

УДК 53:535.37:539.3 (575.2) (04)

МЕХАНИЗМЫ АВТОЛОКАЛИЗАЦИИ И РАСПАДА СВОБОДНЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛЕ CsBr

А.Ж. Кошурев – ст. преподаватель

The dynamics of radiated and unradiated disintegration of excitons is investigated and the role of the activation barrier's participation in these processes. The mechanisms of (over-barrier, underbarrier) frenkel defects in CsBr crystals are also worked ont.

Во многих щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) сосуществуют свободные экситоны (СЭ) с молекулярно автолокализованными экситонами (МАЛЭ), причем состояния СЭ и МАЛЭ разделены активационным барьером [1].

Целью настоящей работы является изучение динамики излучательного и безызлучательного распада экситонов и роль участия в этих процессах активационного барьера, а также обсуждение механизмы создания френкелевских дефектов в условиях сосуществования СЭ и МАЛЭ.

Монокристаллы CsBr являются особым объектом, в котором процессы миграции, автолокализации и люминесценции экситонов, а также распад экситонов на френкелевские дефекты, хорошо выражены [2], что даёт возможность одновременно сопоставить различные результаты.

Как отмечалось в [3], состояния МАЛЭ создаются при туннелировании СЭ сквозь барьер автолокализации (подбарьерная автолокализация). Причем вклад этого механизма в общий процесс СЭ→МАЛЭ будет зависеть от частоты возбуждения, температуры и параметров барьера. Исходя из этого, следует полагать, что оценка величины активационного барьера по температурной зависимости интенсивности свечения МАЛЭ при возбуждении кристалла фотонами, создающими экситоны с недостаточной для преодоления барьера энер-

гией, будет заниженной. Полученные нами величины q подтверждают такой вывод (25 и 11 мэВ), что также характерно и для KBr [4].

Таким образом, следуют различать надбарьерный и подбарьерный механизмы автолокализации свободных экситонов в ионных кристаллах. “Подбарьерные экситоны” при 4,2 К высокоподвижные и до туннельной автолокализации пробегают расстояния в тысячи постоянных решетки, что достаточно для возбуждения примесей, содержащихся в количестве меньше 10^{16} см^{-3} . “Надбарьерные экситоны” при 4,2 К автолокализуются до того, как успевают провзаимодействовать с примесями, пробежав по решетке расстояние в сотни постоянных решеток. Создание радиацией в CsBr $\sim 10^{17} \text{ см}^{-3}$ собственных дефектов приводит к гибели до автолокализации даже надбарьерных экситонов.

Для CsBr френкелевские дефекты изучены при воздействии рентгеновской радиации или электронных пучков на кристалл. На рис. 1а по [5] приведен спектр поглощения возникающего после x -облучения CsBr при 10 К. F-центрам ($v_a^+ e^-$) соответствует неэлементарная полоса поглощения с максимумом 1,95эВ. H-центрам (i_a^0) в CsBr соответствуют три полосы поглощения 2,84; 2,53 и 1,20 эВ. Исследование оптически наведенного дихроизма показало, H-центры в CsBr ориентированы по осям [100] [6].

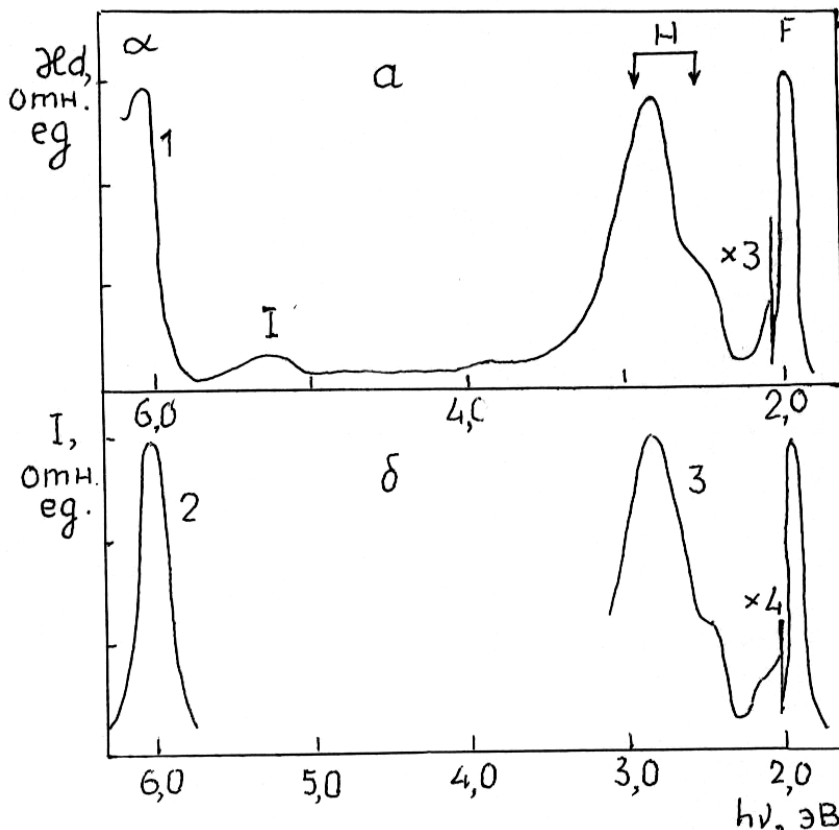


Рис. 1. Спектр поглощения CsBr, облученного рентгеновскими лучами (1) по [5]. Спектры возбуждения α -люминесценции 2,97 эВ (2) и оптической вспышки свечения МАЛЭ 3,5 эВ (3) CsBr, предварительно облученного фотонами 7,0 эВ при 4,2 К.

Полоса поглощения 6,05 эВ (см. рис. 1а) соответствует в CsBr возбуждению ионов галоида около одиночных анионных вакансий α -полосы [7]. Облучение в области α -полосы поглощения приводит к появлению характерной α -люминесценции 2,97 эВ.

Полоса поглощения 5,28 эВ на рис. 1а соответствует возбуждению межзельных ионов галоида I-центры, которые в CsBr окружены четырьмя ионами галоида и двумя ионами цезия [7]. Таким образом, после облучения CsBr рентгеновской радиацией при гелиевых температурах надежно зарегистрировано возникновение двух типов комплементарных нейтральных френкелевских дефектов (α , I-пары).

На рис. 1б приведены данные о полосах поглощения, возникающих после облучения CsBr при 4,2 К фотонами 7,0 эВ, селективно создающим экситоны. Так как в таком режиме

облучения число возникающих дефектов слишком мало для уверенной регистрации обычными абсорбционными методами, были использованы более чувствительные на несколько порядков люминесцентные методы обнаружения создаваемых при распаде экситонов дефектов.

О числе появляющихся F,H-пар судили по интенсивности возникающей при оптической стимуляции в области полос поглощения F-или H-центров (1,8–3,0 эВ) люминесценции автолокализованных экситонов 3,5 эВ, которые возникают при фотостимулированной рекомбинации F,H-пар.

На рис. 1б кр. 3 приведен спектр возбуждения свечения 3,5 эВ, возникающего после облучения CsBr при 4,2 К фотонами 7,0 эВ в течение одного часа (на 1 см² кристалла падало 10¹² фотонов). Сравнение с рис. 1а показывает,

что оптическое создание экситонов приводит к генерации таких же F,H-пар, что и облучение рентгеновской радиацией.

О числе создаваемых α ,I-пар судили по интенсивности возникающего при оптической симуляции в области α -полосы поглощения (6,05 эВ) α -свечения 2,97 эВ. На рис. 16 кр. 2 приведены измеренные при 4,2 К спектры возбуждения α -свечения. Термическая стабильность созданных α -центров определяется термостимулированным движением I-центров. Сравнение рис. 1а и 1б показывает что, оптическое создание экситонов приводит при 4,2 К к эффективному образованию в CsBr α ,I-пар.

Хотя суммарное число создаваемых ВУФ-радиацией F,H- и α ,I-пар невелико, что и затрудняло до сих пор исследование прямым абсорбционным методом, люминесцентные методы в этом случае вполне работоспособны. При $\chi d \leq 0,1$ спектр возбуждения с точностью до квантового выхода люминесценции повторяет контур спектра поглощения и сочетает, таким образом, характерную для люминесцентных методов высокую чувствительность с характерной для абсорбционных методов высокой информативностью.

В наших условиях при сильном облучении в области 7,0 эВ ($= 10^{15}$ фотон·см⁻²) в 1 см³ кристалла создается около 10^{19} экситонов. Квантовый выход свечения экситонов CsBr, по нашим данным, при 4,2 К около 0,5 примерно каждый второй экситон может распадаться с рождением дефектов. Часть дефектов нестабильна и быстро рекомбинирует, однако часть созданных экситонами дефектов выживает. В таких условиях облучение должно создаваться около 10^{18} см⁻³ стабильных френкелевских пар, что значительно превышает число дорадиационных примесных дефектов ($< 10^{16}$ см⁻³), число замороженных при выращивании и бивакансионным отжигом ($< 10^{14}$ см⁻³).

F,H- и α ,I-пары в условиях облучения дозой ВУФ-радиации $\geq 10^{11}$ фотон·см⁻² преимущественно создаются при распаде экситонов в регулярных участках кристаллической решетки без участия дорадиационных собственных и примесных дефектов.

Информацию о спектрах создания F-центров в ЩГК в работе [1] и других работах (см. [8]) получали путем измерения спектров воз-

буждения фотостимулированной в области F-полосы поглощения рекомбинационной люминесценции или спектров возбуждения пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ). К сожалению, эти методики осложнены вторичными процессами, в результате которых часть регистрируемого сигнала пропорциональна не числу F,H-пар, а числу F,V_k-пар. В области межзонных переходов вторичные процессы с участием V_k-центров доминируют, и спектр возбуждения фотостимулированной в F-полосе люминесценции очень грубо характеризует число создаваемых ВУФ-радиацией F,H-пар.

Фото- и термостимулированная люминесценция МАЛЭ в CsBr возникает при рекомбинации близких F- и H-центров. Используя это явление, мы измерили спектр создания близких F,H-пар ВУФ-радиацией во всей области экситонного поглощения (см. рис. 2 кр. 2). За меру числа близких F,H-пар принята светосумма люминесценции 3,5 эВ, высвечиваемая примерно за 10 минут интенсивного стимулирования фотонами 2,8 эВ, которые осуществляют фотодиссоциацию H-центров (фотостимулированную диффузию молекул Br⁻₂ из одного анионного узла в другой) и делают возможным рекомбинацию междоузельных атомов галоида с F-центрами, в результате чего возникают МАЛЭ, дающие затем свое характерное свечение.

Как следует из рис. 2, при 4,2 К F,H-пары создаются во всей области экситонного поглощения. Максимумам в спектрах отражения (поглощения) соответствуют минимумы в спектре создания F,H-пар. Этот эффект связан в значительной мере с потерями на отражение и с различием глубин проникновения в кристалл фотонов и, как следствие, с выходом части электронных возбуждений (создающих F,H-пары) на поверхность, где увеличивается вероятность их гибели. В приведенном на рис. 2 спектре создания F,H-пар экситонами можно выделить две основные области: область 6,8–6,9 эВ в длинноволновой части экситонной полосы поглощения, связанной, вероятно, с ³p₂-состояниями одноголоидного экситона, и область 6,9–7,2 эВ, где создаются экситоны в разных состояниях (sp⁵c n=1,2 и dp⁵c n=1). В области, где свет создает разделенные электроны и

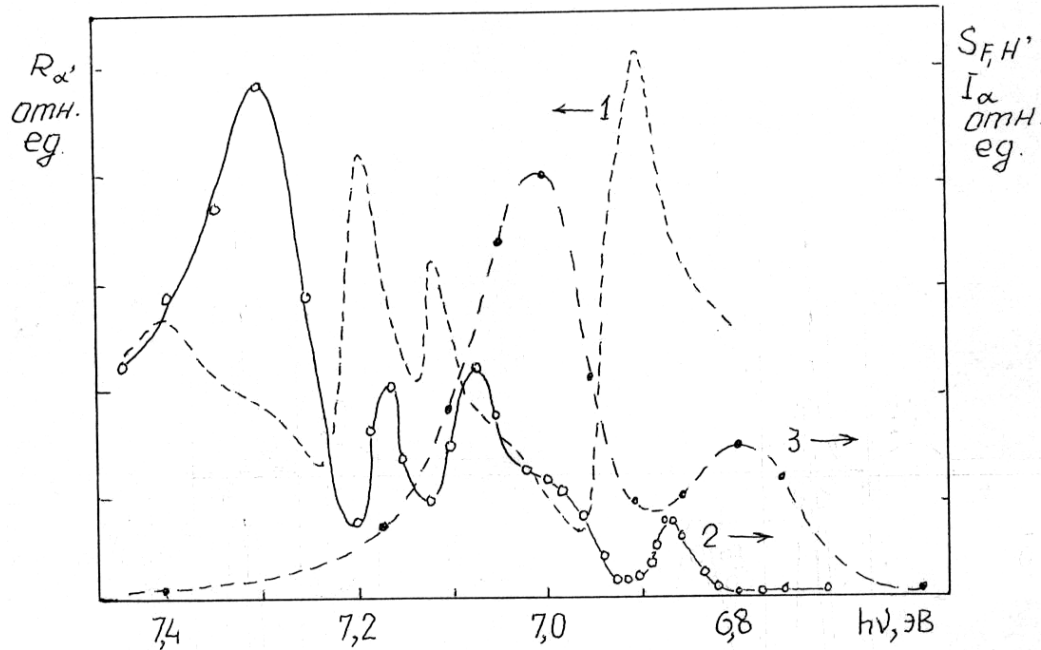


Рис. 2. Спектры отражения (1), создания F,H- (2) и α ,I-пар (3) для доз облучения фотонами $7,0 \text{ эВ} \cdot 10^{11}$ и $10^{12} \text{ фотон} \cdot \text{см}^{-2}$, соответственно, кристалла CsBr при 4,2 К.

дырки ($h\nu > 7,25 \text{ эВ}$), образование H-центров в несколько раз менее эффективно, чем в области экситонного поглощения ($h\nu > 7,25 \text{ эВ}$). При $h\nu > E_g$ создание H-центров в значительной мере замаскировано процессами с участием V_k -центров в отличие от области $h\nu < 7,25 \text{ эВ}$, где создание V_k -центров маловероятно, что и создает хорошие условия для выделения H-эффектов. Таким образом, спектр создания F,H-пар, во многом подобный спектру возбуждения стационарной фотолюминесценции МАЛЭ $3,5 \text{ эВ}$, свидетельствует об осуществлении двух экситонных механизмов создания F,H-пар.

Экситонные механизмы создания F,H-пар можно интерпретировать следующим образом. В области $6,8-6,9 \text{ эВ}$ осуществляется подбарьерный экситонный механизм, в области $h\nu > 6,92 \text{ эВ}$ – надбарьерный экситонный механизм. Указанные две области разделены особенностью в спектре отражения кристалла ($6,92 \text{ эВ}$), которая связана с автолокализационным барьером.

Четкое различие подбарьерного и надбарьерного экситонных механизмов проявляется в различной термической стабильности

возникающих F,H-пар. Для надбарьерного механизма (фотоны $7,05 \text{ эВ}$) характерно появление трех пиков ТСЛ, связанных с отжигами F,H-пар при 11, 14 и 18 К. После ориентированного высвечивания 2/3 H-центров в пиках ТСЛ наблюдается поляризованная люминесценция. Максимальная степень поляризации ($\sim 30\%$) наблюдается в пике 11 К, минимальная ($\sim 7\%$) – в пике ТСЛ 9,7 К. Мы считаем, что надбарьерный экситонный механизм связан с распадом МАЛЭ типа $(\text{Br}_2^-)_{ad}^+ e^-$, в результате которого происходит ориентированное по [100] смещение молекулы Br_2^- из двух анионных узлов в один с образованием ориентированных по [100] F,H-пар, последующая фото-стимулированная рекомбинация которых ведет к возникновению поляризованной люминесценции. Подбарьерный экситонный механизм также связан с туннельным образованием МАЛЭ и их ориентированным по [100] распадом на близкие F,H-центры. Кроме того, при подбарьерном механизме может происходить создание атомарно-автолокализованных экситонов (ААЛЭ) типа $(\text{Br}_2^-)_\alpha^+ e^-$, часть которых

распадается на F- и H-центры в результате выброса дырочного компонента ААЛЭ (атома Vg°) междуузлия с последующим присоединением Vg_i° к любому из ближайших ионов галоида. Для него характерно отсутствие преимущественной ориентации возникающих F,H-пар по направлению [100].

В CsBr, несомненно, осуществляется также и электронно-дырочный (e^-e^+) механизм создания F,H-пар. Как следует из рис. 2, e^-e^+ -механизм создания стабильных F,H-пар при 4,2 К, по крайней мере, в несколько раз менее эффективен, чем экситонные механизмы. При рекомбинации электронов с релаксированными автолокализованными дырками (АЛД) при 4,2 К возникают в основном нестабильные короткоживущие F,H-пары. Лишь при высоких температурах становится возможной термическая диссоциация близких F,H-пар, и в случае наличия ловушек для H-центров возникают стабильные F,H-пары.

По [9] для эффективного распада экситонов с рождением F,H-пар особенно благоприятно создание МАЛЭ с возбужденным до состояния 2p электронным компонентом. При безызлучательном переходе электронного компонента МАЛЭ из 2p-состояния в 1s-состояние в результате смешивания этих состояний нечетными колебаниями возникает вибронная нестабильность, приводящая к образованию F,H-подобных состояний МАЛЭ [10] и дальнейшему смещению молекулярного дырочного компонента МАЛЭ из двух анионных узлов в один с образованием близкой F,H-пары.

Для кристалла CsBr был измерен спектр создания α ,I-пар, за меру числа которых, как отмечалось выше, была принята интенсивность стимулированной в α -полосе поглощения фотонами 6,05 эВ α -люминесценции 2,97 эВ. Для самых малых доз облучения в кристалле появляются α -центры, дающие характерную полосу возбуждения, полностью совпадающую с α -полосой поглощения (рис. 1). На рис. 2 приведен спектр создания α -центров в CsBr при 4,2 К, который, как показал анализ отжига α -центров с хорошей достоверностью отражает создание α ,I-пар. Облучение кристалла осуществлялось постоянной дозой облучения 10^{12} фотон \cdot см $^{-2}$. Из рис. 2 следует, что эффективность экситон-

ного механизма создания при 4,2 К стабильных α ,I-пар значительно выше, чем эффективность электронно-дырочного механизма. В экситонной области α ,I-пары особенно эффективно возникают при надбарьерном создании экситонов. Существенного различия в термической стабильности α -центров, создаваемых 7,0 и 6,87 эВ, мы не наблюдали.

Было показано, что α ,I-пары создаются в CsBr при распаде одиночных экситонов без участия “чужих” электронов, дырок и экситонов. Рождение α ,I-пар может происходить как при прямом распаде преддефектного состояния МАЛЭ, так и при распаде МАЛЭ на близкие F,H-центры с их последующей туннельной перезарядкой. Туннельная перезарядка F,H-пар является одним из эффективных механизмов создания α ,I-пар в CsBr [11].

Из рис. 2 следует, что спектры создания F,H-пар и α ,I-пар в CsBr не совпадают. Это не совпадение показывает, что рождение α ,I-центров вряд ли полностью сводится туннельной перезарядке близких F,H-пар. По-видимому, возможен также механизм прямого распада некоторых состояний экситонов на заряженные френкелевские дефекты.

Из проведенного исследования на примере монокристалла CsBr нам удалось проследить цепочку превращений электронных возбуждений, стартующих из различных состояний (подбарьерное, надбарьерное и электронно-дырочное) в разделенных на несколько постоянных решеток нейтральных и заряженных френкелевских дефектов.

Литература

1. *Lushchik Ch.* Free and Self-trapped excitons in Alkali Halides: Spektrum and Dinamic / Excitons in Solids; Ed. by E. Rashba and I. Sturge. – Amsterdam: North-Holland, 1982. – P. 507–541.
2. *Васильченко Е.А.* Миграция и автолокализация экситонов в чистых и активированных кристаллах NaCl и CsBr: Дисс... канд. физ.-мат. наук. – Тарту (Эстония), 1973.
3. *Хижняков В.В., Шерман А.В.* Горячая люминесценция автолокализованных экситонов // ФТТ. – 1980. – Т. 22. – С. 3254–3262.
4. *Тайиров М.М.* Распад собственных и околопримесных электронных возбуждений в щелочно-галоидных кристаллах с экситонами

- малого радиуса: Дисс... канд. физ.-мат. наук. – Бишкек, 2000.
5. *Van de Wiele F. and Jacobs G.* Color centers in CsBr single crystals irradiated at liquid-helium temperature // *Phys. Rev. A.* – 1955. – V. 139. – P. 924–928.
 6. *Chowdari B.V.R., Ikeya M., Itoh N.* Optical absorption spectra of H centers in CsBr // *Solid State Commun.* – 1971. – V. 9. – P. 689–691.
 7. *Chowdari B.V.R., Iton N.* Interstitial halogen centers in x-irradiated CsBr // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1972. – V. 33. – P. 1773–1783.
 8. *Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч.* Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – С. 264.
 9. *Луцик А.Ч., Луцик Ч.Б.* Вибронные механизмы распада экситонов с рождением дефектов в KCl // *ФТТ.* – 1986. – Т. 28. – № 5. – С. 1360–1367.
 10. *Кадыров К.С.* Механизмы создания анионных френкелевских дефектов в экситонной области и в области межзонных переходов щелочно-галогидных кристаллов // *Вестник КРСУ.* – 2003. – Т. 3. – № 5. – С. 48–52.
 11. *Тайиров М.М., Кошурев А.Ж.* Надбарьерный и подбарьерный механизмы автолокализации и распада собственных электронных возбуждений в CsBr // *Вестник ОшГУ.* – 2003. – Вып. 6. – С. 88–98.