ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 2, № 3 (1998) с. 371–375

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No. 3 (1998) p. 371–375

ДОМІШКОВА ОСТОВНО–ВАЛЕНТНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ І РОЗПАД ОСТОВНИХ ЗБУДЖЕНЬ У ЗМІШАНИХ КРИСТАЛАХ $K_{1-x}Cs_xCl$ ТА $Rb_{1-x}Cs_xCl$

А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, М. С. Михайлик, Г. Б. Стриганюк
Львівський державний університет імені Івана Франка, кафедра експериментальної фізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна

(Отримано 22 грудня 1997 р.)

Методом люмінесцентної спектроскопії з субнаносекундним часовим розділенням та використанням імпульсних рентґенівського та синхротронного випромінювань досліджені спектрально–кінетичні параметри люмінесценції, що виникає в кристалах $K_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.20$) і $Rb_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.18$) унаслідок рекомбінації валентних електронів з дірками $5p$-остова катіона цезію. Виявлені особливості спектрів збудження випромінювання — значне наростання виходу в околі $5p$-остова цезію та структура спектра в області збудження $3p$K– та $4p$Rb–остовних станів — обговорено, виходячи з особливостей процесів випромінювального і Оже–розпаду остовних збуджень матриці та домішки.

Ключові слова: остовно–валентна люмінесценція, остовні збудження, остовні екситони, спектри збудження, кінетика люмінесценції.

PACS number(s): 71.35.–y, 71.55.–i, 78.55.Fv

I. ВСТУП

Процеси розпаду високоенерґетичних остовних збуджень у твердих тілах є предметом постійної уваги дослідників протягом тривалого часу. Особлива актуальність цієї проблеми зумовлена потребою у створенні “безртутних” люмінофорів, високий квантовий вихід яких може бути досягнутий за рахунок специфічних ефектів помноження електронних збуджень за участю остовних станів [1]. В останні роки для вивчення цих процесів широко використовують дослідження фотоелектронних спектрів [2–4], спектрів утрат низькоенерґетичних електронів [5] та спектрів збудження люмінесценції [6]. Вони суттєво доповнюють інформацію про процеси створення первинних високоенерґетичних збуджень, одержану за допомогою традиційних експериментальних методик вимірювання спектрів відбивання та поглинання у ВУФ–області спектра [7, 8]. Проте згадані методи дають змогу вивчати процеси розпаду остовних збуджень лише на їхній кінцевій стадії, будь це Оже–розпад, фотоемісія вторинних електронів або ж вторинне випромінювання певного спектрального складу. Крім цього, оскільки релаксація остовних дірок відбувається за дуже короткий час (10^{-12}–10^{-15} с), спроби простежити динаміку цих процесів здебільшого наражаються на все ще суттєві труднощі методичного характеру.

Певні сподівання на успіх у цій області пов'язують з дослідженнями процесів розпаду остовних збуджень у низці сполук, у яких енерґія збудження найвищої остовної зони E_c не перевищує подвоєного значення ширини забороненої зони E_g: $E_c < 2E_g$. При такому співвідношенні енерґетичних параметрів кристала традиційний Оже–розпад остовних збуджень, що звичайно супроводжується створенням двох діркових станів у валентній зоні, заборонений, а релаксація остовних збуджень відбувається шляхом випромінювальної рекомбінації з електронами валентної зони. Випромінювання, яке спостерігаємо в результаті цього процесу — остовно–валентна люмінесценція (ОВЛ), — характеризується рядом специфічних особливостей, що суттєво відрізняють її від традиційних видів люмінесценції [9]. За відсутности Оже–процесів час життя для дірок з найвищої остовної зони складає $\sim 10^{-9}$ с і визначається ймовірністю їхньої випромінювальної анігіляції з валентними електронами. Остання обставина надає неординарну можливість дослідити еволюцію остовних збуджень у таких системах за допомогою спектроскопії часового розділення. У цьому плані особливий інтерес викликає вивчення домішкової ОВЛ — випромінювання, що спостерігається в широкозонних галогенідах, у яких домішка формує стани в забороненій зоні між валентною та остовною зонами матриці (рис. 1). Якщо енергія йонізації остова домішки E'_c не перевищує значення $2E_g$ кристала, в такій системі при високоенергетичному збудженні спостерігаємо випромінювання, зумовлене рекомбінацією діркових станів остова домішки з електронами валентної зони [10]. Таким чином, домішкова ОВЛ є додатковим випромінювальним каналом розпаду домішкових остовних збуджень у таких системах. Як і у випадку власної ОВЛ, виникнення такого домішкового випромінювання в тій чи іншій мірі пов'язано з низкою інших ефектів — таких як термалізація і локалізація остовних дірок, непружне розсіяння електронів, створення дефектів, передача енергії збудження і т.п. Усе це знаходить своє відображення у спектральних та кінетичних характеристиках цього випромінювання. Прикладом можуть бути нещодавні дослідження процесів передачі енергії між остовними станами матриці та домішки в змішаних кристалах

$Rb_{1-x}Cs_xF$ [11]. Значний інтерес викликає також можливість практичного застосування сполук з домішковою ОВЛ для створення ефективних та швидкодіючих детекторів йонізуючого випромінювання [12]. Таким чином, дослідження домішкової ОВЛ створюють умови для з'ясування цілої низки принципових питань, що стосуються особливостей трансформації високоенерґетичних збуджень в оптичне випромінювання у твердих тілах.

У нашій роботі подані результати досліджень домішкової ОВЛ у змішаних кристалах $K_{1-x}Cs_xCl$ та $Rb_{1-x}Cs_xCl$. Вибір цих сполук зумовлений такими основними причинами: 1) вони утворюють неперервну послідовність твердих розчинів [13]; 2) у цих кристалах при високоенерґетичному збудженні виявлена смуга випромінювання домішкової ОВЛ з максимумом при 4.5 еВ [10]; 3) на сьогодні відома значна кількість як експериментальних, так і теоретичних даних стосовно енерґетичної структури та люмінесцентних властивостей кристалів KCl, RbCl та CsCl (див., напр., книгу [14] та поклики у ній). Усе це дає змогу розглядати змішані кристали $K_{1-x}Cs_xCl$ та $Rb_{1-x}Cs_xCl$ як зручні об'єкти досліджень.

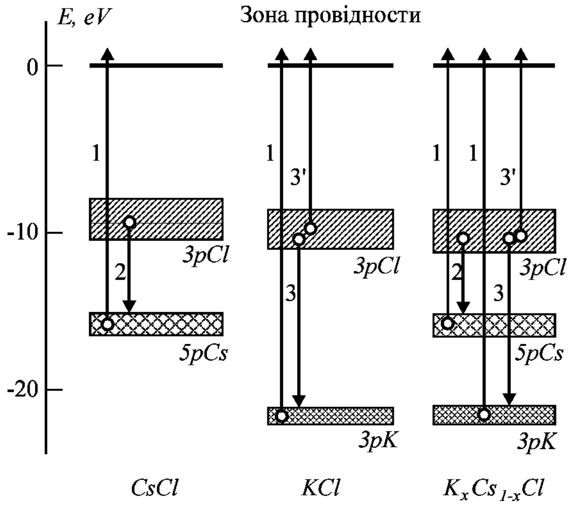

Рис. 1. Схема енерґетичної зонної структури та процесів утворення і випромінювального розпаду остовних збуджень у кристалах CsCl, KCl і $K_{1-x}Cs_xCl$. 1 — утворення остовних збуджень; 2 — випромінювальні переходи (ОВЛ); 3, 3' — безвипромінювальний Оже–розпад.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Змішані кристали $K_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.2$) та $Rb_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.18$), а також CsCl вирощували методом Бриджмена у кварцевих ампулах із сировини марки "осч". Вимірювання спектрів люмінесценції та кінетики її спаду були проведені при імпульсному рентґенівському збудженні. Вимірювання спектрів збудження люмінесценції здійснювали за допомогою спектрофотометричної апаратури станції SUPERLUMI з використанням випромінювання ВУФ–діяпазону від синхротронного прискорювача DESY (Гамбурґ, Німеччина). Методика спектроскопії з часовим розділенням дала змогу окремо реєструвати спектри збудження швидкої та повільної складових випромінювання. Наведені в статті спектри збудження домішкової ОВЛ одержано на початковій стадії спаду імпульсу люмінесценції з часовим вікном 10 нс.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Власна люмінесценція чистих кристалів RbCl та KCl спостерігається лише за низьких температур і повністю погашена вже при температурі рідкого азоту. Спектри власної люмінесценції цих кристалів, так само, як і спектри збудження власного випромінювання, досліджені доволі детально [15, 16]. Згідно з останніми уявленнями, смуги люмінесценції 2.2 еВ (RbCl) та 2.3 еВ (KCl), які спостерігають при $T = 4.2$ K, зумовлені випромінювальним розпадом зміщеного автолокалізованого екситону (АЛЕ) [15]. Час життя АЛЕ при $T = 4.2$ K становить $\sim 10^{-3}$ с. Уведення в матриці KCl та RbCl йонів цезію викликає появу смуги випромінювання домішкової ОВЛ з максимумом при 4.5 еВ та часом випромінювального розпаду $\sim 10^{-9}$ с. На рис. 2 наведені спектри швидкої компоненти рентґенолюмінесценції, яку спостерігали в кристалах $Rb_{0.98}Cs_{0.02}Cl$ та $K_{0.98}Cs_{0.02}Cl$ при $T = 300$ K (криві 1 і 2). Смуга випромінювання з максимумом при 4.5 еВ у кристалах $K_{1-x}Cs_xCl$ і $Rb_{1-x}Cs_xCl$ пов'язується з випромінювальною рекомбінацією $3p$–валентних електронів хлору з дірками, утвореними в $5p$–остові домішки цезію. Інтенсивність домішкової ОВЛ монотонно зростає із збільшенням x в усьому діяпазоні зміни концентрацій.

На відміну від кристалів CsCl, де в спектрі ОВЛ видно дві смуги з максимумами 5.1 еВ та 4.5 еВ (рис. 2, крива 3), у спектрах домішкової ОВЛ змішаних хлоридів виявлений лише один максимум. Така суттєва відмінність спектрів пояснюється на основі кластерної моделі, згідно з якою структура найближчого аніонного оточення цезію є основним фактором, що визначає форму спектрів ОВЛ [17]. Відповідно до цієї моделі один максимум у спектрі є характерним для випромінювання ОВЛ–активного катіона в октаедричному аніонному оточенні, що є властивим для кубічної гранецентрованої ґратки. З іншого боку, для ОВЛ–активного катіона, оточеного вісьмома аніонами, чітко розрізняють дві смуги випромінювання. Виходячи з отриманих даних, можна вважати, що при $x \leq 0.20$ йони цезію в змішаних кристалах $K_{1-x}Cs_xCl$ і $Rb_{1-x}Cs_xCl$ переважно заміщують катіони матриці, займаючи їхнє регулярне положення.

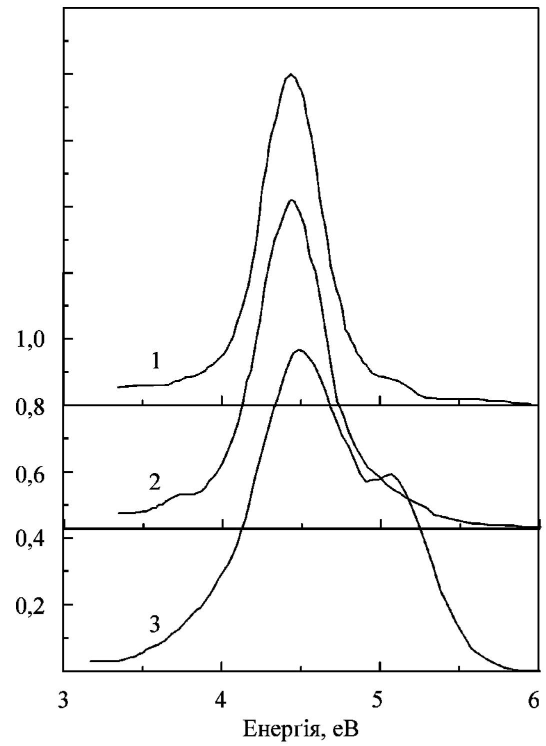

Рис. 2. Спектри рентґенолюмінесценції кристалів $Rb_{0.98}Cs_{0.02}Cl$ (1), $K_{0.98}Cs_{0.02}Cl$ (2) та CsCl (3) при $T = 300$ K.

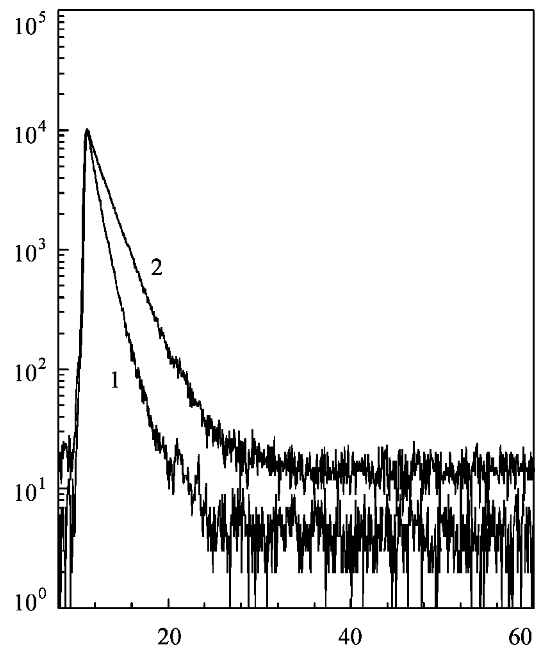

Рис. 3. Криві спаду інтенсивности випромінювання для смуги люмінесценції з максимумом 4.5 eB в кристалах CsCl (1) та $Rb_{0.82}Cs_{0.18}Cl$ (2) при збудженні фотонами з енергією 15 eB ($T = 300$ K).

Криві спаду інтенсивности свічення домішкової ОВЛ у змішаних кристалах, а також власної ОВЛ CsCl (смуга з максимумом 4.5 eB) при збудженні синхротронним випромінюванням наведені на рис. 3. Як домішкова, так і власна ОВЛ загасає з незначним відхиленням від експоненціяльного закону, внаслідок чого найкращі результати дає апроксимація кривої спаду інтенсивности свічення за допомогою двох експонент. Коротша константа τ_1 для всіх кристалів у межах точности використаної процедури двоекспоненціяльної апроксимації складає 0.5 ± 0.1 нс. Значення τ_2 є однаковим для змішаних хлоридів ($\tau_2 = 2.0 \pm 0.1$ нс) і дещо меншим у чистому хлориді цезію ($\tau_2 = 1.4$ нс). Зауважимо, що останнє значення доволі добре узгоджується з попередніми даними вимірювань τ у CsCl [18]. Відхилення від експоненціяльного закону спаду інтенсивности ОВЛ пояснюється поверхневими втратами та взаємодією з вторинними збудженнями [18, 19].

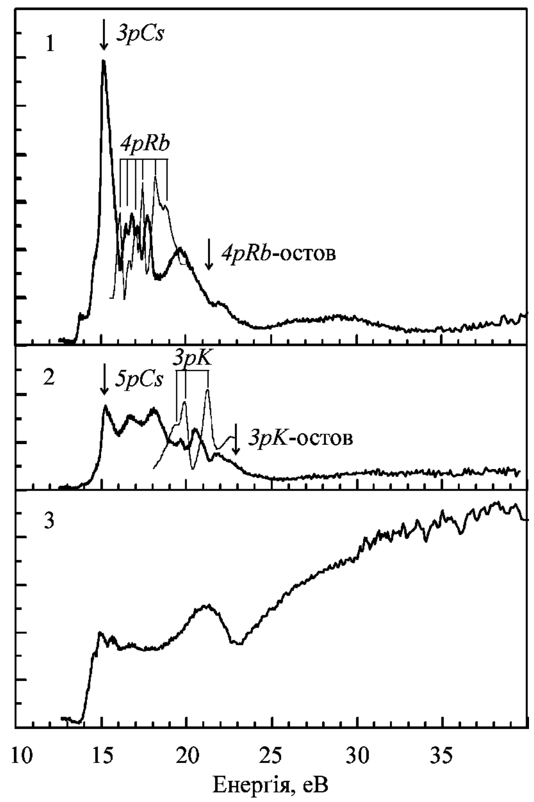

Рис. 4. Спектри відбивання (тонка лінія) та спектри збудження смуги люмінесценції з максимумом 4.5 eB у кристалах $Rb_{0.82}Cs_{0.18}Cl$ (1) $K_{0.80}Cs_{0.20}Cl$ (2) та CsCl (3) ($T = 300$ K).

Спектри збудження домішкової ОВЛ у кристалах $Rb_{0.82}Cs_{0.18}Cl$, $K_{0.80}Cs_{0.20}Cl$ та хлориді цезію показані на рис. 4. Зазначимо, що спектри вимірювали за однакових умов збудження та реєстрації випромінювання, а тому графіки на рис. 4 дають змогу оцінити реальне співвідношення інтенсивностей випромінювання в цих кристалах. Як видно з наведених даних, спектри збудження смуги випромінювання з максимумом при 4.5 еВ мають чіткий поріг в околі 14 еВ, що відповідає початкові фотойонізації $5p$–остовних рівнів катіонів цезію. Положення порога збудження домішкових остовних рівнів цезію в змішаних хлоридах доволі добре корелює з розміщенням порога збудження власної ОВЛ у чистому CsCl, що також служить безпосереднім доказом остовно–валентної природи випромінювання.

Найцікавішою особливістю спектрів збудження домішкової ОВЛ є відносно високий вихід випромінювання при збудженні в районі $5p$–остову домішки цезію. Незважаючи на те, що загальна кількість ОВЛ–активних йонів цезію, які можуть брати участь у випромінювальних переходах у змішаних кристалах, є значно меншою, аніж у чистому CsCl (у нашому випадку — у п'ять раз), світловихідвипромінювання при збудженні в цій області залишається несподівано високим. Особливо це відчутно для кристалів $Rb_{1-x}Cs_xCl$, в яких для $x = 0.18$ інтенсивність випромінювання при збудженні у максимумі 15.1 еВ фактично в три рази перевищує відповідне значення для чистого CsCl. Положення цього максимума разом з низькоенерґетичним плечем в околі 14.6 еВ збігається з позицією піків відбивання $5p$–остовного екситону цезію ($j = 1/2$) [7].

Щоб пояснити таке суттєве зростання ефективности збудження домішкової ОВЛ саме в околі $5p$–остова домішки Cs, необхідно розглянути вплив поверхневих утрат. Відомо, що в максимумах поглинання, коли глибина проникнення світлових квантів є малою, більшість електронних збуджень формується в тонкому приповерхневому шарі. Унаслідок великої концентрації дефектів у цьому шарі релаксація таких збуджень переважно відбувається шляхом їх безвипромінювального розпаду, що приводить до зменшення інтенсивности люмінесценції при збудженні в області сильного власного поглинання. На нашу думку, унаслідок своєрідного "розчинення" цезію в матриці кристала для області $5p$–остова Cs характерні малі втрати на відбивання та порівняно велика глибина проникнення світла в кристал: тобто поглинання енергії збудження відбувається здебільшого в об'ємі кристала. Унаслідок цього суттєво послаблюються поверхневі втрати, що приводить до підвищення виходу домішкової ОВЛ. У цьому випадку спостерігаємо ефект, аналогічний для люмінесценції домішкових центрів у кристалах, коли спектр збудження випромінювання корелює із спектром поглинання домішки.

Порівняльний аналіз спектрів збудження домішкової ОВЛ змішаних хлоридів в околі $4p$Rb– та $3p$K–остовних станів (рис. 4) із спектром збудження власної ОВЛ CsCl показує, що процес виникнення та розпаду збуджень у $5p$–остові домішки цезію відбувається значною мірою під впливом та за участю остовних станів матриці. В області утворення $4p$Rb– та $3p$K–остовних екситонів у спектрах збудження домішкової ОВЛ спостерігаємо набір різких піків, за яким йде поступове падіння виходу люмінесценції. Докладне порівняння спектрів збудження домішкової ОВЛ зі спектрами відбивання чистих кристалів KCl і RbCl [7] у районі остовних екситонів показало, що між ними є чітка антикореляція: піки відбивання збігаються з мінімумами в спектрах збудження і навпаки. Подібна антикореляція в області остовних екситонів є відомою для спектрів збудження люмінесценції АЛЕ [16] та спектрів фотовиходу [20] і пояснюється гасінням люмінесценції на поверхневих дефектах та втратами на відбивання. Однак у нашому випадку ефект, що спостерігаємо в цій області, повинен зумовлюватися включенням у процеси розпаду $3p$K– та $4p$Rb–остовних екситонів матриці. Збудження в цій області приводить до утворення як дірок в остові домішки цезію, так і остовних екситонів матриці, які розпадаються без випромінювальння, зменшуючи цим самим долю остовних дірок, що беруть участь у випромінювальних переходах. Особливо відчутним є цей ефект у змішаних кристалах $Rb_{1-x}Cs_xCl$, у яких стани $5p$–остова домішки Cs в області енергій понад 16 еВ перекриваються з $4p$Rb–станами остовних екситонів. Останні перехоплюють основну долю енерґії збудження, формуючи конкурентний канал для безвипромінювального розпаду високоенерґетичних збуджень і послаблюючи тим самим інтенсивність випромінювання.

Коли енергія квантів досягає порога збудження остова калію (23 еВ) та рубідію (21 еВ) [20], у спектрах збудження домішкової ОВЛ спостерігаємо швидке падіння світловиходу. В області 25–40 еВ він зменшується в 10 разів відносно свого максимального значення і залишається практично постійним, на відміну від стрімкого наростання виходу власної ОВЛ у CsCl. В цій області у змішаних кристалах, в основному, збуджуються остовні стани катіонів матриці, які переважно релаксують безвипромінювально шляхом Оже–розпаду. Оскільки Оже–розпад є внутрішньоатомним процесом, то він не приводить до появи дірок у $5p$–остові Cs. Це дає підставу вважати, що лише безпосереднє збудження домішкових катіонів цезію дає вклад у люмінесценцію, тоді як збуджені остовні стани рубідію та калію розпадаються безвипромінювально і не передають енергії до ОВЛ–активного катіона цезію.

IV. ВИСНОВКИ

Підсумовуючи одержані результати, можна зробити висновок, що збудження домішкової ОВЛ у змішаних кристалах $K_{1-x}Cs_xCl$ і $Rb_{1-x}Cs_xCl$ відбувається лише при безпосередньому утворенні діркових станів в остові домішки цезію під час його фотойонізації. Поява дірок в остові калію та рубідію і їх подальший безвипромінювальний Оже–розпад є конкуруючим процесом, що приводить до зменшення числа остовних збуджень, які беруть участь у випромінювальній релаксації шляхом ОВЛ. Це дає підставу стверджувати, що передача енергії між двома остовними станами можлива лише у випадку повної або часткової заборони Оже–розпаду для цих станів.

V. ПОДЯКИ

Автори висловлюють подяку проф. Г. Ціммерерові за надану можливість провести вимірювання з використанням синхротронного випромінювання, а також проф. Я. О. Довгому за плідну дискусію.

[1] A. Meijerink, R. T. Wegh, A. van Dijken, D. van Maekelbergh, in *Int. Conf. on f–Elements, ICFE3, September 14–19, 1997, Paris, France*, p.133.
[2] M. Kamada, O. Aita, K. Ichikawa, M. Okusawa, K. Tsutsumi, Phys. Rev. B **45**, 12725 (1992).
[3] W. L. O'Brien, J. Jia, Q.–Y. Dong, T. A. Callcott, D. L. Mueller, D. L. Ederer, N. D. Shinn, S. C. Woronick, Phys. Rev. B **44**, 13277 (1991).
[4] M. Elango, R. Ruus, A. Kikas, A. Saar, A. Ausmees, I. Martinson, Phys. Rev. B **53**, R5978 (1996).
[5] T. Mabuchi, H. Toda, H. Yamanaka, J. Phys. Soc. Jpn. **62**, 246 (1993).
[6] V. Mikhailin, Nucl. Instrum. Method. A **261**, 107 (1987).
[7] G. W. Rubloff, Phys. Rev. B **5**, 662 (1972).
[8] S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **11**, 2391 (1975).
[9] П. А. Родный, Физ. тверд. тела **34**, 1053 (1992).
[10] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, С. В. Сыротюк, П. А. Родный, Физ. тверд. тела **34**, 1916 (1992).
[11] M. Itoh, M. Ohno, S. Hasimoto, Phys. Rev. Lett. **69**, 1133 (1992).
[12] A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, P. A. Rodnyi, Radiation Measurements **24**, 383 (1995).
[13] Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов, Д. В. Дробот, *Фазовые равновесия в галоидных системах* (Москва, Металургия, 1979).
[14] Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно–галоидных кристаллов* (Рига, Зинанте, 1979).
[15] K. S. Song, R. T. Williams, *Self–Trapped Excitons* (Berlin Heiderberg, Springer–Verlag, 1993).
[16] J. H. Beaumont, A. J. Bourdillon, M. N. Kabler, J. Phys. C **9**, 2961 (1976).
[17] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, П. А. Родный, С. В. Сыротюк, А. П. Шпак, А. Н. Яресько, Физ. тверд. тела **36**, 1666 (1994).
[18] Y. Nunoya, J. Ruan (Gen), S. Kubota, Nucl. Instrum. Method. A **337**, 632 (1994).
[19] M. A. Terekhin, A. N. Vasil'ev, M. Kamada, E. Nakamura, S. Kubota, Phys. Rev. B **52**, 3117 (1995).
[20] A. Ejiri, A. Hatano, K. Nakagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 314 (1994).

IMPURITY CORE–VALENCE LUMINESCENCE AND DECAY OF THE CORE EXCITATIONS IN $K_{1-x}Cs_xCl$ AND $Rb_{1-x}Cs_xCl$ MIXED CRYSTALS

A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, M. S. Mikhailik, G. B. Stryganyuk
The Ivan Franko State University of Lviv, Chair of Experimental Physics,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

Spectral and decay characteristics of emission originating from radiative recombination of valence electrons with outermost $5p$Cs–core holes in $K_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.20$) and $Rb_{1-x}Cs_xCl$ ($x = 0.02 \div 0.18$) crystals are studied by means of time resolved luminescent spectroscopy methods using pulse X–ray and synchrotron excitation. The observed features of the emission excitation spectra, i.e. a substantial increase of the emission yielded in the $5p$Cs–core region and the spectrum structure in the range of excitation of $3p$K– and $4p$Rb–core states are discussed from the viewpoint of the peculiarities of radiative and Auger–decay processes of both the admixture and host core excitations.