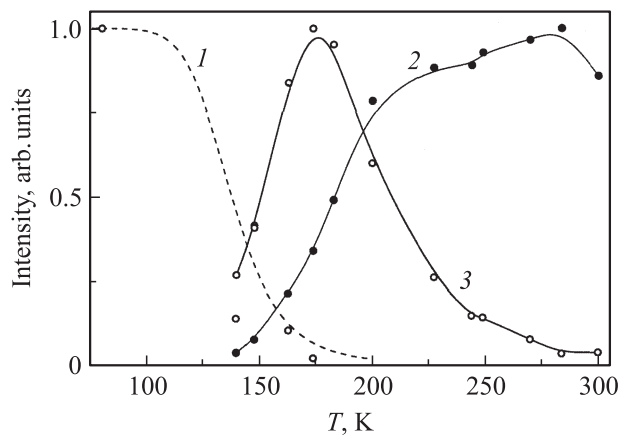


Рис. 8. Температурные зависимости амплитуд „туннельного“ (1) и экспоненциального компонентов (2), светосуммы экспоненциального компонента (3) для кинетики затухания ИКЛ кристалла RPC.

„Туннельный“ компонент кинетики затухания ИКЛ в области температур 140–170 К испытывает термическое тушение с энергией активации около 0.15 eV (рис. 8).

4. Обсуждение результатов

Совокупность полученных нами экспериментальных данных (рис. 1–8) дает основания связать природу обнаруженного КОП с формированием в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) короткоживущих радиационных дефектов, индуцированных электронным пучком. Возрастание наведенной оптической плотности в двойных логарифмических координатах по линейному закону при увеличении мощности электронного пучка и отсутствие эффекта насыщения свидетельствуют о непримесной природе этих дефектов. Оценка их концентрации по фор-

муле Смакулы составляет не менее 10^{19} cm^{-3} . С точки зрения сохранения общей электронейтральности кристалла необходимо наличие такого же количества антиморфных дефектов для локализации носителей заряда противоположного знака. В этой связи прежде всего следует рассмотреть возможность формирования комплексных пар дефектов под действием электронного пучка. Анализ кристаллографической структуры APb_2Cl_5 свидетельствует о том, что при воздействии электронного пучка наиболее вероятным является образование двух видов пар дефектов. Во-первых, френкелевские пары дефектов катионной подрешетки: междуузельный щелочной ион A^+ ($A = K, Rb$) и соответствующая катионная вакансия V_A . При захвате ионом A^+ зонного электрона образуется электронный центр A^0 , а при захвате зонной дырки на состоянии, отщепленные от валентной зоны в запрещенную зону вблизи катионной вакансии, образуется дырочный центр V_A^0 . Во-вторых, для кристаллов APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) в работах [16,26] были предсказаны автолокализация электронов (АЛЭЛ) в виде квазимолекулы $(Pb_2)^{3+}$ и автолокализация дырок (АЛД) в виде молекулярного иона $(Cl_2)^-$. Обсудим возможности реализации обоих случаев в свете полученных результатов и известных литературных данных.

Широкие полосы спектров оптического поглощения непримесных дырочных центров в видимой и ультрафиолетовой областях спектра в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [27,28] и оксидах [29,30] обычно связывают с оптическими переходами между состояниями валентной зоны (ВЗ) кристалла и локальным уровнем дырочного центра. В окрестности катионной вакансии происходит отщепление в запрещенную зону состояний потолка валентной зоны, поэтому парциальный состав локального уровня дырочного центра или АЛД, как правило, соответствует парциальному составу вершины валентной зоны. В работах [16,20,26] установлено, что электронная структура валентной зоны APb_2Cl_5 подобна таковой для кристалла $PbCl_5$: потолок валентной зоны сформирован антисвязывающими $6s$ -состояниями свинца, средняя часть образована $3p$ -состояниями хлора, а нижняя часть валентной зоны состоит из связывающих состояний $6s Pb^{2+}$ - и $3p Cl$ -орбиталей.

Профиль спектра оптического поглощения при переходах с уровня дырочного центра на состояние валентной зоны в значительной мере определяется распределением плотности энергетических состояний валентной зоны и лишь незначительно — природой самого дырочного центра. Из общих теоретических соображений и известных результатов по ЩГК [27,28] следует, что глубина потенциальной ямы для локализации дырки в окрестности катионной вакансии V_A^0 должна быть несколько больше, чем таковая для АЛД. Однако не следует ожидать заметных различий в широкополосных спектрах КОП для случаев переходов $V3 \rightarrow V_A^0$ и $V3 \rightarrow$ АЛД. С этим утверждением хорошо согласуются наши результаты по КОП кристаллов RPC и KPC

(рис. 1). Похожие результаты были получены нами ранее для спектров оптического поглощения кристаллов KH_2PO_4 (KDP) и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), обусловленных переходами $\text{V}_3 \rightarrow \text{V}_\text{H}^0$ и $\text{V}_3 \rightarrow \text{АЛД}$ [31], а также $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LBO) [32] и LiV_3O_5 (LTV) [33], обусловленных переходами $\text{V}_3 \rightarrow \text{V}_\text{Li}^0$.

Кинетика затухания КОП APb_2Cl_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) состоит из „туннельного“ и „гиперболического“ компонентов (рис. 3). Подобная кинетика затухания КОП была обнаружена нами ранее для кристаллов с подрешеткой подвижных катионов лития (LTV [32] и LBO [33]) и водорода (KDP и ADP [31]). Механизм кинетики затухания КОП в этих работах надежно установлен и является, по-видимому, универсальным для кристаллов с подрешеткой подвижных катионов. В рамках развиваемых представлений „туннельный“ компонент (2) кинетики затухания КОП обусловлен реакцией туннельного переноса электрона с междоузельного A^0 -катиона на состояние дырочного центра V_A^0 , а „гиперболический“ компонент (4) — диффузионно-контролируемой реакцией аннигиляции катионных вакансий V_A^0 и междоузельных атомов A^0 . Наблюдаемое соотношение интенсивностей „туннельного“ и „гиперболического“ компонентов соответствует вкладу этих реакций в общий рекомбинационный процесс и определяется спецификой конкретной кристаллической системы. Полученные экспериментальные данные (рис. 1–8) дают основания полагать, что кинетика затухания КОП в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) обусловлена аналогичным механизмом.

Вероятность туннельного переноса электрона между партнерами туннельной рекомбинации определяется соотношением (3) и зависит от предэкспоненциального множителя ν_0 и расстояния r между партнерами. Термостимулированная подвижность одного из партнеров туннельной реакции влияет на распределения пар дефектов по междефектным расстояниям r , приводя к возрастанию концентрации „близких“ пар. Это обуславливает наблюдаемую температурную зависимость „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП. Ранее подобная температурная зависимость „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП была обнаружена нами для кристаллов боратов лития (LTV [32], LBO [33]) и кристаллов дигидрофосфатов (KDP и ADP [31]). Во всех случаях при анализе температурной зависимости „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП было получено численное значение энергии активации, сопоставимое с известными данными по энергии термической активации диффузии или ионной проводимости подвижных катионов для соответствующего кристалла. Так, для ионов водорода в кристаллах ADP и KDP энергии активации составляют 0.48 и 0.53 eV [34], для ионов лития в кристаллах боратов лития — 0.54 eV (LTV [35]) и 0.43 eV (LBO [36]).

Нам неизвестны экспериментальные данные по диффузии или ионной электропроводимости кристаллов APb_2Cl_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$), но при анализе температурной

зависимости „туннельного“ компонента кинетики затуханий КОП в настоящей работе были получены значения энергий активации 0.18 eV для KPC и 0.17 eV для RPC (рис. 4). Эти значения в 2–3 раза ниже энергий активации миграции подвижных катионов водорода и лития в цитируемых выше результатах для кристаллов боратов и дигидрофосфатов. Очевидно, что при интерпретации температурной зависимости кинетики затухания КОП в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) следует учитывать не только термостимулированные процессы миграции катионов A^0 , но и миграцию автолокализованных носителей заряда АЛД или АЛЭЛ. В таком случае рассчитанная по экспериментальным данным энергия активации E_a (рис. 4) будет соответствовать некоторому усредненному значению (E) этих процессов с вкладами I_1 и I_2

$$\langle E \rangle = \frac{E_1 I_1 + E_2 I_2}{I_1 + I_2}, \quad (6)$$

где E_1 и E_2 — энергии активации миграции междоузельных катионов и автолокализованных носителей заряда соответственно.

Процесс междефектной туннельной рекомбинации может быть безызлучательным или излучательным [37]. В первом случае разница в энергии начального и конечного состояния системы (тепловой эффект туннелирования) передается кристаллической решетке преимущественно в области локализации дырочных центров, возбуждая колебания или смещение ионов. Во втором случае туннелирование сопровождается люминесценцией. Во всех исследованных нами кристаллах с подвижными катионами (KDP, ADP [31], LTV [32], LBO [33] и APb_2Cl_5) (рис. 1–8) кинетика затухания ИКЛ не может быть представлена в виде производной по времени от закона затухания оптической плотности, которая в свою очередь пропорциональна концентрации рассматриваемых центров окраски. Это предполагает безызлучательный характер туннельной рекомбинации в паре $\{A^0 - V_A^0\}$. Мы полагаем, что именно подвижность катиона A^0 , являющегося одним из партнеров туннелирования, — причина безызлучательной туннельной рекомбинации в этих кристаллах. Для сравнения отметим, что в ЩГК туннельная люминесценция может эффективно подавляться в результате взаимодействия туннелирующего электрона с локальными колебательными модами или при изменении пространственной ориентации партнеров туннелирования. При температурах, соответствующих подвижности на ионном уровне одного из партнеров, туннельная люминесценция в ЩГК также не проявляется [37].

Характерные температуры, при которых начинается миграция подвижных катионов в кристаллах дигидрофосфатов и боратов, составляют 120 К (H^0 в KDP [31,38]), 148 К (H^0 в ADP) и 250 К (Li^0 в LTV [32] и LBO [33]). Из анализа температурной зависимости кинетики КОП (рис. 4) можно заключить, что в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$) подвижность одного из

партнеров туннельной рекомбинации проявляется уже при температуре около 120 К. В сравнении с кристаллами дигидрофосфатов и боратов данная температура представляется явно недостаточной для термостимулированной миграции щелочных катионов калия или рубидия в APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$). В то же время эта температура вполне сопоставима с данными по температурной стабильности АЛЭЛ, полученными методом электронного парамагнитного резонанса для кристаллов простых галогенидов. В работах [39,40] установлено, что неизотермическая релаксация парамагнитных центров АЛЭЛ в PbX_2 происходит в области температур 120–140 К.

В этой связи „туннельный“ компонент (2) кинетики затухания ИКЛ в полосе при 2.3–2.3 eV, термическое тушение которого происходит в области 120–140 К (рис. 6, 7), следует отнести к излучательной туннельной рекомбинации в паре (АЛЭЛ–АЛД). Участие радиационного или примесного дефекта в качестве одного из компонентов туннельной пары теоретически возможно, но не является определяющим. Это вполне согласуется с нашими данными по спектрам возбуждения фотолюминесценции при 2.2 eV в кристаллах APb_2Cl_5 [16] и известными данными [41] для простых галогенидов свинца PbX_2 . В таком случае энергия активации термического тушения „туннельного“ компонента кинетики затухания ИКЛ $E_a = 0.15$ eV соответствует энергии термической активации для делокализации АЛЭЛ. Полагая $E_a \approx 0.5$ eV, по установленным значениям $E_2 = 0.15$ eV и $\langle E \rangle = 0.17$ eV (RPC) и 0.18 eV (KPC) из формулы (6) можно оценить относительный вклад процессов. Легко видеть, что при этих условиях относительный вклад второго процесса в кинетику затухания КОП составляет около 90%. По нашему мнению, именно термостимулированная делокализация АЛЭЛ при температуре выше 120 К является причиной термического тушения туннельной люминесценции кристаллов APb_2Cl_5 . Делокализованные электроны не вносят вклад в процесс туннельной рекомбинации, но могут участвовать в электронной рекомбинации на дырочных центрах, обуславливая экспоненциальный компонент кинетики затухания ИКЛ. Это объясняет как антибатный характер температурных зависимостей начальных интенсивностей „туннельного“ и экспоненциального компонентов, так и совпадение энергии активации температурной зависимости постоянной времени экспоненциального компонента кинетики затухания ИКЛ и энергии активации термического тушения туннельной люминесценции.

Температурное тушение светосуммы экспоненциального компонента при температурах выше 170 К (рис. 8) может быть объяснено как внутрицентровым тушением, так и внешним тушением рекомбинационной люминесценции в результате термической делокализации дырок. В качестве дырочных центров, участвующих в этих процессах, могут рассматриваться не только АЛД, но и дырочные центры на основе собственных или примесных дефектов решетки, напри-

мер V_A^0 -центры. Участие дефектов в рассматриваемых рекомбинационных процессах может приводить к появлению новых полос люминесценции с близкими спектроскопическими свойствами. Однако этот аспект требует дальнейшего экспериментального исследования.

5. Заключение

Методом люминесцентно-оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком исследованы процессы создания и распада короткоживущих дефектов и их влияние на транспорт энергии электронных возбуждений в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$). Установлено, что природа короткоживущего оптического поглощения обусловлена оптическими переходами между локальным уровнем дырочного центра (катионная вакансия V_A или автолокализованная дырка) и состояниями валентной зоны кристалла. Профиль спектра КОП в значительной мере определяется плотностью состояний валентной зоны. Создание стабильных радиационных дефектов, индуцированных электронным импульсом, не наблюдается даже при низких температурах.

Установлено, что кинетика затухания КОП в широкой временной области (9 декад) контролируется туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами и диффузионно-контролируемой реакцией аннигиляции катионных вакансий V_A^0 и междоузельных атомов A^0 ($A = K, Rb$). Показано, что основными типами антиморфных дефектов, обуславливающих кинетику затухания КОП в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$), являются: 1) френкелевские пары дефектов подрешетки щелочных катионов (междоузельный катион A^+ ($A = K, Rb$) и катионная вакансия V_A) с энергией активации миграции междоузельных катионов E_1 ; 2) автолокализованные носители заряда АЛЭЛ и АЛД. Результаты выполненного исследования свидетельствуют о том, что дефекты первого типа участвуют в КОП, а дефекты второго типа — в КОП и ИКЛ.

Выдвинута и экспериментально обоснована модель центра низкотемпературной люминесценции при 2.2 eV, ключевым моментом которой является туннельная рекомбинация автолокализованного электрона в виде квазимолекулы $(Pb_2)^{3+}$ и автолокализованной дырки в виде молекулярного иона $(Cl_2)^-$.

Результаты выполненного исследования электронно-дырочных рекомбинационных процессов в кристаллах APb_2Cl_5 ($A = K, Rb$) однозначно свидетельствуют о наличии в этих кристаллах эффективного рекомбинационного канала передачи энергии электронных возбуждений центрам свечения. Установление этого факта является важным в плане использования кристаллов APb_2Cl_5 , легированных ионами редкоземельных элементов, в качестве активных лазерных сред.

Список литературы

- [1] А.А. Меркулов, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, В.Г. Мазур, А.В. Вировец, Д.Ю. Наумов. *ЖСХ* **6**, 106 (2005).
- [2] С.В. Мельникова, Л.И. Исаенко, В.М. Пашков, И.В. Певнев. *ФТТ* **48**, 2032 (2006).
- [3] L. Isaenko, A. Yelisseyev, A. Tkachuk, S. Ivanova, S. Vatnik, A. Merkulov, S. Payne, R. Page, M. Nostrand. *Mater. Sci. Eng. B* **81**, 188 (2001).
- [4] R. Balda, J. Fernández, A. Mendioroz, M. Voda, M. Al-Saleh. *Phys. Rev. B* **68**, 165 101 (2003).
- [5] K. Nitsch, M. Dusek, M. Nikl, K. Polak, M. Rodova. *Prog. Cryst. Growth Charact.* **30**, 1(1995).
- [6] К.С. Александров, А.Н. Втюрин, А.П. Елисеев, Н.Г. Замкова, Л.И. Исаенко, С.Н. Крылова, В.М. Пашков, П.П. Турчин, А.П. Шебанин. *ФТТ* **47**, 512 (2005).
- [7] А.М. Tkachuk, S.É. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Eliseev, V. Krupke, Steve Payne, R. Solarz, M. Nostrand, R. Page, Stefan Payne. *J. Opt. Technol.* **66**, 460 (1999).
- [8] А.М. Tkachuk, S.É. Ivanova, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, Steve Payne, R. Solarz, M. Nostrand, R. Page, Stefan Payne. *Acta Phys. Pol. A* **95**, 381 (1999).
- [9] А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, S. Payne, R. Solarz, R. Page, M. Nostrand. *Опт. и спектр.* **92**, 89 (2002).
- [10] А.М. Ткачук, С.Э. Иванова, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев, M.F. Joubert, Y. Guyot, S. Payne. *Опт. и спектр.* **95**, 416 (2003).
- [11] S.R. Bowman, S.K. Searles, J. Ganem, P. Schmidt. *Adv. Solid State Lasers* **26**, 487 (1999).
- [12] M.C. Nostrand, R.H. Page, S.A. Payne, W.F. Krupke, P.G. Schumenann, L.I. Isaenko. *OSA Trends Opt. Photonics Ser.* **19**, 524 (1998).
- [13] M.C. Nostrand, R.H. Page, S.A. Payne, W.F. Krupke, P.G. Schumenann, L.I. Isaenko. *OSA Trends Opt. Photonics Ser.* **26**, 441 (1999).
- [14] M.C. Nostrand, R.H. Page, S.A. Payne, W.F. Krupke, P.G. Schumenann. *OSA Trends Opt. Photonics Ser.* **34**, 459 (2000).
- [15] M.C. Nostrand, R.H. Page, S.A. Payne, L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. *J. Opt. Soc. Am. B: Opt. Phys.* **18**, 264 (2001).
- [16] В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Бастрикова, А.А. Смирнов, Л.И. Исаенко, А.П. Елисеев. *Опт. и спектр.* **101**, 247 (2006).
- [17] M. Nikl, K. Nitsch, K. Polak. *Phys. Status Solidi B* **166**, 511 (1991).
- [18] M. Nikl, K. Nitsch, I. Velicka, J. Hybler, K. Polak, T. Fabian. *Phys. Status Solidi B* **168**, K 37 (1991).
- [19] В.А. Пустоваров, И.Н. Огородников, Н.С. Кузьмина, А.А. Смирнов, А.П. Елисеев. *ФТТ* **47**, 1510 (2005).
- [20] Н.С. Бастрикова, М.В. Кузнецов, И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, Л.И. Исаенко, А.Ю. Егорова. *Проблемы спектроскопии и спектрометрии: Межвуз. сб. науч. тр. УГТУ–УПИ, Екатеринбург* (2008). С. 149.
- [21] А.А. Смирнов, И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, Л.И. Исаенко, В.Ю. Яковлев. *Опт. и спектр.* **105**, 414 (2008).
- [22] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev, V.A. Nadolinny, V.M. Paskov, M. Nostrand, R. Page, S. Payne, R. Solarz. *Proc. SPIE* **3265**, 242 (1998).
- [23] Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов. В кн.: *Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстротекающих процессов. Тез. докл. Всесоюз. конф. ВНИИОФИ, М.* (1978). С. 61.
- [24] В.Н. Пармон, Р.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замаев. *ФТТ* **16**, 2572 (1974).
- [25] J.J. Hopfield. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **71**, 3640 (1974).
- [26] Н.С. Бастрикова. Автореф. канд. дис. УГТУ–УПИ, Екатеринбург (2007). 24 с.
- [27] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов. Наука, М.* (1989). 264 с.
- [28] A.K.S. Song, R.T. Williams. *Self-trapped excitons. Springer-Verlag, Berlin–Heidelberg–N. Y.* (1996). 410 p.
- [29] V. Henderson. *J. Phys. C* **9**, L 579 (1976).
- [30] O.F. Schirmer. *J. Phys. C* **11**, L65 (1978).
- [31] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Б.В. Шульгин, М.К. Сатыбалдиева. *ФТТ* **44**, 845 (2002).
- [32] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **44**, 1039 (2002).
- [33] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **45**, 803 (2003).
- [34] L.V. Harris, G.J. Vella. *J. Chem. Phys.* **58**, 4550 (1971).
- [35] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. *Неорганические материалы* **26**, 1991 (1990).
- [36] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *ФТТ* **33**, 3597 (1991).
- [37] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. *Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Зинатне, Рига* (1991). 382 с.
- [38] E. Diéguez, J.M. Cabrera, F. Agulló López. *J. Chem. Phys.* **81**, 3369 (1984).
- [39] S.V. Nistor, E. Goovaerts, M. Stefan, D. Schoemaker. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **141**, 538 (1998).
- [40] M. Iwanaga, M. Shirai, K. Tanaka, T. Hayashi. *Phys. Rev. B* **66**, 064 304 (2002).
- [41] M. Kitaura, H. Nakagawa. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 171 (1996).