

ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ
В КРИСТАЛЛАХ CsCl и CsCaCl₃Е. Н. Мельчаков, П. А. Родный, Б. В. Рыбаков,
А. Я. Смаков, М. А. Терехин

Новый вид собственной люминесценции ионных кристаллов, обнаруженной во фториде бария [1], активно исследуется в последнее время [2-6]. Основная особенность люминесценции — отсутствие возбуждения в области $h\nu_i \approx E_{g1}$, т. е. при энергиях падающих квантов, близких к ширине верхней запрещенной зоны кристалла E_{g1} . Порог возбуждения люминесценции соответствует энергетическому зазору E_{cc} между остовной зоной и зоной проводимости кристалла; для BaF_2 $E_{cc} = 18$ эВ [3]. Кванты излучения создаются при рекомбинации электронов p -оболочки фтора с дырками во внешней оболочке иона бария [3, 4], что соответствует переходам дырок из верхней остовной ($5p$, Ba^{2+}) зоны в валентную зону ($2p$, F^-), т. е. остовно-валентным переходам (ОВП). Модель излучательных ОВП находится в стадии развития, поэтому представляет интерес ее проверка на других кристаллах.

В настоящей работе исследовались свойства собственной люминесценции кристалла CsCl, для которого имеются некоторые экспериментальные результаты [5, 6], и менее изученного соединения CsCaCl₃. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись при временном интервале 10 нс, нижний порог измерения кинетики РЛ был на уровне 1 нс [7], температурный диапазон 77—850 К. Спектры возбуждения люминесценции измерялись с помощью источника синхротронного излучения Сибирь-1 [8] в области $h\nu_i = 6 \div 30$ эВ.

Для излучательных ОВП характерны высокая температурная устойчивость и субнаносекундное время высвечивания [4]. В CsCaCl₃ интенсивность РЛ $I_{\text{РЛ}}$ оставалась практически постоянной при $T = 77 \div 850$ К, а время спада было меньше 1 нс. В CsCl зависимость $I_{\text{РЛ}}(T)$ носила более сложный характер: при нагревании образца от 77 до 250 К $I_{\text{РЛ}}$ уменьшалась приблизительно в 2 раза, а при $T > 250$ К оставалась постоянной. Время высвечивания CsCl при 295 К составляло 1.5 ± 0.5 нс. Возможно, в случае CsCl на полосы ОВП накладывается излучение синглетных экситонов.

Спектры собственной РЛ кристаллов представлены на рис. 1. Положение низкоэнергетического края полосы люминесценции, связанной с ОВП, определяется зазором между верхней остовной и валентной зонами, т. е. шириной второй запрещенной зоны кристалла $E_{g2} = E_{cc} - (E_{g1} + \Delta E_v)$. Из энергетической схемы (рис. 2, а), построенной на основе обобщения данных [4, 9], следует, что ширина полосы излучательных ОВП должна быть близкой к ширине валентной зоны ΔE_v . Кроме того, полоса люминесценции должна попадать в область прозрачности кристалла ($E < E_{ex}$). В результате получим условие

$$E_{g2} \leq h\nu_r \leq (E_{g2} + \Delta E_v) < E_{ex}. \quad (1)$$

Здесь $h\nu_r$ — энергия квантов ОВП, E_{ex} — энергия создания анионных экситонов. Для CsCl, согласно наиболее точным данным по фотоэлектронной спектроскопии [9], имеем $E_{cc} = 14.1$, $E_{g1} = 8.3$, $\Delta E_v = 1.8$ эВ, что приводит к значению $E_{g2} = 4.0$ эВ. В CsCaCl₃ указанные параметры не должны сильно отличаться, поэтому условие регистрации ОВП (1) в кристаллах выполнено (в CsCl $E_{ex} = 7.85$ эВ, в CsCaCl₃ $E_{ex} = 8.08$ эВ [10]). Излучение CsCl должно лежать в пределах 4.0—5.8 эВ, что согласуется с экспериментальными данными (полоса 3.2 эВ, отмеченная в [6], не регистрировалась).

Полученный спектр возбуждения CsCl (кривая 3 на рис. 1) имеет лучшее разрешение, чем в [5, 6], и коррелирует со спектром отражения (кривая 5), для которого определены переходы, ответственные за регистрируемые пики [11]. Энергия 13.3 эВ первого экситонного пика Γ_{15} ($5p, j=3/2 \rightarrow \Gamma_1(6s)$) (как и в BaF_2 [3]) меньше порога возбуждения, отсюда следует, что для возникновения ОВП необходимы межзонные переходы. Переходы осуществляются с уровней остовной ($5p, \text{Cs}^+$) зоны на различные уровни (Γ_1, Γ_{12}) зоны проводимости, поэтому ширина полосы возбуждения больше ширины остовной зоны кристалла. Соответствие порога возбуждения и энергетического зазора $E_{cc} = 14.1$ эВ служит доказательством принадлежности регистрируемой люминесценции CsCl (точнее,

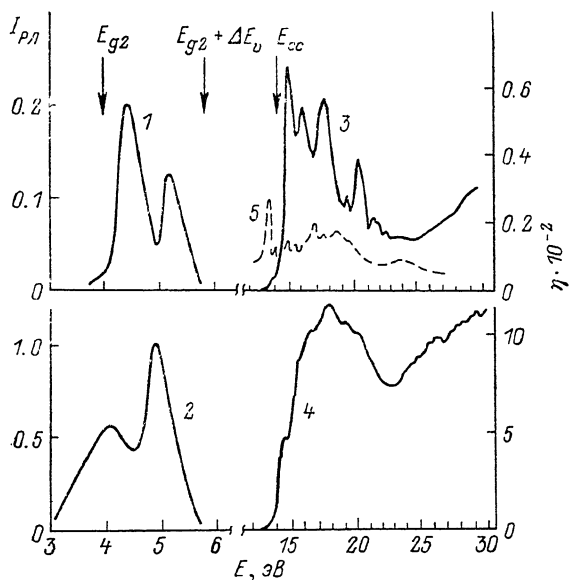


Рис. 1. Спектры кратковременной РЛ (1, 2) и возбуждения люминесценции (3, 4) кристаллов CsCl (1, 3) и CsCaCl_3 (2, 4).

η — квантовый выход относительно салицилата натрия. Спектр отражения CsCl (5) [11] ($T=295$ К).

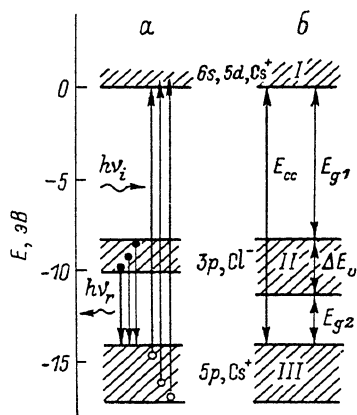


Рис. 2. Схема энергетических зон кристаллов CsCl (а) и CsCaCl_3 (б).

I — зона проводимости, II — валентная, III — остовная.

большой ее части) к ОВП. Из спектра возбуждения люминесценции CsCaCl_3 (кривая 4) следует, что положение остовной зоны почти не изменяется при переходе от CsCl к CsCaCl_3 . Таким образом, для ОВП спектр люминесценции отражает положение и структуру валентной зоны, а спектр возбуждения — верхней остовной зоны кристалла. Такие люминесцентные данные особенно полезны в случае отсутствия более сложных фотоэмиссионных экспериментов. Спектр РЛ CsCaCl_3 (кривая 2) позволяет оценить ширину валентной зоны и ее положение относительно потолка остовной зоны кристалла (рис. 2, б).

Интенсивность люминесценции CsCaCl_3 при рентгеновском возбуждении (295 К) была примерно в 6 раз, а при $h\nu_i \approx 18$ эВ более чем на порядок выше, чем кристалла CsCl (подобный эффект отмечен при переходе от KF к KCaF_3 [12]). В CsCl ион Cs^+ окружает 8 ионов Cl^- , а в CsCaCl_3 (структура перовскита) — 12 ближайших ионов Cl^- . В результате вероятность перехода с переносом заряда $3p, \text{Cl}^- \rightarrow 5p, \text{Cs}^+$ в CsCaCl_3 выше, что приводит к увеличению интенсивности люминесценции. В рамках зонных представлений можно полагать, что введение дополнительного катиона усложняет структуру валентной зоны и увеличивает число разрешенных переходов, а также их вероятность.

Собственная люминесценция CsCaCl_3 и в значительной мере CsCl связана с остожно-валентными переходами, поскольку соблюдаются неравенство (4) и другие необходимые условия: $h\nu_i \approx E_{cc}$, $\tau \leq 1$ нс, высокая температурная устойчивость излучения.

Список литературы

- [1] Родный П. А., Иванов В. А. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по сцинтилляторам. Харьков, 1981. С. 67—68.
- [2] Ершов Н. Н., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 1. С. 89—93.
- [3] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [4] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [5] Alecsandrov Yu. M., Makhov V. N., Syrejschicova T. I., Yakimenko M. N. // Nucl. Instrum. and Methods. 1987. V. A261. N 2. P. 153—155.
- [6] Kubota S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [7] Родный П. А. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. Л.: Машиностроение, 1989. В. 39.
- [8] Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Рыбаков Б. В., Терехин М. А. // Опт. и спектр. 1987. Т. 62. № 3. С. 590—592.
- [9] Smith J. A., Pong W. // Phys. Rev. B. 1975. V. 12. N 12. P. 5931—5936.
- [10] Волошиновский А. С., Пашук И. П., Пидзырайло Н. С. // Укр. физ. журн. 1985. Т. 30. № 6. С. 851—853.
- [11] Rubloff G. W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [12] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 5. С. 1196—1197.

Ленинградский политехнический институт им. М. И. Калинина
Ленинград

Поступило в Редакцию
25 октября 1988 г.

УДК 539.21 : 537

Физика твердого тела, том 31, в. 5, 1989
Solid State Physics, vol. 31, № 5, 1989

ИОННЫЕ ТОКИ, ОГРАНИЧЕННЫЕ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ, В ТВЕРДОЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ПЛЕНКАХ НА ПОВЕРХНОСТИ ЛИТИЯ

Е. С. Нимон, А. В. Чуриков, А. А. Сенотов, А. Л. Львов,
А. Н. Чувашкин

На поверхности литиевого электрода, находящегося в контакте с неводным электролитным раствором, образуются пассивирующие пленки, обладающие свойствами твердого электролита — относительно высокой ионной и низкой электронной проводимостью [1, 2].

В настоящей работе проводились исследования ионного транспорта в твердоэлектродных пленках (ТЭП), которые формировались на поверхности лития в одномолярных растворах LiAlCl_4 в тионилхлориде (ТХ) и LiClO_4 в смеси пропиленкарбоната (ПК) с диметоксиэтаном (ДМЭ). В первом случае образовывались поликристаллические пленки на основе LiCl , а во втором случае — поликристаллические пленки на основе Li_2CO_3 [1].

Использованные в настоящей работе объекты весьма удобны для изучения особенностей ионного транспорта в твердых электролитах, которые находятся в контакте с электродами, представляющими собой резервуар ионных носителей. Кроме того, исследования ионного переноса в системе литий—ТЭП—неводный раствор представляют значительный