

УДК 535.37

© 1992

## ПРИМЕСНАЯ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ С РАЗЛИЧНЫМ АНИОННЫМ ОКРУЖЕНИЕМ

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

С использованием импульсного рентгеновского возбуждения ( $\Delta t_{\text{и}} = 1.5$  нс) проведены исследования примесной остовно-валентной (ОВ) люминесценции в кристаллах с октаэдрическим (KCl—Cs, RbCl—Cs) и кубическим (SrCl<sub>2</sub>—Cs, CsCl) анионным окружением иона цезия. Установлено, что в зависимости от конфигурации близлежащего анионного окружения (координационное число  $n = 8$  или  $n = 6$ ) спектр примесной ОВ-люминесценции является двух- или однополосным. Для описания особенностей примесной ОВ-люминесценции обсуждена применимость модели изолированного кластера.

Первая интерпретация природы остовно-валентной (ОВ) люминесценции, наблюдавшейся в кристалле BaF<sub>2</sub>, основывалась на представлениях об излучательных переходах между валентной и ближайшей остовной зонами [1]. В соответствии с этим сами полосы ОВ-люминесценции приписывались переходам с различных подзон валентной зоны в определенных точках зоны Бриллюэна [2, 3]. Более того, отмечалось определенное сходство спектров ОВ-люминесценции и спектров электронной плотности валентной зоны, полученных с помощью рентгеновской эмиссионной и фотоэлектронной спектроскопии. Все это подтверждало объяснение особенностей ОВ-люминесценции с позиций зонной структуры кристаллов.

Наряду с этим для получения численных параметров рекомбинации электронов валентной зоны и дырок остовной зоны предпринимались более упрощенные подходы, в частности рассмотрение процессов в рамках кластерной модели. В расчетах учитывалось ближайшее анионное окружение катиона, возмущенное решеточным потенциалом кристалла. Полученные таким образом результаты [4] в основном также подтверждают зонный подход к объяснению ОВ-люминесценции.

С другой стороны, несколько иная ситуация возникает при наблюдении примесной ОВ-люминесценции, возникающей при введении соответствующего катиона (Cs, Rb и др.) в матрицу, которая не обладает собственной ОВ-люминесценцией. В этом случае, как следует из зонной модели, возможна излучательная рекомбинация электронов валентной зоны с дырками, создаваемыми на примесном остовном уровне катиона. Можно ожидать, что и в случае примесной ОВ-люминесценции структура спектра будет отражать плотность электронных состояний в валентной зоне кристалла-матрицы.

Примесная ОВ-люминесценция наблюдалась в кристаллах SrF<sub>2</sub>—Ba и CaF<sub>2</sub>—Ba [5], K<sub>1-x</sub>Rb<sub>x</sub>F [6] и других системах. В настоящее время нет четкого подтверждения реализации зонного или кластерного подхода к объяснению примесной ОВ-люминесценции. В связи с этим и была предпринята попытка наблюдения примесной ОВ-люминесценции в кристаллах с различным анионным окружением. Исследовались кристаллы KCl, RbCl и SrCl<sub>2</sub>, активированные Cs с концентрацией примеси в расплаве в пределах 0.2—2 мол.%. Возбуждение

спектров ОВ-люминесценции осуществлялось импульсным рентгеновским источником ( $\tau_{\text{и}} = 1.5$  нс,  $U = 35$  кВ,  $I_{\text{а}} = 100$  мкА), кинетика затухания регистрировалась методом счета единичных квантов.

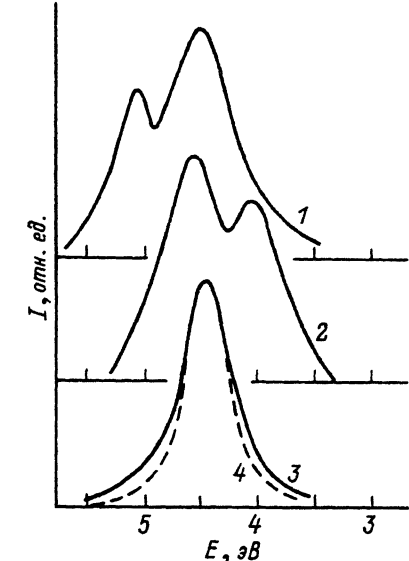
На рисунке приведены спектры рентгенолюминесценции исследованных кристаллов, а также CsCl, зарегистрированные на этапе возгорания импульса люминесценции (временное окно регистрации  $\Delta t = 1$  нс). Все спектры примесной ОВ-люминесценции смещены в сторону меньших энергий по сравнению с таковыми для CsCl. Спектр излучения кристалла SrCl<sub>2</sub>—Cs содержит две полосы, как и чистый CsCl, а спектры кристаллов KCl—Cs и RbCl—Cs состоят из одной полосы. Интенсивность излучения незначительна и составляет, например, для кристалла RbCl—Cs  $\sim 10^{-2}$  от интенсивности CsCl, для которого энергетический выход оценивается как  $\sim 0.1\%$ . Времена послесвечения  $\tau$  для кристаллов CsCl, KCl—Cs и RbCl—Cs близки между собой и составляют около  $1.0 \pm 0.1$  нс, а для SrCl<sub>2</sub>—Cs  $\tau = 3$  нс. Точное определение  $\tau$  в последнем случае затруднительно из-за наличия интенсивной медленной компоненты с временем послесвечения  $\sim 1$  мкс. Спектры излучения слабо чувствительны к изменению температуры кристаллов в диапазоне 77—300 К.

Исследуемая люминесценция ввиду характерных особенностей [7] относится к примесной ОВ-люминесценции и связывается с излучательными переходами дырок  $5p\text{Cs}^+ \rightarrow 3p\text{Cl}^-$ .

Как следует из полученных экспериментальных результатов, кристаллы с октаэдрическим анионным окружением (координационное число  $n = 6$ , структура NaCl) содержат практически одну полосу излучения (KCl—Cs, RbCl—Cs), а в случае  $n = 8$  (структура CsCl) — две полосы излучения. Изменение формы спектра ОВ-люминесценции известно для кристалла CsCl при фазовом переходе от структуры с  $n = 8$  к структуре с  $n = 6$ . В этом случае спектр ОВ-люминесценции из двухполосного превращается в однополосный [8]. Однако пример с CsCl не столь очевиден, поскольку при сравнительно высокой температуре фазового перехода ( $T_c > 730$  К) возможны и другие эффекты, изменяющие форму спектра излучения.

Из измерений следует, что форма спектров примесной ОВ-люминесценции определяется конфигурацией близлежащего анионного окружения. Следовательно, для расчета спектров можно исходить из кластерной модели точечных дефектов в широкощелевых диэлектриках. В этом случае для кристаллов с  $n = 6$  (кластер  $[\text{AX}_6]$ )  $p$ -орбитали катиона и аниона расположены так, что возможны лишь переходы, создающие одну полосу ОВ-люминесценции. В кристаллах со структурой CsCl (кластер  $[\text{AX}_8]$ ) перекрытие  $p$ -орбиталей усложняется, что приводит к появлению дополнительной полосы ОВ-люминесценции. Еще более сложную форму спектра можно ожидать в кристаллах со структурой перовскита, где процессы ОВ-люминесценции проходят в кластере  $[\text{AX}_{12}]$ .

Успешное применение кластерной модели к собственной ОВ-люминесценции понятно, поскольку в этом случае энергетическая структура кристалла может быть приблизительно описана его элементарным фрагментом — кластером. Очевидно, что в случае примесной ОВ-люминесценции



параметры изолированного кластера не могут быть однозначно перенесены на кристалл-матрицу. В связи с этим зонный подход, реализованный для собственной ОВ-люминесценции, не может быть однозначно использован для объяснения примесной ОВ-люминесценции. В первую очередь это относится к тому факту, что спектр примесной ОВ-люминесценции, очевидно, не несет корректной информации о распределении электронов в валентной зоне кристалла-матрицы.

#### Список литературы

- [1] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А. и др. // 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] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // ОиС. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [4] Бикметов И. Ф., Соболев А. Б. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 1. С. 268—272.
- [5] Александров Ю. М., Куусман И. Л., Махов В. Н. и др. // Тез. докл. IX Всес. конф. «Физика ВУФ и его взаимодействие с веществом». М., 1991. С. 18—19.
- [6] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // Sol. St. Commun. 1988. V. 67. N 2. P. 183—185.
- [7] Родный П. А. // ОиС. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068—1074.
- [8] Акерман С. Г., Окушко Н. Б., Шрайбман Б. В. // Тез. докл. IX Всес. конф. «Физика ВУФ и его взаимодействие с веществом». М., 1991. С. 40—41.

Государственный технический университет  
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию  
13 февраля 1992 г.