

УДК 539.21 (575.2) (04)

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ В АММОНИЙНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

В.П. Макаров – докт. физ.-мат. наук,
К.Р. Курбанов – соискатель

With high odds of veracity the representation about features of auto localization of electronic stimulations, dodges exciton-phonon of interplays and other effects in AGK are designed. The sections of interplay an EV with an impurity were instituted by a local static strain of a grating of a fundamentals and resonance oscillations, which one can essentially influence the migratory performances an EV.

Облучение кристалла в области экситонных полос поглощения приводит к характерному свечению примесных центров. Этот факт является первым доводом в пользу утверждения о переносе энергии экситонами на большие расстояния центрам люминесценции. В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) резонансная передача энергии от автолокализации экситонов (АЛЭ) центрам люминесценции наблюдается редко, поскольку АЛЭ испускают кванты малой энергии. В АГК ситуация несколько иная: имеется большое число систем, для которых возможен резонанс. В таблице знак (+) указывает на возможность резонансной передачи энергии R или путем миграции нерелаксированных экситонов M. Данные приводятся для $T=80$ К, когда прыжковая диффузия экситонов заморожена. Оценка возможности резонанса проводилась путем сопоставления спектров излучения АЛЭ со спектрами возбуждения примесных центров в АГК. Из таблицы видно, что у половины исследованных нами систем имеется возможность резонансной передачи энергии от АЛЭ центрам люминесценции.

Рассмотрим подробно факты, которые свидетельствуют о том, что в АГК с Tl^+ , Ga^+ , Cu^+ и Ag^+ -центрами перенос энер-

гии осуществляется путем миграции нерелаксированных экситонов:

➤ резонансный перенос энергии в указанных системах, как мы уже отметили, имеет малую вероятность из-за малого перекрытия (менее 5%) спектров поглощения примесных центров и спектров излучения АЛЭ;

➤ вклад от прямого возбуждения примесных центров при возбуждении в области экситонных полос поглощения может меняться в пределах от величины фактической концентрации активатора (нижний предел) до величины порядка эффективной концентрации возбуждающих центров (верхний предел). Под величиной эффективной концентрации понимается концентрация активатора с учетом его ближайшего анионного окружения. Проведенные нами оценки показали, что в АГК с

Tl^+ , Ga^+ , Cu^+ и Ag^+ -центрами вклад от прямого возбуждения более чем на порядок меньше экспериментально наблюдаемого выхода активаторного свечения. Следовательно, влиянием рассматриваемого механизма можно также пренебречь;

➤ вклад от резонансной передачи энергии примесным центрам от пространственно удаленных экситонов до их полной колебательной релаксации также мал, ввиду очень малого

Экситонные механизмы возбуждения люминесценции примесных центров в АГК при T=80 К

Кристалл	R	M	Кристалл	R	M
NH ₄ Cl – Tl ⁺	–	+	NH ₄ I – In ⁺	+	–
NH ₄ Br – Tl ⁺	–	+	NH ₄ Cl – Ga ⁺	+	–
NH ₄ I – Tl ⁺	–	+	NH ₄ Br – Ga ⁺	–	+
NH ₄ Cl – Sn ²⁺	+	–	NH ₄ I – Ga ⁺	–	+
NH ₄ Br – Sn ²⁺	+	–	NH ₄ Cl – Cu ⁺	–	+
NH ₄ I – Sn ²⁺	+	–	NH ₄ Br – Cu ⁺	–	+
NH ₄ Cl – Pb ²⁺	+	–	NH ₄ Cu ⁺	–	+
NH ₄ Br – Pb ⁺	+	–	NH ₄ Cl – Ag ⁺	–	+
NH ₄ I – Pb ²⁺	+	–	NH ₄ Br – Ag ⁺	–	+
NH ₄ Cl – In ⁺	+	–	NH ₄ I – Ag ⁺	–	+
NH ₄ Br – In ⁺	+	–			

выхода краевого свечения свободных экситонов. Отметим, что свечение свободных экситонов в АГК пока не обнаружено.

Таким образом, в АГК, активированных ионами Tl⁺, Ga⁺, Cu⁺ и Ag⁺ при T = 80 К, осуществляется миграция нерелаксированных экситонов и передача их энергии примесным центрам.

В пользу этого предложения служит и следующий факт: в случае переноса волнового пакета общую вероятность аннигиляции экситона τ_e^{-1} можно представить как сумму вероятностей аннигиляций по разным каналам:

$$\tau_e^{-1} = \tau_r^{-1} + \tau_i^{-1} + \tau_a^{-1}, \quad (1)$$

где τ_r – радиационное время жизни экситона; τ_i^{-1} – вероятность передачи энергии примеси; τ_a^{-1} – вероятность автолокализации.

Поскольку квантовый выход краевой люминесценции, как мы уже отметили, мал, то можно считать, что $\tau_e^{-1} = \tau_i^{-1} + \tau_a^{-1}$. Тогда выход примесной люминесценции при прямом возбуждении и облучении в экситонной полосе можно записать в виде:

$$\eta_a = A \tau_i^{-1} / \tau_e^{-1} \text{ и } \eta_{ex} = B \tau_a^{-1} / \tau_e^{-1}, \quad (2)$$

где A и B – некоторые постоянные. При T = 80 К A ≈ B, так как процессы тушения люминесценции отсутствуют.

По аналогии с горячими дырками, можно записать [1]:

$$\tau_i^{-1} = P = \frac{R\sigma n}{1 + R\sigma n}; \quad \tau_a^{-1} = 1 - P = \frac{1}{1 + R\sigma n}, \quad (3)$$

где R – пробег экситона до автолокализации; σ – сечение взаимодействия экситонов с примесью; n – концентрация примесных центров.

Из (1) и (2) следует, что

$$\eta_a / \eta_{ex} = \tau_i^{-1} / \tau_a^{-1} = R \sigma n. \quad (4)$$

Таким образом, если передача энергии примесным центрам осуществляется “горячими” экситонами, то величина η_a / η_{ex} линейно зависит от концентрации примеси. Наблюдается линейная зависимость, что подтверждает сделанный выше вывод. Зависимость η_a / η_{ex} от концентрации активатора для кристаллов

NH₄I – Tl⁺ (1) и NH₄I – Ag⁺ (2) при T = 80 К

В основе большого количества способов практического применения диэлектрических и полупроводниковых материалов лежит использование физических процессов, связанных с созданием и последующей эволюцией различных видов элементарных электронных возбуждений (ЭВ). Поэтому без знания их структуры, условий и способов генерации, механизмов взаимодействия с исходной дефектностью основы и между собой, эффективности излучательного и безызлучательного каналов рас-

пада и т.д. невозможно прогнозировать эксплуатационные свойства материалов и изделий, создавать научные основы для получения новых перспективных материалов. В широкощелевых ионных обнаружено явление автолокализации ЭВ. Значительная роль этих возбуждений в процессах передачи энергии центрам свечения, радиационного дефектообразования и других явлений определяет непрекращающийся интерес к их излучению. К настоящему времени накоплен значительный экспериментальный материал по автолокализованным состояниям в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) и кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. Однако даже для этих соединений нет полной ясности для целого ряда явлений, связанных с их образованием и распадом. Поэтому изучение ЭВ, возможностей и закономерностей их автолокализации в других системах может дать новые возможности для осмысления накопленных в этой области знаний. Для этого авторами созданы измерительные комплексы с целью изучения комптоновских профилей (КП) рассеяния рентгеновских лучей в соединениях тяжелых металлов и оптических характеристик ЭВ в аммонийно-галогидных кристаллах (АГК) и оксогалогенидах висмута и сурьмы. Исследование с помощью разработанных методик параметров и характеристик ЭВ дало возможность выявить структуры ЭВ в исследованных кристаллах, провести анализ процесса их создания и миграции.

В сравнении с ЩГК и рядом других ионных кристаллов электронные возбуждения в АГК изучены очень мало, несмотря на большое количество работ, посвященных термодинамике фазовых переходов и динамике решетки этих кристаллов. Это обусловлено прежде всего трудностью выращивания как чистых, так и активированных АГК. В работах [1, 2] измерены спектры диффузного поглощения NH_4Cl и NH_4Br , активированных Tl^+ -ионами. В $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}^+$ полоса 5,12 эВ приписана А-полосе, а 5,55 эВ – В-полосе и 6,26 эВ – С-полосе. С увеличением концентрации появляются дополнительные полосы 4,98 и 4,80 эВ, связанные с переходами в димерах симметрии D_{4h} и 4,77; 4,59 и 4,38 эВ – в димерах симметрии C_{2v} . Спектр $\text{NH}_4\text{Br-Tl}^+$ очень похож на спектр $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}^+$. Интерпретация проводилась на основе аналогии с ЩГК.

Если измерить спектры поглощения $\text{NH}_4\text{I-Tl}^+$, наблюдается одна А-полоса (4,31 эВ) поглощения и соответствующая ей полоса излучения (2,83 эВ) при $T=293\text{K}$.

Спектры возбуждения и излучения АГК, активированных Sn^{2+} и In^+ исследованы в работах [3, 4], а в [5, 6] подробно исследованы не только оптическая микроструктура C^+ -центров в АГК, но и влияние фазовых переходов на параметры центров люминесценции. Вводились и другие примеси, например Co^{2+} , Yb^{2+} . Начало исследований влияния фазовых переходов на спектральные свойства АГК было положено Ф.Д. Клементом.

Проведено подробное исследование изменений параметров примесных центров при изменении структуры основного вещества. Было показано, что при фазовых переходах изменяются энергетические параметры, электронно-фононное взаимодействие, вероятности безызлучательных и излучательных переходов в центрах люминесценции.

Впервые проведено комплексное исследование КП, температурных зависимостей параметров свободных экситонов, урбаховского хвоста на краю собственного поглощения кристаллов, влияние фазовых переходов на эти характеристики. Сделан качественный анализ параметров волновых функций валентных экситонов, экситон-фононных взаимодействий в АГК. Подробно изучены спектры возбуждения, степень поляризации, кинетические характеристики, температурные зависимости люминесценции АЛЭ. Сделан анализ электронного строения АЛЭ в АГК с учетом всей совокупности результатов, а также проведенных процессов миграции и взаимодействия электронных возбуждений (ЭВ) с примесями: Tl^+ , Cu^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , In^+ , Ca^+ , Ag^+ . Такие обширные исследования этих систем осуществлены впервые. На основе сравнения с аналогичными исследованиями в ЩГК обсуждаются модели переноса энергии ЭВ к примесным центрам и делаются выводы о существовании миграции как нерелаксированных, так и релаксированных экситонов АГК.

Получены результаты комплексных исследований в оксогалогенидах висмута и сурьмы, подобные тем, что были сделаны для АГК. Из-

мерены КП, поглощение в спектральной области (3–6)эВ, спектры возбуждения и люминесценции экситонов, температурные зависимости люминесценции в области 80–300 К и кинетики затухания свечения. Сделан анализ процессов тушения люминесценции, происхождение полос поглощения, природы возбуждаемого на краю собственного поглощения свечения, которое отнесено к излучательному распаду автолакализованных катионных экситонов.

Нами исследованы температурные зависимости экситонного поглощения в области фазовых переходов изменения оптических параметров полос экситонного поглощения, величины экситон-фононного взаимодействия и миграционных характеристик релаксированных и нерелаксированных экситонов в области фазовых переходов в АКП.

Литература

1. *Sharan V.B., Srivastawa D., Sen S.C.* Absorption, excitation and fluorescence spectra of thallium activated ammonium bromide // *Phys. stat. sol(b)*. – 1978. – 90. – P. 671–678.
2. *Sharan V.B., Srivastawa D., Sen S.C.* Diffuse absorption spectrum of $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{TlCl}$ mixed phosphors // *Phys. stat. sol(b)*. – 50. – P. 323–327.
3. *Юров В.М.* Ориентационный фазовый переход и электрон-фононное взаимодействие в активированных кристаллах галогидов аммония // *Изв. АН КазССР. Сер. физ.-мат.* – 1986. – № 2. – С. 19–22.
4. *Курманов М.К.* Влияние фазового перехода порядок–беспорядок на параметры центра Tl^+ в кристаллах NH_4Br // *ФТТ*. – 1980. – 22. – С. 1564–1566.
5. *Курманов М.К.* Ориентационный фазовый переход и люминесценция кристаллов NH_4Br , активированных медью // *Оптика и спектроскопия*. – 1980. – 48. – С. 407–408.
6. *Алукер Э.Д., Чернов С.А.* Миграция дырок в щелочно-галогидных кристаллах // *Радиационная физика*. – Вып. 7. – Рига: Зинатке, 1973. – С. 9–59.