

Кинетика затухания фотолюминесценции KCl–Yb

© В.В. Пологрудов, З.Д. Ибрагим

Иркутский государственный университет,
664003 Иркутск, Россия
E-mail: pol@ic.isu.ru

(Поступила в Редакцию 22 января 1999 г.
В окончательной редакции 18 февраля 1999 г.)

Исследована кинетика затухания свечения кристалла KCl–Yb, возбуждаемого в одной из длинноволновых полос поглощения Yb^{2+} излучением азотного лазера с плотностью мощности менее 10^3 W/cm^2 . Обнаружено, что в обеих полосах свечения, как связанной с разрешенным переходом (399 nm), так и с запрещенным (430 nm), имеются две стадии затухания — начальная экспоненциальная сменяется гиперболической. Неэкспоненциальное затухание, обусловленное туннельным возвращением оптического электрона на центр свечения, рассматривается как свидетельство делокализации электрона при внутрицентровом возбуждении и объясняется формированием эксимероподобной молекулярной связи при фотовозбуждении кристалла.

В работах [1,2] обнаружено, что в результате $f-d$ перехода в Eu^{2+} ионе, находящемся в решетке щелочно-галогенидного кристалла [1] или флюорита [2], электрон может делокализоваться, не попадая в зонные состояния основы. В такому же выводу приводят результаты фотоэлектрических измерений еще одной $f-d$ системы — кристалла KCl–Yb [3]. В настоящей работе, посвященной исследованию кинетики затухания свечения KCl–Yb, этот вывод подтверждается.

1. Экспериментальная часть

В работе были использованы кристаллы KCl, содержащие 0.5% Yb. Свечение выделялось монохроматором УМ-2. Сигнал с фотоумножителя подавался либо на самопишущий потенциометр, либо на запоминающий осциллограф С8-11. Возбуждение люминесценции осуществлялось с помощью азотного лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337 \text{ nm}$), плотность мощности излучения которого не превышала 10^3 W/cm^2 . При регистрации дальних стадий затухания ($> 10^{-4} \text{ s}$) использовался фосфороскоп, позволяющий не перегружать фотоумножитель световым сигналом начальной стадии. Спектр люминесценции исправлен на спектральную чувствительность фотоумножителя и дисперсию монохроматора. В спектре возбуждения красного свечения исправлений не произведено. При низкотемпературных измерениях кристаллы находились в кварцевом дьюаре, наполненном жидким азотом.

2. Результаты экспериментов

В кристалле KCl–Yb, использованном в работе, при комнатной температуре люминесценция, возбуждаемая излучением азотного лазера, состоит из двух полос, расположенных в синей ($\sim 430 \text{ nm}$) и красной ($\sim 650 \text{ nm}$) областях спектра. Превалирующим является синее свечение, более чем на порядок превосходящее люминесценцию в красной области. В работах [4,7,8] красное

свечение такого же спектрального состава наблюдалось в рентгенизированных кристаллах и отождествлено со свечением ионов Yb^{2+} . В наших экспериментах красная фотолюминесценция регистрируется в кристаллах, не подвергавшихся облучению. Спектр возбуждения красных центров не связан с основным примесным поглощением ионов иттербия (рис. 1). Кинетика затухания синего свечения содержит две стадии: начальную экспоненциальную с постоянной затухания $\tau = 315 \mu\text{s}$, в течение которой интенсивность люминесценции падает более чем на два десятичных порядка (рис. 2, а), и сменяющую ее неэкспоненциальную, простирающуюся в область десятков секунд (рис. 2, б). На этом этапе затухание описывается эмпирической формулой Беккереля $J = t^{-\alpha}$. Для синего свечения $\alpha = 1.8$. В кристалле, охлажденном до 77 К постоянная затухания τ возрастает до 1 ms, а интенсивность свечения в течение экспоненциальной стадии падает в десять раз (рис. 3, а), неэкспоненциальная составляющая затухания также замедляется, при низкой

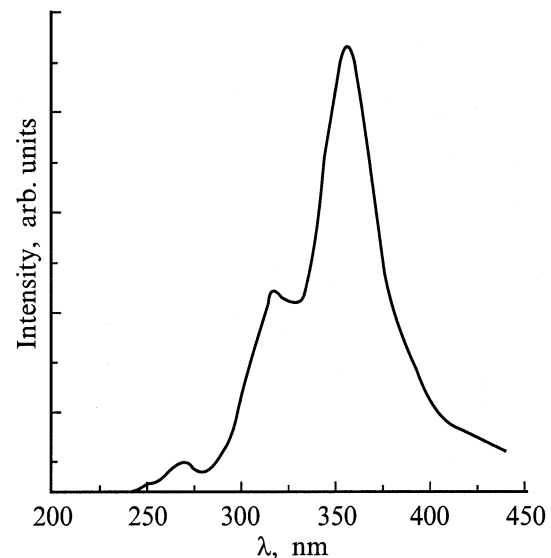


Рис. 1. Спектр возбуждения красного свечения ($\lambda = 650 \text{ nm}$).

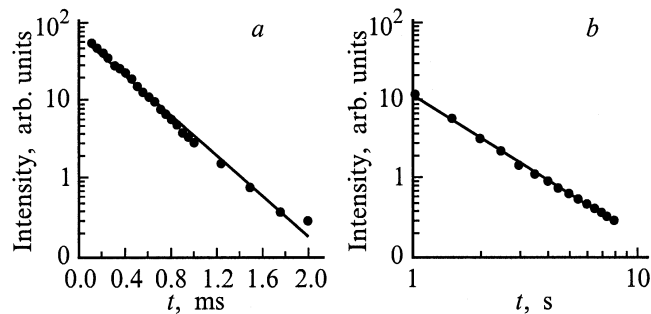


Рис. 2. Затухание люминесценции KCl–Yb (0.5%) при 300 К в полосе свечения 430 нм. *a* — начальная экспоненциальная стадия, *b* — конечная "гиперболическая" стадия.

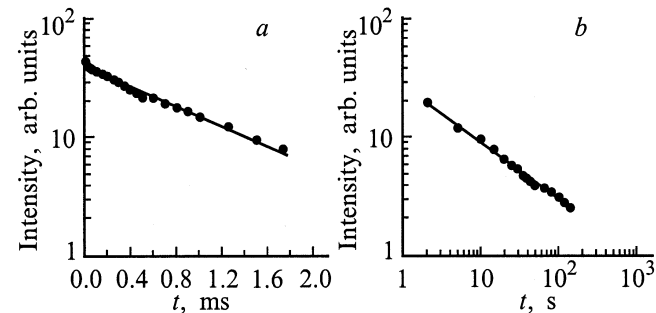


Рис. 3. Затухание люминесценции KCl–Yb (0.5%) при 77 К в полосе свечения 430 нм: начальная (*a*) и конечная (*b*) стадии.

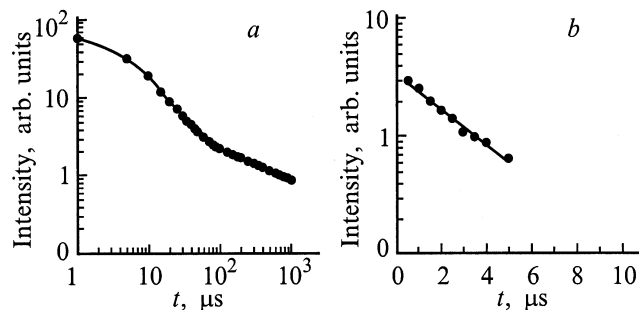


Рис. 4. Затухание люминесценции KCl–Yb (0.5%) при 77 К в полосе свечения 399 нм: начальная (*a*) и конечная (*b*) стадии.

температуре $\alpha = 0.49$ (рис. 3, *b*). Красное свечение, спектр возбуждения которого отличается от спектра примесного поглощения, при комнатной температуре экспоненциального компонента в затухании не содержит. Показатель степени аппроксимирующей гиперболы для красного свечения при комнатной температуре равен 1.4.

При низкой температуре к двум упомянутым полосам в спектре свечения добавляется полоса люминесценции в ближней ультрафиолетовой области с $\lambda_{\max} = 399$ нм. Начальная стадия затухания этого свечения экспоненциальная с постоянной времени 2.5 μs и протяженностью около одного десятичного порядка, конечная стадия гиперболическая с тем же показателем $\alpha = 0.49$, что и для синей полосы при этой же температуре (рис. 4, *a, b*).

3. Обсуждение результатов

Люминесцентные характеристики ионов Yb^{2+} в щелочно-галогидных кристаллах наиболее подробно исследованы в работах С.С. Костенко (Ивахненко) с соавторами [4–8]. Спектры свечения в кристаллах KCl–Yb, KBr–Yb и KI–Yb содержат две полосы, одна из которых расположена в ближней ультрафиолетовой (~ 399 нм для KCl и KBr) или в фиолетовой (413 нм для KI–Yb) области, другая — в синей (см., напр, [5]). Ультрафиолетовые полосы в KCl и KBr при комнатной температуре полностью потушены. На примере фосфора KI–Yb заключено, что длительность затухания люминесценции в случае коротковолновой полосы достаточно короткая ($\tau < 5 \mu\text{s}$). Из сопоставления с результатами исследования системы $\text{SrCl}_2\text{--Yb}^{2+}$ [9,10] эта полоса связывается с разрешенным переходом $A_{1g}\text{--}T_{1u}$ иона Yb^{2+} в поле симметрии O_h . Для длинноволновой же полосы свечения отмечается сложный вид кривых затухания. Автор [5] приходит к заключению, что кривая затухания раскладывается на два компонента, наиболее длительный из которых расположен в миллисекундной области. Короткий компонент длинноволновой полосы при комнатной температуре, исчисляется десятками микросекунд, и эта полоса отождествляется с запрещенным переходом с двух близко расположенных уровней T_{2u} и E_u или с одного из них. Применительно к KCl–Yb это относится к полосе 430 нм, постоянная затухания в которой по нашим измерениям (315 μs при комнатной температуре) вполне соответствует характеристике запрещенного перехода. Измеренная нами постоянная времени начальной экспоненциальной стадии затухания коротковолнового свечения KCl–Yb (2.5 μs) подтверждает заключение предыдущих авторов о природе этой полосы. Компоненты затухания свечений, отличающиеся от экспоненциальных, ранее зарегистрированы не были. Как видно из приведенных результатов, все наблюдаемые свечения KCl–Yb, имеющие место при фотовозбуждении, не исчерпываются лишь экспоненциальным затуханием как при комнатной, так и при низкой температуре.

Затухание свечения, следующее гиперболическому закону с показателем степени, отличающимся от 2, не свойственно не только внутрицентровому процессу, но и рекомбинационному с участием зонных состояний носителей заряда. Такая зависимость от времени характерна для туннельного процесса и может рассматриваться как свидетельство туннельного возвращения электрона в излучательное состояние. Теоретическое рассмотрение туннелирования не приводит к простым аналитическим выражениям и, тем не менее возможность для анализа имеется, поскольку теоретические кривые затухания аппроксимируются гиперболами, характерными для закона Беккереля [1]. Уменьшение показателя степени гиперболы α при охлаждении кристалла может быть следствием того, что при охлаждении электрон заселяет более низ-

кое колебательное состояние ловушки, из которого вероятность туннелирования меньше. Одинаковое значение показателя гипербола α для синего и ультрафиолетового свечений можно рассматривать как свидетельство того, что за обе полосы свечения ответствен один и тот же туннельный переход электрона из центра захвата на центр свечения, что подтверждает принадлежность полос одному центру. Значительная по времени протяженность экспоненциальной составляющей синего свечения, очевидно, обусловлена тем, что время жизни электрона в излучательном возбужденном состоянии оказывается больше времени туннельного перехода и, таким образом, на начальном этапе затухания туннельные переходы, длительность которых меньше постоянной затухания, оказываются скрытыми под экспоненциальной составляющей.

Регистрируемое нами при комнатной температуре слабое красное свечение, совпадающее со спектром центров Yb^+ , может быть обусловлено центрами свечения, в состав которых входит одновалентный иттербий, но с иной компенсацией заряда, чем в случае наведенных рентгеновским облучением центров Yb^+ , изучавшихся в [4,7,8]. Однако совершенно иная область возбуждения этого свечения по сравнению с возбуждением наведенных центров (430 nm [7]) делает предпочтительней вариант "дефектных" центров, которые в той или иной форме включают в себя ион иттербия. Важным в данном случае является не столько структура центров, сколько наличие неэкспоненциального затухания центров, возбуждаемых далеко не в коротковолновой полосе их поглощения (рис. 1). Концентрация этих центров существенно меньшая, чем основных (наличие их в кристалле не находит отражение в спектре поглощения), что вполне согласуется (см., например, [11,12]) с отсутствием экспоненциальной составляющей затухания.

Очевидно, что описанные явления обусловлены взаимодействием пространственно разделенных дефектов в результате возбуждения в примесных полосах поглощения.

Наличие туннельного затухания выявляет и другую принципиально важную сторону, а именно, что возвращению электрона предшествует быстрый перенос его на центр захвата, вызванный внутрицентровым возбуждением активатора. Захват электрона ловушкой в результате активаторного возбуждения отчетливо проявляется и в фотоэлектрических измерениях [3].

Таким образом, примечательным является вывод о наличии быстрого переноса электрона, поскольку перенос происходит из состояния, далеко отстоящего от дна зоны проводимости (в данном случае возбуждение осуществлялось в одной из длинноволновых полос) и может рассматриваться как свидетельство формирования в процессе возбуждения кратковременной одноэлектронной эксимероподобной молекулярной связи между пространственно разделенными дефектами — возбуждаемым ионом и центром захвата электрона [1,2,11,12].

Список литературы

- [1] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **31**, 2, 179 (1989).
- [2] В.В. Пологрудов, Г.И. Калиновский. ФТТ **34**, 10, 2988 (1992).
- [3] В.В. Пологрудов, З.Д. Ибрагим, Е.В. Мальчукова. Труды IV Всероссийской школы "Люминесценция и сопутствующие явления". Иркутск (1999). С. 25.
- [4] С.С. Ивахненко, П.С. Ивахненко, И.А. Парфианович, Е.И. Шуралева. В сб.: Физика конденсированного состояния вещества. Хабаровск (1977). С. 48.
- [5] С.С. Ивахненко. В сб.: Физика конденсированного состояния вещества. Хабаровск (1977). С. 35.
- [6] Е.И. Шуралева, С.С. Ивахненко, П.С. Ивахненко. В сб.: Физика конденсированного состояния вещества. Хабаровск (1977). С. 57.
- [7] С.С. Костенко, Е.И. Шуралева, П.С. Ивахненко. В сб.: Физика конденсированного состояния вещества. Хабаровск (1980). С. 68.
- [8] С. Костенко. Автореф. канд. дис. Свердловск (1980).
- [9] T.S. Piper, J.P. Brown, D.S. McClure. J. Chem. Phys. **46**, 4, 1353 (1967).
- [10] Х. Витцке, Д. Мак-Клор, Б. Митчелл. Изв. АН СССР. Сер. физ. **34**, 4, 705 (1973).
- [11] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **23**, 10, 3033 (1981).
- [12] В.В. Пологрудов, Е.Н. Карнаухов. ФТТ **27**, 5, 1380 (1985).