

Фемтосекундные механизмы электронного возбуждения кристаллических материалов

© В.И. Барышников, Т.А. Колесникова

Научно-исследовательский институт прикладной физики Иркутского государственного университета,
664003 Иркутск, Россия

Иркутский государственный университет путей сообщения,
664074 Иркутск, Россия

E-mail: vib@api.isu.ru

(Поступила в Редакцию 5 июля 2004 г.

В окончательной редакции 1 декабря 2004 г.)

Установлено, что в процессе мощного электронного ($W_e < W_{eo}$) возбуждения кристаллов регулярные атомы и ионы смещаются за время 100–300 fs. Последующая релаксация кристаллической решетки в результате действия сильных локальных электрических полей, возникающих при ударном смещении ионов, происходит в течение 10–50 ns с периодом колебаний 0.5–1.5 ps.

1. Введение

Малоинерционная (< 100 fs) широкополосная (УФ–ИК) стабильная при 78–1500 К люминесценция (ШКЛ), возбуждаемая мощными электронными пучками обнаружена и исследована в кислородсодержащих, щелочно-галоидных и щелочно-земельных кристаллах [1–3]. Данный тип свечения обусловлен высокой вероятностью электронных излучательных переходов в уширенной верхней валентной зоне, образованной p -состоянием анионов [1–3]. Степень деформации p -подзона определяется напряженностью короткоживущих возмущающих электрических полей в окрестности анионов, смещенных ударным путем, и зависит от энергии электронов (W_e) в пучке [1–3]. Энергия электрона в пучке — это его кинетическая энергия, которая определяется скоростью его движения. Поэтому с увеличением скорости и, следовательно, импульса влетающего электрона эффект уширения спектров катодолюминесценции (КЛ) в кристаллах связан с ударным возбуждением [1–3]. На основе анализа значений пороговой энергии создания стабильных дефектов (W_0) и зависимости уширения спектров КЛ от W_e расчетным путем найдены предельные (E_0) и текущие (E) значения напряженности внутрикристаллических возмущающих полей в области ударно-смещенных анионов [1,2]. Так, например, для кристаллов Al_2O_3 ($W_0 = 70$ eV, $W_{eo} = 400$ keV) величина E_0 составляет порядка $4 \cdot 10^9$ V/cm, а при $W_e = 150–250$ keV получаем $E = (0.7–2.5) \cdot 10^7$ V/cm [1,2]. Вместе с тем необходимо определить, как быстро в зависимости от W_e происходит смещение ионов и как быстро нарастает E , какое время жизни имеют локальные возмущающие поля после ударного смещения регулярных ионов и каким образом происходит релаксация ударно возбужденных ионов кристаллической решетки.

Настоящая работа посвящена исследованию динамики смещения и восстановления регулярных узлов решетки, а также изучению кинетики нарастания и времени жизни сильных локальных электрических полей в окрестности ударно-смещенных ионов при взаимодействии мощных электронных пучков с кристаллическими материалами.

2. Объекты и методы исследований

ШКЛ в щелочно-галоидных, щелочно-земельных и кислородсодержащих кристаллах имеет относительный выход $\sim 10^{-3}$ [1,4]. Этот уровень не позволяет отнести ШКЛ к разряду интенсивных. Так, например, в Al_2O_3 при концентрациях примеси титана $10^{-2}–10^{-3}$ wt.% полосы КЛ при 780 nm (Ti^{3+}) и 310 nm (Ti^{2+}) скрывают ШКЛ [5]. Поэтому для исследований были отобраны кристаллы и материалы высокой и номинальной чистоты: концентрация примесей в кислородсодержащих кристаллах составляет $10^{-5}–10^{-6}$ wt.%, в остальных — $10^{-4}–10^{-5}$ wt.%. Эксперименты проводились на образцах в виде пластин ($5 \times 5 \times 0.2$ mm), выпиленных из монокристаллов.

Для облучения кристаллических материалов использовался пикосекундный (10 ps, 1000 ps) сильноточный ускоритель ($W_e = 7–300$ keV; $j = 0.05–1000$ kA/cm²), в котором при использовании эффекта взаимодействия ускоренных электронов с собственным магнитным полем достигнут режим однородного сжатия пучка [6]. Возбуждение кристаллов производилось импульсами генератора сверхмощного (0.1–10 TW/cm²) мягкого рентгеновского излучения (энергия квантов 1–3 keV). Принцип действия пикосекундного (10 ps) рентгеновского источника основан на использовании излучения горячей плазмы, которая формируется за счет высокого темпа ввода энергии ($> 10^{13}$ A/s) в вакуумный сильноточный разряд [6]. При этом электронная температура плазмы достигает 10^7 K. Для исследования малоинерционной фотолюминесценции кристаллов в режиме трех фотонного возбуждения использовалась вторая (360–450 nm), третья (240–300 nm) и четвертая (205–225 nm) гармоники мощного (1–10 GW) перестраиваемого фемтосекундного (110 fs) $Ti^{3+}:Al_2O_3$ лазера.

Излучение кристаллов регистрировалось скоростным (разрешение 10 ps) ВУФ–ИК (150–1200 nm) комплексом, дополненным запоминающими каналами регистрации. Модернизированный ФЭУ-31ЭЛУ-ФМ и осциллограф Tektronix TDS3032B являются ключевыми

элементами канала с субнаносекундным разрешением (0.5 ns). Другой канал представляет собой уникальную высокочувствительную аналого-цифровую камеру на основе стробируемого микроканального электронно-оптического преобразователя (ЭОП), сочлененного посредством светосильного объектива с ПЗС линейкой или ПЗС матрицей. Эта система позволяет регистрировать с десяти-наносекундным разрешением кинетику и пространственное распределение спектров однократных оптических импульсов. Погрешность измерения амплитуды и кинетики излучения не превышает 5%. Все импульсные устройства данного комплекса синхронизованы с наносекундной точностью. Кроме того, кинетика спектров фотолюминесценции регистрировалась скоростным (разрешение 1 ps) оптоэлектронным преобразователем (Streak Camera C5680, Hamamatsu).

3. Кинетика преобразования энергии электронного удара в кристаллических структурах

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) NaCl, KI, RbBr, CsI, CsBr и щелочно-земельных (ЩЗК) BaF₂ независимо от температуры (от 78 К вплоть до точки плавления) и плотности тока (0.01–2.0 kA/cm²) при уменьшении W_e от 45 до 7 keV наблюдается плавное сжатие спектра ШКЛ в полосу КЛ ($\tau < 10$ ps) с максимумом при 370 nm в NaCl, 360 nm в KI, 350 nm в RbBr, 650 nm в CsI, 250 и 350 nm в CsBr, 220 и 310 nm в BaF₂ [3]. В оксидных соединениях это явление имеет место при уменьшении W_e от 100 до 15 keV [1,2]. В оксидах, ЩГК и ЩЗК при $W_e = 7$ keV спектры КЛ с $\tau < 10$ ps совпадают с исходным распределением плотности состояний валентной p -зоны [1–3]. Это указывает на возможность наблюдать в данных кристаллах малоинерционную люминесценцию при ионизации анионов с глубоких уровней валентной p -оболочки. Действительно при мощном пикосекундном электронном, рентгеновском и фемтосекундном лазерном возбуждении монокристаллов Al₂O₃ спектры катодо- ($\tau < 10$ ps), рентгено- ($\tau < 1$ ns) и фотолюминесценции ($\tau < 1$ ps)

одинаковы (рис. 1). При трехфотонном возбуждении (16.6–18.2 eV) этих кристаллов достигается селективная ионизация анионов с $2p$ -валентных уровней. Поэтому в оксидах излучательные валентные электронные $2p$ -переходы при радиационном и сверхплотном лазерном возбуждении происходят в ионах кислорода. Кроме того, в ЩГК и ЩЗК спектры пикосекундной КЛ при энергии электронов 7 keV [7] и спектры ФЛ, возбуждаемой мощными фемтосекундными лазерными импульсами [8], совпадают. Следовательно, в ЩГК и ЩЗК, как и в оксидах, излучательные малоинерционные переходы происходят в валентной p -оболочке ионизованных анионов. Их вероятность не зависит от температуры в области 78–900 К. С учетом этих особенностей справедливо соотношение $\Delta t \sim h/\Delta E$. Ширина спектров малоинерционной люминесценции находится в интервале: $\Delta E = 1.0–6.0$ eV (рис. 1 и [3]). Следовательно, в оксидах, ЩГК и ЩЗК излучательное время ($\Delta t = \tau$) p -валентной ШКЛ–КЛ, РЛ, ФЛ не превышает 100 fs.

Спектральные параметры p -валентной люминесценции связаны с распределением плотности состояний p -валентной зоны, которое определяется распределением плотности p -валентных состояний исходного кристалла, величиной W_o и значением W_e и как следствие зависимостью от E . Таким образом, необходимо установить взаимосвязь E с W_o и W_e . Данное соотношение можно определить при условии упругого ударного взаимодействия, используя закон сохранения импульса, а также баланс энергии влетающего в кристалл электрона и энергии возмущающего электрического поля в окрестности ударно-смещенного иона. Для кристаллов оксидной группы условие преобразования энергии удара по упругому механизму имеет вид

$$-\Delta W_{O^{2-}} = \frac{m_e M_{O^{2-}}}{2(m_e + M_{O^{2-}})} \left(\sqrt{\frac{2W_e}{m_e}} - \sqrt{\frac{2W_e m_e}{M_{O^{2-}}^2}} \right)^2 \times (1 - k^2) = 0, \quad W_e < W_{eo}. \quad (1)$$

Из (1) следует, что при $k = 1$ удар считается вполне упругим. При этом изменение внутренней энергии иона составляет $\Delta W_{O^{2-}} = 0$. В наших экспериментах установлено, что при плотности тока электронного пучка 0.05 kA/cm² ($W_e = 250$ keV, $\tau = 5$ ns) КЛ в полосе при 310 nm кристалла Al₂O₃ затухает с $\tau = 220$ ns, а при 2 kA/cm² с $\tau = 170$ ns. Это означает, что за один импульс облучения кристалл сапфира нагревается на $\Delta T = 18–20$ К (рис. 2). Относительная доля выделившейся тепловой энергии на один ударно-смещенный регулярный O²⁻-ион в ходе релаксации кристаллической решетки равна

$$\delta = \frac{emc\Delta T}{jW_e S t} (1 - \eta), \quad (2)$$

где m — масса, c — удельная теплоемкость, S — площадь кристалла Al₂O₃, j — плотность тока, t — длительность импульса электронного пучка, e — заряд электрона, η — выход ШКЛ. В результате получаем $\delta = 0.99$.

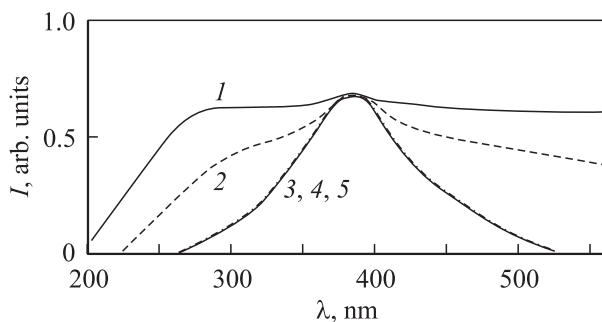


Рис. 1. Нормированные спектры КЛ (1–3) с $\tau < 10$ ps, РЛ (4) с $\tau < 1$ ns и ФЛ (5) с $\tau < 1$ ps кристаллов сапфира: 1 — при энергии электронов в пучке 110, 2 — 60 и 3 — 7 keV. Измерено при 300 К.

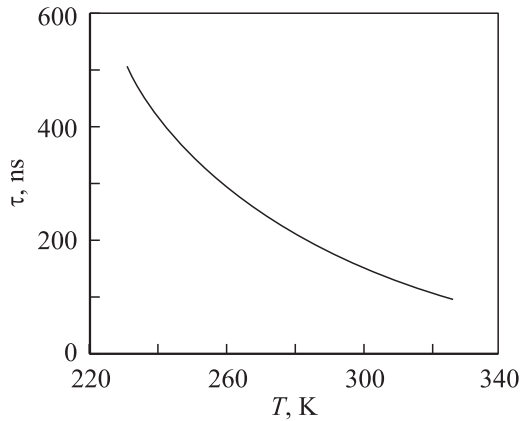


Рис. 2. Температурная зависимость времени затухания КЛ в полосе с максимумом 310 нм кристалла Al_2O_3 . Плотность тока электронного пучка 0.05 kA/cm^2 .

Тогда $\Delta W_{\text{O}^{2-}} = Q_{\text{O}^{2-}}(1 - \delta) \rightarrow 0$ и по условию (1) $k = 1$. Таким образом, в кристаллах преобразование энергии электронного удара происходит по упругому механизму. Отсюда по изложенной выше методике находим зависимость E от W_{e0} и W_e

$$E = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{q^3} W_e^2 \left(\frac{m_e}{m_i}\right)^2, \quad W_e < W_{e0}, \quad (3)$$

где q — эффективный заряд иона, m_e — масса электрона, m_i — масса иона, ϵ_0 — диэлектрическая постоянная, ϵ — диэлектрическая проницаемость среды. Значение W_0 в кислородсодержащих кристаллах больше, чем в ЦГК и ЦЗК, и поэтому величина E короткоживущих возмущающих полей в окрестности ударно-смещенных анионов в кислородсодержащих кристаллах выше, чем в ЦГК. Так, для ЦГК $W_0 = 6-9 \text{ eV}$ [9] ($W_{e0} = 30-50 \text{ keV}$) и при $W_e = 50-250 \text{ keV}$ величина E_0 в окрестности ударно-смещенных ионов соответствует $0.5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$. В кислородсодержащих кристаллах $W_0 = 60-75 \text{ eV}$ ($W_{e0} = 350-450 \text{ keV}$) и при $W_e = 250 \text{ keV}$ величина E достигает $2.5 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$. Отсюда степень деформации подзон валентной зоны в оксидных материалах больше, и в эксперименте наблюдается более широкий спектр ШКЛ, чем в ЦГК и ЦЗК.

Измерения показали, что в ЦГК при энергии электронов, превышающей порог создания стабильных интерстициалов ($W_e > W_{e0} = 40-50 \text{ eV}$) ширина спектров КЛ ($\tau < 10 \text{ ps}$) не изменяется (рис. 3). Тогда согласно выражению

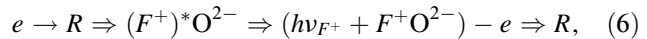
$$t = \frac{A_0}{\sqrt{2W_0/m_i}}, \quad (4)$$

где t , W_0 , A_0 — соответственно время, пороговая энергия и дистанция ударного смещения иона, находим, что при $W_0 = 6-8 \text{ eV}$ ударное смещение анионов происходит в интервале $\sim 100 \text{ fs}$. Этот результат, а также полученное значение $< 100 \text{ fs}$ для излучательного времени ШКЛ–КЛ свидетельствуют, что локальные возмущающие поля в окрестности ударно-смещенных анионов нарастают в течение времени $\sim 100 \text{ fs}$.

В процессе ударного смещения узлов решетки в их окрестности возникают возмущающие электрические поля и, следовательно, на смещенные ионы действуют квазиупругие силы ($F_k = -ku$). Это означает, что при ударном допороговом ($W_e < W_{e0}$) смещении регулярных ионов неизбежна колебательная релаксация, время которой соответствует времени восстановления кристаллической решетки. Колебательный процесс восстановления регулярных позиции ионов затухающий, поскольку $\sim 99\%$ энергии удара при электронной бомбардировке ($W_e < W_{e0}$) номинально чистых кристаллов переходит во внутреннюю энергию решетки. Следовательно, в данном колебательном механизме существует сила сопротивления ($F_r = -rdu/dt$), обусловленная свойствами кристаллической среды. Таким образом, механизм колебательной релаксации ударно-смещенного узла N -мерной решетки можно описать классической системой уравнений

$$m_i \frac{d^2 u_n}{dt^2} + r_n \frac{du_n}{dt} + k_n u_n = 0, \quad (5)$$

где k — коэффициент квазиупругой силы, r — коэффициент сопротивления кристаллической среды, u — вектор смещения иона. Для составления реальной системы (5) и нахождения кинетических параметров затухающих колебаний ударно-смещенных ионов применен следующий подход. Известно, что при допороговой энергии ударного возбуждения кислородсодержащих кристаллов наводятся короткоживущие дефекты — связанные пары в виде электрических $F^{2+}O^{2-}$ -диполей (анионная вакансия-смещенный узел решетки). Очевидно, что поля короткоживущих электродиполей эквивалентны локальным внутрискристаллическим возмущающим полям. В кристаллах сапфира в процессе подпорогового электронного облучения короткоживущие дефекты (F^+O^{2-} -пары) создаются и залечиваются по реакции [10]



где R — регулярный узел, $(F^+)^*$ — возбужденный F^+ -центр, $h\nu_{F^+}$ — энергия фотона, излучаемого F^+ -центром. Представленные на рис. 4 спектры КЛ, РЛ и ФЛ

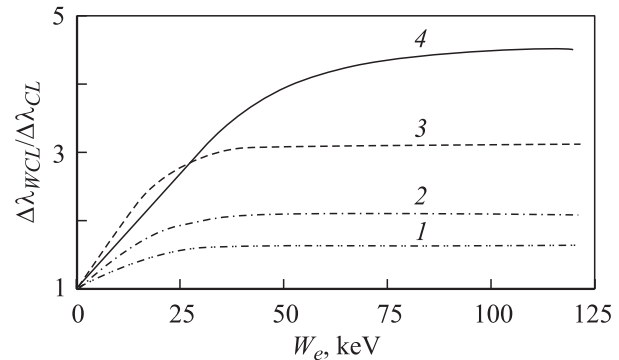


Рис. 3. Зависимость уширения полосы p -валентной катодолюминесценции ($\tau < 10 \text{ ps}$) кристаллов LiF (1), RbBr (2), KI (3), Al_2O_3 (4) от энергии электронов возбуждающего пучка. Измерено при 300 К.

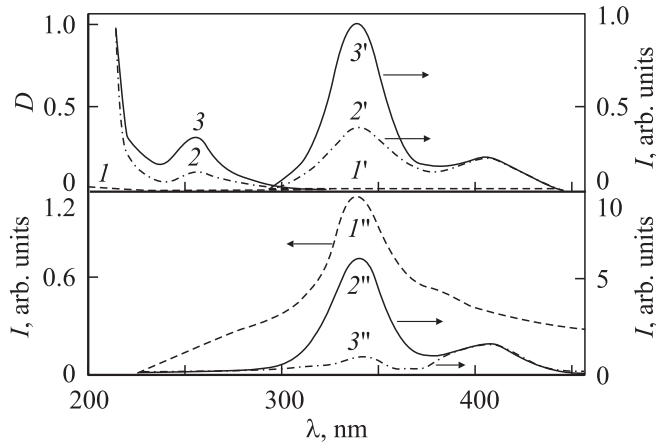


Рис. 4. Спектры поглощения ($I-3$), ФЛ ($I'-3'$) и КЛ ($I''-3''$) кристаллов сапфира: 1 — особо чистый после электронной бомбардировки, 2 — после F^+ подсветки (4ω :YAG:Nd) лазер образца 3 , аддитивно окрашенный (3). Измерено при 300 К.

указывают на то, что в процессе электронной бомбардировки особо чистых кристаллов сапфира в соответствии с (6) также создаются короткоживущие F^+O^{2-} -дефекты через возбужденное состояние F^+ -центров. Диаграмма направленности излучения возбужденного F^+ -центра перпендикулярна вектору дипольного момента F^+ -центра, направление которого совпадает с вектором дипольного момента F^+O^{2-} -диполя. В эксперименте за характером затухающих колебаний ударно-смещенных ионов велось наблюдение люминесцентным методом. В этом случае кинетика затухания КЛ F^+ -центра должна содержать временные компоненты, соответствующие параметрам колебаний вектора дипольного момента F^+O^{2-} -диполя, отнесенного к одной из координат колебаний O^{2-} -иона. Отсюда систему уравнений (5) для колебательной релаксации ударно-смещенного узла N -мерной решетки можно привести к одному уравнению вида (5) для координаты смещения и, соответствующей колебаниям вектора дипольного момента F^+O^{2-} -диполя. Решение этого уравнения в виде

$$u = A_0 e^{-\alpha t} \cos \omega t \quad (7)$$

дает необходимую систему параметров

$$\alpha = \frac{r}{2m_i}, \quad \omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m_i}},$$

$$\omega = \sqrt{\frac{k}{m_i} - \frac{r^2}{4m_i^2}} = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2}, \quad (8)$$

где A_0 , α , ω — соответственно максимальная амплитуда (дистанция ударного смещения), коэффициент затухания и угловая частота затухающих колебаний иона, ω_0 — собственная частота при отсутствии сопротивления среды. Эти параметры определим путем исследования квазиупругой силы и силы сопротивления решетки колебательному движению ударно-возбужденных регулярных

ионов. Зная предельные значения E_0 [2] и W_0 [11] с учетом (3) получим выражение для квазиупругой силы

$$F_k = -ku = -qE_0 = -\frac{W_0}{A_0} = -\frac{4\pi\epsilon\epsilon_0}{q^2} W_{e0}^2 \left(\frac{m_e}{m_i}\right)^2,$$

$$W_e < W_{e0}. \quad (9)$$

Из (9) при $u = A_0$ находим k

$$k = \frac{q^2 E_0^2}{W_0}. \quad (10)$$

Для определения времени жизни короткоживущих F^+O^{2-} -пар и, следовательно, коэффициента затухания α , в кристаллах Al_2O_3 исследована зависимость кинетических параметров катодолуминесценции F^+ -центров от W_e . Экспериментально установлено, что при увеличении энергии электронов в пучке время затухания КЛ F^+ -центров ($\lambda_{max} = 327$ nm) возрастает с ~ 5 ns (кривая 3 на рис. 5) до 10 ns (кривая 2 на рис. 2) и при $W_e = 250-300$ keV достигает 18–22 ns (кривая 1 на рис. 5). Излучательное время люминесценции F^+ -центров 3.8 ns [12]. Поэтому можно считать, что при $W_e = 250$ keV время жизни короткоживущих F^+O^{2-} -пар, наводимых электронным ударом, в Al_2O_3 составляет 15 ns. Таким образом, в кристаллах сапфира амплитуда колебаний ударно-возбужденного иона O^{2-} за время 15 ns уменьшится в e раз. Тогда из (7) получаем

$$e^{-\alpha t} = \left(\frac{A_0}{A(t)}\right)^{-1} = e^{-1}, \quad (11)$$

где $\alpha t = 1$, $t = \tau = 15 \cdot 10^{-9}$ s, $\alpha = 6.7 \cdot 10^7$ s $^{-1}$. Подставляя в (10) при $W_e = W_{e0}$ полученные экспериментальным путем значения $W_0 = 70$ eV, $E_0 = 4 \cdot 10^9$ V/cm, $q = 6e$ находим для сапфира $k = 1.3$ N/cm. Используя (8) и (11), получаем $\nu = \sqrt{\omega_0^2 - \alpha^2}/2\pi = 1.2 \cdot 10^{12}$ s $^{-1}$ — частота затухающих колебаний ударно-возбужденных O^{2-} в кристаллах Al_2O_3 . Отсюда период затухающих колебаний ионов O^{2-} равен ~ 800 fs, а их время смещения с регулярных позиций около 200 fs. В кристаллах Al_2O_3 для $W_e < W_{e0}$

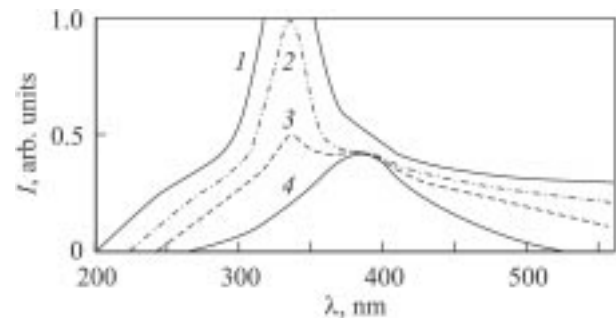


Рис. 5. Спектры КЛ ($I-4$) особо чистых кристаллов сапфира: 1 — при энергии электронов в пучке 250, 2 — 60, 3 — 30 и 4 — 7 keV. Временное разрешение импульсов КЛ 1 ns. Измерено при 300 К.

эффективное время нарастания возмущающих полей в окрестности ударно-смещенных ионов кислорода составляет ~ 150 fs. Параметры анионов, а также внутрикристаллических полей сапфира и других кристаллов группы диэлектриков и металлов таковы, что для каждого типа решетки при ($W_e < W_{eo}$) время ударного смещения атомов и ионов с регулярных позиций будет в интервале 100–300 fs, а продолжительность их колебательной релаксации произойдет в течение 10–50 ns с периодом колебаний 0.5–1.5 ps. Таким образом, при электронной бомбардировке ШГК, ШЗК и кислородсодержащих кристаллов напряженность полей возмущения в окрестности ударно-смещенных анионов при $W_e < W_{eo}$ нарастает в течение 100–300 fs и колебательно затухает с периодом 0.5–1.5 ps в течение 10–50 ns.

Список литературы

- [1] В.И. Барышников, Л.И. Щепина, Т.А. Колесникова, Е.Ф. Мартынович. ФТТ **32**, 6, 1888 (1990).
- [2] В.И. Барышников, Т.А. Колесникова. ФТТ **39**, 2, 286 (1997).
- [3] В.И. Барышников. В сб. тр. VI Всерос. школы-семинара „Люминесценция и сопутствующие явления“. Иркутск (2001). С. 56.
- [4] Д.И. Вайсбурд, Б.И. Семин, Э.Г. Таванов, С.Б. Матлис, И.Н. Балычев, Г.И. Геринг. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Наука, Новосибирск (1982). 223 с.
- [5] В.И. Барышников, Т.А. Колесникова, И. Квапил. ФТТ **36**, 9, 2788 (1997).
- [6] V.I. Baryshnikov, V.L. Papeny. J. Appl. Phys. D **28**, 512 (1995).
- [7] V.I. Baryshnikov, T.A. Kolesnikova. Int. Conf. ICL'99. Osaka, Japan (1999). PD1–22.
- [8] T. Sekikawa, T. Ohnj, Y. Nabekaw, S. Watanabe. Int. Conf. ICL'99. Osaka, Japan (1999). BO2–4
- [9] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 263 с.
- [10] В.И. Барышников, Е.Ф. Мартынович, Т.А. Колесникова, Л.И. Щепина. ФТТ **30**, 5, 1505 (1988).
- [11] G.P. Pells, D.C. Phillips. J. Nuclear Materials **80**, 207 (1979).
- [12] E.D. Evans, M. Stapelbroek. Phys. Rev. B **18**, 7089 (1978).