JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 2, No. 4 (1998) p. 541–544

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ЗМІШАНОГО ЛІТІЙ–ЦЕЗІЄВОГО ХЛОРИДУ ІЗ ЗАСТОСУВАННЯМ СИНХРОТРОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

В. Б. Михайлик
Львівський державний університет імені Івана Франка,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна

(Отримано 25 лютого 1998 р.)

Приведені результати дослідження люмінесцентних властивостей змішаного літій–цезієвого хлориду з використанням синхротронного випромінювання. Поряд із смугами довготривалого (10^{-6} с) випромінювання, які зумовлені випромінювальною рекомбінацією дефектних центрів (2.5 еВ) та розпадом автолокалізованих екситонів (2.9 та 4.2 еВ), у спектрах люмінесценції виявлена широка смуга з максимумом 4.4 еВ та константою післясвічення 2.0±0.1 нс, яка збуджується фотонами з енергією понад 14.1 еВ. Цю смугу інтерпретуємо як домішкову остовно–валентну люмінесценцію (ОВЛ), обумовлену випромінювальною рекомбінацією валентних електронів та дірок у $5p$–остові цезію.

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

PACS number(s): 71.55.–i, 78.55.Fv

I. ВСТУП

Домішкова остовно–валентна люмінесценція (ОВЛ) ідентифікована нещодавно в ряді хлоридів з домішкою цезію як специфічний канал випромінювального розпаду остовних збуджень [1]. Остовні $5p$–електрони йонів цезію формують у цих сполуках домішкові рівні в енергетичному інтервалі між остовною та валентною зонами матриці. Унаслідок малої енергії йонізації $5p$–остова цезію ($\sim$ 14 еВ) енерґетична віддаль між цими рівнями та валентною зоною є меншою аніж ширина забороненої зони E_g матриці. Тому безвипромінювальний Оже–розпад, який звичайно є основним каналом релаксації остовних збуджень [2, 3], стає енергетично забороненим. За відсутности Оже–процесів час життя домішкових остовних збуджень зростає до $\sim 10^{-9}$ с, що визначається ймовірністю їхньої випромінювальної рекомбінації з валентними електронами. Домішкова ОВЛ, яка виникає в таких системах, тією чи іншою мірою пов'язана з рядом інших ефектів — таких, як термалізація й локалізація остовних дірок, непружне розсіяння електронів, створення дефектів, передача енергії збудження тощо. Усе це знаходить своє відображення у спектральних і кінетичних характеристиках випромінювання. Тому дослідження домішкової ОВЛ дають унікальну можливість простежити еволюцію високоенерґетичних остовних збуджень за допомогою традиційних методів спектроскопії часового розділення. Прикладом цього можуть бути нещодавні дослідження особливостей розпаду остовних збуджень у змішаних кристалах $Rb_{1-x}Cs_xF$ [4], $K_{1-x}Cs_xCl$ [5] та $Rb_{1-x}Cs_xCl$ [6]. Ще одна причина інтересу до вивчення домішкової ОВЛ пов'язана з перспективою можливого застосування сполук з відповідними властивостями для створення ефективних та швидкодіючих детекторів йонізуючого випромінювання [7].

Метою нашої роботи було довести існування домішкової ОВЛ у ще одній системі з ряду лужних хлоридів з домішкою цезію — хлориді літію, а також дослідити спектрально–кінетичні характеристики випромінювання. Оскільки літій–цезієвий хлорид є невпорядкованою системою, на відміну від твердих розчинів заміщення типу лужний галоїд–галоїд цезію [8], то дослідження особливостей домішкової ОВЛ у такій сполуці викликає особливий інтерес з погляду перевірки основних закономірностей, виявлених для сполук із впорядкованою структурою.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Експериментальні взірці літій–цезієвого хлориду, що містять 0.27 молярних частин CsCl, були синтезовані у кварцевих ампулах з відповідних сумішей монокристалічних хлоридів літію та цезію. Однорідні взірці хорошої оптичної якости з кристалічним блиском від сколів були вирощені з розплаву методом Бриджмена.

Вимірювання спектральних та кінетичних параметрів люмінесценції при збудженні випромінюванням ВУФ–діяпазону спектра від синхротронного джерела були проведені на станції SUPERLUMI у Гамбурзькій синхротронній лабораторії HASYLAB (Німеччина). Докладний опис апаратури та методики люмінесцентних досліджень зроблений у поклику [9]. Використання методики спектроскопії з часовим розділенням дало змогу окремо реєструвати спектри збудження та люмінесценції швидкої ($\sim 10^{-9}$ с) та повільної ($\sim 10^{-6}$ с) складових випромінювання.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені спектри люмінесценції сполуки LiCl–0.27 CsCl, одержані при збудженні фотонами з енерґією 21 еВ. Як видно з рис. 1а, при T=300 К основний вклад в інтеґральний спектр випромінювання дає швидка складова з максимумом при 4.4 еВ та півшириною близько 1.6 еВ. У смузі випромінювання з максимумом 2.9 еВ домінує повільна складова. Охолодження зразка до 9 К приводить до зміни форми контуру спектра люмінесценції та його розширення в низькоенерґетичну область (рис. 1б). Остання обставина вказує на появу додаткових смуг випромінювання в цій області. У спектрі повільної компоненти люмінесценції при 9 К чітко розрізняються смуги з максимумами 4.2, 2.9 еВ та низькоенерґетичне плече в околі 2.5 еВ. Спектральне положення першої з цих смуг корелює з максимумом випромінювання автолокалізованого екситона (АЛЕ) у хлориді літію, який розташований при 4.18 еВ і характеризується часом післясвічення $\sim 10^{-4}$ с (T=4.2 К) [10].

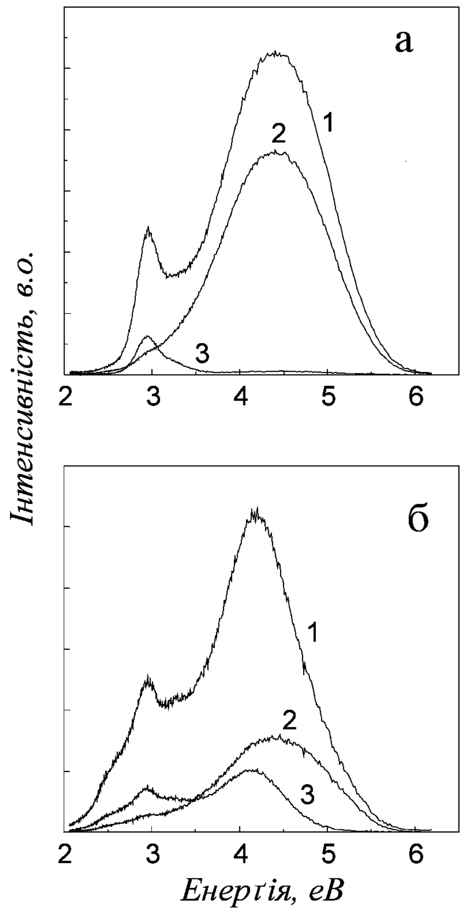

Рис. 1. Спектри люмінесценції LiCl–0.27CsCl, одержані при збудженні фотонами з енерґією 21 еВ. Наведені сумарний спектр випромінювання (1) та його швидка (2) й повільна (3) компоненти. T= 300 (а) та 9 К (б).

У нещодавній роботі [11] смуга люмінесценції 2.92 еВ з довготривалим часом післясвічення ($\sim 10^{-6}$ с), що простежується в чистому CsCl, пов'язана з випромінюванням π–компоненти АЛЕ. При 5 К в цьому кристалі також виявлена смуга люмінесценції в околі 2.6 еВ з тривалим часом післясвічення, яку інтерпретують як тунельну випромінювальну рекомбінацію близькорозташованих V_k– та F– центрів. Беручи до уваги кореляцію часових та спектральних параметрів випромінювання у CsCl з відповідними характеристиками смуг люмінесценції, що спостерігаються у літій–цезієвому хлориді в околі 2.9 та 2.6 еВ, логічно припустити, що вони мають таку ж саму природу, як і в CsCl.

Як випливає з порівняння рис. 1а та 1б, структура спектра випромінювання швидкої компоненти залишається практично незмінною при пониженні температури. Кінетика спаду інтенсивности люмінесценції у смузі з максимумом 4.4 еВ також не залежить від температури, а константа післясвічення становить 2.0±0.1 нс (див. рис. 2). Структура імпульсу, що спостерігається в околі 14 та 55 нс, зумовлена апаратурними особливостями.

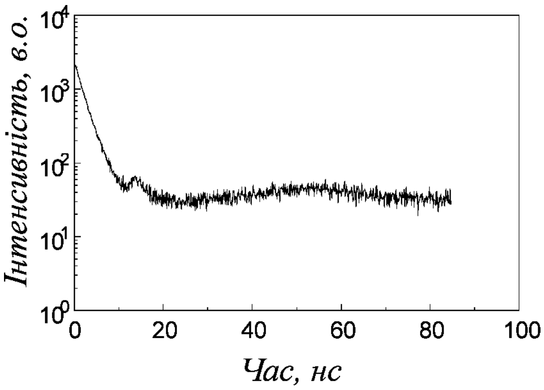

Рис. 2. Крива спаду імпульсу люмінесценції смуги 4.4 еВ у LiCl–0.27CsCl (T=300 К). Збудження фотонами з енерґією 21 еВ.

Зазначені особливості цієї смуги люмінесценції, а також оцінки енерґетичної структури сполуки свідчать, що випромінювання має остовно–валентну природу. Безпосередній доказ цього факту одержаний із вимірювань спектрів збудження люмінесценції. Як видно з рис. 3 (крива 1), де показано спектр збудження смуги 4.4 еВ у LiCl-0.27 CsCl, швидка компонента випромінювання має чітко окреслений поріг в околі 14.1 еВ, що відповідає початкові фотойонізації 5p–остовних рівнів Cs. Положення цього порога збудження доволі добре корелює з початком збудження власної ОВЛ у CsCl (рис. 3, крива 2), що також свідчить на користь запропонованої інтерпретації.

Оскільки найближча остовна зона катіона літію розташована в районі 60 еВ [12], то цілком очевидно, що його остовні стани не проявлятимуться у наведених спектрах збудження домішкової ОВЛ літій–цезієвого хлориду. Отже, особливості спектра збудження слід розглядати, враховуючи участь лише остовних станів цезію та хлору в процесах перетворення енергії. Це є основна відмінність, що визначає особливості інтерпретації для літій–цезієвого хлориду в порівнянні з іншими змішаними хлоридами цезію, де участь остовних станів матриці суттєво визначає структуру спектра збудження домішкової ОВЛ [5, 6]. Так, на противагу спектрам збудження власної ОВЛ у CsCl і домішкової ОВЛ у $K_{1-x}Cs_xCl$ та $Rb_{1-x}Cs_xCl$, які демонструють певну структуру в області фотойонізації катіонних остовів, у спектрі збудження LiCl–0.27 CsCl в районі 14–25 еВ спостерігаємо широку безструктурну смугу.

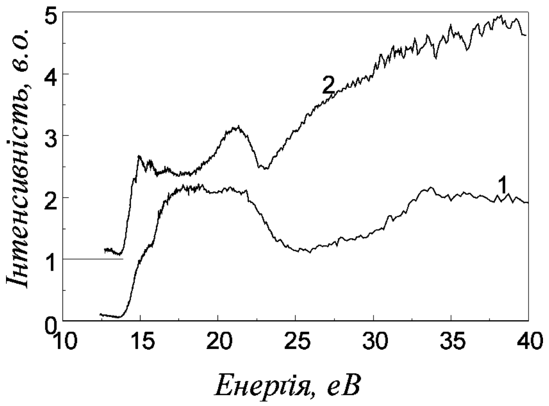

Рис. 3. Спектри збудження смуг люмінесценції 4.4 еВ у LiCl–0.27 CsCl (1) та 4.5 еВ у CsCl (2) (T=300 K).

Величина світловиходу люмінесценції є максимальною і практично постійною при збудженні в області 17–22 еВ. Коли енергія фотонів перевищує 22 еВ, у спектрі спостерігаємо падіння світловиходу домішкової ОВЛ, що зменшується майже вдвоє при 25 еВ. Цей ефект є наслідком виснаження переходів 5pCs — зона провідности та початком збудження 4s станів аніона, які розпадаються безвипромінювально через Оже–процесі не приводять до появи дірок у 5p–остові цезію. З ростом енергії збудження спостерігаємо поступове наростання інтенсивности домішкової ОВЛ. Це можна пов'язати з процесами помноження елементарних збуджень у 5p–остові цезію, які починають проявлятися при енергіях >28 еВ, що відповідає подвоєному значенню енергії фотойонізації 5pCs–станів [13].

IV. ВИСНОВКИ

Одержані результати свідчать, що смуга випромінювання з максимумом 4.4 еВ, виявлена у змішаному літій–цезієвому хлориді, зумовлена випромінювальною рекомбінацією електронів валентної зони з дірками, утвореними в 5p–остові цезію. Так само, як і в інших лужних хлоридах з домішкою цезію, основний вклад у домішкову ОВЛ дає безпосереднє збудження остовних станів цезію.

ПОДЯКА

Автор висловлює подяку докторові фіз.–мат. наук А. С. Волошиновському за допомогу в проведенні експерименту та інтерпретації результатів, а також професорові Г. Ціммерерові за надану можливість провести вимірювання з використанням синхротронного випромінювання.

[1] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, П. О. Родний, М. С. Підзирайло, М. В. Куцик, С. В. Сиротюк, О. М. Яресько, Укр. фіз. журн. **41**, 77 (1996).
[2] G. J. Lapeyre, A. D. Baer, J. Hermanson, J. Anderson, J. A. Knapp, P. L. Gobby, Solid State Commun. **15**, 1601 (1972).
[3] M. Kamada, O. Aita, K. Ichikawa, K. Tsutsumi, Phys. Rev. B **36**, 4962 (1987).
[4] M. Itoh, M. Ohno, S. Hasimoto, Phys. Rev. Lett. **69**, 1133 (1992).
[5] A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, M. S. Mikhailik, P. A. Rodnyi, E. N. Mel'chakov, I. H. Munro, C. Mythen, D. Shaw, G. Zimmerer, J. Becker, M. Runne, Solid State Commun. **103**, 689 (1997).
[6] А. С. Волошиновський, В. Б. Михайлик, М. С. Михайлик, Г. Б. Стриганюк, Журн. фіз. досл. **2**, 371 (1998).
[7] A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, P. A. Rodnyi, Radiat. Measur. **24**, 383 (1995).
[8] Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов, Д. В. Дробот, *Фазовые равновесия в галоидных системах* (Металургия, Москва, 1979).
[9] G. Zimmerer, Nucl. Instrum. Methods A **308**, 178 (1991).
[10] K. S. Song, R. T. Williams, *Self–Trapped Excitons* (Berlin Heidelberg, Springer–Verlag, 1993).
[11] A. Lushchik, E. Feldbakh, A. Frorip, K. Ibragimov, I. Kuusmann, Ch. Luchchik, J. Phys. Cond. Matt. **6**, 2357 (1994).
[12] S. T. Pantelides, Phys. Rev. B **11**, 2391 (1975).
[13] M. Kirm, I. Martinson, A. Lushchik, K. Kalder, R. Kink, Ch. Lushchik, A. Lohmus, Solid State Commun. **90**, 741 (1994).

LUMINESCENCE INVESTIGATIONS OF MIXED LITHIUM–CESIUM CHLORIDE USING SYNCHROTRON RADIATION

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

Emission characteristics of mixed lithium–cesium chloride compounds were studied using synchrotron radiation. In addition to the long–living (10^{-6} s) luminescence bands, attributed to the radiative decay of defect centers (2.5 eV) and self–trapped excitons (2.9 and 4.2 eV), a fast wide–band emission peaked at 4.4 eV with the decay constant of 2.0± 0.1 ns is found to emerge at excitation by photons with the energy above 14.1 eV. This band is assigned to the impurity core–valence luminescence (CVL) caused by radiative recombination of valence electrons and $5p$Cs–core holes.