

УДК 539.21 :535.37

© 1992

## ВЛИЯНИЕ ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА НА ПАРАМЕТРЫ СОБСТВЕННОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ $\text{RbCaF}_3$

*П. А. Родный, А. С. Волошиновский*

Показано, что структурный фазовый переход в  $\text{RbCaF}_3$  при 198 К оказывает влияние на время спада и спектральный состав собственной люминесценции кристалла, связанной с остоно-валентными переходами.

Излучательные переходы между верхними заполненными зонами ионных кристаллов активно исследуются в последнее время экспериментально [1, 2] и теоретически [3, 4]. В рамках модели энергетических зон такие переходы — это рекомбинация дырок верхней остоной зоны с электронами валентной зоны, поэтому их называют остоно-валентными переходами (ОВП) [2]. В кластерном подходе рассматривают процесс с переносом заряда: электрон внешней оболочки галоида переходит на вакансию (дырку) во внешней оболочке металла. В процессе участвуют преимущественно близлежащие ионы противоположного знака, поэтому на характеристики излучения кристалла должна влиять конфигурация окружения катиона, участвующего в ОВП. Значительный интерес представляет исследование влияния структурного фазового перехода кристалла на спектральные и кинетические характеристики ОВП. Удобным объектом для этой цели служит кристалл  $\text{RbCaF}_3$ , обладающий фазовым переходом при 198 К [5].

При комнатной температуре  $\text{RbCaF}_3$  обладает кубической перовскитовой структурой с пространственной группой симметрии  $O_h^1$ . Переход при 198 К в тетрагональную фазу с пространственной группой симметрии  $D_{4h}^{18}$  исследовался оптическими [5, 6] и радиоспектроскопическими [7, 8] методами. Основные свойства  $\text{RbCaF}_3$  и других кристаллов  $\text{ABX}_3$  (где X — ион галоида, А — ион одновалентного и В — двухвалентного металлов) приведены в [9]. Принадлежность кратковременной люминесценции  $\text{RbCaF}_3$  к ОВП доказана в [2].

Для возбуждения свечения кристаллов использовался источник коротких (1.5 нс) рентгеновских (35 кВ, 100 мА) импульсов. Регистрация люминесценции осуществлялась методом счета фотонов. Измерения проводились в спектральном диапазоне 200—600 нм и температурном интервале 77—300 К. Точность определения температуры была не хуже 1 К. Кристаллы  $\text{RbCaF}_3$  выращивались по методике, описанной в [10].

На рис. 1 приведена температурная зависимость времени спада рентгенолюминесценции (РЛ)  $\text{RbCaF}_3$ . При высоких температурах время спада РЛ составляло  $\tau = 2.82 \pm 0.04$  нс и не изменялось в области фазового перехода  $O_h^1 \rightarrow D_{4h}^{18}$ . Уменьшение величины  $\tau$  регистрировалось при температурах ниже 150 К. При 77 К время спада РЛ составляло  $2.23 \pm 0.05$  нс. Из приведенной на вставке рис. 1 кривой разгорания и затухания РЛ видно, что быстрый (наносекундный) компонент преобладает в собственной люминесценции  $\text{RbCaF}_3$ , а вклад длительного компонента по интенсивности не превышает 1%.

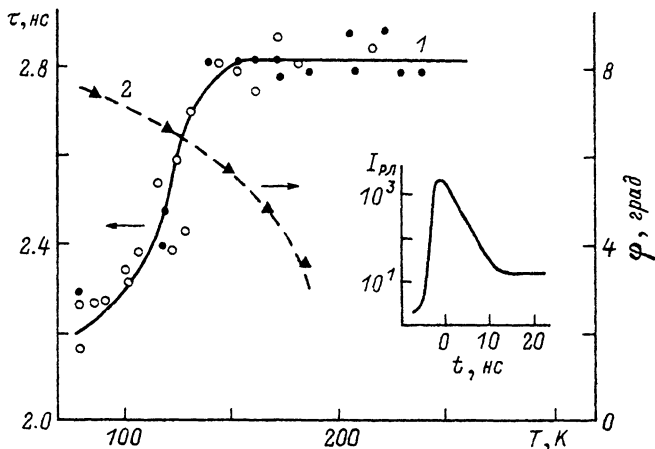


Рис. 1. Температурные зависимости времени спада ПЛ  $\text{RbCaF}_3$  (1) (темные точки — при нагревании, светлые — при охлаждении) и угла поворота октаэдров  $\varphi$  в тетрагональной фазе  $\text{RbCaF}_3$  (по данным [13]) (2).

На вставке — зависимость интенсивности ПЛ  $\text{RbCaF}_3$  от времени.

Вблизи комнатной температуры спектр ПЛ кристалла имел одну широкую полосу 4.3 эВ, что не характерно для кристаллов  $\text{ABX}_3$ , имеющих две или три полосы ОВП [11, 12]. Ниже температуры фазового перехода в спектре ПЛ кристалла  $\text{RbCaF}_3$  проявляется полоса 4.88 эВ (рис. 2). Общий выход люминесценции кристалла при этом мало изменяется.

Фрагмент кристаллической структуры  $\text{RbCaF}_3$  приведен на рис. 3. Ион  $\text{Rb}^+$  окружен двенадцатью ближайшими ионами  $\text{F}^-$  (фторовый кубооктаэдр). Расстояние  $R_{\text{AX}}$  между ионами при  $T \approx 300$  К составляет 3.148 Å, т. е. превышает сумму радиусов ионов фтора  $r_{\text{F}} = 1.33$  Å и рубидия  $r_{\text{Rb}} = 1.49$  Å. Следовательно, в  $\text{RbCaF}_3$  ионы, участвующие в ОВП типа  $4p\text{Rb}^{2+} \rightarrow 2p\text{F}^-$ , не соприкасаются в отличие от кристалла  $\text{RbF}$ , в котором  $R_{\text{AX}} = 2.815$  Å, а  $(r_{\text{Rb}} + r_{\text{F}}) = 2.82$  Å. Структурный фазовый переход  $\text{O}_h^1 \rightarrow \text{D}_{4h}^{18}$  в  $\text{RbCaF}_3$  связан с поворотом октаэдров  $[\text{CaF}_6]$  вокруг оси  $[001]$ . Соответствующее смещение ионов фтора показано на рис. 3. Ионы типа  $\text{F}_a^-$  сближаются, а ионы  $\text{F}_b^-$  удаляются друг от друга по линии, связывающей пары ионов, ионы  $\text{F}_c^-$  не смещаются.

На рис. 2 приведена температурная зависимость угла поворота  $\varphi$  октаэдров в  $\text{RbCaF}_3$ , полученная из экспериментов по рассеиванию нейтронов [13]. Увеличение угла  $\varphi$  приводит к изменению расстояния  $R_{\text{AX}}$ , что оказывает существенное влияние на спектральный

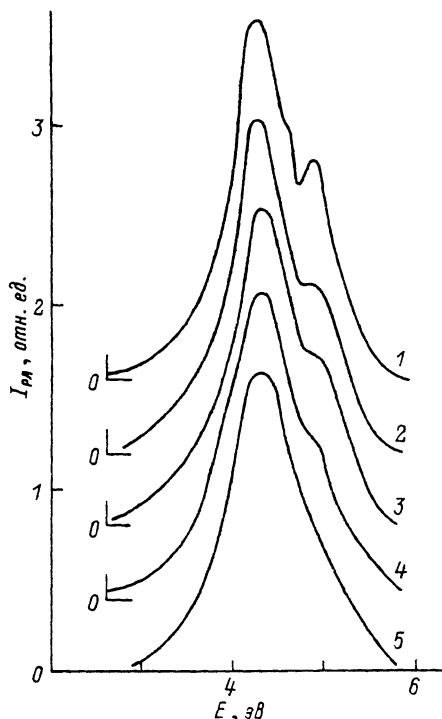


Рис. 2. Спектры собственной ПЛ кристалла  $\text{RbCaF}_3$  при  $T = 77$  (1), 110 (2), 143 (3), 195 (4) и 277 К (5).

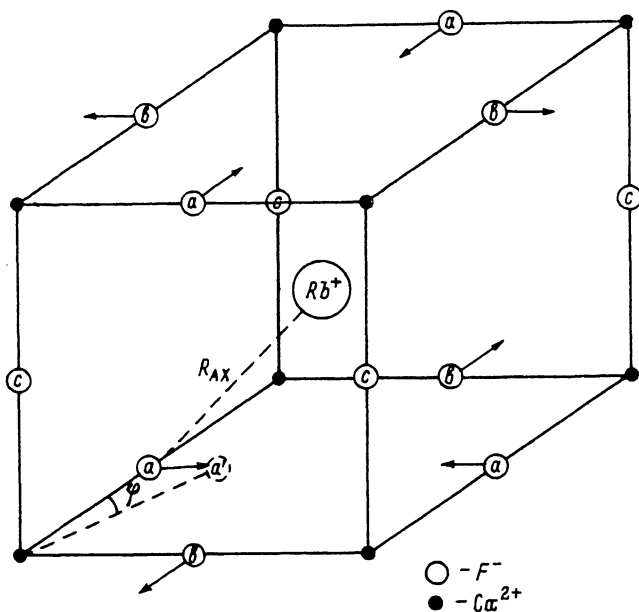


Рис. 3. Фрагмент кристаллической структуры  $RbCaF_3$ .

состав излучательных ОВП. На примере Cs-содержащих хлоридов ( $5pCs^{2+} \rightarrow 3pCl^-$ -переходы) показано, что кристаллы с меньшим расстоянием обладают более коротковолновым спектром ОВП [11, 12]. Вывод справедлив и для пары  $RbCaF_3$  ( $h\nu_m = 5.3$  эВ). Обобщая эти данные, можно заключить, что за дополнительный низкотемпературный максимум 4.88 эВ в спектре РЛ  $RbCaF_3$  ответственны ОВП между ближайшими парами ионов, т. е. переходы типа  $4pRb^{2+} \rightarrow 2pF_a^-$  (рис. 3).

Изменение времени спада РЛ (рис. 2) также связано с изменением расстояния  $R_{Ax}$ . При 150 К угол поворота октаэдров  $\varphi \approx 6^\circ$ , что соответствует расстоянию между ионами  $F_a^-$  и ионом  $Rb^+$ :  $R_{Ax} \approx 2.99$  Å. Очевидно, небольшое изменение расстояния  $R_{Ax}$  не оказывает влияния на время спада или вероятность переходов  $4pRb^{2+} \rightarrow 2pF_a^-$ . Ясно, что вероятность (скорость) перехода зависит от степени перекрыwania волновых функций внешних электронных оболочек ионов, участвующих в ОВП. При 77 К  $\varphi \approx 7.5^\circ$ , что соответствует максимальному приближению ионов  $F_a^-$  к ионам  $Rb^+$  ( $R_{Ax} = 2.95$  Å) и минимальному времени спада ОВП. Приведенные значения величин  $R_{Ax}$  не могут претендовать на высокую точность, поскольку реальные процессы смещения ионов достаточно сложны. Кроме того, следует учитывать ионную релаксацию, которая может предшествовать ОВП [14]. Созданная возбуждением остоновая дырка термализуется и локализуется на определенном катионе ( $Rb^+$ ). Изменение эффективного заряда катиона ( $Rb^{2+}$ ) приводит к смещению ближайших ионов галогена ( $F^-$ ) по направлению к катиону. Излучательный переход (ОВП) происходит из релаксированного состояния, в котором расстояние  $R_{Ax}$  несколько меньше, чем в исходной структуре.

Общий вывод об уменьшении времени спада люминесценции начиная с определенных значений  $R_{Ax}$  представляется справедливым по следующим соображениям.

1. Термическое (весьма слабое) изменение расстояния  $R_{Ax}$  также оказывает влияние на время спада люминесценции, связанной с ОВП. Например, в  $BaF_2$

в диапазоне температур 150—350 К время спада ОВП составляло 0.89 нс, а при  $T < 150$  К  $\tau$  слегка уменьшалось, достигая значения 0.81 нс при 10 К [15].

2. В соединениях RbF, CsCl, BaF<sub>2</sub>, в которых  $R_{AX} \approx (r_A + r_X)$ , время спада ОВП близко к 1 нс. Аналогичные ОВП в кристаллах RbCaF<sub>3</sub>, CsMgCl<sub>3</sub>, CsCaCl<sub>3</sub>, CsSrCl<sub>3</sub>, BaLiF<sub>3</sub>, в которых  $R_{AX} > (r_A + r_X)$ , дают время спада в 1.3—2.2 раза большее.

Таким образом, проведенное исследование показало, что структурный фазовый переход в кристалле RbCaF<sub>3</sub> оказывает влияние на время спада и спектральный состав люминесценции, связанной с остожно-валентными переходами. Изменяя расстояние между ионами, участвующими в ОВП, можно управлять спектральными и кинетическими характеристиками люминесценции кристаллов.

#### Список литературы

- [1] Махов В. Н., Хайдуков Н. М. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 11. С. 3417—3419.
- [2] Родный П. А., Терехин М. А., Петров С. В. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3171—3173.
- [3] Кикас А., Эланго М. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 10. С. 3071—3075.
- [4] Бикметов И. Ф. // Автореф. канд. дис. Свердловск, УПИ, 1991. 20 с.
- [5] Modine F. A., Sonder E., Unruh W. P., Finch C. B. // Phys. Rev. B. 1974. V. 10. N 4. P. 1623—1634.
- [6] Bates J. B., Major R. W., Modine F. A. // Solid State Comm. 1975. V. 17. N 11. P. 1347—1354.
- [7] Halliburton L. E., Soulder E. // Solid State Comm. 1977. V. 21. N 5. P. 445—447.
- [8] Bhat S. V., Mahendroo P. P. // Solid State Comm. 1979. V. 30. N 3. P. 129—131.
- [9] Александров С. А., Анистратов А. Т., Безносиков Б. В., Федосеева Н. В. Фазовые переходы в кристаллах галогидных соединений АВХ<sub>3</sub>. Новосибирск: Наука, 1981. 266 с.
- [10] Петров С. В., Родный П. А., Мельчаков Е. Н. // Тез. докл. VIII Всес. конф. по синтезу и росту кристаллов. Харьков, 1992. Т. 3. Ч. 2. С. 406—407.
- [11] Антоняк О. Т., Волошиновский А. С., Пашук И. П. и др. // Опт. и спектр. 1991. Т. 70. № 5. С. 1035—1037.
- [12] Мельчаков Е. Н., Родный П. А., Рыбаков Б. В. и др. // ФТТ. 1989. Т. 31. № 51. С. 276—278.
- [13] Bulou A., Theveneau H., Trokiner A., Rapon P. // J. Physique—Lett. 1979. V. 40. N 13. P. 4277—4282.
- [14] Toyozawa Y. // Proceeding of the Taniguchi Symposium on Core Level Spectroscopy in Condensed Systems. Berlin, Springer—Verlag, 1987. P. 231—233.
- [15] Shi C., Kloiber T., Zimmerer G. // Proceedings of the International Conference on Synchrotron Radiation Applications. Hefei, P. R., China, 1990. P. 468—471.

Санкт-Петербургский  
государственный университет

Поступило в Редакцию  
18 марта 1992 г.