

УДК 541.14

**СПЕКТРАЛЬНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ
ФОТОПРОЦЕССОВ В ГАЛОГЕНИДАХ СЕРЕБРА
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 6—300 К**

А. А. Тимохин, Ю. К. Долгих

Методом наносекундного лазерного фотовозбуждения в диапазоне температур 6—300 К и спектральном интервале 0.8—3.2 эВ исследована эффективность создания полосы наведенного поглощения (ПНП) импульсом второй гармоники рубинового лазера ($\hbar\omega=3.57$ эВ) в кристаллах галогенидов серебра (ГС) AgBr и AgCl. Установлено, что спектры ПНП в хлориде и бромиде совпадают; их форма, ширина, положение максимума не зависят от температуры и с ее понижением от 300 до 6 К эффективность создания центров ПНП возрастает в 2.5—3 раза. Показано, что кинетика темновой регрессии ПНП в AgBr и AgCl относительно проста лишь в области $T < 35$ К, где она имеет логарифмический во времени характер. Исследован процесс разрушения ПНП в ГС импульсом Nd лазера ($\hbar\omega=1.17$ эВ) при 6 К и показано, что он нелинеен, т. е. при плотностях ИК излучения до 1 Дж/см² разрушается не более 65—70 % центров; обесцвечивание происходит за время действия импульса с сохранением контура полосы поглощения и сопровождается пропорциональным оптическим тушением полос люминесценции. Проведены оценки сил осцилляторов переходов и величин разлета компонентов пар образующихся дефектов в области низких температур.

Ранее было показано [1], что импульсное лазерное зона-зонное возбуждение чистых кристаллов AgBr и AgCl при 300 К приводит к возникновению короткоживущей ПНП, спектр которой одинаков для обоих соединений и совпадает с ПНП чистого хлорида при 2—10 К [2, 3]. Считается, что низкотемпературная полоса с максимумом 1.2 эВ и красной границей 0.7 эВ в AgCl обусловлена автолокализованными дырками (АД). Вывод основан на схожести спектра ПНП чистого хлорида с длинноволновой частью оптических спектров стационарной ПНП кристаллов AgCl, легированных ионами некоторых d -элементов [4], для которых наблюдается характерный спектр ЭПР, идентифицированный как спектр АД [5]. Впоследствии и в чистом хлориде методом двойного оптического резонанса был зарегистрирован спектр ЭПР, приписанный АД [6].

Менее ясна ситуация для бромида. В кристаллах AgBr, легированных ионами Cr^{+3} и V^{+3} , обнаружена слабая стационарная ПНП с максимумом около 0.82 эВ [4], которую, по мнению автора, можно было бы приписать АД. Однако в дальнейшем этот факт не рассматривался в пользу существования АД, поскольку в чистом бромиде до последнего времени не удавалось обнаружить ни сигналов ЭПР, ни ПНП. Кроме того, исследования по люминесценции, резонансному рассеянию и циклотронному резонансу [7] свидетельствуют о наличии в нем свободных экситонов и дырок. Хотя недавно в кристаллах AgBr при 4 К удалось наблюдать оптически детектируемый сигнал ЭПР сложной природы [8], авторы не приписали ни один из компонентов спектра АД. Поскольку в настоящее время доказано, что свободные и автолокализованные возбуждения во многих ионных кристаллах сосуществуют [9, 10], вывод об отсутствии АД в бромиде, сделанный авторами [8, 11], не обоснован. Учитывая это, мы провели сравнительное исследование ПНП обоих соединений в за-

висимости от условий фотовозбуждения и температуры, предполагая, что полученные результаты прояснят вопрос о существовании АД в бромиде.

1. Методика экспериментов

Эксперименты проводились на установке наносекундного лазерного фотолиза [1], дополненной криостатом. Вторая гармоника рубинового лазера обеспечивала поверхностную плотность фотовозбуждения $N_s = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-2}$; ослабление пучка проводилось калиброванными стеклами марки «НС». Чувствительность канала регистрации по оптической плотности $\Delta D \approx 10^{-3}$, временное разрешение $\Delta t \approx 10 \text{ нс}$ при отношении сигнал / шум = 5, спектральный интервал зондирующего света $\Delta \hbar\omega = 0.8 \div 3.2 \text{ эВ}$. Кристаллы AgCl и AgBr имели толщину 1.5–2 мм, концентрацию примесей не более 10^{17} см^{-3} , в том числе и по иоду. Фотостимулированное разрушение ПНП производилось при 6 К моноимпульсом Nd лазера с энергией до 0.3 Дж при задержке около 300 нс относительно фотовозбуждающего.

2. Экспериментальные результаты

Установлено, что форма ПНП не зависит от температуры в интервале 6–300 К, одинакова для обеих ГС и совпадает с измеренной в [1]; с ростом температуры падает ее оптическая плотность и увеличивается скорость темнового распада. Измерения D проводились в момент окончания импульса фотовозбуждения, а каждая спектральная точка усреднялась по 20–30 импульсам. Для определения температурной зависимости эффективности образования ПНП измерялись оптическая плотность $D(T)$,

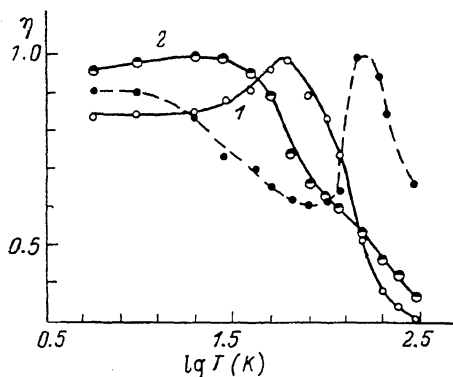


Рис. 1. Температурная зависимость эффективности образования центров ПНП η ($\lg T$) в AgBr (1) и AgCl (2), измеренная в момент окончания фотовозбуждающего импульса.

Пунктиром показана зависимость η ($\lg T$) для кристалла AgCl (1), активированного иодидом с концентрацией $N_I = 10^{19} \text{ см}^{-3}$.

а также число падающих квантов света. Поскольку положение максимумов ПНП не зависит от температуры в пределах времен наблюдения (до сотен микросекунд при низких температурах), измерения $D(T)$ проводились в максимуме ПНП при $\hbar\omega = 1.2 \text{ эВ}$. Интенсивность зондирующего пучка была на 4 порядка ниже возбуждающего и не влияла ни на амплитуду, ни на кинетику распада ПНП. Так как ПНП нестационарны, за эффективность процесса принимался максимум отношения $D/N_s = \eta$, который всегда достигался к моменту окончания фотовозбуждения. Оказалось, что для обоих галогенидов существует объемная плотность фотовозбуждения $N_s \approx 3 \div 4 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$, ниже которой амплитуда сигнала с точностью 15–20 % пропорциональна энергии лазерного импульса; при более высоких N_s наблюдается сублинейная зависимость $D(N_s)$. Условие линейности удается сравнительно легко реализовать во всем температурном интервале для обеих ГС. Полученная зависимость эффективности образования ПНП нормированная к единице, приведена на рис. 1. Измерения проводились при поверхностной плотности фотовозбуждения $N_s = 4.9 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$ (AgCl) и $2.1 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ (AgBr).

По окончании фотовозбуждения начинается релаксация ПНП, кинетику которой не удается единообразно описать во всей температурной области. При $T < 35 \text{ К}$ наблюдается логарифмическая по времени регрес-

сия оптической плотности. На рис. 2 представлены кривые темнового распада бромида в координатах $D_{ост}/(D_{max}-\lg t)$, причем величина N_0 поддерживалась примерно постоянной $\approx 10^{17}$ см $^{-3}$. Аналогичная зависимость наблюдается и на хлориде. С ростом температуры временной интервал, в котором справедлива логарифмическая регрессия, сокращается, и при $T > 35$ К эта зависимость перестает выполняться. Для количественной характеристики процесса распада разумно ввести время релаксации τ_R , за которое число центров уменьшается, например, в e раз. Поскольку оно зависит от температуры и интенсивности фотовозбуждаю-

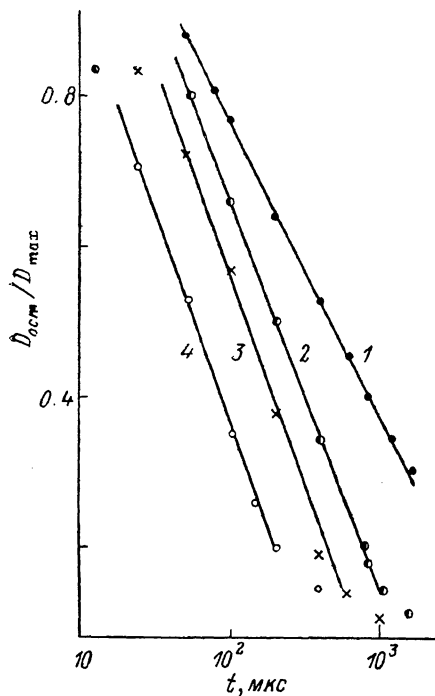


Рис. 2. Кинетика темновой регрессии ПНП бромида в области $T < 35$ К.
Т, К: 1 — 6, 2 — 15, 3 — 25, 4 — 35.

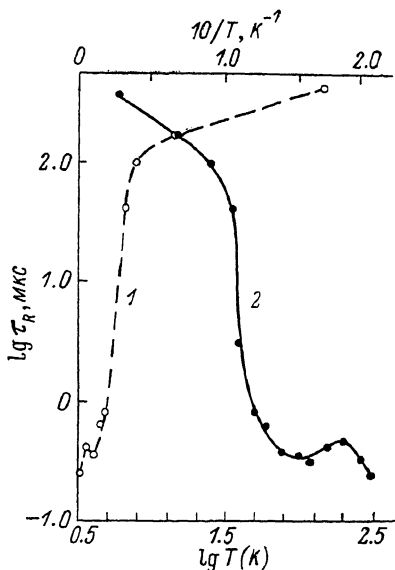


Рис. 3. Температурная зависимость времени темновой релаксации $\tau_R(T)$ центров ПНП в AgBr.

1 — $\lg \tau_R(10/T)$, 2 — $\lg \tau_R(\lg T)$.

щего света, зависимости $\tau_R(T)$ измерялись так, чтобы при варьировании температуры $N_0 \approx \text{const}$. На рис. 3 представлены результаты для AgBr в логарифмической шкале и в стандартных аррениусовых координатах.

Кратко остановимся на результатах по воздействию ИК импульсов света на ПНП хлориде и бромиде. В максимуме ПНП наблюдается линейная зависимость относительной величины разрушенной оптической плотности $\Delta D/D_{max}(J_v)$, которая при увеличении энергии ИК импульса превращается в сублинейную и при максимально достижимой плотности ИК излучения ≈ 1 Дж/см 2 разрушается 65—70 % центров. Разрушение происходит за время действия ИК импульса и сопровождается столь же быстрым и пропорциональным тушением полос люминесценции. ПНП обесцвечивается со строгим сохранением контура, т. е. является однородно-уширенной.

3. Обсуждение

Из приведенных данных следует, что времена темновой релаксации ПНП не превышают $2 \cdot 10^{-3}$ с. Следовательно, в активированных ГС, в которых $\tau_R \geq 10^3$ с, примесные ионы важны для процесса стабилизации ПНП. Известно, что в ЦГК V_k -центры стабильны в присутствии примесей, создающих глубокие уровни захвата электронов, однако в ГС ситуация

иная. Ионы, стабилизирующие ПНП в AgCl , служат либо источником дырок, либо дырочными ловушками (Fe^{+3} , V^{+3} , Cu^{+2}). Ионы Cd^{+2} и Pb^{+2} , увеличивающие время жизни свободных электронов и (или) их концентрацию [12], заметно усиливают ПНП в хлориде [13]. С другой стороны, эффективными ловушками электронов в ГС являются лишь Ni^{+2} , Rh^{+3} и Ir^{+3} [12, 14], однако в этом случае усиления ПНП нет. Возможное объяснение состоит в том, что электронная составляющая необходима для формирования ПНП в ГС. Предположим, что при фотовозбуждении ГС вслед за процессом автолокализации экситонов или дырок в катионной подрешетке происходит генерация $\bar{F}-\dot{H}$ пар, причем \dot{H} -центром является межузельный ион серебра Ag_i^0 , а \bar{F} -центр состоит из катионной вакансии с локализованной вблизи нее дыркой. Тогда вследствие активной конкуренции за электроны со стороны примесных центров стабилизации или усиления ПНП не будет. Другой факт, согласующийся с такой интерпретацией, состоит в характере распада ПНП в области $T < 30$ К. Если считать, что реализуется режим генерации изолированных пар, то уравнение их релаксации имеет вид

$$dn(r, t)/dt = -n(r, t)/\tau(r), \quad (1)$$

$$\tau^{-1}(r) = W_0 \exp(-r/r_0), \quad (2)$$

где $n(r, t)$ — концентрация $\bar{F}-\dot{H}$ пар в момент времени t с расстоянием между компонентами r ; $\tau(r)$ — время жизни пары; r_0 — радиус наиболее размытой волновой функции из компонентов пары. При равномерном распределении пар по расстояниям со средним разлетом L получается логарифмическая во времени убыль концентрации [15]

$$N(t) \simeq \frac{N_0}{L} \left(\frac{L + \Delta L}{2} - \frac{r_0}{2} \ln W_0 t \right). \quad (3)$$

Формула (3) является приближенной и получена в предположении малости радиуса r_0 по сравнению с расстоянием между компонентами пар L и величиной ΔL . Параметры W_0 и L определялись из кривых распада и (3), причем считалось, что $\Delta L \simeq L$. Оценки r_0 с использованием известного соотношения теории эффективной массы дают $r_0 = 2 \cdot 10^{-7}$ (AgBr) и $1.2 \cdot 10^{-7}$ см (AgCl). При 6 К получаем численные значения $L = 3.3 \cdot 10^{-7}$ и $5.5 \cdot 10^{-7}$ см для бромида и хлорида, что соответствует разделению компонентов пар на 6—9 постоянных решетках. Предположение о генерации $\bar{F}-\dot{H}$ пар подтверждается и появлением в дальней ИК области спектра ПНП, наведенной УФ излучением в ГС при $T < 30$ К и регрессирующей по закону (3) [16]. ПНП в дальней ИК области, вероятно, обусловлены \dot{H} -центрами, что хорошо согласуется с теоретическими расчетами, проведенными в [17]. Правда, недавно появились оценки, указывающие на возможность существования глубоких уровней захвата электронов межузельными ионами серебра (~ 1 эВ), однако точность расчетов сильно зависит от параметров выбранной модели [18].

Попробуем объяснить ход температурной зависимости времени релаксации ПНП. С ростом температуры от 30 до 50 К времена жизни центров падают примерно на два порядка, хотя эффективность их создания в этом интервале слабо зависит от температуры. По-видимому, в области 30—50 К происходит тепловое тушение созданных светом центров из-за увеличения темпа их безызлучательной рекомбинации со свободными электронами. Это согласуется с ростом фотопроводимости в интервале 25—50 К с одновременным резким уменьшением времени жизни свободных электронов в хлориде [19]. Поставщиком электронов служат \dot{H} -центры, которые начинают ионизоваться при $T > 30$ К с энергиями активации термического распада 9 и 11 мэВ для AgBr и AgCl соответственно [11]. Вторая причина уменьшения времени жизни ПНП с ростом T состоит в термоактивированном движении \dot{H} -центров; по-видимому, этот процесс существен в области температур ниже 30 К. Энергия актива-

ции ϕ , полученная нами из зависимости $\tau_R(T)$, составляет 1 мэВ и неплохо согласуется с энергией активации разрушения \bar{H} -центров ~ 1.2 мэВ, измеренной для хлорида в области $T < 20$ К в [11]. Отметим, что величины ϕ носят оценочный характер из-за неэкспоненциальной кинетики распада центров. В области температур $100 < T < 300$ К релаксация ПНП происходит за 100—200 нс, причем именно здесь уменьшается эффективность генерации центров. Энергия активации этого процесса для AgBr и AgCl в области $T > 100$ К из данных рис. 1 составляет 40 и 20 мэВ соответственно, что близко к энергиям активации коллинеарных прыжков межузельных ионов серебра [20]. Времена их диффузии к центрам с концентрацией $\approx 2 \div 6 \cdot 10^{17}$ см⁻³, соответствующей нашим условиям фотовозбуждения, в интервале 100—300 К составляют 10—100 нс, что сравнимо с длительностью возбуждающего импульса. Вероятно, уменьшения эффективности генерации не происходит, а наблюдаемый спад $\eta(T)$ обусловлен процессом ионного тушения центров во время действия возбуждающего импульса. Немонотонный ход $\tau_R(T)$ в области $T > 100$ К, видимо, связан с остаточной концентрацией иодида.

Предположив, что ПНП в ГС обусловлены \bar{F} -центрами, по соотношению Смакулы оценим величину $Nf_{ик}$. При 6 К $Nf_{ик} = 1.7 \cdot 10^{16}$ и $4.5 \cdot 10^{16}$ см⁻³ для хлорида и бромидов соответственно. Считая, что, как и во многих ЦГК, квантовый выход генерации центров близок к единице [21], получим $f_{ик} \approx 0.07 \div 0.08$.

Известно, что теоретические модели дырочных центров не согласуются с экспериментом; как правило, центры имеют более низкую симметрию по сравнению с ожидаемой и значительно большую ширину спектра. Полученные результаты подтверждают это: полуширина спектров ПНП в ГС велика ($\Delta W \approx 0.6$ эВ), центры поглощения однотипны (однородное уширение) и анизотропны. Тушение полос люминесценции 2.5 и 2.12 эВ ИК светом, вероятно, обусловлено безызлучательной перезарядкой \bar{H} - и \bar{F} -центров при фотовозбуждении последних. Отметим, что интерпретация ПНП как спектров поглощения \bar{F} -центров в ГС наталкивается на трудность, связанную с совпадением полос поглощения центров в хлориде и бромиде. Можно, например, предположить, что за поглощение ответственны \bar{H} -центры, но это, по-видимому, не снимает возникающей проблемы, которая требует дальнейшего исследования. Не исключено поэтому, что ПНП в ГС обусловлена дырочными центрами, локализованными на примесных ионах иода $\approx 10^{17}$ см⁻³, однако и эта гипотеза требует дальнейшего обоснования.

В заключение выражаем благодарность В. В. Овсянкину за обсуждение результатов и сделанные критические замечания.

Список литературы

- [1] Тимохин А. А., Гренишин С. Г., Тибилев С. С. // Опт. и спектр. 1986. Т. 61. № 6. С. 1153—1155.
- [2] Mavquardt C. L., Williams R. T., Kabler M. N. // Sol. St. Comm. 1971. V. 9. N 24. P. 2285—2288.
- [3] Kanzaki H., Sakuragi S. // Sol. St. Comm. 1971. V. 9. N 19. P. 1667—1670.
- [4] Ulricht W. // Phys. St. Sol. 1970. V. 40. N 2. P. 557—563.
- [5] Hühne M., Stasiv M. // Phys. St. Sol. 1968. V. 25. P. K55—K57; V. 28. N 1. P. 247—253.
- [6] Marchetti A., Tinti D. // Phys. Rev. B. 1981. V. 24. N 12. P. 7361—7370.
- [7] Tamura H., Masumi T. // Sol. St. Comm. 1973. V. 12. N 11. P. 1183—1186.
- [8] Marchetti A. P. // J. Phys. C. 1981. V. 14. N 6. P. 961—968.
- [9] Rachba E. I. Defects in insulating crystals. Proc. Intern. Conference. Riga, 1981. 255 p.
- [10] Луцкий Ч. Б. и др. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985. 211 с.
- [11] Kanzaki H. // Techn. Reports of JSSP, ser. A. 1982. N 1259.
- [12] Eachus R., Graves R., Olm T. // Phys. St. Sol. 1978. V. 88. N 2. P. 705—711.
- [13] Kanzaki H. // Prof. Sci. Eng. 1980. V. 24. N 5. P. 219—226.
- [14] Hohnberg G., Slifkin L. // J. Phys. C. 1977. V. 10. N 15. P. 2897—2901.

- [15] Гольданский В. И., Трахтенберг Л. И., Флеров В. И. Туннельные явления в химической физике. М.: Наука, 1986. 294 с.
- [16] Brandt R. C., Brown F. C. // Phys. Rev. 1969. V. 181. N 3. P. 1241—1250.
- [17] Буймистров В. М. // ФТТ. 1963. Т. 5. № 11. С. 3264—3267.
- [18] Плаченов Б. Т., Соколов А. Р., Эварестов Р. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 867—872.
- [19] Smith G. S. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 1A. P. A221—A226.
- [20] Friauf R. J. // Proc. Intern Simposium. Trieste, Italy, July 11—13, 1983, Singapore, 1984. P. 79—116.
- [21] Алукер Э. Д. и др. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в ЩГК. Рига: Зинатне, 1987. 183 с.

Поступило в Редакцию
19 января 1989 г.
