

ДВУХГАЛОИДНАЯ ДЫРОЧНАЯ АВТОЛОКАЛИЗАЦИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В ГАЛОГЕНИДАХ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ

И. П. Денисов, В. А. Кравченко, А. В. Маловичко, В. Ю. Яковлев

Методом оптической спектроскопии с временным разрешением проведено сравнительное исследование зависимостей выхода быстрозатухающего (≤ 7 нс) ультрафиолетового свечения (БС), выхода автолокализованных экситонов (АЛЭ) и эффективности образования F -центров окраски в кристаллах CsBr и BaF₂ от температуры T и плотности P импульсного электронного возбуждения (0.25 МэВ, 20 нс) в интервале 80—650 К и $6 \cdot 10^6$ — $6 \cdot 10^7$ Вт·см⁻² соответственно. Установлено подобие свойств БС и АЛЭ в отношении чувствительности как к температуре, так и к интенсивности радиационного воздействия. Сделано заключение о том, что быстрые излучательные процессы, ответственные за БС, реализуются в анионной подрешетке и лимитируются теми же факторами, что и создание АЛЭ и F -центров. Предполагается, что БС в CsBr и BaF₂ является разновидностью «горячей» люминесценции АЛЭ, двухгалоидное дырочное ядро которого совершает затухающие колебания центра масс относительно равновесного положения.

Для ряда нелегированных кристаллов (BaF₂, CsBr, CsF, CsCl) обнаружено существование быстрозатухающего ($\tau \leq 1$ нс) свечения (БС), происхождение которого связывается в [1-4] с электронными переходами из верхней валентной анионной зоны на более глубокую катионную зону. Известно, однако, что катионные возбуждения способны с высокой эффективностью передавать энергию электронам анионной подрешетки кристалла [5]. Из этого следует, что в завершающих стадиях энергетической релаксации могут участвовать дырки не катионной, а анионной валентной зоны, и если это так, то свойства БС должны описываться во взаимосвязи с основными первичными продуктами электронно-дырочной рекомбинации в анионной подрешетке — F -центрами окраски и двухгалоидными автолокализованными экситонами (АЛЭ).

В настоящей работе представлены результаты сравнительного изучения зависимостей выхода БС и эффективности создания F -центров и АЛЭ в кристаллах CsBr и BaF₂ от температуры и плотности P импульсного электронного пучка ЭП ($E=0.25$ МэВ, $t_n=20$ нс, $P_{\text{макс}}=6 \cdot 10^7$ Вт·см⁻²).

Исследования проводились методами люминесцентной и оптико-абсорбционной спектроскопии с временным разрешением 7 нс [6], а дозиметрия пучка — с помощью калориметрического приемника лазерного излучения ИМО-2Н. Выход БС определялся в условных единицах как отношение амплитуды вспышки в исследуемой спектральной области к флюенсу Φ энергии ЭП. За меру эффективности создания центров окраски принималось отношение к оптической плотности в максимуме соответствующей полосы, измеренной в момент окончания импульса, — величина, пропорциональная радиационно-химическому выходу центров.

Спектральные характеристики люминесценции и оптического поглощения, индуцированные единичными импульсами ЭП в неактивированных кристаллах CsBr и BaF₂ и измеренные с различной задержкой относительно импульса облучения, представлены на рис. 1, 2. Спектры БС (рис. 1) расположены в высокоэнергетической области по отношению к полосам свечения АЛЭ триплетного типа; положение пиков БС в спек-

трах совпадает с указанным в [2-4]. В спектрах наведенного к окончанию импульса ЭП оптического поглощения в кристаллах CsBr и BaF₂ (рис. 2) в зависимости от температуры облучения доминирующими являются полосы либо *F*-центров, либо триплетных АЛЭ (на рисунке положение их максимумов отмечено стрелками, по данным [7, 8]).

Зависимости выхода БС, АЛЭ и *F*-центров от температуры импульсного радиационного воздействия показаны на рис. 3 для CsBr (а) и BaF₂ (б); $E_{БС}=5.8$ (а) и 5.7 эВ (б). Закономерности образования центров окраски в CsBr (2, 3 на рис. 3, а) обсуждались нами ранее в [7]; в BaF₂ (рис. 3, а, б) они имеют качественно сходный с CsBr (и рядом других ЩГК [9]) вид: с ростом *T* снижается выход АЛЭ ($h\nu_{пол.1}=1.75$ эВ) симбатно с увеличением выхода *F*-центров ($h\nu_{пол.1}=2.1$ эВ). По-видимому, в BaF₂,

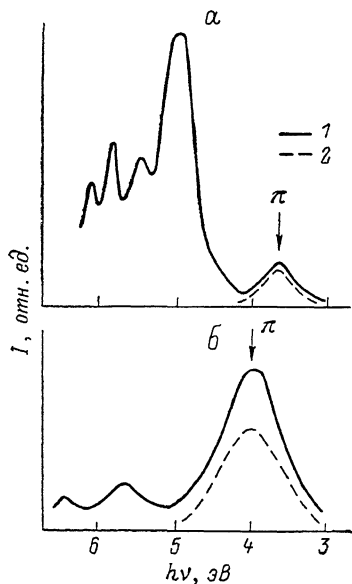


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов CsBr при 80 К (а) и BaF₂ при 295 К (б), измеренные в момент окончания электронного импульса облучения (1) и через 200 нс (2).

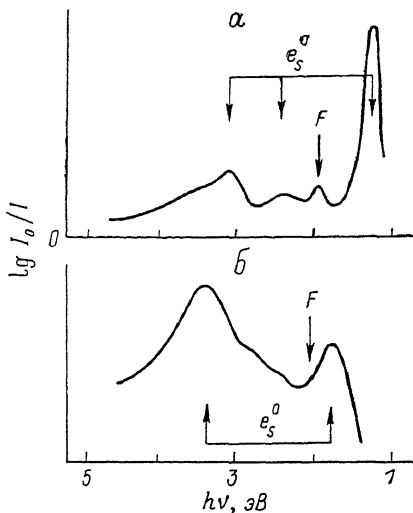


Рис. 2. Спектры нестабильного оптического поглощения, наведенные в кристаллах CsBr (а) и BaF₂ (б) наносекундным электронным импульсом при $T=80$ К и измеренные в момент его окончания.

как и в ЩГК, эти закономерности связаны с процессами теплового возбуждения дырочного ядра АЛЭ, ведущими к его трансляционному смещению в междоузлие с образованием *F*, *H*-пары дефектов [7, 9]. Энергия термической активации процесса образования *F*-центров в BaF₂ определена по наклону кривых 2, 3 на рис. 3, б в области 400—650 К, равной 0.22 ± 0.02 эВ. Сравнивая зависимости, полученные для БС (1), с описанными для *F*-центров и АЛЭ (2, 3), можно отметить наряду с самым фактом наличия температурного тушения для БС то обстоятельство, что термическая активация всех рассматриваемых процессов — тушения БС, создания АЛЭ и *F*-центров окраски — наблюдается в одних тех же температурных диапазонах: $T=130 \div 250$ К в CsBr и $T=400 \div 550$ К в BaF₂.¹

На рис. 4 представлены результаты исследования влияния плотности ЭП на выход отдельных центров при 80 и 295 К для CsBr (а) и BaF₂ (б);

¹ Иной результат получается, если для изучения выхода АЛЭ использовать не прямой оптико-абсорбционный, а люминесцентный метод анализа, как это сделано в [1]. В этом случае из-за сильного теплового внутрицентрового тушения люминесценции АЛЭ и вторичных рекомбинационных процессов с участием накопленных дефектов информация о выходе АЛЭ, как показали выполненные нами эксперименты, получается в сильной степени искаженной.

$E_{\text{АЛЭ}}^{\text{плэд}} = 1.23$ (а) и 1.8 эВ (б), $E_{\text{БС}} = 5.85$ (а) и 5.70 эВ (б). Видно, что эффективность создания F -центров несколько увеличивается (кривая 3), а выход БС (кривые 2), так же как и АЛЭ (кривые 1), существенно — в несколько раз — уменьшается с ростом P в диапазоне $6 \cdot 10^5 - 6 \cdot 10^7$ Вт·см $^{-2}$. Этот результат, по нашему мнению, однозначно указывает на общность природы процессов, ведущих к возбуждению БС и созданию F -центров и АЛЭ триплетного типа.

В целом подобие свойств БС и АЛЭ в отношении чувствительности как к температуре, так и интенсивности радиационного воздействия позволяет сделать заключение о том, что быстрые излучательные процессы, индуцированные в CsBr и BaF $_2$ импульсным электронным пучком, реализуются в анионной подрешетке кристаллов и лимитируются теми же факторами, что и создание F -центров и АЛЭ в нижайшем триплетном состоянии.

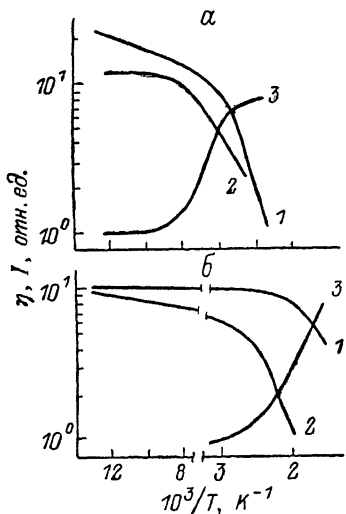


Рис. 3.

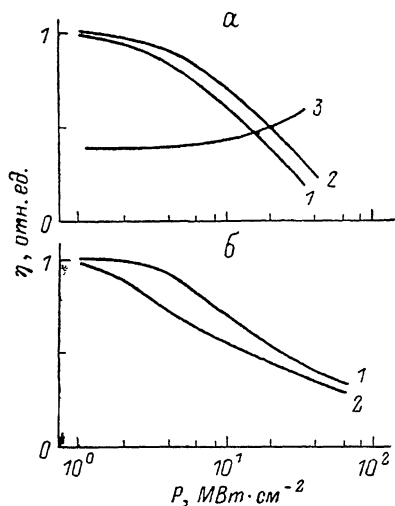


Рис. 4.

Обобщая изложенные результаты, можно выделить следующие существенные свойства БС.

1. Спектр БС имеет ряд максимумов, смещенных в высокоэнергетическую по отношению к π - и σ -свечению АЛЭ область.

2. Длительность послесвечения БС не превышает 10^{-9} с, что меньше времен, характерных для разрешенных правилами отбора спонтанных излучательных переходов.

3. Зависимости выхода БС, АЛЭ и F -центров от внешних воздействий (температуры и мощности облучения) взаимосвязаны: БС, так же как и АЛЭ, подвержено температурному и концентрационному тушению.

Подавление реакции образования релаксированных АЛЭ триплетного типа с ростом плотности ЭП обусловлено, как показано в [10, 11], конкуренцией в процессе электронно-дырочной рекомбинации дырок двух типов: релаксированных двухгалогидных дырок со структурой X_2^- (X — атом галоида) — V_k -центров окраски и «горячих» автолокализующихся дырок, находящихся в состоянии колебательной релаксации в решетке, — обозначим эти состояния V^* . Захват электрона проводимости на свободные состояния V_k -центра при низких температурах приводит к образованию с высоким выходом релаксированных АЛЭ с последующим испусканием π -люминесценции. АЛЭ, созданные при электронной рекомбинации с дырками V^* -типа,обладают стартовым запасом колебательной энергии, обуславливающим преимущественно безызлучательный их распад с выделением тепла либо образованием F , H -пар дефектов [12].

Развивая эти представления и учитывая связь БС и АЛЭ, логичной представляется гипотеза о том, что БС возникает при излучательной аннигиляции АЛЭ, созданных при захвате электрона на релаксирующих двухгалоидных дырках в более низком, чем V^* , колебательном возбужденном состоянии.

Поскольку спектры БС асимметрично смещены относительно π - и σ -полос свечения АЛЭ в высокоэнергетическую область и выход БС достаточно высок ($\sim 1\%$ по [4]), следует полагать, что излучение БС происходит из синглетного $^1\Sigma_u^+$ -состояния АЛЭ с возбужденной трансляционной модой колебаний дырочного ядра (спектр «горячей» люминесценции АЛЭ из состояния с колебательной релаксацией ядра вибронного типа должен быть, напротив, смещен в область низких энергий).

Число относительно медленных трансляционных колебаний двухгалоидного ядра определяется, в рамках предлагаемой гипотезы, числом полос в спектре БС, а полным временем его релаксации в решетке в виде термализованного V_k -центра — временем затухания БС.

Наблюдающееся снижение выхода БС и триплетных АЛЭ с увеличением как плотности, так и температуры облучения объясняется возрастанием вклада в общий рекомбинационный процесс безызлучательных рекомбинаций e^- с дырками в короткоживущих состояниях V^* -типа, что подтверждается соответствующим возрастанием выхода F -центров (рис. 3, 4).

В целом можно видеть, что предлагаемая гипотеза о том, что излучение БС происходит из синглетного состояния АЛЭ, дырочное ядро которого совершает затухающие колебания центра масс относительно равновесного положения, достаточно полно описывает все основные свойства БС.

Следует также отметить, что изложенные выше представления о БС как о разновидности «горячей» люминесценции АЛЭ, находясь в хорошем соответствии с установленными для CsBr и BaF₂ закономерностями, позволяют рассматривать БС в качестве достаточно тонкого инструмента для исследования процессов дырочной двухгалоидной автолокализации в ЦГК, микромеханизмы которой до настоящего времени не установлены.

Список литературы

- [1] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [2] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 140—142.
- [3] Александров Ю. М., Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лушик Ч. Б., Махов В. Н., Сырейщиков Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026—1029.
- [4] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Тез. докл. Всес. совещ. «Люминесценция молекул и кристаллов». Таллинн, 1987. С. 115.
- [5] Ychikawa K., Kamada M., Aita O., Tsutsumi K. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 2. P. 1227—1232.
- [6] Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. // Опт. и спектр. 1978. Т. 44. № 2. С. 408—409.
- [7] Кравченко В. А., Лисицын В. М., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 11. С. 3473—3477.
- [8] Williams R. T., Kabler M. N. // Phys. Rev. B. 1976. V. 14. N 2. P. 725—740.
- [9] Itoh N., Eshita T., Williams R. T. // Phys. Rev. B. 1986. V. 34. N 6. P. 4230—4234.
- [10] Кравченко В. А., Яковлев В. Ю. // Тез. докл. IX Всес. конф. (Харьков, 17—19 сент. 1986 г.). Черкассы, ВНИИ монокристаллов, 1986. С. 18.
- [11] Аверкиев В. В., Ляпидевский В. К. // Там же. С. 17.
- [12] Кравченко В. А., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 6. С. 1610—1613.