

УДК 535.37
© 1990

МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРА ВОЗБУЖДЕНИЯ КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ CsBr МЕТОДОМ МОНТЕ-КАРЛО

А. Кикас, М. Эланго

Показано, что для объяснения экспериментально установленных закономерностей кросс-люминесценции CsBr необходимо предположить, что имеют место неравенства $\tau_r \gg \tau_p > \tau_a$ (τ_r — время излучательного перехода, τ_p — время электрон-фононной релаксации дырки в катионной зоне, τ_a — время перекрестного Оже-перехода с участием дырки в нижней части этой зоны), а также сильное влияние на τ_p и τ_a спин-орбитального расщепления катионной и валентной зон.

Так называемая кросс-люминесценция (КЛ) ионных кристаллов, обусловленная излучательными переходами электронов валентной зоны (ВЗ), генетически связанной с валентной оболочкой аниона, в дырочные состояния катионной зоны (КЗ), генетически связанной с верхней заполненной оболочкой катиона, стала в последние годы объектом интенсивного экспериментального исследования. Такое излучение наблюдалось, например, для галогенидов лития [1, 2], BaF_2 [3-5], галогенидов цезия и рубидия [6-10]. Ее характерными чертами являются сравнительно короткое время затухания (≤ 1 нс [4, 9, 10]), хорошая корреляция ширины ее спектра с шириной ВЗ [1, 2, 8, 9] и наличие пороговой энергии возбуждения, совпадающей с пороговой энергией переходов с КЗ в зону проводимости [3, 6, 9].

На сегодняшнем этапе исследования детализацию механизма КЛ целесообразно провести путем сравнения друг с другом трех характеристик времен затухания τ_r , перекрестного Оже-распада дырки в КЗ τ_a и электрон-фононной релаксации в КЗ τ_p . Как указано выше, прямые измерения дают для τ_r значение $\leq 10^{-9}$ с; τ_p должно быть близким к времени термализации дырок в ВЗ, что для ионных кристаллов составляет величину порядка 10^{-12} с [11]. Наиболее неясным является оценка τ_a . С одной стороны, теоретические расчеты в случае кристаллов NaF дают в тех случаях, когда перекрестные Оже-переходы энергетически разрешены, для τ_a значение порядка 10^{-14} с [12], чему соответствует неравенство $\tau_a \ll \tau_p$. С другой стороны, в экспериментальных работах [6, 9] заключено, что дырки КЗ до излучательного распада успевают релаксировать в область потолка КЗ, т. е. должно иметь место неравенство $\tau_a \geq \tau_p$ даже в случае, когда Оже-переходы энергетически разрешены (если они запрещены, то, естественно, $\tau_a \rightarrow \infty$). Таким образом, в настоящее время можно быть уверенным лишь в выполнении неравенства $\tau_r \gg \tau_a$, τ_p , соотношение же между τ_a и τ_p остается открытым.

Учитывая принципиальную важность соотношения времен τ_a и τ_p для механизма и эффективности КЛ (а также для детализации механизма релаксации высокоэнергетических электронных возбуждений ионных кристаллов вообще), мы провели компьютерное моделирование спектра возбуждения КЛ для кристаллов CsBr методом Монте-Карло. Поскольку ввиду энергетической структуры CsBr (рис. 1) τ_a имеет конечное значение

лишь для дырок в нижней части ее КЗ (т. е. для дырок, выполняющих условие $|E| \geq 2E_g$, где E — энергия дырки относительно дна зоны проводимости, E_g — ширина запрещенной зоны), сравнение вычисленных и измеренных спектров возбуждения КЛ в таких целях в данном случае особенно перспективно.

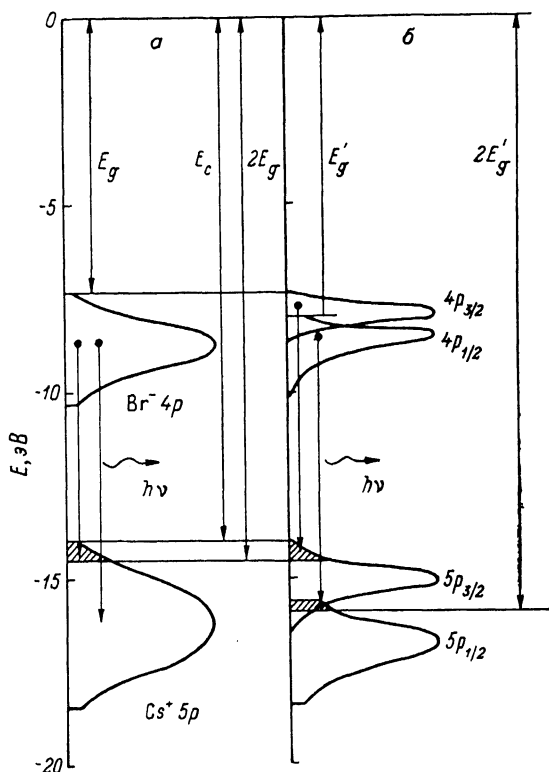


Рис. 1. Схема энергетических зон кристалла CsBr, использованная при моделировании по сценариям А, Б (а) и В (б).

В заштрихованной области $\tau_a \rightarrow \infty$. Нуль энергии совмещен с дном зоны проводимости.

1. Методика моделирования

В случае CsBr КЛ обусловлена переходами электронов из ВЗ, образованной $4p$ -электронами Br^- , в дырочные состояния $5p$ -зоны Cs^+ . Интенсивность и спектр возбуждения КЛ определяются спектром создания возбуждающим излучением таких дырок и их доизлучательной релаксацией.

Для моделирования спектра фотосоздания Cs^+5p -дырок мы применили методику, разработанную для моделирования электронной стадии релаксации кристалла NaCl при облучении ультрамягкими рентгеновскими лучами [13]. С учетом энергетических зависимостей эффективности участвующих процессов рассматривались последовательности неупругих фотон-электронных и электрон-электронных столкновений, а также возможных Оже-переходов, заканчивающиеся созданием дырок в $5p$ -оболочке Cs^+ . Кристалл рассматривался полубесконечной изотропной средой с энергетической структурой CsBr. Энергии ионизации бездисперсионных внутренних оболочек (20.0 и 69.0 эВ для $4s$ - и $3d$ -оболочек Br^- , 23.2 и 79.0 эВ для $5s$ - и $4d$ -оболочек Cs^+) получены на основе данных работ [14-16]. Энергетические параметры $\text{Br}^- 4p$ - и Cs^+5p -зон (энергии ионизации $E_g = 7.3$ и $E_c = 13.2$ эВ, ширины $\Delta E_g = 3.0$ и $\Delta E_c = 4.4$ эВ соответственно) получены из [17]. Функции плотностей состояний в этих зонах описывались гауссовыми кривыми, параметры которых выбирались таким образом, чтобы вычисленные функции наиболее точно совпадали с измеренными. Пада-

щие на кристалл фотоны ионизовали энергетически доступные заполненные оболочки с парциальными вероятностями, пропорциональными парциальным сечениям фотоионизации, найденным путем согласования соответствующих атомных сечений [15] со спектром поглощения CsBr [16, 18]. Вероятности внутриионных Оже-переходов приравнявались вероятностям аналогичных переходов в изоэлектронных атомах инертных газов (Xe и Kr), приведенным в [19, 20]. Возникающие в актах фотопоглощения свободные электроны, плотность состояний которых считалась пропорциональной $E_k^{1/2}$ (E_k — их энергия относительно дна зоны проводимости), неупруго рассеивались энергетически доступными заполненными оболочками с вероятностями, заданными формулой Лотца [21]. Все направления движения электронов после актов рассеяния считались равновероятными, дырки считались неподвижными в пространстве. Вероятности заселения всех разрешенных состояний в каждом акте рассеяния принимались равными (приближение случайного волнового вектора [22]).

Электроны прослеживались до достижения энергии $E_k < E_c$, дырки — до достижения состояний с $\tau_a \rightarrow \infty$ (т. е. $|E| < 2E_g$).

Релаксация дырок в КЗ моделировалась по трем альтернативным сценариям, включающим общее условие $\tau_r \gg \tau_a, \tau_p$ (рис. 1).

Сценарий А. Во всей КЗ $\tau_a \gg \tau_p$; это значит, что все созданные в КЗ дырки релаксируют в область потолка КЗ, после чего происходит излучательный переход.

Сценарий Б. В верхней части КЗ ($|E| < 2E_g \approx 14.6$ эВ) $\tau_a \rightarrow \infty$ (или $\tau_a \gg \tau_p$) и дырки ведут себя по сценарию А. В нижней части КЗ $\tau_a < \tau_p$, т. е. дырки, созданные в этой части КЗ до релаксации в ее верхнюю часть, исчезают вследствие энергетически разрешенного оже-процесса $Cs^+5p \rightarrow VV$ (указаны зоны, в которых находятся дырки; V — дырка в ВЗ).

Сценарий В. ВЗ и КЗ спин-орбитально расщеплены ($p_{3/2} - p_{1/2}$), переход дырок из нижней подзоны КЗ ($p_{1/2}$) в верхнюю ($p_{3/2}$) затруднен (соответствующее время $\tau_{a0} \gg \tau_r$). В верхних частях обеих подзон КЗ (для $|E| < 2E_g \approx 14.6$ эВ в случае $p_{3/2}$ -подзоны и для $|E| < 2E'_g \approx 16$ эВ в случае $p_{1/2}$ -подзоны, где E'_g — энергия перехода электрона из потолка $p_{1/2}$ -подзоны ВЗ на дно зоны проводимости) $\tau_a \rightarrow \infty$, в их нижних частях $\tau_a < \tau_p$; это означает применение сценария Б отдельно для двух подзон КЗ.

2. Результаты и обсуждение

Результаты моделирования приведены на рис. 2. Как и следовало ожидать, основные различия между тремя сценариями релаксации дырок КЗ выступают в пороговой области возбуждения КЛ (14—19 эВ).

Сценарий А приводит к широкой бесструктурной полосе возбуждения, коррелирующей с Cs^+5p -компонентом в спектре поглощения, и к высокому квантовому выходу (0.6—0.9) КЛ. Сценарий Б воспроизводит лишь первый максимум в измеренном спектре возбуждения. Только сценарий В удовлетворительно воспроизводит всю околопороговую структуру измеренного спектра. То обстоятельство, что второй максимум измеренного спектра несколько слабее первого, отражает в свете сценария В уход части дырок из области потолка $p_{1/2}$ -подзоны КЗ до излучательного перехода, что может быть обусловлено приблизительным выполнением для этих дырок одного из равенств $\tau_{a0} \approx \tau_r, \tau_a \approx \tau_p$. Значение выхода КЛ для сценариев Б и В примерно одинаково — около 0.1, что разумно [7].

Что касается структуры спектра возбуждения при энергиях выше 19 эВ, то все сценарии воспроизводят ее более или менее одинаково удовлетворительно. Глубокий минимум при 22 эВ обусловлен поглощением фотонов $4s$ -электронами Br^- и последующим Оже-переходом $4s - VV$, что проводит дырки мимо КЗ. В области более высоких энергий фотонов

(на рис. 2 не указано) появляется глубокой минимум при 75–80 эВ, где фотоны поглощаются преимущественно $3d$ -электронами Br^- . Единственной загадкой остается острый максимум спектра возбуждения при 21 эВ, не воспроизводимый ни одним из наших сценариев. Она, по-видимому, обусловлена переоценкой нашей моделью роли Br^- $4p$ -электронов в спектре поглощения CsBr в области выше 19 эВ.

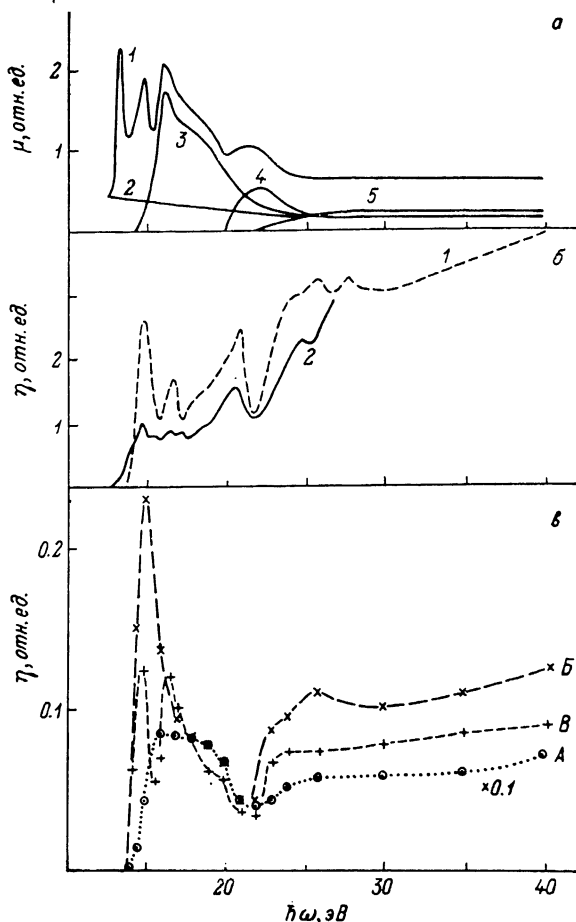


Рис. 2. Спектры CsBr .

a — полный спектр поглощения μ (1) и вклады в него Br^- $4p$ (2), Cs^+5p (3), Br^-4s (4) и Cs^+5s (5) электронов; b — спектры возбуждения кросс-люминесценции η , измеренные при комнатной температуре [1] (1) и 115 К [2] (2); c — спектры возбуждения кросс-люминесценции, рассчитанные по сценариям А, Б и В.

Таким образом, из приведенного выше следует, что для объяснения околороговой структуры спектра возбуждения КЛ CsBr необходимо предположить выполнение неравенств $\tau_r \gg \tau_p > \tau_a$ и сильное влияние спин-орбитального расщепления $5p$ -оболочки Cs^+ на релаксацию дырок в КЗ (сценарий В). Последнее утверждение не тривиально. Оно означает, что Оже-распад дырок в верхней части $5p_{1/2}$ -подзоны КЗ запрещен или сильно затруднен, несмотря на то что с участием электронов верхней части ВЗ он энергетически разрешен ($|E| > 2E_p$). Фактически оно означает предположения нового правила отбора для скрещенных Оже-переходов $\text{Cs}^+5p \rightarrow (\text{Br}^-4p)^2$. Учитывая, что верхняя часть ВЗ образована $4p_{1/2}$ -электронами, а нижняя часть — $4p_{3/2}$ -электронами Br^- , это правило отбора сводится к запрету Оже-переходов $\text{Cs}^+5p_{1/2} \rightarrow (\text{Br}^-4p_{3/2})^2$ и разрешению переходов $\text{Cs}^+5p_{3/2} \rightarrow (\text{Br}^-4p_{1/2})^2$, т. е. к правилу, что угловой момент переходящего электрона должен сохраниться. Отметим, что для внутриатомных Оже-переходов аналогичное правило отбора известно [23].

Если такое правило отбора действительно имеет место, то оно должно

отразится и в изменении спектра излучения КЛ при изменении энергии возбуждающих фотонов в области 14—16 эВ. Однако если аналогичное правило отбора (разрешающее лишь переходы $\text{Vg}^{-4}p_{3/2} \rightarrow \text{Cs}^{+5}p_{1/2}$ и $\text{Vg}^{-4}p_{3/2} \rightarrow \text{Cs}^{+5}p_{3/2}$) имеет место и для излучательных переходов, то это изменение определяется разностью энергий таких переходов, что пока не определено. Может оказаться, что оно столь мало, что в имеющихся экспериментальных данных не отражается. Окончательное решение этого принципиального вопроса остается на будущее.

Из вышеприведенного следует, что для дырок в нижней части КЗ CsVg несомненно имеет место соотношение $\tau_a < \tau_p$. Это значит, что выход КЛ тем больше, чем большую долю общего числа состояний КЗ составляют состояния, для которых Оже-распад энергетически запрещен. Распространяя этот вывод на другие кристаллы, можно предсказать, что при возбуждении фотонами (или электронами), энергия которых значительно превышает E_c , выход КЛ тем больше, чем больше та часть КЗ, для которой выполняется условие $2E_g > E_c$, т. е. чем больше E_g и меньше E_c . Это значит, например, что выход КЛ должен расти в ряду CsI (поскольку тут $2E_g < E_c$, выход КЛ ничтожен) $\rightarrow \text{CsVg} \rightarrow \text{CsCl} \rightarrow \text{CsF}$. Поскольку E_g уменьшается с повышением температуры, последнее приводит в общем случае и к температурному тушению КЛ. Только в тех случаях, когда $2E_g \geq E_c + \Delta E_c$, такое тушение должно отсутствовать, что для BaF_2 и CsF и наблюдается в эксперименте [4, 7].

Авторы благодарны А. Аузмеэсу и И. Куусманну за полезную дискуссию и В. Швайковскому за техническую помощь.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Майсте А. А., Саар А. М.-Э., Эланго М. А. // Письма в ЖЭТФ. 1973. Т. 18. № 3. С. 167—169.
- [2] Elango M., Maiste A., Saar A. // Vacuum Ultraviolet Radiation Physics / Ed. E. E. Koch, R. Haensel, C. Kunz. Braunschweig: Pergamon Press, 1974. P. 390—392.
- [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] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 140—142.
- [5] Kubota S., Kanai N., Ruan (Gen) J. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 139. P. 635—639.
- [6] Александров Ю. М., Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лушчик Ч. Б., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026—1029.
- [7] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1986. Т. 60. № 6. С. 1100—1102.
- [8] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. P. 835—844.
- [9] Kubota S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [10] Мельчанов Е. Н., Родный П. А., Рыбаков Б. В., Смаков А. Я., Терехин М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 276—278.
- [11] Kadchenko V. N., Elango M. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 46. N 1. P. 315—319.
- [12] Green T. A., Riley M. E., Richards P. M., Loubriel G. M., Jennison D. R., Williams R. T. // Phys. Rev. B. 1989. V. 39. N 8. P. 5407—5413.
- [13] Kikas A., Elango M. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 130. N 1. P. 211—218.
- [14] Watanabe M., Nishioka K. // International Conference on X-Ray and XUV Spectroscopy. Program and Abstracts. Sendai, 1978. P. 132—133.
- [15] Yeh J. J., Lindau I. // Atomic Data and Nuclear Data Tables. 1985. V. 32. N 1. P. 1—155.
- [16] Cardona M., Haensel R., Lynch D. W., Sonntag B. // Phys. Rev. B. 1970. V. 2. N 4. P. 1117—1131.
- [17] Poole R. T., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 5179—5189.
- [18] Saito H., Saito S., Onaka R., Ikeo B. // J. Phys. Soc. Jap. 1988. V. 24. N 5. P. 1095—1098.
- [19] McGuire E. J. // Phys. Rev. A. 1972. V. 5. N 3. P. 1052—1059.
- [20] McGuire E. J. // Phys. Rev. A. 1974. V. 9. N 5. P. 1840—1851.
- [21] Lotz W. // Z. Physik. 1970. V. 232. N 2. P. 101—107.
- [22] Kane E. O. // Phys. Rev. 1967. V. 159. N 3. P. 624—631.
- [23] Burhop E. H. S., Asaad W. N. // Atomic and Mol. Physics. 1972. V. 8. P. 163—284.