

УДК 535.37

© 1992

## БЫСТРАЯ РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛА $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$

А. С. Волошиновский, А. Г. Дмитриев, В. Б. Михайлик, П. А. Родный

В кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  со структурой эльпасолита обнаружена и исследована остожно-валентная люминесценция. Показано, что параметры переходов типа  $5p\text{Cs}^{2+} \rightarrow 3p\text{Cl}^-$  зависят прежде всего от конфигурации ближайшего окружения иона цезия.

Обнаружение быстрого свечения (остожно-валентной люминесценции — ОВЛ) с временем затухания  $\sim 1$  нс в широкозонных кристаллах [1] и понимание его как фундаментального явления [2] стимулировали проведение исследований по изучению этого нового типа собственной люминесценции [3, 4]. Число простых галоидов, в которых наблюдается ОВЛ, ограничено — это кристаллы  $\text{BaF}_2$  и некоторые ЩГК ( $\text{CsF}$ ,  $\text{CsCl}$ ,  $\text{CsBr}$ ,  $\text{RbF}$ ,  $\text{KF}$ ). Значительный интерес представляет расширение класса кристаллов, обладающих ОВЛ, поскольку они находят применение в качестве быстродействующих преобразователей ионизирующего излучения. Недавно была показана возможность реализации ОВЛ в перовскитоподобных кристаллах [5, 6]. Интересными в этом отношении являются кристаллы, принадлежащие к структурному типу эльпасолита (структура, родственная перовскиту), в частности кристалл  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ , исследуемый в данной работе. Основной структурный мотив этого кристалла — хлорные октаэдры, в центрах которых и в межоктаэдрических пустотах расположены катионы. Кристалл  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  принадлежит к кубической сингонии с симметрией  $O_h^5$  и параметром решетки  $A = 1.099$  нм [7].

С учетом энергий ионизации элементов, входящих в состав  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ , можно ожидать, что валентная зона будет формироваться преимущественно  $3p$ -состояниями иона  $\text{Cl}^-$ , а ближайшая остожная зона —  $5p$ -состояниями  $\text{Cs}^+$  (энергия связи  $5p$ -электронов в свободном атоме  $\text{Cs}$  относительно уровня вакуума составляет 14 эВ). Уровни ионов  $\text{La}^{3+}$  и  $\text{Na}^+$  расположены глубже, так как соответствующие значения энергий связи для них 20 и 34 эВ [8]. В такой ситуации можно ожидать выполнения условий [3] для наблюдения излучательной рекомбинации дырок остожной  $5p\text{Cs}^+$ -зоны с электронами  $3p\text{Cl}^-$ -валентной зоны. Отметим, что входящие в состав соединения тяжелые ионы увеличивают плотность кристалла — один из важных параметров сцинтилляторов [4].

Монокристаллы  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  выращивались из расплава в кварцевых ампулах методом Бриджмена. Исходным сырьем служили осушенные и очищенные многократной зонной плавкой соли  $\text{CsCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{LaCl}_3$ . Свечение кристаллов возбуждалось импульсным рентгеновским источником ( $\Delta t = 1$  нс,  $f = 100$  кГц,  $I_A = 100$  мкА,  $V_A = 35$  кВ) и регистрировалось фотоэлектронным умножителем ФЭУ-100 либо непосредственно (интегральный режим), либо через монохроматор МДР-12. Для регистрации использовался метод счета единичных квантов. Дальнейшая обработка результатов, включающая в себя деконволюцию кривой послесвечения, осуществлялась на ПЭВМ ЕС-1812, входящей в комплекс аппаратуры для спектрально-кинетических измерений. За форму импульса возбуждения принимался контур кривой свечения кристалла  $\text{Gd}_3\text{GaO}_{12}$ , время спада люмине-

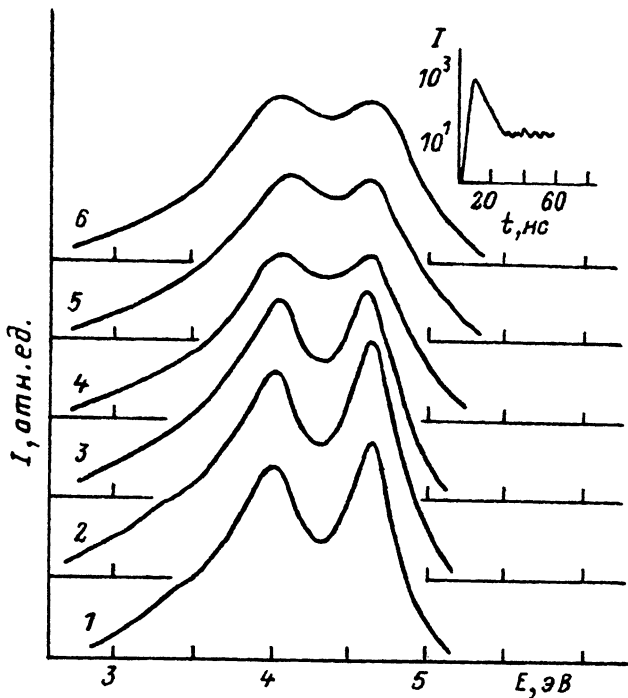


Рис. 1. Спектр рентгенолюминесценции кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ .

1 —  $T = 77$ , 2 — 135, 3 — 164, 4 — 227, 5 — 250, 6 — 295 К. На вставке — временная зависимость импульса рентгенолюминесценции при 295 К.

сценции которого не превышает 0.1 нс. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  измерялись на электронном спектрометре ИЕЕ-15 при возбуждении линией  $\text{AlK}_{\alpha 1/2}$ .

В кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  при импульсном рентгеновском возбуждении обнаружена люминесценция с коротким временем послесвечения. Спектр рентгенолюминесценции кристалла (РЛ) расположен в области 2.5—5.2 эВ и содержит два максимума сравнимой интенсивности вблизи 4.1 и 4.7 эВ (рис. 1). Время затухания короткой компоненты люминесценции, измеренное в интегральном режиме, составляет 1.7 нс при 300 К. Форма импульса свечения приведена на вставке рис. 1. Интегральная интенсивность излучения изменяется незначительно во всем исследуемом интервале температур 77—300 К. С ростом температуры происходит некоторое уширение спектра и перераспределение интенсивности излучения полос (рис. 1). Отмеченные спектрально-кинетические особенности свечения, а также его температурная стабильность дают основание связать собственную люминесценцию  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  с излучательными переходами дырок между остовной ( $5p\text{Cs}$ ) и валентной ( $3p\text{Cl}$ ) зонами.

Исходя из модели остовно-валентных переходов [3], в рамках которой энергетическое положение и ширина спектра ОВЛ определяются положением и шириной валентной зоны, можно определить некоторые параметры энергетической зонной структуры кристалла. Учитывая слабую зависимость положения остовной зоны цезия от наличия иных катионов, глубину ее залегания для кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  принимали равной 14.1 эВ (как у других галоидов цезия [9]). На основе этого получены следующие параметры энергетических зон кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ : ширина валентной зоны  $\Delta E_v = 2.3$  эВ, ширина запрещенной зоны  $E_g = 8.8$  эВ.

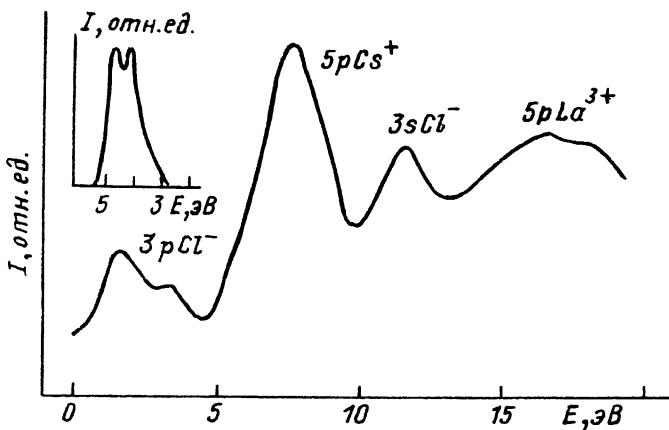


Рис. 2. Рентгеновский фотоэмиссионный спектр кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  при 295 К.  
 На вставке — спектр ОВЛ кристалла.

Дополнительная информация, дающая представление об энергетической зонной структуре кристалла  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ , получена при исследовании рентгеновских фотоэлектронных спектров (РФЭС) этого соединения. На рис. 2 представлены РФЭС (кривая 1) и спектр ОВЛ (кривая 2). Как следует из РФЭС  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ , валентная зона  $3p\text{Cl}^-$  имеет ширину около 3—3.5 эВ и энергетически отделена от ближайшей остоной  $5p\text{Cs}^+$ -зоны. Основные максимумы верхней остоной и валентной зон кристалла удалены на 6 эВ. Точное определение параметров затруднительно, так как структура полос в спектре несколько уширена из-за низкого энергетического разрешения (~0.8 эВ) метода РФЭС. Отсюда ясно также, почему ширина валентной зоны, определенная из спектров ОВЛ, меньше таковой, найденной из данных РФЭС. Кроме того, в рамках зонного подхода полосы ОВЛ отвечают переходам в определенных точках зоны Бриллюэна, что также может приводить к уменьшению ширины спектров ОВЛ по сравнению с шириной валентной зоны кристалла.

Обращает на себя внимание сходство полученных спектров (рис. 1) со спектрами РЛ кристалла  $\text{CsCaCl}_3$ , для которого установлена остоно-валентная природа быстрого свечения [3]. Положение максимумов полос излучения и ширина спектров РЛ  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$  и  $\text{CsCaCl}_3$  практически совпадают. Близость параметров РЛ различных по структуре и составу соединений дает основание считать, что остоно-валентные переходы типа  $5p\text{Cs}^{2+} \rightarrow 3p\text{Cl}^-$  осуществляются в пределах элементарного цезий-хлорного кластера. Как в кристалле  $\text{CsCaCl}_3$ , который принадлежит к структурному типу перовскита, так и в кристалле  $\text{Cs}_2\text{NaLaCl}_6$ , имеющем структуру эльпасолита, ион  $\text{Cs}^+$  окружен 12 ионами  $\text{Cl}^-$ , т. е. в обоих случаях в процессе участвует кластер  $[\text{CsCl}_{12}]$ . Структура такого кластера (в первую очередь конфигурация и расстояние между ионами) определяет форму спектра излучения.

Использование кластерного подхода вполне оправдано теоретически [10] и, как показано в нашем случае, может оказаться весьма полезным для интерпретации свойств ОВЛ. Особая роль такому подходу отводится в связи с исследованиями примесной ОВЛ, а также ОВЛ неупорядоченных сред [11].

Таким образом, полученные данные указывают на возможность управления параметрами кристаллов (плотность, радиационная стойкость и т. д.) при сохранении (а, возможно, и при улучшении) их радиолуминесцентных характеристик.

Список литературы

- [1] Ершов Н. Н., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 1. С. 84—93.
- [2] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А. и др. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [3] Родный П. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [4] Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуков В. М., Шульгин Б. В. // Изв. АН СССР. Сер. неорганические материалы. 1991. Т. 27. № 10. С. 2005—2029.
- [5] Антоняк О. Т., Волошиновский А. С., Пашук И. П. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035—1037.
- [6] Волошиновский А. С., Михайлик В. Б., Пидзырайло С. Н., Родный П. А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 2. С. 609—613.
- [7] Александров К. С., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Новосибирск: Наука, 1981. С. 265.
- [8] Коваль И. Ф., Лысенко В. Н., Мельник П. В., Находкин Н. Г. Атлас ионизационных спектров. Киев, 1989. 232 с.
- [9] Мельчаков Е. И., Родный П. А., Рыбаков Б. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 276—278.
- [10] Бикметов Н. Ф., Соболев А. Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 268—272.
- [11] Волошиновский А. С., Михайлик В. Б., Сыротюк С. В., Родный П. А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 6. С. 1916—1918.

Государственный технический университет  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
23 июня 1992 г.