

Создание экситонов и дефектов в кристалле CsI при импульсном электронном облучении

© Е.С. Гафиатулина, С.А. Чернов, В.Ю. Яковлев

Томский политехнический университет,
634004 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 23 сентября 1997 г.)

Представлены данные по изучению влияния температуры интервала 80–650 К на спектрально-кинетические характеристики люминесценции и переходного поглощения неактивированных кристаллов CsI при облучении импульсными электронными пучками ($\langle E \rangle = 0.25 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 15 \text{ ns}$, $j = 20 \text{ A/cm}^2$). В структуре коротковолновой части спектров переходного поглощения при $T = 80\text{--}350 \text{ K}$ выявлены особенности, указывающие на то, что ядерная подсистема автолокализованных экситонов (АЛЭ) за время их жизни до излучательной аннигиляции при $T \geq 80 \text{ K}$ в CsI многократно трансформируется, попеременно занимая двух- и трехгалоидную ионную конфигурации. Установлено, что явления температурного роста выхода радиационных дефектов, F- и H-центров окраски, и тушения УФ-люминесценции в CsI возникают в одной температурной области (выше 350 К) и характеризуются одинаковыми значениями термической активации ($\sim 0.22 \text{ eV}$). Предполагается, что АЛЭ в кристалле CsI могут иметь как центральную, так и нецентральную конфигурации трехгалоидного ионного остова; высокотемпературное свечение кристаллов CsI связывается с излучательной аннигиляцией нецентрального АЛЭ со структурой $(\Gamma^-(\Gamma^0\Gamma^-e^-))^*$.

Свечение неактивированных кристаллов CsI под действием ионизирующих излучений при температурах вблизи комнатной характеризуется высокой интенсивностью и малыми временами затухания ($\sim 10 \text{ ns}$), что делает эти кристаллы привлекательными для использования в скоростных сцинтилляционных счетчиках. В настоящее время свойства быстро затухающей люминесценции иоида цезия изучены достаточно подробно, однако природа ответственных за нее центров остается неясной. В [1] эта люминесценция считается обусловленной взаимодействием элементарных возбуждений; авторами [2] ее происхождение связывается с термическим заселением триплетного излучательного состояния двухгалоидных автолокализованных экситонов (АЛЭ) с центральной ("on-center") конфигурацией ионного остова. В данной работе для изучения структуры центров свечения использована наряду с люминесцентной техника оптико-абсорбционного анализа, позволяющая с наносекундным временным разрешением изучать спектры и кинетику релаксации спектров неустойчивого поглощения, наводимых в кристаллах при облучении импульсными пучками ускоренных электронов ($\langle E \rangle = 0.25 \text{ MeV}$, $t_{1/2} = 10 \text{ ns}$, $j_{\text{max}} = 10^3 \text{ A/cm}^2$), в интервале значений температуры 80–550 К, энергии фотонов 1.0–6.0 eV.

1. Экспериментальные результаты

1) Л ю м и н е с ц е н ц и я. Спектры люминесценции CsI, измеренные в момент окончания импульсов электронного облучения при различных значениях температуры, показаны на рис. 1, а–д кривыми 1.

При 80 К (рис. 1) спектр содержит две полосы примерно равной интенсивности с максимумами вблизи 4.3 и 3.7 eV. Свечение в полосе при 4.3 eV является быстро затухающим ($\tau_f < 10 \text{ ns}$); интенсивность полосы при 3.7 eV спадает значительно более инерционно с

постоянной времени $\tau_s = 1.0 \mu\text{s}$. Согласно данным экспериментальных и теоретических работ [1–5], эти две полосы следует считать обусловленными излучательной аннигиляцией двухгалоидных АЛЭ со структурой $(\Gamma_2^-e^-)^*$ из синглетного и триплетного спиновых состояний соответственно.

При нагревании образцов выше 80 К, как это можно видеть из сравнения спектров на рис. 1, максимум высокоэнергетической полосы смещается в длинноволновую область, полоса становится более широкой, ее вклад в суммарный спектр с ростом температуры увеличивается так, что при комнатной температуре спектр оказывается представленным одной широкой неэлементарной полосой с максимумом вблизи 4.1 eV. С дальнейшим ростом температуры до 450 К форма спектров сохранялась неизменной.

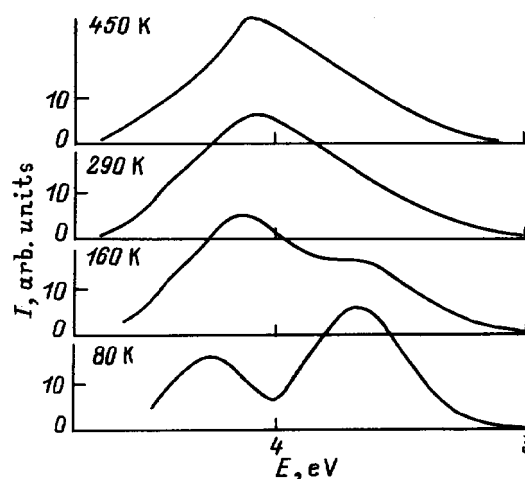


Рис. 1. Спектры люминесценции кристалла CsI, измеренные в момент окончания действия импульса ускоренных электронов при различных температурах.

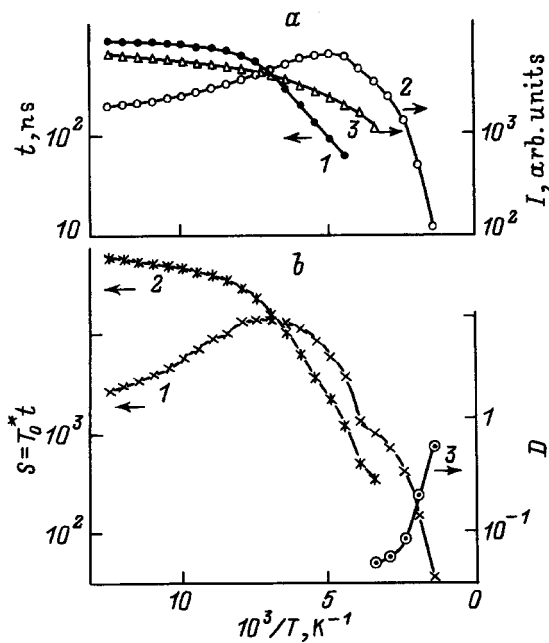


Рис. 2. Температурные зависимости времени жизни и интенсивности люминесценции АЛЭ (а), светосуммы свечения АЛЭ и оптической плотности в F-полосе поглощения (b) в кристалле CsI. а) 1 — время релаксации медленного компонента свечения при 4.3 eV, 2, 3 — амплитудное значение интенсивности люминесценции при 4.3 и 3.6 eV соответственно; б) 1, 2 — светосумма всплеск медленно затухающего свечения при 4.3 и 3.6 eV соответственно, 3 — интенсивность F-полосы поглощения, зарегистрированной через 500 ns относительно начала импульса облучения.

Описанная температурная эволюция спектров сопровождалась возникновением в кинетике релаксации высокоэнергетической полосы при $T > 90$ К наряду с быстрой медленной стадией. Затухание люминесценции на этой стадии хорошо описывалось экспоненциальной зависимостью интенсивности I от времени $I(t) = I_0 \exp(-t/\tau_s)$ с постоянной времени τ_s , значения которой в области температур 90–200 К совпадали с временем затухания триплетной полосы при 3.6 eV.

Увеличение температуры в этой области приводит, как следует из данных, представленных на рис. 2, а, к одинаковому для обеих полос уменьшению значений τ_s (кривая 1), росту начальной интенсивности медленного компонента в полосе 4.3 eV, ведущему к возрастанию в 3–4 раза интегральной амплитуды всплески люминесценции (кривая 2 на рис. 2, а), и примерно такому же снижению интенсивности люминесценции в максимум триплетной полосы при 3.6 eV (кривая 3 на рис. 2, а).

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными при двухфотонном возбуждении [2], и свидетельствуют, очевидно, о реализации термически активированных переходов между ответственными за полосы свечения при 3.6 и 4.3 eV состояниями АЛЭ. Характеризующие перераспределение заселенностей двух этих состояний температурные зависимости светосуммы

всплеск в полосах при 3.6 и 4.3 eV показаны на рис. 2, б кривыми 1 и 2 соответственно.

С дальнейшим ростом температуры интенсивность свечения снижалась монотонно по всему спектру; наиболее крутой (в аррениусовых координатах) участок спада выхода люминесценции приходится на область выше 300 К.

2) **Переходное поглощение.** При измерениях спектров переходного поглощения CsI, результаты которых были опубликованы ранее [6], мы были вынуждены исключить из анализа область спектра с $h\nu > 3.0$ eV из-за высокой яркости всплески люминесценции АЛЭ, превышающей по уровню яркость установленной в спектрометре для просвечивания образцов импульсной лампы. Используя более мощный источник зондирующего света, нам удалось продвинуться в более коротковолновую область и обнаружить здесь еще одну интенсивную полосу поглощения с максимумом около 3.4 eV. Общий вид спектров поглощения, измеренных с различной временной задержкой относительно импульса электронного облучения при температурах 80, 295 и 55 К, показан на рис. 3.

Из этого рисунка можно видеть, что в температурной области 80–300 К, соответствующей значительным изменениям спектрального состава люминесценции АЛЭ, структура спектров поглощения (рис. 3) сохраняется фактически неизменной. Типичным в этой области температур для переходного поглощения оказалось то, что его интенсивность спадала после облучения с одинаковой для различных частей спектра скоростью; характеристические времена релаксации оптической плотности при всех значениях температуры из этой области совпадали с временами затухания триплетной люминесцен-

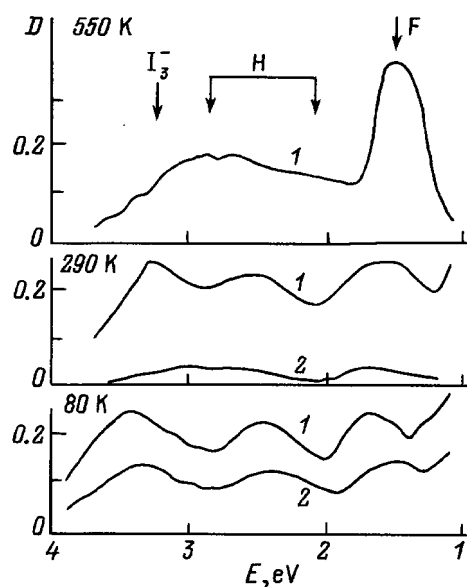


Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристалла CsI, измеренные в момент (1) и через 500 ns после окончания (2) импульса ускоренных электронов длительностью 15 ns. Стрелками отмечено положение отдельных полос в спектре.

ции. Набор указанных свойств дает достаточное основание для заключения о том, что возникающие в этой области температур спектры переходного поглощения, так же как и люминесценции, обусловлены АЛЭ.

С ростом температуры выше комнатной, начиная с ~ 350 К, в структуре спектров переходного поглощения появлялись наряду с быстрорелаксирующими экситонными полосами относительно долгоживущие полосы поглощения F и H -центров. Интенсивность этих полос с температурой быстро увеличивалась; при 550 К, как это можно видеть из данных рис. 3, полоса F -центров в спектре является доминирующей. Высокотемпературная нарастающая ветвь зависимости от температуры значений оптической плотности в максимуме F -полосы, измеренных с задержкой 200 ns относительно окончания импульсов облучения, показана на рис. 2, b кривой 3.

2. Обсуждение результатов

Пока существует автолокализованный экситон, входящие в его состав молекулярное дырочное ядро и связанный с ним электрон могут подвергаться оптическому возбуждению, переходя в более высокоэнергетическое состояние. Обнаруживаемое при этом поглощение характеризуется временем релаксации, совпадающим с временем затухания АЛЭ в π -излучательном состоянии [7,8]. Форма спектра поглощения определяется структурой оптических переходов в электронной и ядерной подсистемах АЛЭ в наинижешем релаксированном состоянии.

При этом переходах в электронной подсистеме АЛЭ должна соответствовать низкоэнергетическая часть спектров: как показано в [7–9], максимумы наиболее интенсивных длинноволновых пиков АЛЭ в большинстве щелочно-галлоидных кристаллов (ЩГК) расположены между полосами поглощения F и M -центров окраски [7]. На этом основании в спектрах кристалла CsI его можно было ожидать в интервале между 1.7 и 1.05 eV. Из представленных на рис. 3 данных следует, однако, что он находится, по-видимому, за красной границей разрешимого спектрометром интервала при $h\nu \leq 1.0$ eV. Это первая особенность спектра АЛЭ в CsI.

Структура оптических переходов в ядерной подсистеме АЛЭ, согласно существующим представлениям, определяется в основном внутренним строением электронных уровней молекулярного дырочного иона, формирующего ядро АЛЭ [10]. Поэтому, в частности, коротковолновые полосы неустойчивого поглощения, обусловленные двухгаллоидными АЛЭ в ЩГК [9], кристаллах фторидов щелочных земель [11], по спектральным характеристикам оказываются фактически идентичными полосами стабильных дырочных центров семейства X_2^- (X — атом галоида): H -, V_k -центров окраски.

Особое значение в связи с этим приобретают спектрально-кинетические характеристики новой полосы в коротковолновой части спектра АЛЭ в CsI с $E_m = 3.4$ eV. Интенсивность этой полосы спадает после облучения при всех значениях температуры из области 80–350 К

синхронно с поглощением из других частей спектра; ее принадлежность триплетным АЛЭ поэтому не вызывает сомнений. Полоса является хорошо выраженной, достаточно далеко отстоящей в спектре от полос H - и V_k -центров семейства I_2^- (максимумы известных полос поглощения дырочных центров в кристалле CsI отмечены на рис. 3 стрелками по данным [12–15]) и в то же время хорошо совпадающей по положению в спектре с полосой поглощения V_2 -центров окраски — одних из простейших агрегатных дырочных центров семейства трехгаллоидных ионов со структурой I_3^- . Это вторая особенность спектра АЛЭ в CsI.

Сведения о существовании центров каких-либо других типов, поглощающих в этой области, в литературе отсутствуют, поэтому факт сосуществования в спектрах поглощения АЛЭ в CsI полос, соответствующих дырочным центрам двух семейств (как I_2^- , так и I_3^-), следует, по-видимому, считать серьезным аргументом в пользу заключения о том, что дырочный компонент АЛЭ триплетного типа в этом кристалле способен локализоваться не только на двух, но и на трех ионах галоида.

О существовании трехгаллоидных автолокализованных дырок (ТАЛД) в кристаллах щелочных иодидов свидетельствуют данные фемтосекундной спектроскопии. В работе [16] показано, что ТАЛД в KI создаются за времена, меньшие чем 1 ps, и являются нестабильными образованиями. Возможно, что в кристалле CsI с простой кубической решеткой ТАЛД более стабильны вследствие малости относительной доли "пустого пространства" V_m (в ионных кристаллах типа NaCl $V_m \sim 0.74$, в кристаллах типа CsCl $V_m \sim 0.52$ [17]).

На основании изложенного, процессы образования и аннигиляции триплетных АЛЭ в кристалле CsI при 80 К могут быть представлены следующим образом.

После захвата электрона проводимости V_k -центром образуются двухгаллоидные АЛЭ со структурой $(I^-I^0e^-)^*$ в синглетном $^1\Sigma_u^+$ или триплетном $^3\Sigma_u^+$ состояниях.

АЛЭ в синглетном состоянии имеют центрально-симметричную ("on-center") ядерную конфигурацию и быстро (с $\tau \approx 2$ ns) аннигилируют с испусканием σ -люминесценции (в CsI максимум σ -полосы приходится на 4.3 eV [2]).

Релаксация АЛЭ в наинижешее триплетное состояние сопровождается, согласно [18], некоторым смещением двухгаллоидного ядра вдоль его оси с образованием нецентральной ("off-center") конфигурации. Это смещение неизбежно связано со сближением молекулярного иона I_2^- с соседним ионом I^- и образованием в $\langle 100 \rangle$ -цепочке анионов близкой к трехгаллоидной геометрической конфигурации вида $(I^- - I^0e^-)^* - I^-$.

Можно ожидать, что в результате флуктуаций электронной плотности, вызванных, например, тепловыми колебаниями атомов, ядерная подсистема АЛЭ в CsI за время жизни до излучательной аннигиляции успеет многократно трансформироваться из двух- в трехгаллоидную конфигурацию и обратно. Структурная формула

такого — трехгалоидного — АЛЭ (ТАЛЭ) может быть записана в виде $(I^- \rightleftharpoons (I^0 - I^-e))^*$.

При этом с учетом данных экспериментальных и теоретических работ [1–5] ответственными за испускание люминесценции в полосе 3.6 eV при 80 K в иодиде цезия следует, по-видимому, считать переходы в основное состояние АЛЭ в тот период, когда дырка локализована на двух ионах галоида.

При температурах вблизи комнатной свечение в полосе 3.6 eV оказывается потушенным; основной вклад в спектр люминесценции АЛЭ вносят переходы с энергией 4.3 eV (рис. 1). Эта люминесценция наблюдается вплоть до температур порядка 500 K, ее тушение в области 350–550 K сопровождается изменением спектрального состава переходного поглощения, связанным с появлением полос, принадлежащих F - и H -центрам. Температурная зависимость светосуммы вспышки люминесценции при 4.3 eV имеет, таким образом, вид кривой с максимумом (кривая 2 на рис. 2, b). Нарастающей ветви этой зависимости в области 100–160 K соответствует снижение интенсивности свечения в полосе 3.6 eV (кривая 1 на рис. 2, b), а спадающей ветви в области выше 350 K — рост выхода F -центров окраски (кривая 3 на рис. 2, b). Причем это соответствие носит не только качественный, но и количественный характер: найденные по наклонам пересекающихся зависимостей в низко- и высокотемпературной областях значения энергии термической активации оказались равными ~ 50 meV и ~ 0.22 eV соответственно.

Таким образом, в целом вид представленных на рис. 2 семейств зависимостей свидетельствует о реализации по мере увеличения температуры двух последовательных конфигурационных преобразований АЛЭ. При этом ответственное за испускание люминесценции при 4.3 eV состояние АЛЭ следует, по-видимому, считать имеющее некоторую промежуточную конфигурацию между той, которую имеет АЛЭ при 80 K, и решеточной конфигурацией, соответствующей дефектной паре F - и H -центров.

По существующим теоретическим представлениям, смещение галоидного ядра АЛЭ в ходе их термоактивированного преобразования из наинизшего релаксированного состояния в F, H -пары дефектов связано с образованием некоторого квазиустойчивого состояния — "промежуточной дефектной пары" [19]. Для кристаллов с двухгалоидными АЛЭ такое состояние представляют обычно как пару расположенных в соседних узлах решетки F - и H -центров [20]. Если АЛЭ имеет трехгалоидное ядро, то структуру промежуточного дефектного состояния, непосредственно предшествующего распаду ТАЛЭ на изолированные друг от друга регулярным узлом F - и H -центры, следует представить, очевидно, в виде F -центра и занимающего два соседних анионных узла трехгалоидного дырочного иона I_3^- — аналога нецентрального АЛЭ III типа [21,22].

В кристалле CsI, согласно полученным данным, такую нецентральную конфигурацию должны иметь ТАЛЭ, ответственные за высокотемпературное свечение в по-

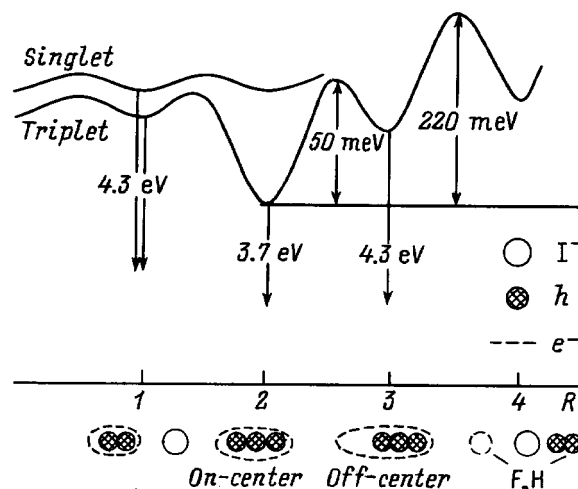


Рис. 4. Схематическое изображение сечения наинизшей адиабатической потенциальной поверхности, соединяющей состояния АЛЭ и разделенных в пространстве F - и H -центров окраски в кристалле CsI.

лосе 4.1 eV. В таком случае состояние ТАЛЭ, аннигилирующее при низких температурах с испусканием люминесценции в полосе 3.7 eV и способное при тепловом смещении ядра перейти в нецентральное состояние, логично считать имеющим несмещенное трехгалоидное ядро с конфигурацией, близкой к центральной.

В совокупности с данными о свойствах люминесценции при температурах вблизи 4.2 K [2,4] выявленные нами закономерности температурной эволюции центров окраски и свечения в CsI могут быть описаны на основе высказанной в [23] идеи о том, что наинизшее состояние АЛЭ и основное состояние F -центра в ШГК связаны общей адиабатической потенциальной поверхностью.

Вид сечения этой поверхности, соответствующий, по нашему мнению, ситуации в CsI, показан на рис. 4. По оси абсцисс отложена обобщенная конфигурационная координата R , характеризующая взаимное расположение электронного и дырочного компонентов АЛЭ. Сечение содержит ряд минимумов, соответствующих релаксированным состояниям системы "АЛЭ + кристалл", и разделяющие их энергетические барьеры. Внизу на рис. 4 схематически показана геометрическая конфигурация каждого из состояний.

Согласно данным [2], возникновение характеристической полосы люминесценции при 3.6 eV является результатом термоактивированной (с $E_a = 2$ meV) трансформации двухгалоидных центральных АЛЭ. С учетом изложенных выше представлений о природе люминесценции в CsI данные этих работ могут быть интерпретированы как обусловленные переходы центрального АЛЭ из двух- в трехгалоидную конфигурацию (на схеме это переход между первым и вторым минимумами). Переходы 2 \rightarrow 3 и 3 \rightarrow 4 отражают преобразование ТАЛЭ из центральной в нецентральную конфигурацию и последующую диссоциацию ТАЛЭ на F, H -пары дефектов соответственно.

Таким образом, совокупность полученных нами и известных из литературы данных о термоактивированных явлениях люминесценции и дефектообразования в кристалле CsI может быть вполне адекватно описана в рамках единого подхода на основе достаточно простой схемы как следствие ряда конфигурационных преобразований АЛЭ, сопровождающихся последовательным увеличением с температурой степени пространственного разделения электронного и ядерного компонентов АЛЭ.

Список литературы

- [1] A.N. Belsky, A.N. Vasil'ev, V.V. Mikhalin, A.V. Gektin, P. Martin, C. Pedrini, D. Bouttet. *Phys. Rev.* **B49**, 18, 13 197 (1994).
- [2] H. Nishimura, M. Sakata, T. Tsujimoto, M. Nakayama. *Phys. Rev.* **B51**, 4, 2167 (1995).
- [3] H. Lamatsch, J. Rossel, E. Saurer. *Phys. Stat. Sol. (b)* **41**, 2, 605 (1970).
- [4] T. Iida, Y. Nakaoka, von der J.P. Weid, M.A. Aegerter. *J. Phys.* **C131**, 6, 983 (1980).
- [5] L. Falco, von der J.P. Weid, M.A. Aegerter, T. Iida, Y. Nakaoka. *J. Phys.* **C131**, 6, 993 (1980).
- [6] В.А. Кравченко, В.М. Лисицын, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **27**, 7, 2181 (1985).
- [7] R.G. Fuller, R.T. Williams, M.N. Kabler. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 7, 446 (1970).
- [8] R.T. Williams, M.N. Kabler. *Phys. Rev.* **B9**, 4, 1897 (1974).
- [9] R.T. Williams, K.S. Song. *J. Phys. Chem. Sol.* **50**, 7, 679 (1990).
- [10] N. Itoh. *Adv. Phys.* **31**, 5, 491 (1982).
- [11] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P. Stott. *Phys. Rev.* **B14**, 2, 725 (1976).
- [12] J. Konitzer, H. Hersh. *J. Phys. Chem. Sol.* **27**, 771 (1966).
- [13] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. *Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Вост-сиб. кн. изд-во. Иркутск (1977).* 208 с.
- [14] В.В. Колотилин, В.И. Штанько. *ФТТ* **26**, 1, 236 (1984).
- [15] В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **26**, 11, 3334 (1984).
- [16] S. Iwai, T. Tokizaki, A. Nakamura, T. Shibata, K. Tanimura, A. Shluger, N. Itoh. *J. Lumin.* **60-61**, 720 (1994).
- [17] Ч. Киттель. *Введение в физику твердого тела. М. (1963).* 696 с.
- [18] R.T. Williams, K.S. Song, W.L. Faust, C.H. Leung. *Phys. Rev.* **B33**, 10, 7232 (1986).
- [19] T. Toyozawa. *J. Phys. Soc. Jap.* **44**, 2, 482 (1978).
- [20] N. Itoh, T. Eshita, R.T. Williams. *Phys. Rev.* **B34**, 6, 4230 (1986).
- [21] K. Kan'no, K. Tanaka, T. Hayashi. *Rev. Sol. Stat. Sci.* **4**, 383 (1990).
- [22] T. Matsumoto, S. Kawata, A. Miyamoto, K. Kan'no. *J. Phys. Soc. Jap.* **61**, 11, 4229 (1992).
- [23] R.T. Williams, B.B. Craig, W.L. Faust. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 19, 1709 (1984).