

КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

И.Л. Куусманн, П.Х. Либлич, Ч.Б. Луцки

В кристаллах NaI, KI, RbI, CsI при 67К впервые обнаружена возбуждаемая электронами краевая люминесценция нерелаксированных экситонов, примыкающая к длинноволновым полосам поглощения и тушащаяся при нагреве.

В 1930 г. обнаружены узкие полосы фундаментального поглощения щелочногалогидных кристаллов (ЩГК) [1]. Они интерпретированы на основе введенного Френкелем представления об экситонах [2]. В 1955 г. обнаружена собственная люминесценция ЩГК (широкие, значительно смещенные относительно поглощения полосы) [3]. Это свечение возникает при излучательном распаде экситонов после их колебательной релаксации и потери подвижности в результате локализации дырочной компоненты экситона на двух ионах галоида X^- с возникновением квазимолекулярного образования X_2^-e [4].

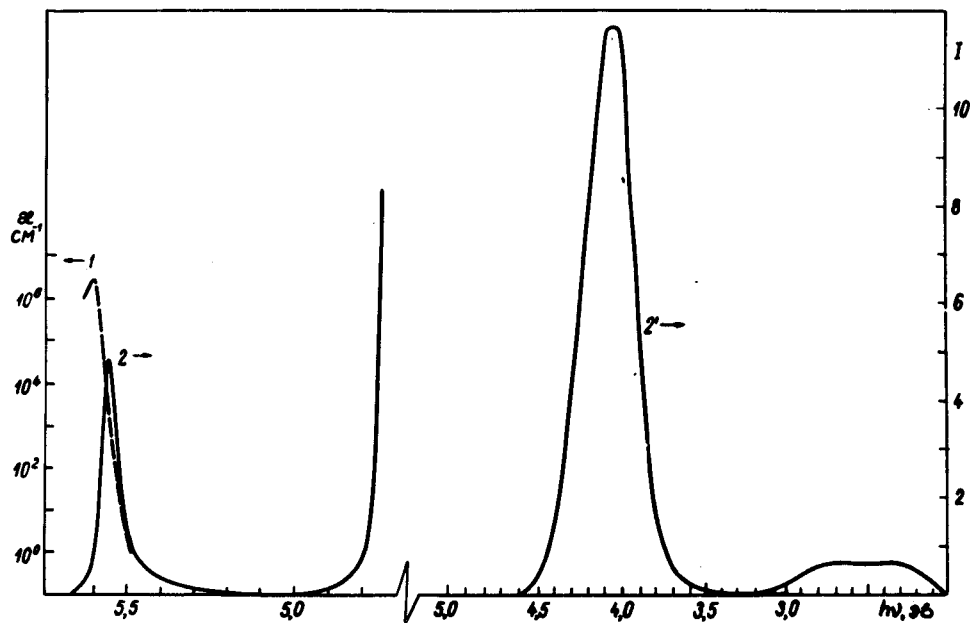
Прыжковая диффузия релаксированных экситонов ЩГК замораживается при $T < 80K$, но даже при 5К создаваемые светом экситоны до аксиальной колебательной релаксации могут мигрировать на расстояния в сотни постоянных решетки и передавать энергию примесным центрам люминесценции [5, 6]. В [5 – 7] отмечено, что время жизни нерелаксированных экситонов может значительно возрасти из-за существования активационного барьера при превращении "одноядерного" свободного экситона (X^-e) в "двухядерный" автолокализованный экситон (X_2^-e).

Давно очевидна необходимость поиска излучательной аннигиляции экситонов до их аксиальной релаксации [5]. Попытки обнаружить свечение ЩГК на краю собственного поглощения при создании экситонов ультрафиолетовой радиацией предпринимались неоднократно, но все они пока окончились безуспешно [6, 7]. Нами обнаружена краевая люминесценция нерелаксированных экситонов в кристаллах NaI, KI, RbI и CsI при облучении электронами 1 – 10 кэв (глубина проникновения $10^{-5} - 10^{-4}$ см).

Катодолюминесценция изучалась на специально созданной установке для спектрально-кинетического исследования твердых тел. В экспериментальной камере с азотно-гелиевым криостатом с помощью сорбционных насосов создавался вакуум 10^{-7} тор. Кристаллы возбуждались электронной пушкой, работающей в импульсном режиме (длительность импульсов 1 – 10 мксек, частота 4 кГц, ток в импульсе 1 – 10 мка.мм⁻²). Люминесценция регистрировалась ФЭУ-71 через двойной монохроматор ДМР-4 с помощью стробоскопического осциллографа С7-5.

На рисунке приведен измеренный в [8] при 66К спектр поглощения NaI (1), а также измеренный при 67К спектр катодолюминесценции выращенного методом Стокбаргера из специального очищенного сырья монокристалла NaI (2, 2'). Интенсивная люминесценция в области 4,15 эв соответствует свечению триплетных автолокализованных экс-

тонов [4]. При фотовозбуждении квантовый выход люминесценции 4,15 эв около 0,5. Особенно интересна в 10^3 раз меньшая по интенсивности узкая полоса свечения с максимумом 5,55 эв, примыкающая к собственному (экситонному) поглощению с максимумом 5,62 эв. При оптической ширине щели монохроматора 0,037 эв полуширина полосы излучения $\sim 0,07$ эв. Полоса асимметрично вытянута в сторону малых энергий. В максимуме полосы излучения реабсорбции свечения тонким излучающим слоем кристалла мала ($\kappa d < 0,01$). На коротковолновом крыле полосы реабсорбция может исказить контур. Нагрев кристалла до 100К ослабляет интенсивность люминесценции 5,55 эв в ~ 5 раз.



Спектр поглощения NaI при 66К [8] (1) и спектры излучения нерелаксированных (2) и автолокализованных (2') экситонов при 67К

Краевая люминесценция (КЛ) обнаружена нами при 67К и для монокристаллов KI (5,75 эв), RbI (5,58 эв) и CsI (5,65 эв). Свечение примыкает к экситонным полосам поглощения и тушится при нагреве. В [6,7] по частичному замораживанию свечения автолокализованных экситонов при низких температурах определен активационный барьер q между состояниями нерелаксированных и релаксированных экситонов в ЩГК. Для NaI $q = 15$ мэв [7]. Тушение КЛ в NaI с учетом возможного изменения реабсорбции при нагреве (~ 2 раза) дает близкую к q энергию активации. Для CsI барьер в 3 раза меньше, а КЛ при 67К слабее свечения автолокализованных экситонов в 10^5 раз. Для RbBr со значительно удаленными друг от друга анионами КЛ нами не обнаружена.

Для ЩГК естественно связать температурно зависимую КЛ с излучательной аннигиляцией свободных экситонов типа X^0e до их аксиальной релаксации и автолокализации в виде X_2^-e . В дальнейшем следует попытаться выделить и температурнонезависимую горячую люминесценцию экситонов типа X_2^-e [9].

При воздействии на кристалл электронов экситоны возникают при рекомбинации электронов и дырок, а также при возбуждении ионов электронным ударом. Сублинейная зависимость интенсивности КЛ от плотности тока, вероятно, свидетельствует, что нерелаксированные экситоны возникают при возбуждении анионов электронным ударом. Их состояние может несколько отличаться от состояния экситонов создаваемых светом.

Подвижность возбуждений, при аннигиляции которых возникает КЛ, проявляется в тушении КЛ малыми количествами ($< 0,01$ мол.%) радиационных дефектов и примесей. Для $\text{NaI } 10^5 - 10^7$ импульсов электронного пучка ослабляет КЛ в ~ 100 раз. Одновременно значительно усиливается свечение в области $3 - 2 \text{ эв}$, соответствующее излучению связанных экситонов около радиационных дефектов (в NaI , вероятно, катионных вакансий). Краевое свечение можно получить вновь после увеличения энергии (глубины проникновения) электронов, что свидетельствует о возникновении КЛ в объеме, а не на поверхности кристалла и позволяет оценить роль реабсорбции.

Краевая люминесценция экситонов давно известна для многих полупроводников, в которых отсутствует автолокализация возбуждений. Наши опыты демонстрируют, что и в ионных диэлектриках с четко выраженным явлением автолокализации экситонов могут одновременно существовать и давать люминесценцию как автолокализованные, так и подвижные экситоны. Эффект сосуществования в одном кристалле мигрирующих и неподвижных экситонов качественно соответствуют исходным идеям Френкеля о свободных и прилипших экситонах [2] и данному в [10] толкованию флуктуационной природы активационного барьера.

Авторы благодарны Г.С.Завту, Р.А.Кинку, Г.Г.Лийдя, Н.Е.Лущик, В.В.Хижнякову, В.А.Федосееву за обсуждение полученных результатов.

Институт физики
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
18 декабря 1974 г.

Литература

- [1] R.Hilsch, R. Pohl. Z. Phys., **59**, 812, 1930.
- [2] Я.И.Френкель. ЖЭТФ, **6**, 647, 1936.
- [3] W. van Sciver, R.Hofstadter. Phys. Rev., **97**, 1181, 1959.
- [4] M.N.Kabler, D.A.Patterson. Phys. Rev. Lett., **19**, 652, 1967.
- [5] Ch. Lushchik. J.Luminescence, **1 - 2**, 590, 1970.
- [6] Ч.Б.Лущик, Г.Г.Лийдя, Н.Е.Лущик, Е.А.Васильченко, Р.А.Кинк, Т.А.Соовик. Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, 334, 1973.
- [7] M.Fontana, W. van Sciver. Phys. Stat. Solidi, **31**, 133, 1969.
- [8] T.Miyata, J. Phys. Soc. Japan, **31**, 529, 1971.
- [9] В.В.Хижняков, И.Ю.Техвер. Письма в ЖЭТФ, **19**, 338, 1974.
- [10] H.Sumi, Y. Toyozawa. J. Phys. Soc. Japan, **31**, 342, 1971.