

Исследуемые монокристаллы были выращены по методике, описанной в [5]. Их размеры составляли $1.5 \times 1.5 \times 2$ см. Измерения рентгеновских эмиссионных спектров (РЭС) проводились на рентгеновском спектрометре РСМ-500. Кроме того, проводился дополнительный контроль фотоэмиссионных спектров (ФЭС) на спектрометре «Хюллерд—Паккард».

На рис. 1, б приведены полученные спектры РЭС для монокристаллов прустита. Для удобства сравнения с теоретическими расчетами отсчет ведется относительно уровня Ферми. Теоретические расчеты велись методом линейных комбинаций атомных орбиталей (ЛКАО). При этом использовалась полуэмпирическая методика, подробно описанная в [6, 7]. В качестве базисных выбирались следующие кластеры: триады AsS_3 , цепочки $S—Ag—S$. Действие остальных атомов до пятой координационной сферы включительно учитывалось по теории возмущений. Экранировка осуществлялась по Слэтеру с учетом пуассоновских поправок. Расчеты проводились в 56 точках неприводимой части зоны Бриллюэна. Результаты такого расчета приведены на рис. 2. Из рис. 1 видно, что для базисных орбиталей, какими являлись $4pAs$, $3pS$, $3sS$, $4s$, $5s$, $4dAg$ блоховские суммы, получено удовлетворительное согласие со спектрами РЭС. Правда, для $4sAg$ -зон наблюдается расхождение между экспериментом и теорией до 1 эВ. РЭС-спектры дали нам информацию о структуре более низких зон, что важно для более полного зонного расчета. Некоторое отличие с теоретическими расчетами связано, по-видимому, с некоторыми особенностями РЭС-метода.

Полученные РЭС-спектры показывают на эффективность комплексного подхода при построении зонной структуры сложных кристаллов. Эти данные могут быть использованы при построении количественных зонных параметров для других изоструктурных халькогенидов.

Авторы выражают благодарность М. Д. Костикову за помощь при проведении измерений.

Список литературы

- [1] Абдикамалов Б. А., Иванов В. И., Шехтман И. М. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 10. С. 2963—2968.
- [2] Злоказов В. Б., Кобелев Л. Я., Карпачев С. В. // ДАН СССР. 1981. Т. 259. № 2. С. 344—347.
- [3] Довгий Я. О., Китык И. В., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Махов В. Н., Луга П. П. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 1. С. 302—304.
- [4] Довгий Я. О., Китык И. В. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 2. С. 329—334.
- [5] Сложные халькогениды и халькогалогениды, получение и свойства / Под ред. Д. В. Чепура. Львов, 1983. 180 с.
- [6] Бурак Я. В., Довгий Я. О., Китык И. В. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 9. С. 275—278.
- [7] Довгий Я. О., Китык И. В., Дьяков В. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 11. С. 9—13.
- [8] Ковалев О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп: Справочное руководство. М., 1986. 368 с.

Львовский государственный университет
им. Ив. Франко

Поступило в Редакцию
4 января 1990 г.
В окончательной редакции
4 мая 1990 г.

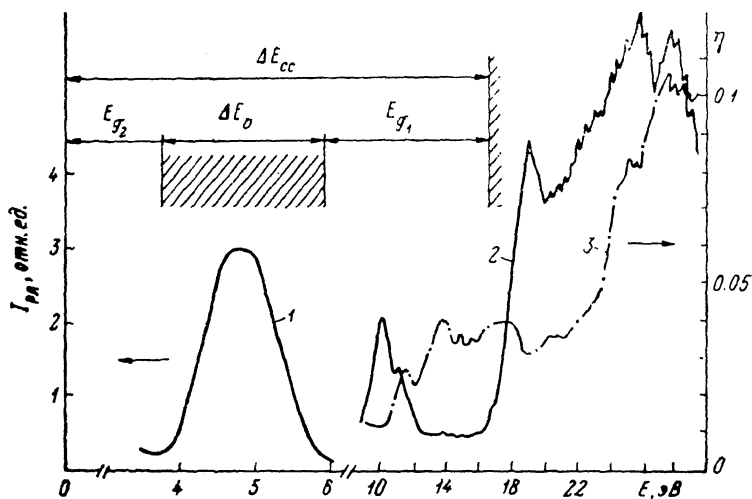
ИЗЛУЧАТЕЛЬНЫЕ ОСТОВНО-ВАЛЕНТНЫЕ ПЕРЕХОДЫ В КРИСТАЛЛЕ $RbCaF_3$

П. А. Родный, М. А. Терехин, С. В. Петров

Новый вид собственного свечения ионных кристаллов, связанного с переходами между верхней остовной и валентной зонами, активно исследуется в последнее время как в научном [1-3], так и в прикладном [4] аспектах. Излучательные остовно-валентные переходы (ОВП) эффективны

в некоторых простых соединениях [1, 2], а также в бикатионных галогенидах [3]. В работе исследованы характеристики собственной люминесценции кристалла RbCaF_3 при импульсном рентгеновском и ВУФ-синхротронном возбуждениях. Кристалл RbCaF_3 относится к соединениям со структурой перовскита, представляющим особый интерес для поиска излучательных ОВП [3].

При кратковременном (≤ 10 нс) рентгеновском возбуждении в кристалле RbCaF_3 регистрировалась полоса люминесценции 4.8 эВ (кривая 1 на рисунке), в которой преобладал субнаносекундный компонент спада. Ультрафиолетовое свечение существенно меньшей амплитуды имело время спада микросекундного диапазона; известно, что за собственную люминесценцию с близкими параметрами в CaF_2 ответственны релаксированные экситоны.



Спектры люминесценции (1) и возбуждения коротковолновой (светофильтр УФС-1) (2) и длинноволновой (светофильтр ЖС-11) (3) люминесценции RbCaF_3 . $T=295$ К.

Субнаносекундный компонент люминесценции практически не изменял своих спектральных характеристик при нагревании образцов до 600 К, что характерно для ОВП. Принадлежность полосы 4.8 эВ к ОВП следует также из спектра возбуждения люминесценции (кривая 2) — субнаносекундный компонент появлялся при энергиях падающих квантов $h\nu_i \geq 16.8$ эВ, соответствующих электронным переходам из верхней остовной зоны в зону проводимости кристалла. Верхняя остовная зона RbCaF_3 образована преимущественно 4р-состояниями рубидия, поскольку потенциал ионизации Rb^+ (27.56 В) ниже потенциала ионизации Ca^{2+} (51.2 В). Из спектра возбуждения (кривая 2) следует, что энергетический зазор ΔE_{cc} между верхней остовной зоной и зоной проводимости RbCaF_3 составляет 16.8 эВ (в RbF также $\Delta E_{cc}=16.8$ эВ [5]). Спектр возбуждения ультрафиолетового свечения содержал также полосы в области фундаментального поглощения кристалла. Максимум 10.0 эВ соответствует созданию анионных экситонов в RbCaF_3 (триплетных, поскольку свечение длительное); аналогичная экситонная полоса в RbF лежит при 9.25 эВ [6], а в CaF_2 при 10.4 эВ.

В спектре возбуждения длинноволнового свечения (полоса 2.2 эВ, связанная, по-видимому, с остаточной примесью марганца) имелся порог в области фундаментального поглощения кристалла и отсутствовало изменение при $h\nu_i \approx \Delta E_{cc}$ (кривая 3). Порог соответствует началу переходов из валентной зоны в зону проводимости, что позволяет оценить ширину верхней энергетической щели кристалла RbCaF_3 : $E_{g1} \approx 10.8$ эВ (в RbF $E_{g1} = 10.3$ эВ). Повторное увеличение квантового выхода длинноволнового

свечения при $h\nu_i \geq 22$ эВ связано с созданием одним фотоном двух электронно-дырочных пар в кристалле.

Интенсивность субнаносекундной люминесценции в RbCaF_3 была существенно (в ≥ 5 раз) выше, чем в RbF . Следовательно, эффективность ОПВ возрастает при наличии в кристалле дополнительного катиона, что имело место также при переходе от CsCl к CsCaCl_3 [3]. Следует отметить, что в кристалле RbMgF_3 быстрый компонент люминесценции имел низкую интенсивность, при этом межатомное расстояние $\text{Rb}-\text{F}$ в RbMgF_3 почти вдвое больше, чем в RbCaF_3 .

Поскольку рассматриваемые переходы совершаются между верхом остовной зоны и различными уровнями валентной зоны [1, 3], то низкоэнергетический край полосы люминесценции, связанной с ОПВ, соответствует зазору между остовной и валентной зонами, т. е. второй энергетической щели E_{g2} , а ширина полосы — ширине валентной зоны ΔE_v кристалла. В верхней части рисунка указаны соответствующие энергетические параметры кристалла, отсчет энергии ведется от верхней остовной зоны. В результате для RbCaF_3 имеем: $E_{g2}=3.8$, $\Delta E_v=2.2$ эВ; соответствующие параметры для RbF : $E_{g2}=4.9$, $\Delta E_v=1.6$ эВ [5].

Полученные экспериментальные данные, с одной стороны, подтверждают модель ОПВ в кристалле, а с другой — показывают, что с помощью относительно простых оптических измерений можно определить параметры энергетических зон объекта. Из люминесцентных характеристик RbCaF_3 с учетом полученных ранее данных для CsCaCl_3 [3] и $\text{BaF}_2-\text{LaF}_3$ [7] можно сделать заключение, что «введение» дополнительного катиона в бинарное соединение мало влияет на положение остовной зоны катиона, участвующего в ОПВ, увеличивает ширину валентной зоны и, как правило, смещает спектр кратковременной люминесценции в длинноволновую область. В бикатионных галогенидах удается также получить большую интенсивность и меньшее время спада люминесценции, связанной с ОПВ.

Список литературы

- [1] Головин А. В., Захаров Н. Г., Родный П. А. // Опт. и спектр. 1988. Т. 65. № 1. С. 176—180.
- [2] Kubata S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [3] Мельчаков Е. Н., Родный П. А., Рыбаков Б. Н., Смаков А. Н., Терехин М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 5. С. 276—278.
- [4] Schotanus P., van Eijk C. W. E., Hollander R. W., Pijpelink J. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1987. V. 34. N 1. P. 272—278.
- [5] Inouye C. S., Pang W. // Phys. Rev. B. 1977. V. 15. N 4. P. 2265—2272.
- [6] Eby J. E., Teegarden K. J., Duttan D. B. // Phys. Rev. B. 1959. V. 116. N 5. P. 1099—1105.
- [7] Головин А. В., Мельчаков Е. Н., Михайлин В. В., Родный П. А., Терехин М. А. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 4. С. 253—256.

Ленинградский технический университет
Ленинград

Поступило в Редакцию
30 декабря 1989 г.
В окончательной редакции
14 мая 1990 г.