

конгломераты вида GdV_{36} и GdV_{48} . В элементарной ячейке GdV_{66} содержится ~ 1600 атомов.

На рис. 1 представлены спектры КРС $\alpha-AlV_{12}$ и GdV_{66} , а также α -ром-боздрической модификации бора [6], кристалл которой имеет 12 атомов в элементарной ячейке. Видно, что в отличие от спектра КРС α -В, содержащего достаточно узкие линии, в высокобористых соединениях наблюдается сплошной спектр, образованный широкими (~ 100 см $^{-1}$) модами. По своему характеру эти спектры сходны со спектрами аморфных материалов, когда из-за нарушений правил отбора по волновому вектору k в процессах рассеяния света активны все колебательные моды.

Бесструктурный характер спектров ИК поглощения GdV_{66} и ИК отражения YV_{66} в интервале частот 500—1200 см $^{-1}$ отмечался ранее в [1, 4].

Аналогия с аморфными материалами может быть продолжена при рассмотрении урбаховских хвостов поглощения (рис. 2). Эти данные соответствуют данным [7], полученным для высокочистого монокристалла YV_{66} .

Список литературы

- [1] Golikova O. A. // Phys. St. Sol. A. 1987. V. 101. N 2. P. 277—314.
- [2] Emin D. Materials Research Society Symposia Proceedings. Novel Refractory Semiconductors / Ed. D. Emin, T. L. Aselage, Ch. Wood. MRS, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 1987. V. 97. P. 3—16.
- [3] Golikova O. A. // Ibid. P. 17—26.
- [4] Werheit H. // Prog. Crystal Growth and Charact. 1988. V. 16. P. 179—223.
- [5] Голикова О. А. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 9. С. 2869—2872.
- [6] Shelnutt J. A. et al. Boron—Rich Solids / Ed. D. Emin et al. AIP Conference Proc. Albuquerque, 1985. V. 140. P. 325—330.
- [7] Tanaka T. // Proc. Internat. Symp. on Boron, Borides and Related Compounds. Duisburg, 1987. P. 383—384.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
28 ноября 1988 г.

УДК 535.37

Физика твердого тела, том 31, в. 9, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 9, 1989

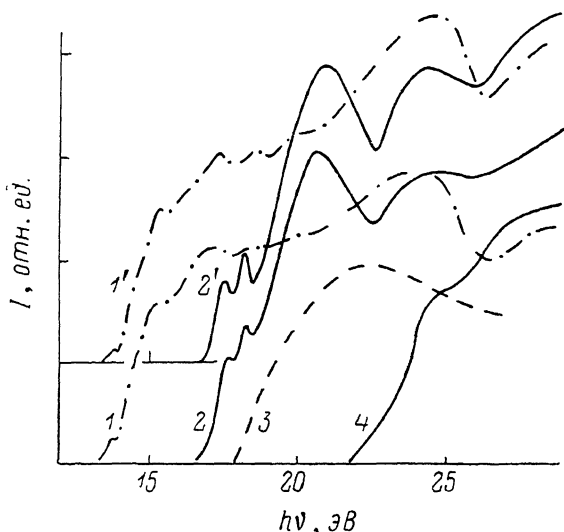
СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВО ФТОРИДАХ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

Ю. М. Александров, В. Н. Махов, Н. М. Хайдуков, М. Н. Якименко

Исследования ряда галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов [1—8] показывают, что возникновение собственной кратковременной ($\tau \leq 1$ нс) люминесценции (кросс-люминесценции — КРЛ [6]) обусловлено излучательной рекомбинацией электронов валентной (анионной) зоны с дырками более глуболежащей катионной зоны, созданными ионизирующим излучением. Следует отметить, что кристаллы, обладающие КРЛ, находят применение при создании быстрых сцинтилляционных счетчиков (см. ссылки в [6]), и, таким образом, синтез и исследование «кросс-люминесцирующих» соединений имеют также и практическое значение.

Предполагается, что введение катинозамещающих ионов в состав бинарных кристаллов позволяет как варьировать характеристиками их КРЛ (сместать порог возбуждения и область спектра, подавлять нежелательные длительные компоненты свечения), так и улучшать их физические свойства (снижать гигроскопичность, повышать плотность и эффективный

атомный номер). В данной работе изучены спектры возбуждения синхротронным излучением (СИ) с энергией 10—30 эВ КРЛ во фторидах CsF, RbF, RbY₂F₇ и KMgF₃. Кристаллы RbY₂F₇ были синтезированы по методике, близкой к [9]; CsF и RbF — химические реактивы квалификации ОСЧ. Измерения выполнены на канале СИ ускорителя электронов С-60 ФИАН с использованием аппаратуры [10], позволяющей благодаря импульсной структуре СИ разделять спектры возбуждения кратковременной ($\tau \leq 5$ нс) и длительной ($\tau > 1$ мкс) компонент свечения. Регистрация свечения осуществлялась ФЭУ-71, находящимся непосредственно в вакуумном объеме, что обеспечивало использование всего диапазона спектральной чувствительности (2—7.8 эВ).



Спектры возбуждения кросс-люминесценции в CsF (1, 1'), RbF (2, 2'), RbY₂F₇ (3) и KMgF₃ (4) при 300 К (1—4) и 100 К (1', 2').

Для спектров, измеренных при 100 К, ось абсцисс смещена вверх.

Было обнаружено (см. рисунок), что в исследованных соединениях наблюдается наносекундная люминесценция с порогом возбуждения в области края ионизации, соответствующей верхней заполненной np -зоны щелочного металла, что позволяет приписать эту люминесценцию к КРЛ. Температурного тушения КРЛ в этих соединениях в диапазоне 100—400 К не наблюдается.

Анализ характеристик КРЛ позволяет получать численные данные об электронной структуре кристаллов [5]. Пороговые энергии возбуждения КРЛ, т. е. энергетические расстояния E_g^c между дном зоны проводимости и вершинами (в точке Γ) Cs^{+5p} -зоны в CsF, Rb^{+4p} -зоны в RbF и RbY₂F₇, K^{+3p} -зоны в KMgF₃, оказались равными 13.35, 16.7, 18.0 и 21.8 эВ соответственно. Минимальные энергии создания катионных Γ -экситонов в CsF и RbF составляют 12.9 [11] и 16.1 эВ [12]. В кристаллах KMgF₃ по результатам наших измерений пик в спектре отражения, соответствующий созданию наиболее низкоэнергетичного катионного экситона, расположен при $h\nu \approx 20.3$ эВ. Таким образом, оценки энергий связи катионных экситонов в CsF, RbF и KMgF₃ дают значения 0.45, 0.6 и 1.5 эВ соответственно, что заметно отличается от результатов (для CsF и RbF) в [8]. Величина E_g^c в RbY₂F₇ более чем на 1 эВ превышает ее значение для RbF. Для KF величину E_g^c можно оценить значением $h\nu \leq 21.0$ эВ [13], что также почти на 1 эВ меньше, чем в KMgF₃. Таким образом, при введении в бинарные фториды щелочных металлов катионов с глубоко лежащими верхними заполненными зонами (Y^{3+4p} -зона расположена в области $h\nu > 30$ эВ, Mg^{2+2p} -зона — при $h\nu > 50$ эВ) наблюдается увеличение

энергетического расстояния E_g^c между вершиной соответствующей np -зоны щелочного металла и дном зоны проводимости. При этом из [7] следует, что энергии высокоэнергетичных краев спектров КРЛ в КF и КMgF₃, соответствующие расстоянию E_{vc}^c между вершинами F⁻2*p*- и K⁺3*p*-зон, отличаются несильно. Однако в КF наблюдается температурное тушение КРЛ [7], что является характерным для кристаллов, у которых условие возникновения КРЛ, т. е. отсутствия Оже-распада дырок в катионной np -зоне: $E_{vc}^c = E_g^c - E_g < E_g$ (точнее, $E_{vc}^c < E_g^a$, где E_g — ширина запрещенной зоны, E_g^a — энергия создания анионного экситона), выполняется «на пределе», как это имеет место, например, в CsBr [4, 5]. В кристаллах КMgF₃, где нет температурного тушения КРЛ, это условие заведомо выполняется, т. е. увеличение E_g^c в КMgF₃ в существенной степени обусловлено увеличением E_g .

Спектры возбуждения КРЛ в CsF или RbF, измеренные при различных температурах, заметно различаются по величине характерных локальных минимумов, расположенных в области интенсивных пиков [11, 12] в спектрах поглощения (отражения) CsF и RbF, что, возможно, свидетельствует об изменении подвижности катионных электронных возбуждений при изменении температуры, как это было отмечено ранее для кристаллов CsCl [5]. Если предположить, что локальные минимумы в спектрах возбуждения КРЛ обусловлены приповерхностными безызлучательными миграционными потерями носителей в области максимумов поглощения, то результаты измерений для CsF и RbF показывают, что эти носители (катионные дырки) при повышении температуры от 100 до 300 К существенно теряют подвижность и быстро локализуются. Количественное описание в рамках диффузионной теории [14] спектров возбуждения КРЛ требует учета как поправок на отражение, так и того факта, что в случае создания локализованных катионных электронных возбуждений будет наблюдаться симбатное поведение спектров квантового выхода КРЛ и поглощения (и отражения). В предположении, что все изменение глубины «провалов» в спектрах возбуждения КРЛ в RbF при $h\nu = 17.7$ и 18.6 эВ обусловлено изменением длины диффузии носителей L , оценки дают уменьшение L более чем в 5 раз при нагреве от 100 до 300 К.

В заключение отметим, что среди всех известных кристаллов, обладающих КРЛ, кристаллы КMgF₃ имеют наиболее «жесткий» высокоэнергетичный край КРЛ ($h\nu \approx 9.2$ эВ [7]). По нашим оценкам, квантовый выход КРЛ в КMgF₃ (при возбуждении кристалла фотонами с $h\nu \approx 27$ эВ) превышает квантовый выход КРЛ в ВаF₂ (при $h\nu \approx 22$ эВ) приблизительно в 3 раза и близок к единице, что создает предпосылки для практического использования кристаллов КMgF₃ в сцинтилляционной технике.

Авторы благодарят Я. А. Валбиса за предоставление для измерений кристаллов КMgF₃.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865—2867.
- [2] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 140—142.
- [3] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60, № 6. С. 1100—1103.
- [4] Александров Ю. М., Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лушик Ч. Б., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026—1029.
- [5] Aleksandrov Yu. M., Makhov V. N., Syrejshchikova T. I., Yakimenko M. N. // Nucl. Instr. and Meth. A. 1987. V. 261. N 1/2. P. 153—155.
- [6] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. P. 835—844.
- [7] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. № 5. С. 1196—1197.
- [8] Kubota S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [9] Каминский А. А., Саркисов С. Э., Курбанов К. А., Демьянец Л. Н., Хайдуков Н. М. // Изв. АН СССР, неорг. матер. 1987. Т. 23. № 12. С. 2049—2055.

- [10] Александров Ю. М., Колобанов В. Н., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ЖПС. 1982. Т. 36. № 6. С. 941—947.
- [11] Saile V., Skibowski M. // Phys. St. Sol. (b). 1972. V. 50. N 2. P. 661—672.
- [12] Peimann C. J., Skibowski M. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 46. N 2. P. 655—665.
- [13] Blechshmidt D., Haensel R., Koch E. E., Nielsen U., Skibowski M. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 44. N 2. P. 787—793.
- [14] Эланго М. А., Жураковский А. П., Кадченко В. Н., Соркин Б. А. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1977. Т. 41. № 7. С. 1314—1320.

Физический институт
им. П. Н. Лебедева АН СССР
Москва

Поступило в Редакцию
23 января 1989 г.

УДК 535.37 : 548.0

Физика твердого тела, том 31, в. 9, 1989
Solid State Physics, vol. 31, N 9, 1989

СПАРИВАНИЕ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА ОДНОГО ЗНАКА В КРИСТАЛЛАХ С ЗОНАМИ ПРОТИВОПОЛОЖНОЙ КРИВИЗНЫ

Н. В. Старостин, Р. И. Шехмаметьев

В [1, 2] рассмотрены процессы образования биелектрона (бихола) при оптическом возбуждении кристаллов.

Существует и другая возможность создания биелектронов (бихолов), связанная с источником носителей, специально введенным в кристалл, а не с оптическим возбуждением. Как и в [2], рассматриваются две зоны проводимости C_1 и C_2 с противоположными знаками кривизны. При этом дополнительно предполагается, что уровень Ферми E_F расположен в области потолка зоны C_2 . В таком упорядоченном кристалле-компоните зона C_1 заселена полностью (ее можно рассматривать как специфическую валентную зону с положительной кривизной), а зона C_2 заселена частично. Актуальная область квадратичной дисперсии $E(\mathbf{k})$ по k_1 и k_2 вырезает узкий спектр состояний в окрестности точки $\mathbf{k}=0$.

При определенных условиях [3] в системе существует набор дискретных уровней энергии, примыкающих к зоне C_2 (см. рисунок; аналогичную схему можно построить и для бихола). В рассматриваемом случае уровни энергии (или один из них) заселены биелектронами изначально, так как каждый электрон из актуальной области квадратичной дисперсии зоны C_2 образует пару с аналогичным электроном в зоне C_1 ; при этом «дырка» в зоне C_1 быстро «затекает» за время порядка 10^{-13} с. При наличии кулоновского отталкивания такое связанное состояние пары энергетически более выгодно по сравнению с двумя свободными электронами в зонах C_1 и C_2 , находящихся на конечном расстоянии R_c ($R_c \sim n_1^{-1/3}$, где n_1 — концентрация электронов в зоне C_1 [4]). Возникает энергетическая щель

$$\Delta_n = e^2/\epsilon R_c - G/n^2.$$

В этой формуле первый член отвечает кулоновскому взаимодействию двух свободных электронов на расстоянии R_c в среде с диэлектрической постоянной ϵ (непрерывный спектр состояний на рисунке). Второй член соответствует выигрышу в энергии этих электронов за счет их спаривания с учетом специфической структуры зон проводимости C_1 и C_2 ($m_1 > 0$, $-m_2 < 0$, $m_1 > m_2$); n — главное квантовое число; $G = \mu' e^4 / 2\hbar^2 \epsilon^2$ — постоянная Ридберга для биелектрона; $\mu' = m_1 m_2 / M$ — приведенная масса системы; $M = m_1 - m_2$ — трансляционная масса биелектрона; m_1, m_2 — эффективные массы электронов в зонах C_1 и C_2 соответственно.