

УДК 535.37

© 1993

ВОЗБУЖДЕНИЕ ПРИМЕСНОЙ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$

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

В кристаллах $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ на основании измерения спектров возбуждения люминесценции установлена принадлежность быстрого свечения в области 3—5 эВ к примесной остовно-валентной люминесценции, обусловленной переходами $5pCs^{2+} \rightarrow 3pCl^-$. Предполагается, что передача энергии возбуждения от остовных экситонов катионов матрицы к примеси осуществляется благодаря энергетическому перекрытию $4pRb^+$ -зоны и $5pCs^+$ -уровней.

Представление об остовно-валентной люминесценции (ОВЛ) как о новом типе собственного свечения ряда галоидных соединений, обусловленном излучательной рекомбинацией остовной дырки и валентного электрона, сформировалось совсем недавно. Мощным стимулом для всестороннего изучения этого явления послужила возможность практического применения ОВЛ-активных сред в качестве безродействующих приемников ионизирующего излучения. Последнее обусловлено коротким временем послесвечения ($\tau \sim 10^{-9}$ с) термической стабильностью энергетического выхода ОВЛ.

Важнейшее условие, определяющее возможность существования ОВЛ, состоит в том, что ширина запрещенной зоны должна превышать как минимум энергетическую щель между валентной и ближайшей остовной зонами [1]. В этом случае излучение имеет возможность распространяться через кристалл без потерь на межзонное поглощение. Такое условие существенно сокращает количество ОВЛ-активных сред, ограничивая его галоидными соединениями, содержащими ОВЛ-активные ионы Ba^{2+} , Cs^+ , Rb^+ и K^+ .

Введение ОВЛ-активных ионов в соответственно подобранные матрицы позволяет наблюдать примесную остовно-валентную люминесценцию, обусловленную излучательной рекомбинацией остовных дырок примеси и электронов валентной зоны кристалла. В связи с этим представляют интерес более детальное исследование механизма примесной ОВЛ и изучение ее свойств в различных кристаллах.

В настоящей работе представляются результаты исследования примесной ОВЛ в кристаллах $RbCaCl_3$, активированных цезием. Введение примеси цезия с $5p$ -уровнями, расположенными выше остовной $4pRb^+$ -зоны, создает условия для возникновения остовно-валентных переходов в кристалле.

Монокристаллы $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ ($x = 0, 0.007, 0.04, 0.20$) выращивались методом Бриджмена. Спектры рентгенолюминесценций, кинетика затухания свечения регистрировались методом счета единичных фотонов [2]. Рентгеновские фотоэлектронные спектры (РФЭС) измерялись на электронном спектрометре IEE-15 при возбуждении линией $AlK_{\alpha 1/2}$, а спектры возбуждения люминесценции — с использованием источника синхротронного излучения.

В чистых монокристаллах $RbCaCl_3$ наблюдалось свечение с максимумом при 2.75 эВ, отнесенное к экситонной люминесценции. При исследовании спектров возбуждения быстрого свечения в области 6.0—7.5 эВ зарегистрировано слабое

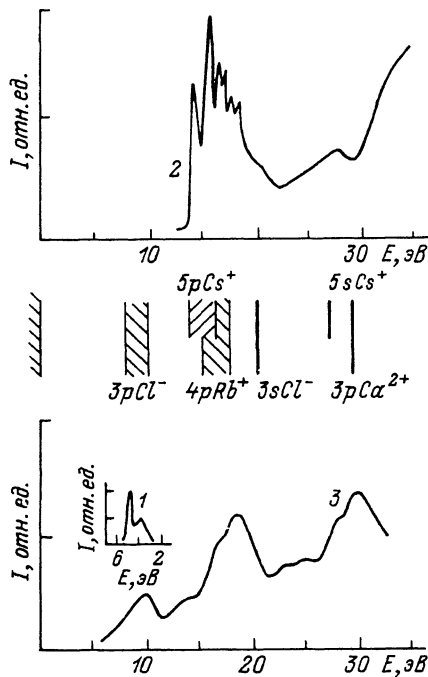


Рис. 1. Спектральные характеристики и схема расположения энергетических зон кристаллов $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ ($T = 300$ К).

1 — спектр ОВЛ, 2 — спектр возбуждения ОВЛ, 3 — РФЭС для $Rb_{0.8}Cs_{0.2}CaCl_3$.

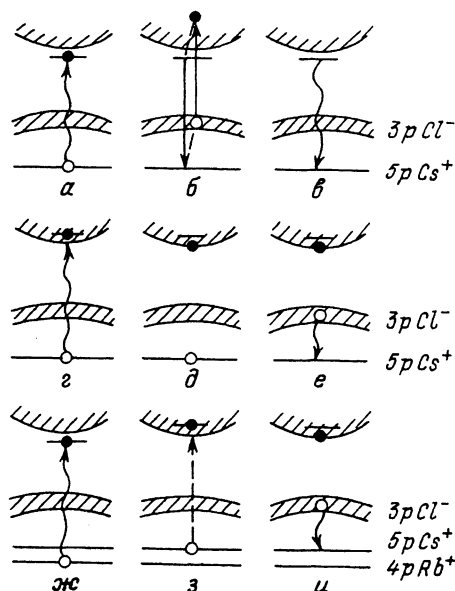


Рис. 2. Схемы релаксации энергии возбуждения основных катионных экситонов.

а, г, ж — исходные состояния основных экситонов; б — безызлучательная релаксация в результате Оже-процесса; в — излучательный распад основного экситона; е, и — основно-валентная люминесценция.

излучение, которое можно связать с собственной ОВЛ кристалла. На это указывает наличие слабо выраженного порога при энергии 17 эВ, обусловленного возбуждением излучательных переходов $4pRb^{2+} \rightarrow 3pCl^-$. В $RbCaF_3$ аналогичный порог возбуждения ОВЛ имеет место при 16.8 эВ [3] и связывается с энергией ионизации 4р-уровней рубидия.

В активированных кристаллах $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ наблюдаются полосы излучения с максимумами при 4.6 и 3.9 эВ (рис. 1, кривая 1). Время высвечивания этого излучения при импульсном рентгеновском возбуждении составляет 2.1 нс ($T = 77$ К). Время затухания излучения и интенсивность люминесценции незначительно зависят от температуры. Интенсивность излучения $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ увеличивается с ростом концентрации цезия и при $x = 0.04$ превышает интенсивность ОВЛ в кристаллах CsCl.

Спектр возбуждения люминесценции кристаллов $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ имеет отчетливо выраженный порог при $E = 14.0$ эВ с последующими резкими максимумами в области 14.5—19.0 эВ и полого возрастающий континуум в области $E > 22$ эВ (рис. 1, кривая 2). Порог возбуждения быстрой люминесценции коррелирует с расположением $5pCs^+$ -уровней в РФЭС (рис. 1, кривая 3) и совпадает с таковыми в CsCl и CsCaCl₃, где при таких энергиях возбуждения наблюдается собственная ОВЛ [4]. Следовательно, в $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$, как и в других хлоридах на основе цезия, при этих энергиях происходят создание дырки в основной зоне и ее последующая рекомбинация по схеме $5pCs^{2+} \rightarrow 3pCl^-$. Таким образом, полосы люминесценции 4.6 и 3.9 эВ в $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ имеют характерные признаки, позволяющие отнести их к примесной ОВЛ.

1. Порог возбуждения излучения ($E = 14$ эВ) соответствует созданию дырок в $5p$ -зоне Cs^+ .

2. Интенсивность люминесценции возрастает с ростом концентрации цезия в кристаллах $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ и, следовательно, имеет примесную природу.

3. Изменение температуры незначительно влияет на интенсивность и кинетику затухания люминесценции.

Выяснив природу наблюдаемой люминесценции в кристаллах $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$, рассмотрим процессы релаксации высокоэнергетических возбуждений, приводящих к возникновению ОВЛ. Наиболее резкая структура спектра возбуждения ОВЛ приходится на интервал 14—19 эВ. Из РФЭС и схемы расположения энергетических зон кристалла (рис. 1) видно, что этот спектральный диапазон связан с возбуждением перекрывающихся $5pCs^+$ - и $4pRb^+$ -остовных зон. Спад интенсивности в спектре возбуждения в окрестности 20 эВ обусловлен поглощением фотонов $3s$ -оболочкой Cl^- и последующими Оже-процессами, не создающими дырки в остовной катионной зоне. На максимум ~ 27 эВ в спектрах возбуждения ОВЛ приходится небольшой порог в РФЭС, обусловленный $5sCs^+$ -уровнями. Максимум в области 28 эВ в РФЭС соответствует $3p$ -зоне Ca^{2+} и коррелирует со спадом выхода ОВЛ. Аналогичный эффект отмечен ранее в спектрах ОВЛ кристаллов $CsCaCl_3$ [4]. Следовательно, возбуждение Ca^{2+} -катиона не влияет на ОВЛ этих соединений.

Проанализируем более детально структуру спектра в области порога возбуждения (рис. 1, кривая 2) и в связи с этим возможный механизм возбуждения примесной ОВЛ.

Особенность остовных возбуждений в $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ (как и в $RbCl$ и $CsCl$ [5]) для этой области связана с образованием экситонов и отсутствием межзонных переходов, приводящих к созданию электронно-дырочной пары (дырка в верхней остовной зоне и электрон на дне зоны проводимости). В этом случае становится понятным отсутствие ОВЛ в области низкоэнергетического экситонного пика 13.27 эВ ($Cs5p_{3/2} \rightarrow \Gamma_1$ переход; см. таблицу), поскольку дырочная компонента экситона расположена в вершине остовной зоны, а его электронная компонента занимает уровень ниже дна зоны проводимости (рис. 2, а). Не имея возможности трансформироваться в свободную электронно-дырочную пару, такой экситон распадается либо за счет Оже-перехода (рис. 2, б), либо излучательно (рис. 2, в). Существование таких процессов в ионных кристаллах подтверждено экспериментально [6]. При возбуждении в более высокоэнергетической области (максимум 14.27 эВ) для объяснения возникновения ОВЛ необходимо предположить, что здесь создаются экситоны с энергией, достаточной для распада на свободные электроны и дырки (рис. 2, г, д) с последующим излучением ОВЛ (рис. 2, е). Механизм такого распада пока не изучен, есть лишь некоторые предположения [5].

Примесная ОВЛ эффективно возбуждается и в области создания экситонов $4pRb^+$ -зоны, где наблюдается неплохое совпадение между положением максиму-

Положение пиков катионных экситонов в спектрах отражения кристаллов $RbCl$ и $CsCl$ [5] и максимумов в спектре возбуждения примесной ОВЛ кристалла $Rb_{0.8}Cs_{0.2}CaCl_3$

Возбуждение примесной ОВЛ, эВ	Отражение, эВ	Экситонный переход
—	13.27	$Cs5p_{3/2} \rightarrow \Gamma_1$
14.27	14.22	$Cs5p_{3/2} \rightarrow ?$
16.16	16.11	$Rb4p_{3/2} \rightarrow \Gamma_1$
16.88	17.00	$Rb4p_{1/2} \rightarrow \Gamma_1$
17.22	17.29	$Rb4p_{3/2} \rightarrow X_1$
17.77	17.99	$Rb4p_{1/2} \rightarrow X_1$

мов пиков отражения и возбуждения люминесценции (см. таблицу). Этот факт указывает на эффективную передачу энергии возбуждения от катионов матрицы (Rb^+) к катионам примеси. При этом в $5p$ -оболочке Cs^+ возбуждается экситон с энергией, достаточной для распада на электрон и дырку (рис. 2, ж, з), и возникает возможность для излучательного перехода $5pCs^{2+} \rightarrow 3pCl^-$ (рис. 2, и). Передача энергии возбуждения осуществляется за счет энергетического перекрытия $4pRb^+$ - и $5pCs^+$ -зон в кристалле. При этом возникает возможность перехода дырочной компоненты остоного экситона матрицы в $5pCs^+$ -зону, чем и создается эффективный канал релаксации энергии возбуждения через ОВЛ. Самостоятельное движение остоной дырки по кристаллу затруднено вследствие большой эффективной массы и отсутствия плотной катионной упаковки.

Возможность подвижности остоных дырок обсуждается и в работе [7] на основе анализа кинетики затухания ОВЛ. Однако полученные результаты неоднозначны. Они позволяют интерпретировать неэкспоненциальную кинетику затухания ОВЛ в $CsCl$ с позиций как миграции остоной дырки, так и мультипольного взаимодействия с дефектами кристалла.

Можно ожидать, что дальнейшие исследования собственной и примесной ОВЛ позволят выяснить не только детали механизма ОВЛ, но и особенности миграции остоных дырок и экситонов в широкозонных кристаллах.

Список литературы

- [1] Родный П. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [2] Антоняк О. Т., Волошиновский А. С., Пашук И. П., Пидзырайло С. Н., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035—1037.
- [3] Родный П. А., Терехин М. А., Петров С. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3171—3173.
- [4] Мельчаков Е. П., Родный П. А., Рыбаков Б. В., Смаков А. Я., Терехин М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 276—278.
- [5] Rubloff G. W. // Phys. Rev. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [6] Эланго М. А., Жураковский А. П., Кадченко В. Н., Майстэ А. А., Саар А. И.-Э. // Аппаратура и методы рентгеновского анализа. 1981. № 25. С. 178—183.
- [7] Kubota S., McDonald M., Munro I. H. // J. Lummin. 1991. V. 48/49. P. 589—592.

Технический университет
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
3 сентября 1992 г.