

УДК 535.37

© 1992

## МОДЕЛИРОВАНИЕ СПЕКТРОВ ВОЗБУЖДЕНИЯ КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ С УЧЕТОМ ПОДВИЖНОСТИ КАТИОННЫХ ДЫРОК

*Н. Ю. Кирикова, В. Н. Махов*

Для кристаллов RbF, CsF и CsCl проведены модельные расчеты спектров возбуждения кросс-люминесценции в диапазоне энергий фотонов 14—30 эВ для температур 90 и 300 К. В расчетах с помощью диффузионной теории учитывалась возможность подвижности катионных дырок. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными спектрами, измеренными ранее с использованием синхротронного излучения. Наилучшее соответствие между расчетными и экспериментальными спектрами получено при отличных от нуля значениях длины диффузии катионных дырок  $L_c$ . «Оптимальные» величины  $L_c$  лежат в диапазоне 30—1000 Å и уменьшаются с ростом температуры.

Исследования последних лет показали, что собственная кратковременная люминесценция ( $\tau \leq 3$  нс), наблюдаемая у ряда галогенидов щелочных и щелочно-земельных металлов, связана с излучательной рекомбинацией электронов валентной (анионной) зоны с дырками в более глуболежащей (остовой) катионной зоне [1,2]. Для обозначения люминесценции этого типа мы будем использовать термин «кросслюминесценция» (КРЛ), предложенный в [3].

Исследования характеристик КРЛ можно рассматривать как новый метод изучения электронной структуры кристаллов [3–6]. Измерения спектров свечения и возбуждения КРЛ позволяют получать численные оценки параметров зонной структуры кристаллов: межзонные расстояния между потолком остовой зоны и дном зоны проводимости  $E_g^c$  (порог спектра возбуждения КРЛ) и между потолками валентной и остовой зон  $E_{vc}$  (максимальная энергия спектра КРЛ), ширину валентной зоны  $\Delta E_v$  (ширина спектра КРЛ), энергию связи катионных экситонов. Так как спектр возбуждения КРЛ (т. е. спектр создания катионных дырок в остовой зоне) в достаточно широкой области за порогом отражает спектр переходов остовная зона—зона проводимости, на которые не наложены переходы из валентной зоны, измерения спектров возбуждения КРЛ, вообще говоря, дают информацию о структуре этих переходов. В простейшем приближении измеряемый в эксперименте спектр возбуждения (спектр квантового выхода) КРЛ  $\eta(E)$  выражается через спектр «парциального» коэффициента поглощения, обусловленного переходами из остовой зоны,  $\mu_c(E)$  ·  $k$

$$\eta(E) = \text{const} (1 - R(E)) \mu_c(E) / \mu(E), \quad (1)$$

где  $\mu(E)$  — полный коэффициент поглощения,  $R(E)$  — коэффициент отражения. Однако в общем случае необходимо также учитывать возможность подвижности катионных дырок [4, 5], что можно сделать, используя простую диффузионную модель и вводя параметр длины диффузии катионных дырок  $L_c$ .

В работе [7] методом Монте-Карло проведено моделирование спектров возбуждения КРЛ в кристаллах CsBr, для которых свойства КРЛ (в частности, температурное тушение) в значительной мере определяются безызлучательным

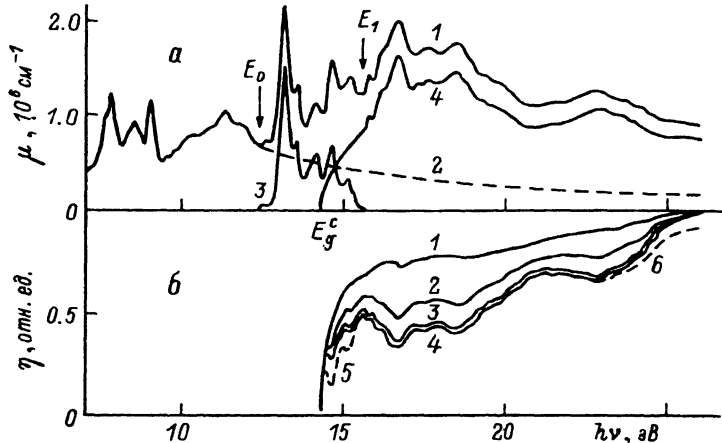


Рис. 1. а) Разбиение спектра поглощения (1) кристалла CsCl (при температуре жидкого азота) на парциальные спектры поглощения, обусловленные переходами из валентной зоны (2), созданием катионных экситонов (3), переходами из остоной зоны (4). б) Расчетные спектры возбуждения кросс-люминесценции для кристалла CsCl (при температуре жидкого азота) при значении параметра длины диффузии катионных дырок  $L_c = 0$  (1), 100 (2), 1000 (3), 10 000 Å (4—6) с учетом вклада катионных экситонов и процессов размножения (1—4), без учета вклада катионных экситонов (5), без учета процессов размножения (6).

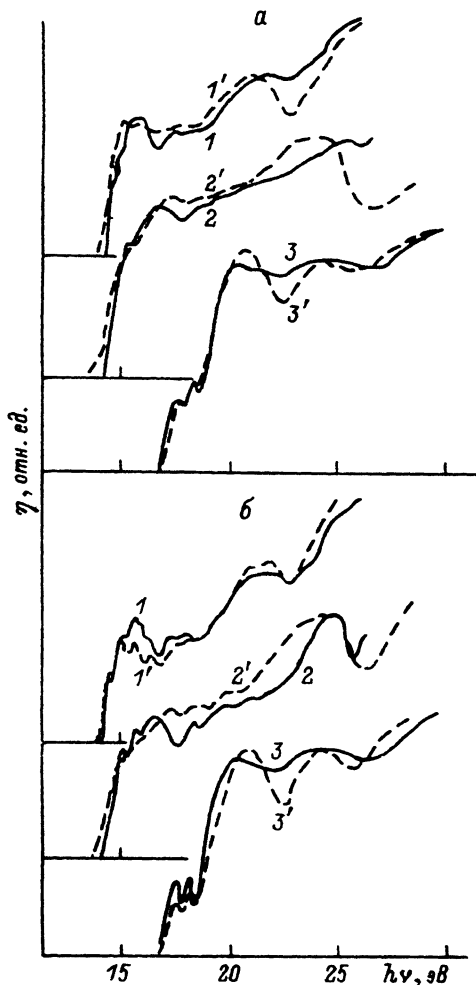
Оже-распадом катионных дырок, рождающихся не вблизи потолка остоной зоны. В расчетах, проведенных в [7], катионные дырки считались локализованными, а поправки на отражение не учитывались. В данной работе проведены модельные расчеты спектров возбуждения КРЛ для кристаллов RbF, CsF и CsCl, для которых не наблюдается температурного тушения КРЛ, т. е. процессы Оже-распада не играют существенной роли. Расчеты были выполнены в области энергий фотонов 14—30 эВ, для которой имелась возможность сравнения с экспериментальными спектрами, полученными в [4, 5] для двух значений температуры. Подвижность катионных дырок вводилась аналогично расчетам для валентных дырок (см., например, [8]) с помощью диффузионной модели. Учитывался также вклад в интенсивность КРЛ процессов создания горячими фотоэлектронами вторичных катионных дырок (процессов размножения).

Спектр возбуждения КРЛ рассчитывался по формуле

$$\eta(E) = \frac{(1 - R(E))}{(1 + \mu(E) L_c)} \left[ \frac{\mu_c(E)}{\mu(E)} (1 + f_s^c(E)) + \frac{\mu_v(E)}{\mu(E)} f_s^v(E) \right], \quad (2)$$

где помимо ранее обозначенных параметров введены:  $\mu_v(E)$  — «парциальный» коэффициент поглощения, обусловленный переходами из валентной зоны;  $f_s^v(E)$  и  $f_s^c(E)$  — вероятности создания вторичной катионной дырки горячим фотоэлектроном, образующимся при поглощении фотона (с энергией  $E$ ) с переходом соответственно из остоной и валентной зоны. Рассматривались только первые пороги этих процессов при энергиях  $E = 2E_g^c$  и  $E = E_g + E_g^c$  ( $E_g$  — ширина запрещенной зоны) соответственно, в области которых имеются экспериментальные данные по спектрам возбуждения КРЛ. При этом применялось самое простое приближение постоянной плотности состояний в валентной и остоной зонах, а также предполагалась равномерность рассеяния горячих фотоэлектронов на всех состояниях валентной и остоной зон. В таком приближении значения функции  $f_s^c(E)$  и  $f_s^v(E)$  не превышают 0.5. Величины параметров  $E_g$ ,  $\Delta E_v$  и  $\Delta E_c$  (ширина остоной зоны), используемые при расчетах  $f_s^c(E)$  и  $f_s^v(E)$ , были взяты из [9].

Рис. 2. а) Расчетные (1—3) и экспериментальные (1'—3') спектры возбуждения кросс-люминесценции для кристаллов CsCl (1, 1'), CsF (2, 2') и RbF (3, 3') при «оптимальных» значениях параметра  $L_c = 100$  (1), 50 (2), 30 Å (3).  $T = 300$  К. б) Расчетные (1—3) и экспериментальные (1'—3') спектры возбуждения кросс-люминесценции для кристаллов CsCl (1, 1'), CsF (2, 2') и RbF (3, 3') при «оптимальных» значениях параметра  $L_c = 1000$  (1), 300 (2), 50 Å (3) (температура жидкого азота).



Фактически учет процессов создания вторичных катионных дырок дает небольшие поправки в расчетные спектры в высокоэнергетической части рассматриваемой области энергий (рис. 1, б).

Данные о спектрах отражения и поглощения были взяты из работ [10—13]. Для кристаллов CsF, CsCl спектры поглощения были рассчитаны из спектров отражения по соотношениям Крамерса—Кронига. Полный спектр поглощения разбивался на три «парциальных» спектра:  $\mu = \mu_v + \mu_{ex} + \mu_c$  (см. пример разбиения для кристалла CsCl на рис. 1, а), где, кроме ранее упомянутых обозначений  $\mu_v(E)$  и  $\mu_c(E)$ , введен также спектр поглощения, соответствующий созданию катионных экситонов,  $\mu_{ex}(E)$ . Катионный экситон не дает прямого вклада в КРЛ, так как дырка, экранированная связанным с ним электроном, имеет очень малую вероятность рекомбинаций со «свободным» электроном валентной зоны. Поэтому обычно предполагается, что только  $\mu_c(E)$  ответствен за возникновение КРЛ в результате прямого оптического создания катионных дырок. Однако в расчетах в ряде случаев учитывался также и  $\mu_{ex}(E)$  (см. ниже);  $\mu_v(E)$  прудлевался в высокоэнергетичную область асимптотической зависимостью:  $\mu_v(E) = \mu_v(E_0) (E_0/E)^2$ ;  $\mu_c(E)$  вблизи порога поглощения  $E_g^*$  аппроксимировался выражением  $\mu_c(E) = \alpha (E - E_g^*)^{1/2} E$ . Точки «сшивания»  $E_0$  и  $E_1$  спектров парциальных коэффициентов поглощения выбирались в соответствующих минимумах спектра полного коэффициента поглощения (рис. 1, а).

Результаты расчетов спектров возбуждения КРЛ для кристалла CsCl (при 100 К) при различных значениях параметра  $L_c$  показаны на рис. 1, б. Расчетные спектры, наиболее близко соответствующие экспериментальным, взятым из [4,5], показаны на рис. 2. В узкой области вблизи края возбуждения КРЛ удается улучшить соответствие между расчетными и экспериментальными спектрами, если предположить зависимость  $L_c$  от энергии, а именно рост  $L_c$  при увеличении энергии над пороговой (в пределах ширины остоной зоны) от нуля до величины, используемой для расчета остальной части спектра (RbF), а также если вместо  $\mu_c(E)$  в расчетной формуле использовать выражение  $\mu_c(E) + \mu_{ex}(E) C(E)$ , где  $C(E)$  — некоторая монотонная функция, обращающаяся в нуль при  $E = E_g^*$  и

достигающая единицы при  $E = E_1$  (CsCl и CsF; рис. 1, б). По-видимому, в этой области заметную роль в процессах возбуждения КРЛ играют катионные экситоны (с энергией, большей  $E_g^c$ , в результате распада (автоионизации) которых образуются свободные катионные дырки, дающие дополнительный вклад в КРЛ.

Хотя количественно трудно определить «самое оптимальное»  $L_c$ , тем не менее качественный анализ позволяет уверенно утверждать, что 1) во всех случаях экспериментальные спектры имитируются лучшим образом при значении  $L_c$ , отличном от нуля, причем величины  $L_c$  имеют тот же порядок, что и для валентных дырок; 2) при температуре жидкого азота «оптимальное»  $L_c$  имеет большую величину, чем при комнатной температуре, что подтверждает эффект более быстрой локализации катионных дырок при повышении температуры, ранее отмеченный в [5]. Такое изменение  $L_c$  с температурой можно ожидать в случае, если для осуществления процесса локализации катионной дырки (точнее, о локализации экситоноподобного связанного состояния катионной дырки и электрона валентной зоны) требуется энергия активации. Выяснение конкретной природы подвижности катионных дырок (миграция нетермализованных или термализованных свободных дырок, прыжковая диффузия локализованных дырок) требует дальнейших исследований.

В заключение заметим, что более корректный учет динамики катионных экситонов на краю спектра возбуждения КРЛ и процессов размножения в высокоэнергетичной области, а также учет возможности безызлучательного Оже-распада (энергетически разрешенного) части катионных дырок, рождающихся в области вблизи дна остовной зоны, могут существенно улучшить результаты расчетов с помощью предложенной методики.

Авторы благодарят А. Н. Васильева за полезные обсуждения результатов работы.

#### Список литературы

- [1] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. С. 2865—2867.
- [2] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 4. С. 140—142.
- [3] Janson I. L., Krumins V. I., Ruchko Z. A., Valbis I. A. // Phys. Stat. Sol. (b). V. 144. N 2. P. 835—844.
- [4] Aleksandrov Yu. M., Makhov V. N., Syrejshchikova T. I., Yakimenko M. N. // Nucl. Instrum. and Methods. 1987. V. A261. N 2. P. 153—155.
- [5] Александров Ю. М., Махов В. Н., Хайдуков Н. М., Якименко М. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 235—238.
- [6] Makhov V. N. // Nucl. Instrum. and Methods. 1991. V. A308. N 1, 2. P. 187—189.
- [7] Kikas A., Elango M. // Nucl. Instrum. and Methods. 1991. V. A308. N 1, 2. P. 211—214.
- [8] Эланго М. А., Жураковский А. П., Кадченко В. Н., Сорокин Б. А. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1977. Т. 41. № 7. С. 1314—1320.
- [9] Poole R. T., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 5179—5189.
- [10] Peimann C. J., Skibowski M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V. 46. N 2. P. 655—665.
- [11] Rubloff G. W. // Phys. Rev. B. 1972. V. 5. N 2. P. 662—684.
- [12] Saile V., Skibowski M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V. 50. N 2. P. 661—672.
- [13] Watanabe M., Nishida H., Ajiri A. // Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Braunschweig: Pergamon — Vieweg, 1974. P. 370—374.