

# Наблюдение эффекта корреляции между зависимостями времени излучательного распада и интенсивности примесной остожно-валентной люминесценции от энергии возбуждения в смешанных кристаллах $K_{1-x}Cs_xCl$ и $Rb_{1-x}Cs_xCl$

© А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, П.А. Родный\*, Г.Б. Стрыганюк

Львовский государственный университет,  
290005 Львов, Украина

\* Санкт-Петербургский государственный технический университет,  
195251 Санкт-Петербург, Россия

(Поступила в Редакцию 11 марта 1999 г.)

С использованием синхротронного излучения в качестве источника возбуждения проведены исследования спектральных и кинетических параметров примесной остожно-валентной люминесценции (ОВЛ) в смешанных кристаллах  $K_{1-x}Cs_xCl$  и  $Rb_{1-x}Cs_xCl$ . Установлена корреляция между зависимостями интенсивности и времени излучательного распада примесной ОВЛ  $\tau$  от энергии  $h\nu$  фотонов возбуждения. Сделан вывод, что обнаруженная зависимость  $\tau = f(h\nu)$  обусловлена процессами безизлучательного распада остожных возбуждений вблизи поверхности, эти возбуждения также определяют особенности структуры спектров возбуждения ОВЛ.

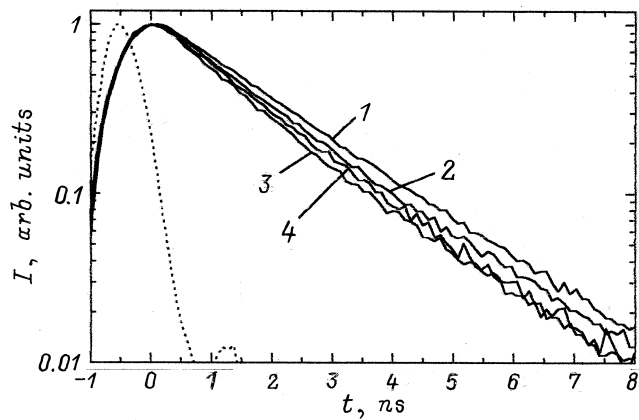
Со времени первых экспериментов с применением синхротронного излучения [1], позволивших идентифицировать ультрафиолетовую люминесценцию ряда галлоидных соединений как излучательную рекомбинацию валентных электронов и остожных дырок — остожно-валентную люминесценцию (ОВЛ), изучение этого явления привлекает пристальное внимание исследователей. Накопление новых фактов приводит к постоянному уточнению представлений о природе этого излучения. Это относится и к такому параметру ОВЛ, как время излучательной рекомбинации  $\tau$ . Отмеченная в ранних работах относительная стабильность этой характеристики при внешних воздействиях, независимость  $\tau$  от участка спектра, где происходит регистрация свечения, рассматривались как критерии принадлежности излучения к ОВЛ. В настоящее время имеется ряд экспериментов, в которых обнаружено изменение времени излучательной релаксации ОВЛ. Так, известна зависимость  $\tau$  от температуры. В одних случаях это связано с конкуренцией между излучательными и Оже-переходами, как например в  $CsBr$ ,  $CsCaBr_3$ ,  $CsSrBr_3$  [2,3]. В других — с изменением расстояния между ОВЛ-активным катионом и ближайшим анионным окружением, как это имеет место в кристалле  $RbCaF_3$  при фазовом переходе [4]. Обнаружена также неэкспоненциальность кривых послесвечения ОВЛ [5,6] и ее зависимость от типа [7] и энергии возбуждения [8–10]. В работе [10] было показано, что причиной такого поведения кинетики ОВЛ являются поверхностные потери, обусловленные миграцией остожных дырок и диполь-дипольной передачей энергии к поверхности кристалла, где происходит безизлучательный распад возбуждений.

С другой стороны, известно, что поверхностные потери существенно влияют на структуру спектров возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения [11,12], что предполагает существование

определенной связи между зависимостями интенсивности излучения ОВЛ и времени излучательной релаксации от энергии возбуждения. Последнее обстоятельство послужило основанием для проведения соответствующих экспериментальных исследований с целью поиска такой взаимосвязи. В качестве объектов для измерений были избраны кристаллы  $K_{1-x}Cs_xCl$  и  $Rb_{1-x}Cs_xCl$ , в которых при высокоэнергетическом возбуждении наблюдается примесная ОВЛ — излучательная рекомбинация валентных электронов и дырок, созданных в верхней  $5p$ -остожной оболочке примесного катиона Cs [13,14]. Выбор объектов для исследований определялся следующим основным требованием: используя методы спектральной и временной селекции, выделить сигнал достаточной интенсивности, обусловленный только примесной ОВЛ, на фоне других типов излучения.

В работе приводятся результаты измерений с использованием синхротронного излучения, проведенных на станции SUPERLUMI в Гамбургской синхротронной лаборатории HASYLAB. Детальное описание характеристик установки, а также особенностей методики спектрально-кинетических измерений примесной ОВЛ приведены соответственно в работах [15] и [14].

На рис. 1 показано семейство кривых послесвечения примесной ОВЛ в полосе излучения 4.5 eV для кристалла  $Rb_{1-x}Cs_xCl$ , полученных при различных энергиях  $h\nu$  фотонов возбуждения, а также профиль детектируемого импульса возбуждения. При тщательном рассмотрении незначительное отклонение от моноэкспоненциального закона гашения заметно лишь на начальном участке кривых послесвечения. Примечательно, что наблюдаемое отклонение более ощутимо для больших энергий квантов возбуждения, что согласуется с результатами предыдущих исследований [6,9,10]. За время  $\sim 1.5$  ns после максимума импульса люминесценции характер



**Рис. 1.** Кривые послесвечения полосы излучения примесной ОВЛ с максимумом 4.5 eV для кристалла  $\text{Rb}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{Cl}$ , измеренные при возбуждении фотонами с различной энергией: 1 — 15.1; 2 — 17.6; 3 — 24.8, 4 — 29.5 eV.  $T = 8$  К.

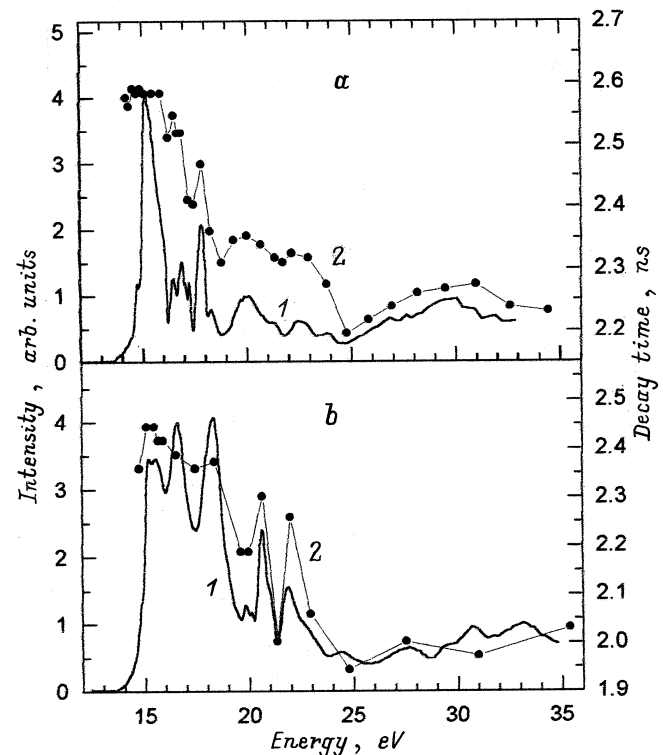
кинетики достаточно точно аппроксимируется моноэкспоненциальным законом в диапазоне изменения интенсивности свечения на два порядка. По этой причине с целью определения времени излучательного распада примесной ОВЛ с помощью метода наименьших квадратов осуществлялась подгонка экспериментальных результатов к моноэкспоненциальному закону распада свечения. Относительная погрешность полученных таким образом значений  $\tau$  не превышает 0.03 ns. Значения времен излучательного распада, полученные при возбуждении фотонами с энергией 15.1 и 15.3 eV, (первые пики в спектрах возбуждения кристаллов  $\text{Rb}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{Cl}$  и  $\text{K}_{0.70}\text{Cs}_{0.30}\text{Cl}$ ), составляют 2.60 и 2.46 ns.

На рис. 1 отчетливо видно различие между кривыми послесвечения, полученными при различных энергиях возбуждения. Поэтому на рис. 2 показан спектр возбуждения примесной ОВЛ вместе с зависимостью  $\tau = f(h\nu)$ . Как следует из приведенных результатов, между этими характеристиками прослеживается определенная корреляция, особенно заметная в области формирования  $4p\text{Rb}^+$  (16–20 eV) и  $3p\text{K}^+$  (19–24 eV) катионных экситонов матрицы. В области энергий, соответствующих возбуждению лишь  $5p$ -остовных состояний примесного катиона Cs, изменение времени послесвечения выражено не так отчетливо.

Обнаруженный эффект вполне согласуется с предположением о существовании взаимосвязи между зависимостями интенсивности люминесценции и времени излучательного распада от энергии возбуждения. Причиной этого, очевидно, являются уже упоминавшиеся поверхностные потери, возникающие в области сильного поглощения, величина которых пропорциональна коэффициенту поглощения. Действительно, в области остовных экситонных состояний кристалла значение коэффициента поглощения достигает  $10^6 \text{ cm}^{-1}$  [11,12]. Следовательно ВУФ излучение проникает лишь на небольшую глубину ( $\sim 10 \text{ nm}$ ), где и создаются возбужденные состо-

яния. Уменьшение интенсивности люминесценции вызвано процессами гашения вследствие большой вероятности мультипольной передачи энергии и миграции основных дырок и (или) экситонов к поверхностным состояниям, где большая концентрация дефектов, распадающихся в основном безызлучательно. Следует отметить, что проведенные оценки длины диффузии остовных возбуждений дают значение  $\sim 10 \text{ nm}$  [12], что вполне согласуется с моделью диффузионной передачи энергии. Это также считается основной причиной хорошо известного эффекта антикорреляции между спектрами возбуждения люминесценции, с одной стороны, и поглощения, а вместе с ним и отражения — с другой, обычно наблюдаемого в области остовных экситонных состояний в кристаллах и люминофорах [11,12]. Естественно, что наличие такого дополнительного безызлучательного канала релаксации приводит к уменьшению времени жизни возбужденных состояний. Следовательно, обнаруженная зависимость времени излучательного распада примесной ОВЛ от энергии возбуждения обусловлена теми же процессами, которые определяют структуру ее спектра возбуждения.

Исходя из этих соображений, естественно заключить, что уменьшение коэффициента поглощения приводит к возрастанию глубины проникновения возбуждающей радиации и созданию элементарных возбуждений на большем расстоянии от поверхности кристалла. Вследствие этого процессы передачи энергии становятся менее



**Рис. 2.** Спектры возбуждения примесной ОВЛ (1), а также зависимости времени излучательного распада от энергии возбуждения (2), полученные для кристаллов  $\text{Rb}_{0.94}\text{Cs}_{0.06}\text{Cl}$  (а) и  $\text{K}_{0.70}\text{Cs}_{0.30}\text{Cl}$  (б).  $T = 8$  К.

эффективными, и, как результат, процессы безызлучательного распада оказывают меньшее влияние на  $\tau$ . Это может служить объяснением относительно небольших изменений времени послесвечения с энергией в области  $5p$ -остовных состояний примеси цезия, где поглощение матрицы кристалла существенно меньше, а вместе с ним остается относительно небольшим и примесное поглощение, пропорциональное концентрации цезия.

Предложенная интерпретация обнаруженного эффекта корреляции между зависимостями интенсивности и времени излучательного распада примесной ОВЛ от энергии возбуждения рассматривается как основание для более глубокого теоретического анализа проблемы, результаты которого планируется опубликовать в более обобщенном виде.

Авторы искренне признательны Г. Циммереру за постоянную поддержку и интерес к работе. Один из авторов (В.Б.М.) благодарит Deutscher Akademischer Austauschdienst за предоставление исследовательской стипендии.

## Список литературы

- [1] Ю.М. Александров, В.Н. Махов, П.А. Родный, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. ФТТ **26**, 2865 (1984).
- [2] T. Davoi, V.V. Mikhailin, S. Stizza, A.N. Vasil'ev. J. Luminescence **51**, 275 (1992).
- [3] А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, П.А. Родный, С.Н. Пидзырайло. ФТТ **34**, 681 (1992).
- [4] П.А. Родный, А.С. Волошиновский. ФТТ **34**, 2543 (1992).
- [5] I.A. Kamenskih, M.A. MacDonald, V.V. Mikhailin, I.H. Munro, M.A. Terekhin. Rev. Sci. Instrum. **63**, 1447 (1992).
- [6] Y. Nunoya, J. Ruan (Gen), S. Kubota. Nucl. Instr. and Methods. **A337**, 632 (1994).
- [7] K. Kimura. J. Electron Spectr. **79**, 43 (1996).
- [8] S. Kubota, M.H. MacDonald, I.H. Munro. J. Luminescence **48/49**, 589 (1991).
- [9] A.N. Belskiy, I.A. Kamenskih, V.V. Mikhailin, A.N. Vasil'ev. J. Electr. Spectr. **9**, 111 (1996).
- [10] M.A. Terekhin, A.N. Vasil'ev, M. Kamada, E. Nakamura, S. Kubota. Phys. Rev. **B52**, 3117 (1995).
- [11] M. Casablani, U.M. Grassano. Phys. Chem. Sol. **51**, 805 (1990).
- [12] E.L. Benitez, D.E. Husk, S.E. Schnatterly, C. Tarrío. J. Appl. Phys. **70**, 3256 (1991).
- [13] А.С. Волошиновский, В.Б. Михайлик, С.В. Сыротюк, П.А. Родный. ФТТ **34**, 1022 (1992).
- [14] A.S. Voloshinovskii, M.S. Mikhailik, V.B. Mikhailik, E.N. Mel'chakov, P.A. Rodnyi, C.W.E. van Eijk, G. Zimmerer. J. Luminescence **79**, 107 (1998).
- [15] G. Zimmerer. Nucl. Instr. Meth. **308**, 178 (1991).