

ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ KBr-Li

А. Ф. Нечаев и Б. Т. Плаченов

Исследованы спектральные и температурные зависимости выхода рекомбинационной люминесценции кристаллов KBr-Li. Показано, что интенсивные полосы «несобственного» излучения при 2.73 и 3.5 эВ обусловлены рекомбинацией триплетных экситонов, возмущенных присутствием иона лития в ближайшем окружении. Определены параметры тушения околоактиваторной люминесценции ($E_a = 0.095$ эВ; $\tau_{\nu T} = 1.92 \cdot 10^9$). На основании экспериментальных данных предложена качественная модель взаимодействия релаксированных экситонов с примесными катионами малого радиуса.

Гипотеза о существовании так называемых околоактиваторных экситонов впервые была высказана Юстером и Дельбеком в 1953 г. [1]. К настоящему времени накоплен большой фактический материал по процессам создания, релаксации и аннигиляции этих возбуждений в кристаллической матрице [2-5]. Тем не менее ряд явлений, обусловленных взаимодействием экситонов с точечными дефектами и примесными включениями решетки, до последнего времени не имеют достаточно убедительной интерпретации. В частности, неясно, какие именно возмущения приводят к существенному изменению спектральных характеристик околоактиваторных экситонов по сравнению с неискаженными и какие именно электронные состояния экситонов возмущаются примесью.

В настоящей работе предпринята попытка на примере сильно неизоформной системы KBr-Li выяснить механизм влияния примесных катионов малого радиуса на процессы излучательной рекомбинации экситонов в щелочно-галогидных кристаллах.

Объекты и методика эксперимента

Исследовались монокристаллы KBr-Li с концентрацией активатора 0.1 моль% (в расплаве). Кристаллы выращивались в вакууме по методу Стокбаргера из специально очищенной соли. Возбуждение образцов осуществлялось β -частицами радиоизотопного источника $Sr^{90} + Y^{90}$. Спектры радиoluminesценции (РЛ) снимались с помощью монохроматора ЗМР-3 и фотоэлектрического фотометра с ФЭУ-39А. В спектры внесены поправки на дисперсию монохроматора и чувствительность фотоумножителя. Разложение спектров на составляющие осуществлялось по специально разработанной программе с помощью ЭЦВМ «Odra-1204». Абсолютный энергетический выход РЛ определялся по методике, описанной в [6]. Ошибка измерений не превышала 15%. Метод исследования низкотемпературной вспышки радиoluminesценции подробно изложен в работе [7]. Нужная спектральная область выделялась монохроматором. Коэффициент вспышки определялся как отношение максимальной интенсивности люминесценции во вспышечном режиме к интенсивности стационарной РЛ.

Экспериментальные результаты и обсуждение

В спектре РЛ кристаллов KBr-Li при 78 К наблюдаются три широкие симметричные полосы (рис. 1). Коротковолновая полоса свечения описывается гауссианом с максимумом при 4.4 эВ и полушириной 0.44 эВ. Энергия активации температурного тушения люминесценции составляет ~ 0.023 эВ (рис. 2, кривая 1). Хорошее совпадение максимума полосы излучения, ее полуширины и энергии активации температурного тушения с известными литературными данными [8, 9] позволяют утверждать, что люминесценция обусловлена излучательной рекомбинацией низкосимметричных релаксированных экситонов и возникает в результате разрешенных по спину ($^1\Sigma_u \rightarrow ^1\Sigma_g$)-переходов [8]. Абсолютный энергетический выход радиoluminesценции 4.4 эВ равен ~ 0.03 кв на 100 эВ поглощенной кристаллом энергии, что в пределах ошибки эксперимента соответствует

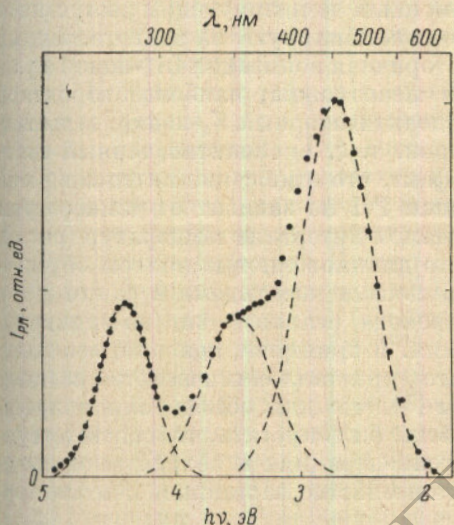


Рис. 1. Спектр радиoluminesценции кристалла KBr-Li при 78 К.

выходу собственного свечения неактивированных кристаллов KBr [10]. Таким образом, из экспериментальных данных следует, что ни спектральные характеристики, ни параметры тушения, ни выход коротковолнового свечения не зависят от содержания примеси в кристалле, т. е. синглетные экситоны не возмущаются примесными катионами малого радиуса (см. также [11]).

Низкоэнергетические полосы РЛ имеют максимумы при 2.73 и 3.5 эВ и описываются гауссовыми кривыми с полушириной 0.66 эВ (рис. 1).¹ При повышении температуры от 78 до ~ 160 К наблюдается тушение люминесценции. Температурная зависимость выхода свечения определялась только для полосы 3.5 эВ (рис. 2, кривая 2). Полученная кривая хорошо описывается выражением Мотта [12], т. е. безызлучательные переходы, приводящие к тушению люминесценции, осуществляются с преодолением активационного барьера. Величина энергии активации составляет 0.095 эВ, а предэкспоненциальный множитель равен $\sim 1.92 \cdot 10^3$. Поскольку длинноволновое свечение индуцируется ионизирующим излучением только в кристаллах, легированных литием, несомненно, что Li⁺-ионы генети-

¹ Используя данные [8, 9], легко показать, что интенсивность свечения триплетных невозмущенных экситонов (e_0^0) при 78 К составляет менее 3% от интенсивности полосы 4.4 эВ. Поэтому при расчете спектральных характеристик (рис. 1) люминесценция e_0^0 ($h\nu = 2.27$ эВ) не учитывалась, хотя концентрация e_0^0 в активированных кристаллах может быть значительной.

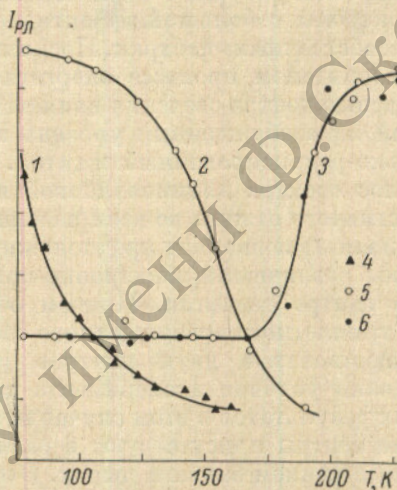


Рис. 2. Температурные зависимости выхода радиoluminesценции (кривые 1, 2); зависимости коэффициента низкотемпературной вспышки РЛ от температуры частичного отжига кристалла (кривая 3).

$h\nu$, эВ: 4 — 4.4, 5 — 3.5, 6 — 2.73.

чески связаны с центрами, в которых реализуются излучательные переходы ($h\nu=2.73$ эВ, $h\nu=3.5$ эВ).

На рис. 2 (кривая 3) приведена зависимость коэффициента низкотемпературной вспышки РЛ от температуры частичного отжига кристалла. Формирование вспышки происходит в интервале температур $170\div 190$ К, а максимум скорости ее приращения соответствует температуре делокализации аксиально-релаксированных дырок (V_k -центров).

Сам факт возникновения вспышки РЛ в соответствии с предложенным в работе [7] механизмом указывает на: а) рекомбинационный характер РЛ; б) электронно-дырочную природу рекомбинационной люминесценции. Поэтому наиболее вероятной представляется следующая схема: освобожденные термическим путем аксиально-релаксированные дырки в процессе прогрева предварительно облученного кристалла мигрируют по решетке и перезахватываются примесными ионами лития; при повторном низкотемпературном возбуждении кристалла ионизирующим излучением электроны с большой эффективностью рекомбинируют на подготовленных «несобственных» центрах. Поскольку вторичная ионизация Li^+ -ионов в рассматриваемом процессе энергетически невозможна, наиболее вероятной моделью центра свечения является околоактиваторный V_k -центр, захвативший на возбужденный уровень электрон, т. е. околоактиваторный аксиально-релаксированный экситон. Тот факт, что отношения интенсивностей полос спектра длинноволновой вспышки РЛ не зависят от температуры частичного отжига во всем рассматриваемом интервале температур (рис. 2, кривая 3) позволяет предположить, что длинноволновые полосы обусловлены различными электронно-колебательными переходами в одном и том же центре свечения. Причем оба перехода реализуются, по-видимому, из триплетного возбужденного состояния. В принципе, конечно, возможно существование двух центров разного кристаллохимического состава. Однако условия эксперимента таковы [7], что для объяснения полученных результатов в этом случае нужно было бы допустить, что соответствующие центры присутствуют в равных концентрациях и обладают одинаковым сечением захвата дырок. Это обстоятельство заставляет считать первую гипотезу более вероятной.

Таким образом, при локализации релаксированных экситонов рядом с примесными ионами лития: а) наблюдается коротковолновый сдвиг спектра люминесценции по отношению к спектру свечения невозмущенных триплетных экситонов в бромиде калия ($h\nu=2.27$ эВ [8, 9]); б) возрастает энергия активации температурного тушения (с 0.044 до 0.095 эВ) и уменьшается предэкспоненциальный множитель (с $2 \cdot 10^5$ до $1.92 \cdot 10^3$), что приводит к аномально большому выходу люминесценции околоактиваторных экситонов в области азотных температур; в) наблюдается (в отличие от невозмущенных триплетных экситонов) дублетная структура полосы излучения.

Имеющиеся в настоящее время экспериментальные данные позволяют сделать некоторые обобщения. Так, например, коротковолновый сдвиг максимума полосы люминесценции возмущенных экситонов в бромиде калия закономерно возрастает в ряду Ag^+ (2.35 эВ [13, 14]), Na^+ (~ 2.8 эВ [15-17]), Li^+ (3.5 эВ). Легко видеть, что в том же ряду возрастают кристаллографические радиусы катионов. Поэтому разумно сопоставить энергию кванта, эмитируемого при рекомбинации релаксированных экситонов, некоей величине, характеризующей локальное искажение кристаллической матрицы. Рассмотрим, какие искажения возникают в решетке при замещении K^+ -иона катионом меньшего радиуса.

Прежде всего следует учитывать, что энергия неточечных взаимодействий Li^+-Br^- на расстоянии, равном половине постоянной решетки бромида калия примерно в 50 раз меньше, чем для K^+-Br^- [18], т. е. ион лития в регулярном узле решетки представляет по существу катионную вакансию без избыточного заряда. Поэтому анионы будут смещаться из равновесных положений в направлении внедренного катиона. Величина смещения определяется в первую очередь радиусом примеси.

Если теперь релаксированный экситон (независимо от способа его создания) локализуется на двух ближайших к примеси анионах, то «межъядерное» расстояние в таком экситоне будет меньше, чем в экситоне, локализованном в ненарушенной решетке, т. е. околоактиваторный экситон оказывается «сжатым». Характер изменения спектральных свойств триплетных экситонов в зависимости от «степени сжатия» можно проследить на примере собственной люминесценции щелочно-галлоидных кристаллов с одинаковым анионом: энергия излучательного перехода возрастает при уменьшении расстояния между ближайшими в направлении $\langle 110 \rangle$ ионами галлоида [8, 19]. Изменение геометрического фактора, возможно, не единственная причина коротковолнового сдвига максимума экситонной полосы люминесценции кристаллов, однако в случае околоактиваторных экситонов этот эффект позволяет качественно объяснить все экспериментальные результаты.

1. Коротковолновый сдвиг спектра. Уменьшение объема излучающей Br_2^- -системы в общем случае может привести к изменению взаимного положения адиабатических потенциалов основного и возбужденного состояний. Поскольку волновая функция электрона в $^3\Sigma_u^+$ -состоянии имеет гораздо большую радиальную протяженность [20, 21], следует ожидать преимущественного смещения по конфигурационной оси минимума кривой возбужденного состояния. Схематически этот эффект показан на рис. 3. Как видно из рисунка, энергия излучательных переходов в околоактиваторных экситонах определяется в основном величиной R .

2. Дублетная структура полосы излучения. $^3\Sigma_u^+$ -состояние экситона в терминах точечной группы симметрии D_{2h} аппроксимируется уровнями типа A_u , B_{2u} , B_{3u} [22, 23]. Оптические переходы реализуются только с B_{2u} - и B_{3u} -уровней [23, 24]. Таким образом, излучательная рекомбинация триплетных экситонов должна сопровождаться появлением двух полос люминесценции. Однако энергетический зазор между субуровнями в лучшем случае не превышает 10^{-4} эВ [25]. Поэтому в отсутствие возмущения расщепление эмиссионной полосы не наблюдается.

Если экситон локализован рядом с катионом малого радиуса (Li^+), то из-за различной сжимаемости центра в возбужденных «подсостояниях» смещение соответствующих адиабатических потенциалов относительно минимума кривой основного состояния может быть неодинаковым ($R_1 \neq R_2$) и, как следствие этого, в спектре люминесценции могут разрешаться две полосы (рис. 3). Кроме того, следует учитывать, что при замене K^+ -иона на катион меньшего радиуса в элементарной ячейке кристалла (в пересчете на ненарушенную решетку) возникает эффективный отрицательный потенциал, который будет тем больше, чем меньше радиус внедренного катиона. Поэтому околоактиваторный экситон находится в нескомпенсированном (по отношению к ненарушенной решетке) электрическом поле. Это может приводить к расщеплению термов возбужденного состояния (эффект Штарка).

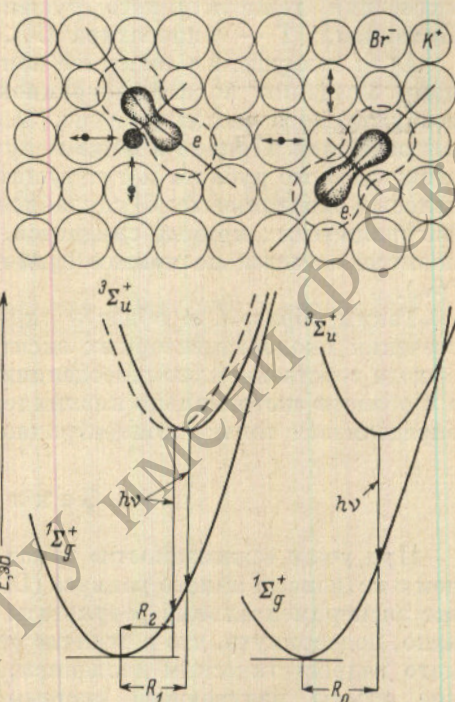


Рис. 3. Схематическое изображение околоактиваторного экситона и конфигурационных кривых для невозмущенной (справа) и возмущенной примесным катионом лития квазимолекулы Br_2^- (слева).

3. Выход люминесценции возмущенных экситонов. Коэффициент температурного тушения экситонной люминесценции записывается как

$$k_T = 1 + \tau p \nu_0 \exp \{-E_a/kT\},$$

где τ — время жизни возбужденного состояния экситона, ν_0 — реальный частотный фактор (при условии сильной связи центра с матрицей ν_0 должен быть одного порядка с дебаевской частотой колебаний решетки), p — вероятность перехода электрона из возбужденного в основное состояние через точку пересечения конфигурационных кривых, E_a — энергия активации температурного тушения люминесценции, k — постоянная Больцмана; T — температура (К).

Если возмущение, вносимое ионом лития, приводит к преимущественному смещению по конфигурационной оси адиабатического потенциала возбужденного состояния (рис. 3), то: а) увеличение E_a — факт вполне естественный. Причем в общем случае $E_a(R_1) \neq E_a(R_2)$, т. е. компоненты спектрального дублета могут тушиться с разной скоростью, что и наблюдалось в эксперименте; б) случайное вырождение в точке пересечения конфигурационных кривых снимается. Физически это означает, что « p » становится значительно меньше единицы, а значит уменьшается множитель ($p\nu_0$).

Таким образом, в области сильного температурного тушения выход свечения околоактиваторных экситонов должен быть значительно выше выхода собственной люминесценции (что наблюдалось экспериментально), а в области экстремально низких температур соотношение выходов должно определяться только концентрацией примеси.

З а к л ю ч е н и е

При учете «сжимаемости» триплетных экситонов, локализованных рядом с катионами малого радиуса (Li^+), удается непротиворечиво объяснить все экспериментальные результаты в рамках единой модели. Следует, однако, подчеркнуть, что в отличие от хорошо известного эффекта, вызываемого гидростатическим давлением, в рассматриваемом случае уменьшение объема излучающей системы — процесс энергетически выгодный. Более того, поскольку вероятность смещения ионов из равновесных положений сильно уменьшается по мере удаления от катиона примеси [19], расстояния $Vg^- - Vg^-$ становятся меньше равновесных, а расстояния $Vg^- - K^+$ — несколько больше (расширение решетки). Реализовать такую ситуацию путем внешнего воздействия на кристалл с тем, чтобы менять те или иные параметры решетки, к сожалению, не представляется возможным. Поэтому проверка настоящей модели и определение границ ее применимости могут быть осуществлены только путем теоретических расчетов или статистической обработкой данных, полученных на разных системах.

Л и т е р а т у р а

- [1] P. Yuster, C. Delbecq. J. Chem. Phys., 21, 892, 1953.
- [2] И. В. Яэк. Опт. и спектр., 8, 577, 1960.
- [3] С. Г. Зазубович, Г. Г. Лийдя, Н. Е. Лущик, Ч. Б. Лущик. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 373, 1965.
- [4] Ч. Б. Лущик, В. П. Денкс, Э. Р. Ильмас, Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Т. А. Соовик, Т. И. Трофимова, И. В. Яэк. Тр. ИФА АН ЭССР, 34, 89, 1966.
- [5] Ч. Б. Лущик, Х. Ф. Кязмбре, Н. Е. Лущик, Э. С. Тийслер, И. В. Яэк. Тр. ИФА АН ЭССР, 35, 5, 1969.
- [6] В. В. Матюшков. Автореф. канд. дисс., ЛТИ, Л., 1969.
- [7] Б. Т. Плаченев, В. П. Авдонин, Г. А. Михальченко. Радиационная физика, 123. «Зинайте», Рига, 1967.
- [8] M. N. Kabler, D. A. Patterson. Phys. Rev. Lett., 19, 2024, 1967.
- [9] M. Ikezawa, T. Kojima. J. Phys. Soc. Japan, 27, 1551, 1969.