

- [1] Ubbink J. // Physica. 1953. V. 19. N 1. P. 9—25.
 [2] Gorter C. J., Haantjes J. // Physica. 1952. V. 18. N 2. P. 285—294.
 [3] Попов В. А., Скиданенко В. И. // УФЖ. 1974. Т. 19. № 3. С. 387—396.
 [4] Олейник А. В., Поляков П. И., Попов В. А. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 9. С. 2635—2643.

Донецкий физико-технический
институт АН Украины

Поступило в Редакцию
31 июля 1991 г.

УДК 535.370

© Физика твердого тела, том 34, № 2, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 2, 1992

ОСТОВНО-ВАЛЕНТНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ НА ОСНОВЕ CsBr

*А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, П. А. Родный,
С. Н. Пидзырайло*

После обнаружения излучательных остовно-валентных (ОВ) переходов в BaF_2 и некоторых щелочно-галлоидных кристаллах внимание исследователей привлекли более сложные соединения. Были изучены свойства ОВ-люминесценции некоторых бикатионных фторидов [1, 2] и хлоридов [3, 4]. Представляет определенный интерес исследование бромидов, в частности сравнение характеристик кристалла CsBr и кристаллов, содержащих, кроме цезия, дополнительный двухвалентный катион.

Фторид цезия занимает особое место в ряду щелочно-галлоидных кристаллов, обладающих ОВ-люминесценцией. Для CsBr характерно спектральное перекрытие полосы свечения синглетных экситонов и полос, которые можно отнести к ОВ-люминесценции. Эти два вида свечения трудно разделить, поскольку для синглет-синглетных экситонных переходов характерны времена спада единицы наносекунд, а для ОВ-переходов — наносекундные и субнаносекундные времена спада. Энергетический зазор между остовной и валентной зонами E_{g2} кристалла CsBr сравним с энергией создания анионных экситонов E_{ex}^a , что затрудняет выход ОВ-свечения из образца. Показано, что в CsBr, кроме реабсорбции ОВ-свечения, имеются предпосылки для участия нерелаксированных остовных дырок в оже-переходах [5]. Таким образом, процесс преобразования энергии в CsBr достаточно сложен и принадлежит кратковременного ультрафиолетового свечения к ОВ-люминесценции вызывает сомнения [6].

Обычно при переходе от простого бинарного к тройному (бикатионному) соединению условия регистрации ОВ-люминесценции улучшаются за счет роста ширины «основной» запрещенной зоны E_{g1} и возрастания величины E_{ex}^a . Для этого необходимо, чтобы потенциал ионизации остовных электронов у «дополнительных» катионов был выше соответствующей величины для «исходного» катиона (Cs^+) [7]. В настоящей работе исследовались люминесцентные характеристики перовскитоподобных кристаллов CsSrBr_3 и CsCaBr_3 в сравнении с кристаллами CsBr.

Монокристаллы CsSrBr_3 и CsCaBr_3 выращивались из предварительно обезвоженного сырья CaBr_2 , SrBr_2 и CsBr методом Стокбаргера в графитированных кварцевых ампулах. Измерения спектров люминесценции и кинетики ее затухания проводились при возбуждении короткими ($\Delta t_{0.5} = 2 \div 10$ нс) рентгеновскими ($U_A = 30$ кВ, $I_A = 50 \div 800$ мА) импульсами с частотой следования 100 кГц.

Регистрирующая часть содержала монохроматор МДР-2 и фотоприемник ФЭУ-100. Использовался метод статистического счета фотонов. Для выделения кратковременной составляющей рентгенолюминесценции (РЛ) спектры све-

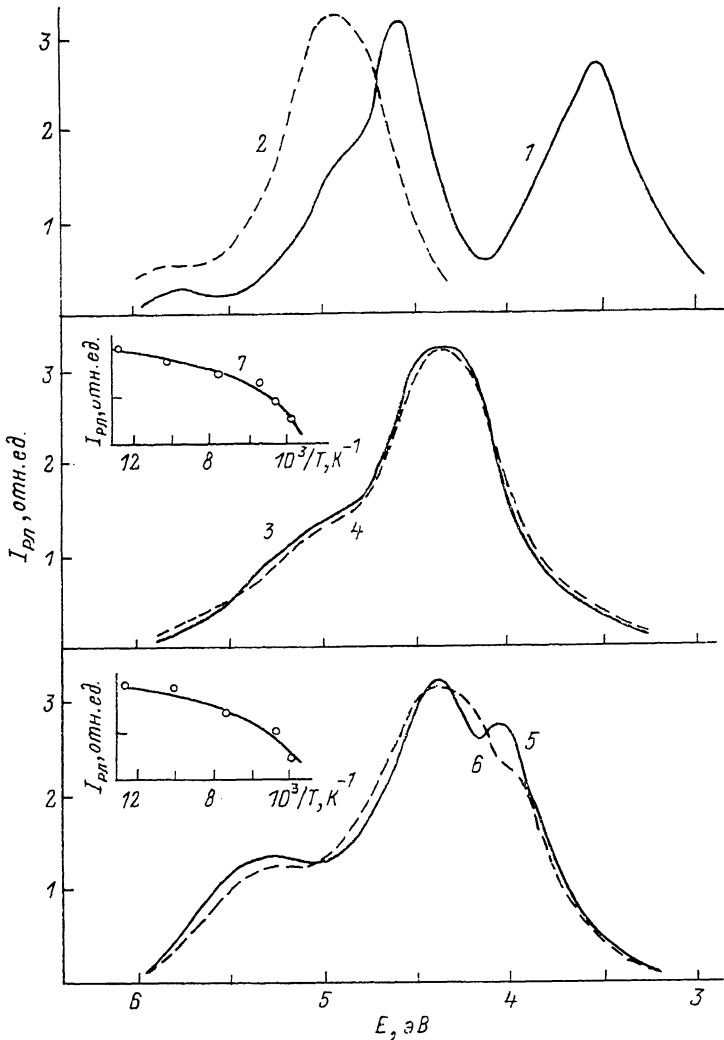


Рис. 1. Нормированные спектры кратковременной люминесценции кристаллов CsBr (1, 2), CsSrBr₃ (3, 4) и CsCaBr₃ (5, 6) при 77 (1, 3, 5), 160 (2) и 273 К (4, 6).

Спектры не исправлены. На вставках — температурные зависимости интенсивности люминесценции CsSrBr₃ (7) и CsCaBr₃ (8).

чения обычно измерялись на начальном этапе возбуждения с временным окном 2 нс.

Спектры кратковременной РЛ кристаллов приведены на рис. 1. Низкотемпературный (кривая 1) и высокотемпературный (кривая 2) спектры РЛ CsBr существенно отличались. При 77 К в CsBr имелись полосы люминесценции 4.7 и 3.6 эВ, за которые соответственно соответствовали синглетные и триплетные экситоны [6]. С повышением температуры экситонное свечение уменьшалось и

преобладала субнаносекундная составляющая РЛ с максимумом 4.95 эВ и небольшим подъемом в области 6 эВ. В целом, учитывая условия регистрации, спектр РЛ CsBr согласуется с аналогичными спектрами, полученными при электронном [6] и синхротронном [8] возбуждениях.

Интенсивность кратковременной РЛ кристаллов CsSrBr₃ и CsCaBr₃ при 77 К была приблизительно в 10 раз выше, чем CsBr (это существенно упростило проведение измерений). Из рис. 1 видно, что спектры РЛ CsSrBr₃ и CsCaBr₃ смещены по сравнению с CsBr в низкоэнергетическую область и несколько расширены. Кроме того, в бикатионных бромидах отсутствует полоса свечения синглетных экситонов. Форма спектров РЛ кристалла CsSrBr₃ (кривые 3, 4) мало зависела от температуры. В CsCaBr₃ при повышении температуры спектр РЛ

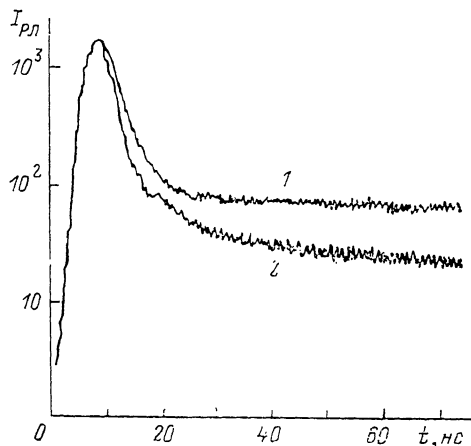


Рис. 2. Зависимость интенсивности РЛ CsSrBr₃ от времени при 77 (1) и 273 К (2).

становился менее структурным (кривые 5, 6). При расширении временного диапазона регистрировались полосы РЛ 2.1 эВ в CsSrBr₃ и 2.2 эВ в CsCaBr₃ с временами затухания единицы микросекунд. Рентгенолюминесценция с близкими параметрами известна в кристалле CsCdBr₃ [9].

Существенны особенности температурных зависимостей РЛ кристаллов. Известно, что интенсивность полосы люминесценции CsBr 4.95 эВ резко уменьшается (в 100 раз) при увеличении температуры от 77 до 300 К, при этом время спада изменяется в пределах 1.34—0.07 нс [10]. В случае CsSrBr₃ (кривая 7, рис. 1) и CsCaBr₃ (кривая 8, рис. 1) интенсивность кратковременной РЛ изменялась приблизительно на один десяти тысячный порядок в диапазоне температур 77—300 К. Время спада свечения уменьшалось приблизительно в 3 раза при нагревании кристаллов. При интегральном (по спектру) режиме регистрации быстрый (наносекундный) компонент составлял ~90 % от общего световы-

Параметры энергетических зон кристаллов (в эВ) и время спада рентгенолюминесценции (в нс)

Параметр	Кристаллы		
	CsBr	CsSrBr ₃	CsCaBr ₃
Энергетический зазор остожно-валентной зоны E_{g2}	4.2	3.6	3.4
Ширина валентной зоны ΔE_v	2.1	2.3	2.5
Ширина запрещенной зоны E_{g1}	7.5	8.0	7.7
Время спада РЛ τ при 77 К	1.37	2.6	2.3

хода кристаллов. На рис. 2 приведена зависимость интенсивности РЛ CsSrBr₃ от времени; время спада при 77 К составляло 2.6 нс (кривая 1), а при 273 К — 0.9 нс (кривая 2).

Полученные данные позволяют отнести регистрируемое свечение бромидов (кроме полос 4.7 и 3.6 эВ в CsBr) к остоно-валентным переходам, т. е. переходам типа $5pCs^{2+} \rightarrow 4pBr^-$. Отметим следующие закономерности.

1. Регистрируемое свечение является собственной люминесценцией кристаллов, поскольку «следовые» примеси не могут обеспечить столь высокий световыход.

2. Собственная люминесценция ионных кристаллов имеет, как правило, экситонную природу. Кратковременную люминесценцию CsSrBr₃ и CsCaBr₃ нельзя отнести к экситонной, поскольку она сохраняет высокий световыход в области комнатных температур.

3. Наблюдаемые спектральные изменения РЛ (смещение, уширение структуры) при переходе от CsBr к CsSrBr₃ и CsCaBr₃ характерны и для других систем: RbF—RbCaF₃ [1], BaF₂—BaLiF₃ [2], CsCl—CsCaCl₃ [3], CsCl—CsMgCl₃ [4].

4. Полученные постоянные спады РЛ бромидов (см. таблицу) находятся в соответствии с данными для ранее изученных ОВ-люминофоров.

Температурные зависимости РЛ кристаллов требуют отдельного обсуждения. Обычно интенсивность ОВ-люминесценции остается постоянной в широком диапазоне температур. В CsSrBr₃ и CsCaBr₃ температурное тушение РЛ существенно ослаблено по сравнению с CsBr, однако оно имеет место. Это означает, что в рассматриваемом случае переход от бинарного к тройному соединению несколько уменьшает, но не устраняет полностью процессы, ответственные за температурное тушение люминесценции. Как и в CsBr [5], в кристаллах CsSrBr₃ и CsCaBr₃ остоная дырка до всплытия к потолку остоной зоны может участвовать в оже-переходе (взаимодействие с валентным электроном и выброс другого валентного электрона в зону проводимости).

Следует учитывать также возможность взаимодействия остоных дырок с дефектами. В этом случае зависимость интенсивности люминесценции связана с температурозависимым дефектообразованием. Условия взаимодействия остоной дырки с дефектами будут значительно облегчены, если она не всплывет к потолку остоной зоны, т. е. не успевает локализоваться. Отметим, что и в других кристаллах с ОВ-люминесценцией возможны безызлучательные потери за счет взаимодействия радиационно созданных короткоживущих дефектов и полностью не релаксированных зонных дырок.

Возможен также еще один канал безызлучательных потерь — непосредственная рекомбинация электрона проводимости с остоной дыркой. Во фторидах и хлоридах этот процесс малоэффективен из-за быстрой автолокализации валентных дырок и их последующей рекомбинации с неравновесными электронами. Возможно, в бромидовых условиях релаксации дырок в верхних заполненных зонах позволяют остоным дыркам конкурировать с валентными в рекомбинационном процессе.

Обобщая полученные данные, можно с большой уверенностью говорить о наличии ОВ-переходов в кристаллах CsBr, CsSrBr₃ и CsCaBr₃, в которых эти переходы маскируются другими процессами.

Спектры ОВ-люминесценции позволяют оценить параметры энергетических зон кристаллов, что особенно важно для CsSrBr₃ и CsCaBr₃, для которых подобные данные отсутствуют. Параметры, приведенные в таблице, были получены на основе следующих соображений. Из модели ОВ-переходов [7] известно, что низкоэнергетический край полосы соответствует энергетическому зазору между остоной и валентной зонами, т. е. ширине второй энергетической щели кристалла E_{g2} . Ширина спектров ОВ-люминесценции определяется шириной валентной зоны кристалла ΔE_v . Далее с учетом слабой зависимости положения

основной зоны от наличия «дополнительного» катиона в соединении глубина залегания этой зоны принималась равной 14 эВ во всех исследуемых бромидах. На основе этого получены значения ширины основной энергетической щели E_g кристаллов (см. таблицу).

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Родный П. А., Терехин М. А., Петров С. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3171—3173.
- [2] Rodnyi P. A., Terckhin M. A., Mel'chakov E. N. // J. of Luminescence. 1991. V. 47. N 1. P. 281—284.
- [3] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л., Антоняк О. Т., Волошиновский А. С. // Сб. «Радиационно-стимулированные процессы в широкщелевых кристаллах». Рига, 1987. С. 82—80.
- [4] Антоняк О. Т., Волошиновский А. С., Пашук И. П. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035—1037.
- [5] Kikas A., Elango M. // Solid State Comm. 1990. V. 70. N 41. P. 1113—1116.
- [6] Денисов И. П., Кривченко В. А., Маловичко А. В., Яковлев В. Ю. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 7. С. 22—25.
- [7] Родный П. А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [8] Александров Ю. М., Куусман И. Л., Либлик П. Х. и др. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026—1029.
- [9] Andbaund C., Pelle F., Pilla O., Blanzat B. // Phis. Stat. Solidi (b). 1988. V. 149/2. P. 757—763.
- [10] Kubota S., Ruan(Gen) J., Itoh M., Hashimoto S., Sakuragi S. // Nucl. Instr. and Methods. 1990. V. A282. N 3. P. 253—260.

Львовский государственный
университет им. И. Франко
Санкт-Петербургский государственный
технический университет

Поступило в Редакцию
10 сентября 1991 г.

© Физика твердого тела, том 34, № 2, 1992
Solid State Physics, vol. 34, N 2, 1992

РАСЧЕТ ПОВЕРХНОСТНОГО ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА В РЕАЛЬНЫХ МОДЕЛЯХ РАССЕЯНИЯ

В. И. Белиничер, В. А. Бригинец

Теория поверхностного фотогальванического эффекта (ПФГЭ), развитая в работах [1–3], строилась на основе хорошо известного τ -приближения для интегралов столкновений электрона в объеме и на поверхности кристалла. Поскольку такая теория носит приближенный характер, то остается неясным вопрос об ее точности. С целью прояснения этого вопроса мы провели численное моделирование ПФГЭ методом Монте-Карло. Рассеяние импульса электрона в выбранной нами модели происходило на экранированных заряженных примесях, локализованных в объеме и на поверхности кристалла. Такая модель рассеяния позволяет описывать как изотропное рассеяние в случае, когда модуль волнового вектора \mathbf{k} много меньше обратного радиуса экранирования z_0^{-1} , так и резко анизотропное рассеяние при $k > z_0^{-1}$.

В случае полупроводника с изотропным параболическим законом дисперсии ПФГЭ может быть описан обычным кинетическим уравнением для функции распределения электронов $f(z, \mathbf{k})$

$$\frac{\partial f(z, \mathbf{k})}{\partial t} + \frac{k_z}{m} \frac{\partial f(z, \mathbf{k})}{\partial z} = St_{\mathbf{k}}(f) + W_{\mathbf{k}} \exp(-\alpha z), \quad (1)$$