

- [1] de Leeuw F. H., van den Doel R., Enz U. // Rep. Prog. Phys. 1980. V. 43. N 6. P. 689—783.  
 [2] Малоземов А., Слоззуски Дж. Доменные стенки в материалах с цилиндрическими магнитными доменами. М., 1982. 382 с.  
 [3] Iwata S., Isomura S., Shiomi S., Uchiyama S. // IEEE Trans. Magn. 1982. V. 18. N 6. P. 1343—1345.  
 [4] Smith D. O. // J. Appl. Phys. 1958. V. 29. N 3. P. 264—273.  
 [5] Аваева И. Г., Лисовский Ф. В., Мансветова Е. Г., Шаповалова В. И. // ФТТ. 1977. Т. 19. N 9. С. 1577—1587.  
 [6] Колотов О. С., Погожев В. А., Телеснин Р. В. // ПТЭ. 1986. N 1. С. 182—185.  
 [7] Йоргов Д., Колотов О. С., Погожев В. А. // ЖТФ. 1989. Т. 59. N 8. С. 120—123.

Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступило в Редакцию  
26 марта 1990 г.

УДК 535.37

© Физика твердого тела, том 32, № 11, 1990  
Solid State Physics, vol. 32, N 11, 1990

## ОСОБЕННОСТИ КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $KYF_4$ И $KLuF_4$

*В. Н. Махов, Н. М. Хайдуков*

Изучены спектры возбуждения люминесценции импульсным синхротронным излучением 10—30 эВ ускорителя электронов С-60 ФИАН [1] в кристаллах  $KYF_4$  и  $KLuF_4$ . При исследованиях разрешенных во времени спектров возбуждения люминесценции регистрация свечения осуществлялась интегрально по спектру в пределах спектральной чувствительности ФЭУ-71 (2—7.8 эВ). Обнаружена кратковременная ( $\tau \sim 1$  нс) компонента люминесценции, имеющая для обоих кристаллов порог возбуждения при  $h\nu=20.8$  эВ.

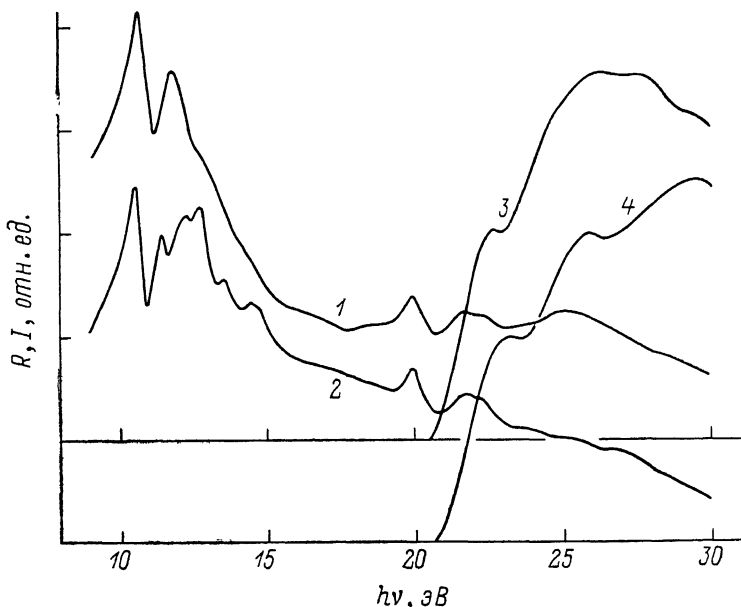
Кристаллы до  $0.5 \text{ см}^3$  были получены при взаимодействии высокотемпературных растворов KF с соответствующим окислом редкоземельного элемента [2]. Определены параметры тригональных элементарных ячеек фторидов  $a=14.101$ ,  $c=10.087$  Å для  $KYF_4$  и  $a=13.855$ ,  $c=9.989$  Å для  $KLuF_4$  и их плотность  $3.53$  и  $5.25 \text{ г/см}^3$  соответственно.

Основные особенности зонной структуры  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  можно оценить по спектрам отражения кристаллов (см. рисунок). Спектры получены при комнатной температуре от свежих сколов кристаллов при почти нормальном падении ( $\sim 10^\circ$ ). Узкие пики при 10.55 эВ в спектрах отражения  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  соответствуют созданию анионных  $F^-(2p)$ -экситонов (в KF — 9.87 эВ [3]). В предположении, что энергии связи анионных экситонов в KF,  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  приблизительно одинаковы, величину запрещенной зоны  $E_g$  в  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  можно оценить значением  $\approx 11.4$  эВ (в KF  $E_g=10.7$  эВ [4]). В кристаллах  $KLuF_4$  зона, образованная электронами полностью заполненной  $4f$ -оболочки  $Lu^{3+}$ , по-видимому, перекрывается с  $F^-(2p)$ -зоной, что обуславливает появление в спектре отражения дополнительных по сравнению с  $KYF_4$  особенностей при  $h\nu \geq 11.5$  эВ. Особенности в спектрах обоих кристаллов при  $h\nu \geq 20$  эВ (первый интенсивный пик расположен при 20.0 эВ) связаны с созданием катионных  $K^+(3p)$ -экситонов. Переходы, затрагивающие  $Y^{3+}(4p)$ -зону в  $KYF_4$ , начинаются в области  $h\nu \geq 30$  эВ.

Существование порога возбуждения кратковременной люминесценции в области  $3p$ -края ( $E_g$ ) ионизации ионов  $K^+(K^+3p-G_1)$  позволяет при-

писать эту люминесценцию кросс-люминесценции (КРЛ) [<sup>5-12</sup>], т. е. люминесценции, обусловленной излучательной рекомбинацией электронов валентной зоны с дырками в  $K^+$  ( $3p$ )-зоне, созданными фотонами с  $h\nu \geq E_g^c$ . По аналогии со спектрами возбуждения КРЛ в ряде других кристаллов (например,  $BaF_2$ ) второй порог роста интенсивности КРЛ, расположенный для  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  при  $h\nu \approx 23$  эВ, можно связать с началом переходов  $K^+$  ( $3p$ )— $X_3$ . Оценки энергии связи катионных  $\Gamma$  ( $K^+3p$ )-экситонов в  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  дают значение около 0.8 эВ. КРЛ в  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  в исследованном диапазоне температур 80—300 К не претерпевает теплового тушения. По данным [<sup>13</sup>], спектры КРЛ в  $KYF_4$  и  $KLuF_4$  подобны и имеют коротковолновую границу при  $h\nu \approx 8.9$  эВ.

Были также исследованы спектры возбуждения люминесценции кристаллов  $KErF_4$  и  $KTmF_4$ , в которых не удалось обнаружить кратковременной компоненты свечения. По-видимому, наличие редкоземельных



Спектры отражения  $KYF_4$  (1) и  $KLuF_4$  (2) и спектры возбуждения кросс-люминесценции в  $KYF_4$  (3) и  $KLuF_4$  (4).  $T=300$  К.

элементов с незаполненной  $4f$ -оболочкой в  $KF$ -содержащих соединениях приводит к образованию новых каналов распада  $K^+$  ( $3p$ )-дырок с участием  $4f$ -электронов, образующих зону над  $F^-$  ( $2p$ )-зоной.

Как это было неоднократно подтверждено экспериментально, дырки в катионной зоне успевают релаксировать к потолку зоны до осуществления излучательной рекомбинации с электронами валентной зоны (т. е. за  $\tau \ll 1$  нс). При этом, помимо релаксации электронной подсистемы, может происходить и сильная колебательная релаксация, которая должна сопровождаться стоковым сдвигом полосы свечения КРЛ. В этом случае КРЛ можно трактовать как излучательную рекомбинацию электронов валентной зоны с автолокализованными на катионах дырками [<sup>7</sup>]. В кристаллах с тяжелыми катионами ( $BaF_2$ ,  $CsBr$ ,  $CsCl$ ) максимальная и минимальная энергии фотонов в спектре КРЛ обычно хорошо согласуются со значениями  $E_{vc} = E_g^c - E_g$  и  $E_{vc} - \Delta E_c$ , соответственно ( $\Delta E_c$  — ширина валентной зоны). Таким образом, стоковый сдвиг полосы КРЛ, который мог бы сопровождать автолокализацию катионных дырок, в них не наблюдается, что может быть обусловлено большой шириной  $\Delta E_c$  катионной зоны в этих кристаллах. Для фторида калия, для которого также обнаружена КРЛ [<sup>11</sup>], ширина катионной  $K^+$  ( $3p$ )-зоны достаточно мала

$\Delta E_c \leq 2$  эВ [4] и условия для автолокализации катионных дырок могут быть выполнены.

По данным фотоэлектронной спектроскопии [4], для КФ пороговая энергия  $E_g^c \approx 20.4$  эВ. Величина  $E_{vc}$ , дающая оценку максимальной энергии в спектре КРЛ, составляет 9.7 эВ. Коротковолновый край полосы КРЛ в КФ расположен при  $h\nu \approx 8.8$  эВ [11], т. е. для кристаллов КФ имеется значительный ( $\sim 1$  эВ) стоксовый сдвиг полосы КРЛ. Однако в КФ КРЛ испытывает температурное тушение [11], характерное для кристаллов с частичным перекрытием коротковолновой области спектра переходов КРЛ с краем собственного поглощения кристалла, т. е. стоксовый сдвиг полосы КРЛ в КФ можно объяснить частичной реабсорбцией коротковолновой КРЛ. Для кристаллов  $KYF_4$  ( $KLuF_4$ ) нет температурного тушения КРЛ и, следовательно, не должно быть реабсорбции КРЛ. Максимальная энергия фотонов в спектре КРЛ этих кристаллов  $h\nu \approx 8.9$  эВ [13], как и в КФ, заметно меньше значения  $E_{vc} \approx 9.4$  эВ, что можно рассматривать как экспериментальное проявление автолокализации катионных дырок во фторидах калия.

В заключение заметим, что в КФ-содержащих соединениях при низкой температуре в области  $h\nu > 9$  эВ возможно наблюдение спектра излучательной рекомбинации электронов с нерелаксированными катионными дырками (горячей КРЛ), изучение которой может прояснить вопрос о возможности автолокализации катионных дырок в ионных кристаллах.

Авторы благодарят И. Л. Куусманна, Ч. Б. Лущика и Э. Х. Фельдбаха за полезные обсуждения результатов исследований.

#### Список литературы

- [1] Александров Ю. М., Колобанов В. Н., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ЖПС. 1982. Т. 36. N 6. С. 941—947.
- [2] Хайдуков Н. М., Стефанович С. Ю., Зибров И. П., Демьянец Л. Н., Федоров П. П. // Тез. докл. VII Всес. конф. по росту кристаллов. М., 1988. Т. 2. С. 189—190.
- [3] Blechshmidt D., Haensel R., Koch E. E., Nielsen U., Skibowski M. // Phys. St. Sol. (b). 1971. V. 44. N 2. P. 787—793.
- [4] Poole R. T., Jenkin J. G., Liesegang J., Leckey R. C. G. // Phys. Rev. B. 1975. V. 11. N 12. P. 5179—5189.
- [5] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1984. Т. 26. N 9. С. 2865—2867.
- [6] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Письма в ЖЭТФ. 1985. Т. 42. N 4. С. 140—142.
- [7] Александров Ю. М., Куусманн И. Л., Либлик П. Х., Лущик Ч. Б., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1987. Т. 29. N 4. С. 1026—1029.
- [8] Aleksandrov Yu. M., Makhov V. N., Syrejshchikova T. I., Yakimenko M. N. // Nucl. Instr. and Meth. A. 1987. V. 261. N 1/2. P. 153—155.
- [9] Jansons J. L., Krumins V. J., Rachko Z. A., Valbis J. A. // Phys. St. Sol. (b). 1987. V. 144. N 2. P. 835—844.
- [10] Kubota S., Itoh M., Ruan (Gen) J., Sakuragi S., Hashimoto S. // Phys. Rev. Lett. 1988. V. 60. N 22. P. 2319—2322.
- [11] Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. // Опт. и спектр. 1988. Т. 64. N 5. С. 1196—1197.
- [12] Александров Ю. М., Махов В. Н., Хайдуков Н. М., Якименко М. Н. // ФТТ. 1989. Т. 31. N 9. С. 235—238.
- [13] Бузулуцков А. Ф., Васильченко В. Г., Турчанович Л. К., Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л., Хайдуков Н. М. // Преприят ИФВЭ 89-155. Сергучов, 1989. 6 с.

Физический институт  
им. П. Н. Лебедева  
Москва

Поступило в Редакцию  
26 марта 1990 г