

УДК 535.34 : 548.0

ОБРАЗОВАНИЕ F -ЦЕНТРОВ И АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В СИЛЬНОВОЗБУЖДЕННЫХ ЦГК

В. А. Кравченко, В. Ю. Яковлев

Методом люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением исследовано влияние плотности электронного импульсного возбуждения ($t_n = 10^{-8}$ с, $P = (10^5 \div 10^8)$ Вт·см $^{-2}$), на эффективность образования η_a двухгалоидных автолокализованных экситонов (ДАЛЭ) и F -центров (η_F) в щелочно-галогидных кристаллах CsI, CsBr, KBr, KI.

Установлено, что для всех изученных систем увеличение мощности P электронного пучка (ЭП) от 10^6 до $5 \cdot 10^7$ Вт·см $^{-2}$ приводит к существенному снижению эффективности создания и выхода свечения ДАЛЭ. В условиях, когда импульсным облучением в кристаллах наводятся преимущественно F -центры окраски, выход F -центров не зависит от P . В случае, если F -центры и ДАЛЭ создаются в сопоставимых количествах (кристалл CsBr, $T = 80$ К), снижение η_a с ростом P сопровождается увеличением η_F .

Полученные данные интерпретируются в рамках представлений о том, что тип наводимых при фиксированной температуре дефектов (F -центров либо ДАЛЭ) определяется колебательным состоянием автолокализуемой дырки (V_k -центра) к моменту электронного захвата. Снижение эффективности образования и выхода свечения ДАЛЭ с ростом P связывается с возрастанием вероятности безызлучательной электронной рекомбинации с колебательно-нерелаксированными двухгалоидными дырками.

При исследовании центров окраски и свечения, создаваемых в неактивированных ЦГК под действием импульсных сильноточных электронных пучков (СЭП), мы обнаружили резкое снижение энергетического выхода свечения ДАЛЭ с ростом плотности СЭП [1]. Ниже приводится описание этого явления и делается попытка его объяснения на основе рассмотрения конкурирующих процессов электронно-дырочной рекомбинации с участием двух типов дырок.

1. Объекты и методика эксперимента

Использовались образцы монокристаллов CsI, CsBr, KI и KBr, выращенных из расплава солей ОСЧ в вакууме и различающихся типом строения решетки (в бромиде и иодиде калия — ГЦК, цезия — ОЦК). Кристаллы облучались в вакууме при температурах 80 либо 300 К импульсами СЭП ($t_n = 1.2 \cdot 10^{-8}$ с, $E_{cp} = 0.25$ МэВ). Мощность импульсов варьировалась в пределах значений ($10^5 \div 10^8$) Вт, определяемых с помощью калориметрического приемника лазерного излучения ИМО-2Н [2].

Спектрально-кинетические характеристики центров свечения и окраски (ЦО), создаваемых СЭП, изучались на импульсном оптическом спектрометре с разрешением $5 \cdot 10^{-9}$ с. Абсолютные световые импульсные измерения были выполнены методом эталонного сравнения; в качестве эталонного использовался импульс излучения ОКГ ЛГИ-21 (N_2 , $\lambda = 337.1$ нм, $t_n = 10^{-8}$ с, $E_n = 25$ мкДж). Концентрации центров окраски определялись из соотношения Смакулы по значениям оптической плотности в соответствующих полосах поглощения, регистрируемым к моменту окончания импульса СЭП. Необходимые для количественных оценок данные о распределении

поглощенной энергии радиации в облученном объеме были взяты из [3]. Сила осциллятора для возбуждения переходов в электронном компоненте ДАЛЭ по аналогии с [4] принималась равной единице.

Для удобства обсуждения выход центров η определялся, как и в [4], в расчете на одну электронно-дырочную пару. При этом принималось, что средняя энергия, затрачиваемая на создание $(e^- - p^+)$ пары, ϵ_{e-p} , имеет величину около $1.5 E_g$ (ширины запрещенной зоны).

2. Экспериментальные результаты

Импульсным облучением кристаллов при 80 К независимо от мощности возбуждения наводились два основных типа центров, ответственных за наблюдаемые переходные спектры свечения и оптического поглощения — молекулярные двухгалоидные автолокализованные экситоны (ДАЛЭ) в синглетном $^1\Sigma_u^+$ и триплетном $^3\Sigma_u^+$ возбужденных состояниях и F -центры окраски. Все оптические спектры (рис. 1) наводились за времена, меньшие длительности импульса СЭП (10^{-8} с); их основные параметры — профили и положение полос в спектре, характерные времена релаксации — совпадали с изученными ранее для ДАЛЭ [5-7] и F -центров окраски [8] (рис. 1). Соотношение интенсивностей наводимых единичным импульсом полос

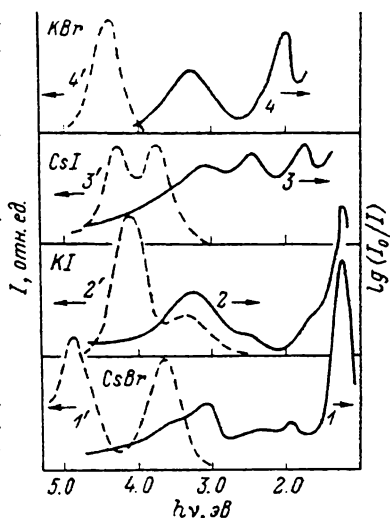


Рис. 1. Спектры оптического неустойчивого поглощения ($I-4$) и люминесценции ($I'-4'$), измеренные при 80 К в момент окончания возбуждающего электронного импульса (~ 10 нс) для кристаллов CsBr (I, I'), KI ($2, 2'$), CsI ($3, 3'$), KBr ($4, 4'$).

поглощения F -центров и ДАЛЭ в спектрах различных кристаллов было неодинаковым (рис. 1). В кристаллах KI и CsI вклад F -центров в поглощение, обусловленное ДАЛЭ, был несущественным ($2, 3$ на рис. 1), в спектре кристалла KBr, напротив, наблюдалась преимущественно F -полоса поглощения (4 на рис. 1), в CsBr F -центры и ДАЛЭ создавались в сопоставимых количествах (I на рис. 1).

Было установлено, что мощность импульсного электронного облучения P по-разному влияет на эффективность создания F -центров и двухгалоидных экситонов. На рис. 2 представлены зависимости от P оптической плотности D в максимумах полос F -центров (рис. 2, а) и ДАЛЭ (рис. 2, б), измеренные при 295 ($1-4$) и 80 К ($5-9$). Из данных рис. 2 следует, что увеличение числа создаваемых за импульс F -центров происходит пропорционально мощности СЭП, а для CsBr при 80 К зависимость $D_F(P)$ имеет сверхлинейный вид. Эффективность же создания триплетных ДАЛЭ во всех исследованных системах существенно снижается с ростом P (рис. 2, б). Соответственно наблюдаемому снижению выхода ДАЛЭ с ростом P , определенному по данным оптико-абсорбционного анализа, уменьшается и энергетический выход экситонной люминесценции. На рис. 3 представлены зависимости от P энергетического выхода для триплетных η_t (кривые $1-3$) и синглетных η_s ($1'-4'$) составляющих свечения ДАЛЭ в кристаллах CsI ($1, 1'$), CsBr ($2, 2'$), KI ($3, 3'$) и KBr ($4'$). Анализ данных рис. 3 показывает, что при одинаковом в целом характере полученных зависимостей триплетная люминесценция при высоких уровнях возбуждения потушена в большей степени, чем синглетная: например, в KI при изменении мощности СЭП от 10^5 до $5 \cdot 10^7$ Вт·см $^{-2}$ η_t падает в 5 раз, а η_s — в 6 раз. Причина такого различия заключается в том, что

для всех изученных систем в спектральной области излучения триплетной люминесценции расположены интенсивные полосы поглощения, обусловленные оптическими переходами в дырочной подсистеме триплетных ДАЛЭ (сравнить кривые 1—3 с 1'—3' на рис. 1). С учетом потерь

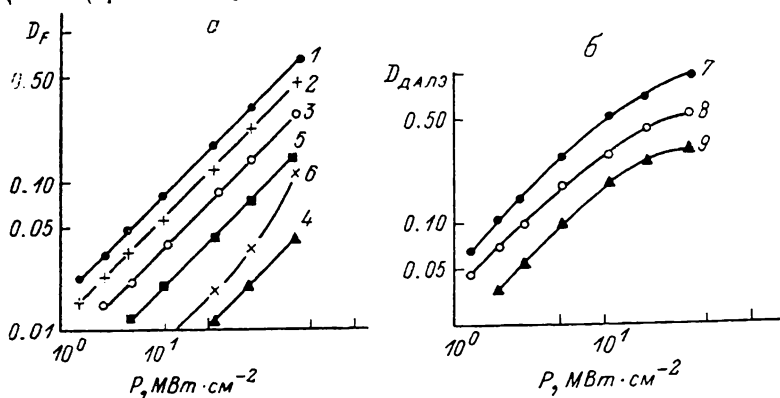


Рис. 2. Зависимости интенсивности полос поглощения F -центров (а) и ДАЛЭ (б) от плотности электронного облучения для кристаллов: CsBr — 1, 6, 7; KBr — 2, 5; KI — 3, 8; CsI — 4, 9.

T — 295 К (кривые 1—4) и 80 К (5—9).

на реабсорбцию, достигающих для KI при $P=10^7$ $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ около 30 % от светосуммы вспышки триплетной люминесценции, вид зависимостей $\eta_s(P)$ и $\eta_t(P)$ становится одинаковым.

Обобщая полученные результаты, можно выделить следующие основные закономерности в создании центров окраски и свечения при мощном

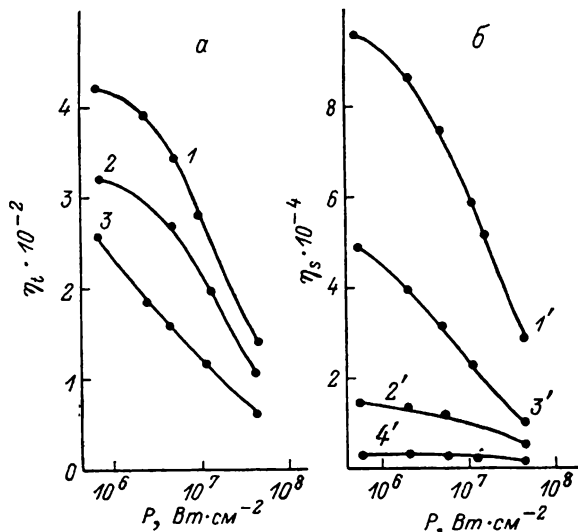


Рис. 3. Зависимости абсолютного энергетического выхода η в полосах люминесценции триплетных (а) и синглетных (б) автолокализованных экситонов от плотности P падающего электронного пучка для кристаллов CsI (1, 1'), CsBr (2, 2'), KI (3, 3') и KBr (4').

импульсном облучении кристаллов. 1) Для всех изученных систем увеличение мощности СЭП в диапазоне (10^6 — 10^8) $\text{Вт} \cdot \text{см}^{-2}$ приводило к снижению выхода двухгалайдных экситонов как в синглетном, так и в триплетном возбужденном состояниях. 2) В условиях, когда импульсным облучением в кристаллах наводятся преимущественно F -центры окраски, выход F -центров не зависит от мощности СЭП в изученном интервале плотностей возбуждения. 3) В случае, если F -центры и ДАЛЭ создаются

в сопоставимых количествах, как, например, в кристалле CsBr при 80 К, снижение выхода ДАЛЭ с ростом P сопровождается увеличением выхода F -центров.

Указанные закономерности прямо свидетельствуют о том, что при высоких уровнях мощности возбуждающей радиации реализуются безызлучательные процессы, конкурирующие с образованием ДАЛЭ и ведущие к некоторому возрастанию выхода F -центров

По современным представлениям основным механизмом создания ДАЛЭ в ЦГК под действием высокоэнергетической радиации является захват электронов проводимости на свободные состояния двухгалоидных автолокализованных дырок — V_k -центров окраски [9]. Рекомбинационный характер этого механизма в принципе предполагает возможность конкуренции для V_k -центров по отношению к электронному захвату

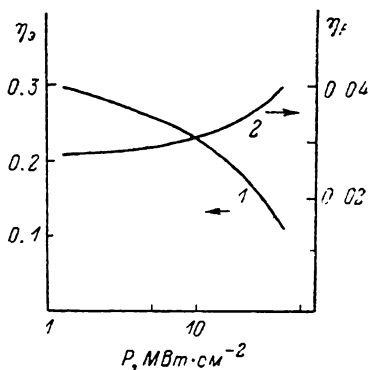


Рис. 4. Зависимости выхода двухгалоидных автолокализованных экситонов (η_a) и F -центров (η_F) в расчете на одну электронно-дырочную пару от плотности электронного импульса возбуждения для кристалла CsBr при 80 К.

со стороны центров — акцепторов электронов. В легированных кристаллах электронными акцепторами являются, как правило, ионы активатора. В неактивированных кристаллах, как это стало известным из опытов по пикосекундной спектроскопии ЦГК при двухфотонном лазерном возбуждении [10], создание V_k -центров происходит с конечной скоростью, за времена около $5 \cdot 10^{-12}$ с. Поэтому потенциальными конкурентами V_k -центров в них могут являться любые локализованные дырочные состояния (одно- и двухгалоидные) на стадиях энергетической релаксации, предшествующих созданию V_k -центров, обозначим их как V^* -центры. О существовании локализованных дырочных состояний типа V^* свидетельствуют данные Вильямса с сотрудниками [11], обнаруживших экспериментально короткоживущие дефекты ($FH_{\text{ин}}$ в [11]), предшествующие во времени появлению F -центров и двухгалоидных релаксированных экситонов и представляющие собой квазимолекулярное образование с сильно смещенным относительно равновесного положения двухгалоидным дырочным ядром. Термическое возбуждение дырочного ядра приводит, по [11], к диссоциации квазимолекулы FH на F - и H -пары дефектов.

В рамках высказанного предположения о конкуренции между V^* - и V_k -центрами в процессе электронного захвата наблюдаемое снижение выхода экситонной люминесценции с ростом плотности возбуждения обусловлено увеличением вероятности конкурирующего с образованием ДАЛЭ безызлучательного процесса электронной рекомбинации на V^* -центре до выброса из него дырки. Возникновение связанных с подобным явлением плотностных эффектов возможно, очевидно, лишь при достижении такой критической равновесной концентрации электронно-дырочных пар $n_{кр}$, когда объемы, занимаемые отдельными генетическими парами ($e+V^*$), начнут взаимно перекрываться [12]. Необходимая для этого критическая плотность возбуждения $P_{кр}$ равна

$$P_{кр} = \frac{n_{кр} \langle \epsilon_{e-p} \rangle}{\tau} = \frac{3 \langle \epsilon_{e-p} \rangle d}{4\pi r^3 \tau}, \quad (1)$$

где d — эффективная глубина проникновения импульсного СЭП (для различных образцов принимает значение от 100 до 200 мкм); r — среднее расстояние между компонентами генетических пар, лимитируемое пробегом свободных электронов, $r=10^2-10^3$ нм [13]; $\tau=10^{-12}$ с — время жизни

дырки в состоянии V^* -типа. Подставляя известные значения величин в (1), получаем $P_{кр} \approx 10^5$ Вт·см⁻², что находится в хорошем соответствии с экспериментом (см. данные рис. 2, 3). Особый интерес для анализа представляют данные, полученные для кристалла CsBr (6 и 7 на рис. 2), поскольку они позволяют установить степень взаимозависимости процессов образования ДАЛЭ и F -центров при фиксированной температуре радиационного воздействия. Построенные на основе этих данных зависимости от P выхода ДАЛЭ $\eta_s(P)$ и F -центров $\eta_F(P)$ при 80 К в кристалле CsBr представлены на рис. 4 кривыми 1 (левая шкала) и 2 (правая шкала), имеющими качественно антибатный ход. Количественно, как показывает анализ зависимостей 1 и 2 на рис. 4, связь между $\eta_s(P)$ и $\eta_F(P)$ устанавливается соотношением

$$\eta_F(P) = \gamma [1 - \eta_s(P)], \quad (2)$$

где $\gamma = 0.04$ — коэффициент пропорциональности; в рамках предлагаемой модели γ имеет конкретный физический смысл — это выход F -центров при данной температуре в расчете на одну рекомбинацию ($e + V^*$)-типа. Полагая $\eta_s = 0$ в (2), получаем $\eta_F = \gamma \neq f(P)$; такой ситуации соответствуют зависимости 1—4 на рис. 2, полученные при комнатной температуре, а также данные по кристаллу KBr при 80 К (5 на рис. 2), демонстрирующие постоянство выхода F -центров при различных уровнях плотности возбуждения в условиях, когда создание ДАЛЭ сильно потушено термически.

Таким образом, совокупность представленных результатов по изучению влияния мощности радиационного воздействия на выход F -центров и ДАЛЭ в ряде кристаллов удовлетворительно описывается в рамках гипотезы о том, что тип генерируемых радиацией первичных центров окраски определяется энергетическим состоянием дырочного центра рекомбинации в момент электронного захвата: ДАЛЭ создаются преимущественно при рекомбинации электронов с релаксированными V_k -центрами, F -центры — с локализованными дырками в более высоких, чем V_k , энергетическом и колебательном состояниях.

Л и т е р а т у р а

- [1] Кравченко В. А., Яковлев В. Ю. В сб.: Состояние и перспективы разработки и применения сцинтилляторов и сцинтилляционных детекторов в XII пятилетке. Тез. докл. IX Всесоюз. конф. Черкассы: ВНИИ монокристаллов, ОНИИТЭХИМа. 1986. 18 с.
- [2] Шпак В. Г. ПТЭ, 1980, № 3, с. 165—167.
- [3] Куликов В. Д., Яковлев В. Ю. В сб.: Воздействие ионизирующего излучения и света на гетерогенные системы. Тез. докл. IV Всесоюз. совещ., Кемерово, 1986, ч. II, с. 52—53.
- [4] Williams R. T., Bradford J. N., Faust W. L. Phys. Rev. B, 1978, vol. 18, N 12, p. 7038—7057.
- [5] Кравченко В. А., Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. ФТТ, 1985, т. 27, № 7, с. 2181—2183.
- [6] Кравченко В. А., Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. ФТТ, 1986, т. 28, № 11, с. 3473—3477.
- [7] Karasawa T., Masamitsu H. J. Phys. Soc. Jap., 1975, vol. 39, N 4, p. 999—1003.
- [8] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск: Вост.-Сиб. кн. изд-во, 1977. 208 с.
- [9] Васильченко Е. А., Осмоналиев К. В сб.: VII Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета и его взаимодействию с веществом. ВУФ-86. Рига: ЛГУ, 1986. 64 с.
- [10] Suzuki Y., Ohtani H., Takagi M., Hirai M. In: Int. Conf. of Defects in Insulating Crystals. Abstracts. Riga, 1981, p. 189—190.
- [11] Williams R. T., Faust W. L., Craig B. B. Cryst. Lat. Def. and Amorph. Mat., 1985, vol. 12, p. 127—148.
- [12] Азукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 251 с.
- [13] Аусмес А. Х., Кикас А. Х., Лооритс В. А., Пруулманн Я. Я., Эланго М. А. Труды ИФ АН ЭССР, 1981, т. 57, с. 129—146.