

УДК 535.37

©1993

КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ВНУТРИЗОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ CsCl

К. У. Ибрагимов, Ф. А. Савиухин

В широком спектральном диапазоне и интервале температур от 5 до 750 К при возбуждении ультрафиолетовой радиацией, рентгеновскими лучами или импульсами электронного пучка наносекундной длительности исследованы кросс-люминесценция CsCl, связанная с излучательными переходами электронов из валентной зоны $3p\text{Cl}^-$ на созданные возбуждением дырки в катионной зоне $5p\text{Cs}^+$, а также свечение в области от 7.3 до 1.7 эВ, связанное с излучательными переходами внутри зоны проводимости. Спектр кросс-люминесценции испытывает резкие изменения в области перехода (740 К) структуры из объемно-центрированной в гранецентрированную. Обсуждается природа других быстрых свечений в CsCl.

Проблеме излучательных переходов между валентной и остоянной зонами ионных кристаллов — так называемой кросс-люминесценции (КЛ) — посвящено большое число сообщений (см., например, [1–6]). Меньшее внимание уделяется другим видам быстрых собственных свечений, как например, внутризонная электронная люминесценция [7,8], обусловленная излучательными переходами внутри зоны проводимости; внутризонная дырочная люминесценция [9–11], обусловленная излучательными переходами внутри заполненных зон и по интенсивности обычно слабее первой вследствие более сильного взаимодействия дырок, чем электронов с колебаниями решетки. В опубликованных до настоящего времени работах явления КЛ и внутризонной люминесценции (ВЛ) изучались порознь на разных соединениях (КЛ — на системах BaF_2 , CsCl , CsBr , CaCsCl_3 и др., ВЛ — на кристаллах NaCl , KCl , RbCl и др.).

Выбирая в качестве основного исследования кристаллы CsCl , мы хотели попытаться одновременно зарегистрировать и количественно изучить оба явления (КЛ и ВЛ) в широком диапазоне температур (5–750 К), включающем в себя, в частности, и область полиморфного перехода (740 К) кристалла CsCl от низкотемпературной модификации с объемно-центрированной решеткой (координационное число 8) к высокотемпературной модификации с гранецентрированной решеткой (координационное число 6). Наша задача облегчалась тем, что для изучаемых нами кристаллов CsCl предварительно были подробно изучены и исследованы различные виды обычных экситонных и рекомбинационных свечений в регулярных (бездефектных) участках кристалла, а также примесных свечений, связанных с введением в CsCl ионов Br^- , I^- , Na^+ , Ba^{2+} , In^+ , Tl^+ и др. [12,13].

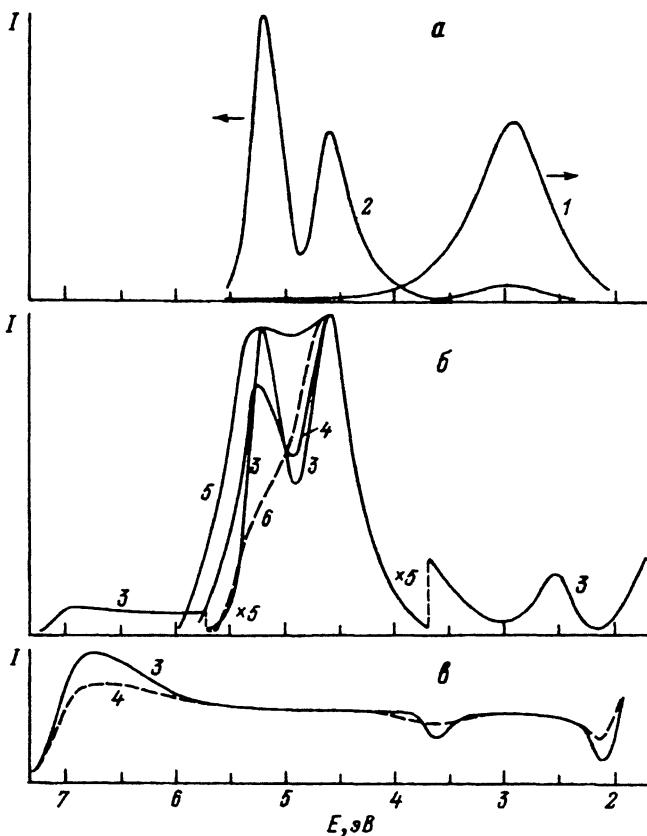


Рис. 1. Спектры излучения кристаллов CsCl (а, б) и RbCl (в), измеренные при возбуждении фотонами с энергией 9.0 эВ (а, 1) рентгеновскими лучами (а, 2) при 5 К или импульсами электронного пучка (б, в) при 80 (3), 300 (4), 690 (5) и 750 К (6), нормированные по максимуму при 4.6 эВ.

1. Для достижения поставленной цели были проведены измерения спектров излучения во всем доступном нам интервале энергий квантов от 1.7 до 7.5 эВ и интервале интенсивностей вплоть до минимально регистрируемых. Для измерений использованы выращенные по методу Сток-баргера кристаллы из сырья, предварительно осущененного и очищенно-го от ионов Br^- и I^- специальной обработкой расплава потоком хлора и многократной (40) зонной плавкой от других примесей. Содержание примесей в кристаллах не превышало 10^{-5} молярных долей [12].

При 5 К возбуждение образцов осуществлялось излучением рентгеновской установки АРОС-50 (50 кВ, 3 мА, Вт) или дейтериевой лампы ЛДД-2 в сочетании с монохроматором ВНМ-3. Свечение кристаллов разлагалось монохроматором МДР-23 и регистрировалось ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов [12, 13]. В интервале температур от 80 до 750 К возбуждение производилось импульсами электронного пучка (300 кВ, 3 нс, $100 \text{ A} \cdot \text{см}^{-2}$), генерируемого разработанным Месяцем и Ковальчуком [14] генератором ГИН-600. Излучение образцов регистрировалось ФЭУ 9863 ВQ, сочлененного с осциллографом С1-75, телека-

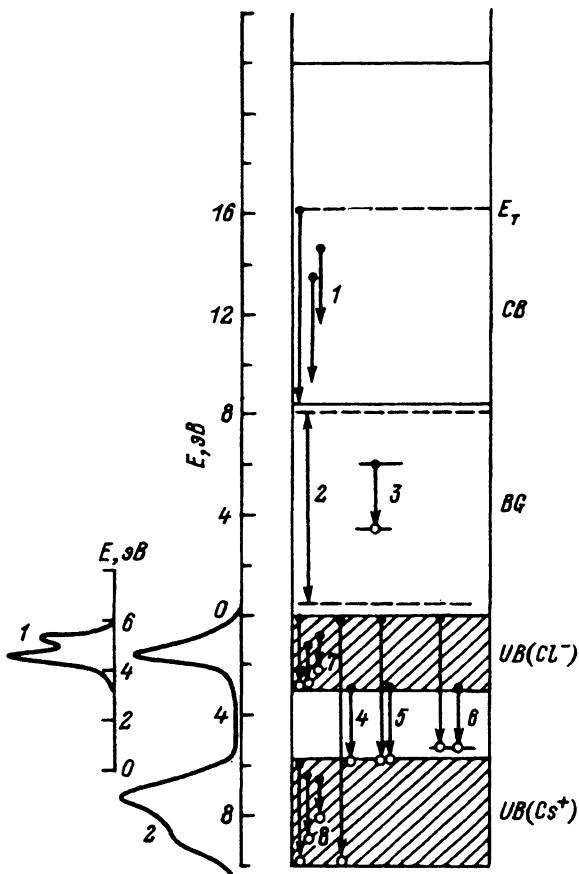


Рис. 2. Спектры кросслюминесценции при 300 К (1) и фотоэлектронной эмиссии по [23] (2) и схематизированная зонная схема CsCl.

Стрелками изображены переходы, обусловливающие внутризонную электронную (1), внутризонную дырочную (7, 8) люминесценцию, свечение (возбуждение) нерелаксированных (2) и релаксированных (3) экситонов и кросслюминесценцию, возникающую при рекомбинации нерелаксированных электронов $3p\text{Cl}^-$ -зоны с нерелаксированными (4), релаксированными (5) и автолокализованными (6) дырками $5p\text{Cs}^+$ -зоны. E_T -пороговая энергия создания горячими электронами экситонов.

мерой и компьютером PC AT [15]. Все необходимые поправки в спектры внесены.

2. На рис. 1 представлены спектры излучения кристаллов CsCl и RbCl, измеренные при разных видах возбуждения и различных температурах. При возбуждении CsCl при 5 К в области создания электронно-дырочных пар фотонами с энергией 9.0 эВ, ниже порога возбуждения КЛ (14.1 эВ [4,6,16]), наблюдается широкая полоса свечения триплетных экситонов с максимумом при 2.9 эВ (кривая 1 на рис. 1, а [12,13]).

На схематизированной зонной диаграмме для CsCl (рис. 2) соответствующие переходы изображены стрелкой 3. В более коротковолновой области спектра, где по аналогии с CsBr можно было ожидать появления σ -люминесценции автолокализованных экситонов, полосы с интенсивностью выше фона тракта регистрации обнаружить не удалось. Возбуждение кристаллов CsCl рентгеновскими лучами при 5 К (кривая 2 на рис. 1, а) выявляет наряду с полосой π -люминесценции при 2.9 эВ интенсивные полосы КЛ с максимумами при 4.6 и 5.2 эВ, обусловленные переходами $3p\text{Cl} - 5p\text{Cs}^{2+}$ [2,4,6,16] (переходы 5 на схеме рис. 2).

При возбуждении импульсами электронного пучка спектр CsCl еще более усложняется: помимо полос КЛ выявляются бесструктурное широкополосное свечение с коротковолновым краем около 7.3 эВ, полоса

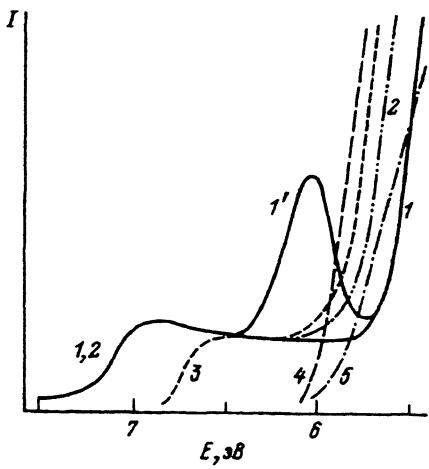


Рис. 3. Коротковолновая область спектра излучения CsCl, измеренная при импульсном возбуждении при 80 (1), 300 (2), 420 (3), 690 (4) и 750 K (5).

Спектр 1' получен после предварительного облучения образца 60 импульсами.

при 2.5 эВ и свечение с энергией квантов меньше 2 эВ. Длительность всех перечисленных свечений, за исключением π -свечения экситонов, короче временного разрешения установки (2 нс), в силу чего они легко фиксируются при наносекундной регистрации, но из-за субмиллисекундного времени затухания π -люминесценции полоса при 2.9 эВ в спектре не проявляется.

Обсудим далее особенности поведения свечений кристаллов CsCl с изменением температуры образца и природу свечений.

3. Коротковолновая область спектра, представленная в увеличенном масштабе на рис. 3, содержит широкополосное свечение и полосу при 6 эВ, появляющуюся только после предварительного облучения кристалла CsCl. По характерной бесструктурности широкополосное свечение может быть интерпретировано как внутризонная электронная люминесценция [7,8] (переходы 1 на схеме рис. 2). Спектр последней для RbCl представлен на рис. 1,в и измерен при возбуждении импульсами электронного пучка при 80 и 300 K (фон рассеянного света при измерении свечения RbCl почти в 300 раз ниже интенсивности широкополосного свечения). Наблюдаемые провалы в спектре в области 3.6 и 2.1 эВ обусловлены реабсорбией наводимых радиацией короткоживущих H - и F -центров. Выход широкополосного свечения RbCl, оцененный по известному выходу люминесценции CsI [17], составил $4.8 \cdot 10^{-4}$ и оказался сравнимым со значением выхода внутризонной электронной люминесценции [7] других щелочно-галоидных кристаллов — $(5 - 7) \cdot 10^{-4}$.

Если принять, что широкополосное свечение и «фон» в области 3 и 2 эВ, в последнем случае пониженный реабсорбией излучения F -центрами, имеют одну природу, то выход свечения составит $4 \cdot 10^{-4}$. Поэтому мы полагаем, что в CsCl во всем измеренном спектральном диапазоне присутствует внутризонная электронная люминесценция. Вайсбурд с сотр. показал [7,8], что выход ее не зависит от температуры, а коротковолновый край ее должен ограничиваться порогом (E_T на схеме рис. 2) эффекта создания горячими электронами вторичных возбуждений в случае CsCl и RbCl экситонов и, следовательно, находится в области 7.8 и 7.6 эВ соответственно. Расположение края в области 7.3–7.2 эВ

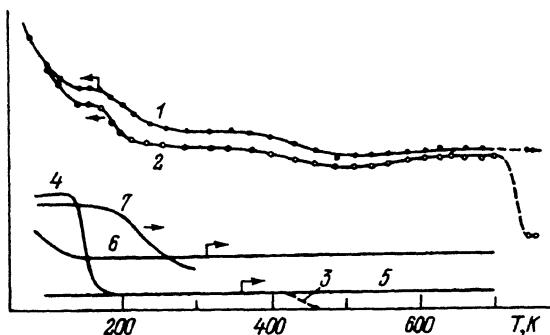


Рис. 4. Температурное тушение свечения CsCl при возбуждении импульсами электронного пучка в области энергий фотонов 4.6 (1), 5.2 (2), 6.6 (3), 6.0 (4), 3.0 (5), 2.5 (6) и 1.7 эВ (7).

обусловлено, наиболее вероятно, реабсорбией излучения, поглощением ионами хлора около коротковивущих F -центров (β -поглощением).

При повышении температуры выше комнатной край бесструктурного свечения CsCl резко смещается в длинноволновую сторону и при 420 К находится в области 6.6 эВ (кривая 3 на рис. 3) при отсутствии понижения «фона» около 3 и 2 эВ. Резкий сдвиг края мы объясняем тем, что в CsCl в области 400 К идет, как известно, интенсивное создание одиночных анионных вакансий (α -центров) как в результате распада бивакансий, так и в результате более сложных ассоциаций анионных и катионных вакансий. Согласно [13], максимум поглощения α -центров в CsCl расположена при 6.8 эВ. Второй скачок края внутризонной люминесценции (до 6.1 эВ) наблюдается при дальнейшем нагреве образца до 560–580 К. Так как в хлоридах щелочных металлов поглощение междуузельных ионов хлора (I -центров) лежит в области 6.1–6.4 эВ, не исключено, что в CsCl в указанной области температур осуществляется тепловое создание анионных дефектов Френкеля (пар α - и I -центров), которые реабсорбируют внутризонную люминесценцию в области 7.2–6 эВ.

3. В области 6–3 эВ доминирует кросс-люминесценция, отсутствующая в RbCl и не возбуждаемая фотонами 9.0 эВ (рис. 1). По нашим данным, она в 60–70 раз интенсивнее ВЛ и при 300 К ее выход равен $3 \cdot 10^{-3}$ (для аналогичного свечения BaF_2 выход равен $2 \cdot 10^{-3}$ [18]). Из-за существенного различия в интенсивностях и отсутствия структуры у ВЛ она практически не искажает спектр КЛ. При повышении температуры CsCl пик КЛ при 4.6 эВ несколько уширяется в коротковолновую сторону, а длинноволновый край ее, определяющий низкоэнергетическую границу спектра КЛ и простирающийся вплоть до 3.1 эВ, в пределах ошибки эксперимента не изменяет своей формы вплоть до 750 К. Интенсивность полосы в интервале от 200 до 750 К остается практически постоянной (кривая 1 на рис. 4).¹

В противоположность этому полоса при 5.2 эВ значительно изменяется как по интенсивности, так и по форме (рис. 1, б, рис. 4), в результате чего высокотемпературный край КЛ с нагревом образца смещается в коротковолновую сторону и в температурном интервале от 80 до 400 К скорость его смещения составляет $6.5 \cdot 10^{-4}$ эВ · K^{-1} (см. также

¹ При использовании толстых кристаллов в области 550–650 К наблюдается повышение интенсивности свечения до 40%, связанное с повышением отражения свечения от нижележащих слоев из-за температурного градиента. На тонких слоях эффект отсутствует.

[16]). Для сравнения отметим, что скорость температурного смещения самой длинноволновой экстонной полосы в CsCl, по данным [19], равна $6.7 \cdot 10^{-4}$ эВ · К⁻¹. Резкое уменьшение интенсивности пика при 5.2 эВ происходит в области температуры полиморфного перехода (кривая 5 на рис. 1, б; кривая 2 на рис. 4) в согласии с данными [20], где приведены качественные спектры излучения кристаллов CsCl при 300 и 780 К. Эффект несомненно связан с изменением анионного окружения ионов Cs²⁺ (при $T < 740$ К вокруг Cs²⁺ расположено 8 ионов, при $T > 740$ К — только 6). Аналогичное изменение спектра КЛ при введении ионов цезия в кристалл RbCl наблюдалось в [21] и следует из теоретических расчетов [22].

На рис. 2 помимо зонной схемы CsCl приведены также спектр КЛ при 300 К (кривая 1) и спектр фотоэлектронной эмиссии по [23], измеренный при облучении пленок CsCl синхротронным излучением с энергией фотонов 100 эВ (спектральное разрешение —0.2 эВ, разрешение анализатора энергии электронов —0.4 эВ, за начало отсчета принята энергия электронов, выбываемых светом из верхних состояний валентной зоны). Для удобства сравнения спектры смещены до совпадения положения пика КЛ при 4.6 эВ и пика фотоэлектронной эмиссии при 1.7 эВ.

Сравнение спектров показывает, что длинноволновый край КЛ вплоть до максимума при 4.6 эВ хорошо повторяет ход спектра фотоэмиссии от дна валентной зоны до максимума; расхождения спектров в области 5.6–6.0 эВ вполне объяснимы различием в разрешающей способности методик. Наиболее резкие различия видны в области пика КЛ при 5.2 эВ, хотя в спектре фотоэмиссии [24] «прищухость» в ожидаемой области имеется.

Из рис. 2 видно также, что ширина спектра КЛ на 1/30 от высоты пиков составляет 2.8 эВ и практически соответствует ширине валентной зоны 3pCl⁻. Отсутствие уширения спектра КЛ (ср. 4 и 5 на рис. 2) за счет большой ширины (4.5 эВ [23]) оставной зоны 5pCs⁺ приводит к заключению, что до рекомбинации электронов из 3pCl⁻-зоны с дырками 5pCs⁺-зоны последние успевают после создания их пучком электронов испытать полную (или почти полную) колебательную релаксацию и «всплыть» к потолку оставной зоны (переходы 5 на рис. 2). Это естественно, так как время затухания КЛ (0.88 нс [6]) значительно длиннее времени релаксационных процессов в зонах ($< 10^{-12}$ с). Не исключено, что излучательные переходы электронов из 3pCl⁻-зоны осуществляются на автолокализованную на ионе цезия дырку.

В связи с последним интересно отметить, что введение ионов Ba²⁺ в CsCl до 10^{-5} молярных долей приводит к смещению длинноволнового края КЛ в низкоэнергетическую сторону на 0.15 эВ на полувысоте пика при 4.6 эВ без заметного сдвига положения максимумов полос при облучении образца импульсами электронного пучка при 80 К; при 300 К спектры КЛ CsCl и CsCl-Ba совпадают. Этот факт свидетельствует о локализации дырки на катионной вакансии, что и обуславливает длинноволновый сдвиг КЛ.

Поведение интенсивностей пиков КЛ с температурой образцов представлено на рис. 4 (кривые 1, 2). Видно, что тушение свечения происходит не монотонно, как следовало бы из зависимости Оже-процессов от температуры [5], а более сложным образом. Для детального объяснения

этого следует рассматривать и другие протекающие при возбуждении CsCl процессы [12,13].

4. В длинноволновой области спектра при 80 К наблюдаются полосы при 2.5 эВ и начало полосы излучения ниже 2 эВ (рис. 1,б), часть последней тушится в области температур 200–300 К (рис. 4, кривая 7). Полоса при 2.5 эВ испытывает незначительное тушение в области 80–120 К, после чего не изменяется по интенсивности вплоть до 700 К. Высокая температурная устойчивость и короткое время затухания свечения при 2.5 эВ позволяют связать ее с внутризонными переходами.

Такое предположение не противоречит и тому, что энергетический выход свечения не превышает $3 \cdot 10^{-5}$ и по значению близок к приводимому в [9,10] для внутризонной дырочной люминесценции CsI ($2 \cdot 10^{-5}$). В принципе в области энергий квантов ниже 3 эВ в CsCl может наблюдаться внутризональная люминесценция при переходах как в валентной зоне $3p\text{Cl}^-$ (7 на рис. 2), так и в остоянной зоне $5p\text{Cs}^+$ (8 на рис. 2). К сожалению, мы пока не можем исключить и того, что в наших кристаллах CsCl присутствуют ионы рубидия в концентрации порядка 10^{-5} молярных долей, вследствие чего в указанную область могут вносить вклад и излучательные переходы $5p\text{Cs}^+ - 5p\text{Rb}^{2+}$. Выбор между этими возможностями требует продолжения исследований..

5. Большой интерес представляет выделение быстрых свечений в кристаллах CsCl, которые могут быть связаны с наведенными облучением стабильными радиационными дефектами. На рис. 3 (кривая 1) приведен спектр быстрого свечения CsCl, измеренный после облучения при 80 К 60 импульсами электронного пучка. Видно, что в области 6 эВ на фоне бесструктурного свечения появляется полоса с полушириной 0.35 эВ. Интенсивность полосы после 6 предварительных импульсов растет линейно с числом импульсов.

По данным [25], где возбуждение CsCl производилось стационарным пучком электронов с энергией 7 кэВ, при больших дозах облучения полоса становится в спектре наиболее интенсивной, при этом несколько ослабляются полосы кросс-люминесценции. Температурное тушение полосы испытывает в области 140–160 К (кривая 3 на рис. 4). При 80 К существенного разрушения ответственных за свечение 6 эВ дефектов не замечено при выдержке облученного кристалла в течение 2 ч. По нашим оценкам, энергетический выход свечения при больших дозах облучения может превышать 10^{-3} . Из оценок доз облучения и эффективности люминесценции однозначно следует, что ответственные за появление свечения при 6 эВ дефекты создаются электронным пучком по подшоровому механизму при безызлучательном распаде электронных возбуждений.

Имеется несколько возможностей возникновения обсуждаемого свечения. Одной из них является излучательный распад локализующихся экситонов вблизи создаваемых радиацией дефектов. Если принять длину свободного пробега экситона в CsCl при 80 К равной 200 \AA , где a — постоянная решетки, то при вероятности излучательного распада экситона вблизи дефекта, равной единице, на создание одного дефекта, обусловливающего свечение при 6 эВ, по нашим оценкам, затрачивается энергия 10^5 эВ.

Отмеченное в [25] понижение интенсивности полос КЛ при больших дозах облучения может быть связано с реабсорбией излучения наводимыми радиацией дефектами. Если принять другую гипотезу, связываю-

щую свечение при 6 эВ с излучательными переходами $3p\text{Cl}^- - 5p\text{Cs}^{2+}$ в нарушенных местах решетки [25], то оценки дают, что эффективность КЛ «дефектных» центров должна быть по крайней мере на два порядка выше эффективности «обычных» центров КЛ; при этом длина свободного пробега дырки в катионной зоне должна превышать 10 a . Измерение спектров возбуждения свечения при 6 эВ в широкой области спектра (7–15 эВ) должно помочь сделать выбор между этими интерпретациями.

8. Таким образом, на одном и том же кристалле CsCl нам удалось наблюдать несколько видов собственной люминесценции: свечение автолокализованных экситонов (2.9 эВ; подробнее см. [12,13]); внутризонную люминесценцию в зоне проводимости и, вероятно, в валентной зоне $3p\text{Cl}^-$ или остоянной зоне $5p\text{Cs}^+$; кросс-люминесценцию при рекомбинации электронов из $3p\text{Cl}$ -зоны с релаксированными до потолка остоянной $5p\text{Cs}^{2+}$ -зоны (или автолокализованными) дырками.

В дальнейшем, используя метод пикосекундной спектроскопии, необходимо осуществить поиск слабой «горячей» кросс-люминесценции CsCl в области $h\nu > 6$ эВ при рекомбинации электронов с не испытавшими колебательной релаксации дырками в $5p\text{Cs}^+$ -зоне. Наблюдаемые нами эффекты селективной реабсорбции широкополосной внутризонной люминесценции короткоживущими радиационными дефектами (F -, H -, α -, I -центрами) могут открыть, по нашему мнению, новые метрические возможности для количественного изучения дефектов Френкеля в ионных кристаллах.

Выражаем глубокую благодарность Ч.Б.Лущику за постоянный интерес к работе и ценные замечания, а также А.Ч.Лущику и А.Кикасу за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сырейщиков Т.И., Якименко М.Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 9. С. 2865–2867.
- [2] Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс И.Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. № 1. С. 140–142.
- [3] Александров Ю.М., Куусманн И.И., Либлик П.Х., Лущик Ч.Б., Махов В.Н., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 4. С. 1026–1029.
- [4] Родный П.А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 67. № 5. С. 1068–1072.
- [5] Кикас А., Эланго М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3071–3075.
- [6] Itoh M., Kuboto S., Ruan (Gen) J., Hashimoto S. // Rev. Solid St. Scie. 1990. V. 4. № 2&3. P. 467–477.
- [7] Вайсбурд Д.И. и др. Высокоэнергетическая электроника твердого тела. Новосибирск, 1982. С. 59–68.
- [8] Вайсбурд Д.И., Семин Б.Н. // Изв. РАН. Сер. физ. 1992. Т. 56. № 2. С. 103–112.
- [9] Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Дейч Р.Г., Чернов С.А. // Письма в ЖЭТФ. 1988. Т. 47. № 2. С. 116–117.
- [10] Deich R., Karklina M., Nagli I. // Solid St. Commun. 1989. V. 71. № 10. P. 859–862.
- [11] Лущик Ч.Б., Куусманн И.Л., Фельдбах Э.Х. и др. // Труды ИФ АНЭ. 1989. Т. 63. С. 137–176.
- [12] Ибрагимов К.У., Лущик А.Ч., Лущик Ч.Б., Форопп А.Г., Яаансон Н.А. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 10. С. 3161–3169.
- [13] Ибрагимов К.У., Лущик А.Ч., Лущик Ч.Б. и др. // ФТТ. 1992. Т. 34. № 11. С. 3421–3428.
- [14] Разработка и применение источников интенсивных электронных пучков / Под ред. Г.А.Месяца. Новосибирск, 1976.
- [15] Битов В.И., Савихин Ф.А. // Труды ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 93–104.
- [16] Kuusmann I., Kloiber T., Laasch W., Zimmerer G. // Rad. Defects and Defects in Solid. 1991. V. 119–121. P. 21–26.

- [17] Pooley D., Runciman W.A. // Phys. C. Solid St. Phys. 1970. V. 3. № 8. P. 1815-1824.
- [18] Головик А.Г., Захаров Н.Г., Родный П.А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176-186.
- [19] Nosento I., Reguzzoni E. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 4. P. 3214-2320.
- [20] Акерман С.Г., Горн А.К., Елисеева О.И. // Опт. и спектр. 1988. Т. 42. № 3. С. 583-585.
- [21] Voloshinovsky A.S., Mikhalik V.B., Rodnyi P.A. // Int. Conf. on Defects in Ins. Mater. August 1992. Abstracts. P. 119.
- [22] Jansons J., Rachko Z., Valbis J., Andersen J., Dorenbos P., van Eijk C.W. // Ibid. P. 101.
- [23] Kamada M., Aita O., Ichikawa K., Okusava M., Tsutsumi K. // Phys. Rev. B. 1992. V. 45. № 22. P. 12725-12729.
- [24] Poole R.T., Jenkin J.G., Liesegang J., Leckey R.C.G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. № 12. P. 5179-5189.
- [25] Rachko Z., Jansons J., Valbis J. // Sixth Europish Top Conf.: Lattice Defects in Ins. Mater. Sept. 1990. Abstracts. P. 163.

Институт физики АН Эстонии
Тарту

Поступило в Редакцию
18 декабря 1992 г.
