

На правах рукопису

МИХАЙЛИК
Віталій Богданович

УДК 535.37

**ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНІ ПАРАМЕТРИ
І ЕФЕКТИ ВІБРОННОЇ ВЗАЄМОДІЇ
В ІОННИХ КРИСТАЛАХ**
 $A_{т} B_{п} C_{р} X_{s}$

01.04.07 — фізика твердого тіла

Автореферат
дисертації на здобуття вченого ступеня
кандидата фізико-математичних наук

06 26.551
Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики
Львівського державного університету ім. І.Франка.

Наукові керівники: кандидат фізико-математичних наук, доцент
ПІДЗИРАЙЛО Микола Степанович;
кандидат фізико-математичних наук, ст.н.сп.
ВОЛОШИНОВСЬКИЙ Анатолій Степанович.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, ст. н. сп.
Інституту фізики АН України
БОРЩ Анатолій Олександрович;
кандидат фізико-математичних наук, доцент
МОРОЗ Євген Григорович.

Про ідну установа: Чернівецький державний університет.

Захист відбудеться "3" *березня* 1993 р. о 15¹⁵ год. на
засіданні спеціалізованої ради Д 068.26.05 при Львівському дер-
жавному університеті ім. І.Франка за адресою: 290005, м. Львів-
5, вул. Ломоносова, 8а, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в науковій бібліотеці
Львівського державного університету ім. І.Франка, м. Львів,
вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розісланий "26" *січня* 1993 р.

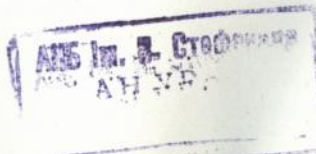
Вчений секретар
спеціалізованої ради,
доктор фізико-математичних наук,
професор

І.І.ПОЛОВИНКО

ЛНБ України ім.В.Стефаніка



00825782 (W)



ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Явища, пов'язані з випромінювальним розпадом електронних збуджень в кристалах, є предметом постійної уваги дослідників вже на протязі багатьох десятиліть. Цей інтерес обумовлений, в першу чергу, практичними потребами таких перспективних галузей сучасної науки, як квантова електроніка, акустооптика і радіаційна фізика, які потребують для своїх цілей створення та дослідження нових матеріалів з цілим рядом специфічних параметрів. Останні, звичайно, є складними системами, склад яких задається з врахуванням можливостей одержання тих чи інших властивостей, які визначаються їх внутрішньою будовою. З цієї причини привертать увагу сполуки, для яких характерна наявність галоїдної підсистеми.

Одним з класів таких сполук, що характеризуються властивостями, важливими як в теоретичному, так і в прикладному плані, є іонні галогеніди з загальною формулою $A_m B_n C_p X_s$, до яких належать кристали із структурою перовскіта ABX_3 (A - іон лужного металу, B - іон лужно-земельного або ртутеподібного металу, X - іон галоїду) та перовскітоподібні ельпасоліти $A_2 B C X_6$ (A і B - іони лужних металів, C - рідкоземельний лантаноїд, X - іон галоїду). Ці кристали володіють рядом цікавих фізичних властивостей. Важливість дослідження таких систем обумовлена також їх значенням для фізики твердого тіла внаслідок можливого розширення області застосування розвинутих на їх прикладі ідей і підходів на інші сполуки.

Не менш важливим є прикладний аспект проблеми релаксації високоенергетичних збуджень в кристалах, зумовлений потребами створення ефективних і швидкодіючих детекторів іонізуючого випромінювання. Основна складність проблеми, на даний час, полягає в відсутності матеріалів, які б водночас задовільняли останні дві вимоги. Рекордсмен по ефективності $NaJ-Tl$ має малу швидкодію ($\sim 10^{-7}$ с), тоді як використання детекторів з високим часовим розділенням ($\leq 10^{-9}$ с) на основі BaF_2 гальмується низьким енергетичним виходом. Тому надзвичайно актуальним є пошук нових матеріалів, які б могли забезпечити максимальну ефективність при швидкодії не гіршій, ніж у BaF_2 . Значні перспективи в цьому плані обіцяє дослідження власної і домішкової люмінесценції складних галоїдів $A_m B_n C_p X_s$.

Виходячи з вищевказаного, метою роботи є дослідження процесів релаксації електронних збуджень в галоїдних кристалах $A_m B_n C_p X_s$.

Вибір об'єктів досліджень обумовлений можливістю існування в складних галоїдах згаданих різноманітних процесів релаксації власних високоенергетичних збуджень. Такі дослідження в межах широкого класу сполук є особливо цінними, оскільки дають змогу послідовно простежити всі зміни релаксаційних механізмів в їх генетичному зв'язку з особливостями кристалічної будови і складу.

Наукова новизна роботи. Використання спектрально-кінетичного методу з субнаносекундним розділенням дозволило на якісно новому рівні здійснити дослідження власної лімінесценції ряду складних галоїдів $A_m B_n C_p X_s$, що дало змогу суттєво розширити розуміння відповідних механізмів.

Так, в широкозонних кристалах $ABCl_3$ ($A=K, Rb, B=Ca, Mg$) вперше спостерігалось спектральне співпадіння короткої ($\tau_2 \sim 10^{-9}$ с) і довгої ($\tau_1 \sim 10^{-6}$) компонент екситонної лімінесценції. Для пояснення цього експериментального факту використана модель незміщеного автолокалізованого екситона (АЛЕ), у відповідності якій лімінесценція зумовлена переходами з спектрально нерозділених синглетного і триплетного рівнів АЛЕ типу $V_A + e^-$ з симетрією D_{2h} .

Високе часове розділення методу дало змогу вперше визначити часи післясвічення вільних екситонів (ВЕ) в іонних напівпровідниках $CsPbCl_3$ і $CsPbBr_3$. На основі ряду відомих теоретичних і експериментальних фактів, а також отриманих результатів, здійснена спроба пояснити зміну характеру екситонних станів в гомологічному ряді кристалів $CsPbX_3$ ($X=Cl, Br, I$) (ВЕ в $CsPbCl_3$ та $CsPbBr_3$ і АЛЕ в $CsPbI_3$), виходячи з особливостей формування ефективного потенціалу міжатомної взаємодії.

Вперше досліджені спектри комбінованого розсіяння світла в кристалах APb_3 ($A=K, Rb, Cs, Tl$) і показано, що визначальна роль в формуванні коливань кристалічної ґратки належить квазімолекулярному октаедричному комплексу $[Pb_6]^{4-}$.

В кристалах $CeCaBr_3$, $CaSrBr_3$ і $Ca_2NaLaCl_6$ вперше спостерігалось короткотривале власне випромінювання, зумовлене рекомбінацією остовних дірок і валентних електронів - остовно-валентна лімінесценція (ОВЛ). Визначені деякі параметри енергетичної зонної структури цих кристалів.

У широкозонних бінарних і бікатіонних хлоридах KCl , $RbCl$, $SrCl_2$, $KCaCl_3$ і $RbCaCl_3$, активованих цезієм, вперше спостерігалася домішкова ОВЛ, зумовлена випромінювальними переходами дірок з остовних рівнів домішкового катіона Ce в аніонну валентну зону. Встановлені основні закономірності цього домішкового свічення і показано, що визначальна роль в формуванні спектру ОВЛ відводиться відповідному активному кластеру $[CeCl_n]^{(n-1)-}$ (n - координаційне число), а інтерпретація спектральних особливостей ОВЛ можлива в рамках кластерної моделі, яка включає катіон і його найближче аніонне оточення. Запропонована екситонна модель механізму збудження ОВЛ.

Наукова і практична цінність роботи. Одержані результати мають принципове значення для вивчення питань трансформації і міграції енергії високоенергетичного збудження в кристалах, які тісно пов'язані з проблемою створення радіаційно-стійких і радіаційно-чутливих середовищ. Все це визначає наукову новизну і значимість роботи.

Безпосередня практична цінність роботи полягає в можливості створення на основі її результатів ефективних і швидкодіючих детекторів іонізуючого випромінювання для потреб ядерної фізики і медицини.

На захист виносяться наступні положення:

1. Власна люмінесценція широкозонних кристалів $ABCl_3$ ($A=K, Rb, B=Ca, Mg$) обумовлена випромінювальною анігіляцією незміщеного АЛЕ типу $V_h + e^-$ з симетрією D_{2h} .
2. Зміна характеру екситонних станів в гомологічному ряді іонних напівпровідників $CePbX_3$ ($X=Cl, Br, J$) (вільні екситони в $CePbCl_3$ і $CePbBr_3$ та автолокалізовані в $CePbJ_3$) пов'язана із особливістю формування потенціалу міжатомної взаємодії і проявляється в зменшенні радіуса електрон-діркової взаємодії.
3. Власна люмінесценція складних галоїдних кристалів $CeCaBr_3$, $CeSrBr_3$ і $Ce_2NaLaCl_6$ зумовлена випромінювальною анігіляцією дірок остовної зони з електронами валентної зони.
4. Введення в широкозонні хлориди KCl , $RbCl$, $SrCl_2$, $KCaCl_3$ і $RbCaCl_3$ домішки цезію спричиняє виникнення домішкової люмінесценції, яка зумовлена випромінювальними переходами дірок з остовних рівнів домішкового катіона Ce в аніонну валентну зону.
5. Спектральні особливості власної і домішкової ОВЛ визначаються структурою найближчого аніонного оточення ОВЛ-активного катіона цезію.

6. Наявність ОВЛ при збудженні в низькоенергетичній області спектру збудження пов'язана з автоіонізацією екситона - утворенням вільної електрон-діркової пари (електрон в зоні провідності і дірка в остовній зоні) і наступної їх рекомбінації. Виникнення домішкової ОВЛ можливе при передачі енергії збудження від остовних екситонів до ОВЛ-активної домішки.

Основні результати дисертаційної роботи доповідалися і обговорювалися на: 1) Всесоюзній нараді "Лумінесценція молекул и кристаллов" (Таллін, 1987 р.); 2) VII науково-технічній конференції молодих вчених і спеціалістів (Львів, 1989 р.); 3) Всесоюзній конференції по лумінесценції (Москва, 1991 р.); 4) Міжнародній конференції "Дефекти в ізоляторах" (Нордкірхен, ФРГ, 1992 р.); 5) Міжнародній нараді "Фізика, хімія і технологія люмінофорів" (Ставрополь, Росія, 1992 р.).

По матеріалах дисертації опубліковано 13 робіт в наукових журналах.

Матеріал дисертаційної роботи викладений в п'яти розділах на 156 сторінках машинописного тексту і включає 62 малюнки, 10 таблиць, 207 назв цитованої літератури.

КОРОТКИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі показана актуальність теми, сформульована мета і основні положення, які виносяться на захист. Дається також коротка характеристика основних типів власної лумінесценції кристалів.

Перший розділ присвячений аналізу особливостей прояву екситонних збуджень в оптичних властивостях бінарних кристалів різних типів. Узагальнений аналіз літературних даних здійснений на основі фазової діаграми S_{um1} для екситонів в полі акустичних фононів. У залежності від співвідношення величин параметрів електрон-фононної (G_a^e) і дірково-фононної (G_a^h) взаємодії в твердих тілах існують екситони різних типів. Центральну частину діаграми S_{um1} , де величини G_a^e і G_a^h недостатньо великі, займає фаза вільних екситонів. Особливості елементарних збуджень у цій області описуються в рамках моделі екситона Ваньє-Мотта, релаксація якого відбувається внаслідок послідовної багатфононної взаємодії. Така ситуація характерна для більшості напівпровідників.

При дослідженні взаємодії дірок або електронів з фононами

відбувається перехід в стан автолокалізованих екситонів, серцевиною яких є автолокалізовані дірки або автолокалізовані електрони. Найбільш відомими прикладами, де реалізується така ситуація, є лужно-галогідні кристали (ЛГК), лужно-земельні галогіди (ЛЗГ) (аніонні АЛЕ) і галогідні солі свинцю та олова (катіонні АЛЕ). Характерною особливістю ЛГК є те, що в них спостерігається співіснування АЛЕ і ВЕ.

Розглядаються також області фазової діаграми, де існують більш складні типи екситонних станів - "самостиснені" і "автодисоційовані" екситони.

Для кожної області фазової діаграми на конкретних прикладах проведений аналіз особливостей релаксації власних електронних збуджень. Особлива увага приділяється моделі АЛЕ в ЛГК. Класична модель молекулярного АЛЕ виходить з уявлень про утворення молекулярного зв'язку між атомарним галогідом X^0 і сусіднім аніоном X^- : $X^0 + X^- = X_2^-$. При взаємодії електрона і X_2^- виникає квазімолекула $X_2^- + e^-$, електронна конфігурація якої характеризується наявністю синглетних (σ) і триплетних (π) станів. Така модель дає можливість пояснити наявність двох смуг в спектрі власної люмінесценції ряду ЛГК. Короткохвильова люмінесценція з коротким часом післясвічення ($\tau_1 \sim 10^{-9}$ с) пов'язується з синглет-синглетними переходами, а довгохвильова смуга з довгим часом післясвічення ($\tau_2 \sim 10^{-6}$ с) приписується забороненим переходам з триплетних рівнів молекулярного АЛЕ.

Однак теоретичні розрахунки, проведені в рамках моделі АЛЕ для квазімолекули $X_2^- + e^-$ з симетрією D_{2h} (центросиметрична модель), показують, що енергетичне розділення синглетної і триплетної компонент не перевищує 20 меВ. Тобто в такому випадку повинні спостерігатися спектрально нерозділені σ - і π -компоненти люмінесценції. Разом з цим, ряд експериментальних фактів, одержаних в останній час, не узгоджується з уявленнями про D_{2h} симетрію АЛЕ в ЛГК, яка відповідає симетричному розміщенню молекули X_2^- між двома аніонними вузлами. Було показано, що діркова компонента АЛЕ може зміщуватися вздовж своєї осі, внаслідок чого симетрія АЛЕ понижується до C_{2v} . В такому випадку виникнення спектрально розділених σ - і π -компонент люмінесценції пов'язується з появою додаткового локального мінімуму на адиабатичній потенціальної поверхні внаслідок осьового зміщення електронної і діркової компонент АЛЕ. Останній, в цьому випадку, приймає конфігурацію близьку до Р-Н пари. В цілому аналіз

літературних даних показує, що така модель АЛЕ на даний час підтверджена рядом експериментальних робіт на прикладі ЛГК 1 ЛЗГ.

В другому розділі розглядається новий тип фундаментального свічення, виявлений нещодавно в ряді широкозонних кристалів - остовно-валентна лімінесценція (ОВЛ), обумовлена випромінювальними переходами дірок між остовною і валентною зонами. Появу випромінювання такого типу можна очікувати в іонних кристалах, для яких ширина забороненої зони E_{g1} перевищує енергетичну віддасть між вершинами верхньої валентної і катіонної остовної зон (рис.1). В цьому випадку випромінювання може поширюватися через кристал без втрат на міжзонне поглинання, а для випромінюєних світлових квантів виконується умова:

$$h\nu < E_{g2} + \Delta E_v < E_{g1} \quad (1)$$

де ΔE_v - ширина валентної зони, а E_{g2} - ширина щілини між остовною і валентною зонами.

Приводяться основні закономірності остовно-валентної лімінесценції. Виникнення ОВЛ можливе лише при створенні вакансій в остовній зоні катіона, тобто при енергіях збудження, що перевищують енергетичну віддасть між вершиною верхньої остовної зони і дном зони провідності. Тобто поріг збудження ОВЛ повинен співпадати з початком міжзонних переходів: остовна зона - зона провідності. Структура спектру випромінювання, в певній мірі, відображає будову валентної зони кристалу, внаслідок чого повна ширина спектру ОВЛ співпадає з шириною цієї зони. До характерних особливостей цього свічення відносяться висока температурна стабільність інтенсивності випромінювання та малий час післясвічення ($\tau \sim 10^{-9}$ с). Найяскравіші відмічені особливості дає змогу класифікувати спостережуване випромінювання як ОВЛ.

В цьому розділі описуються результати дослідження швидкої лімінесценції ряду широкозонних сполук, для яких модель випро-

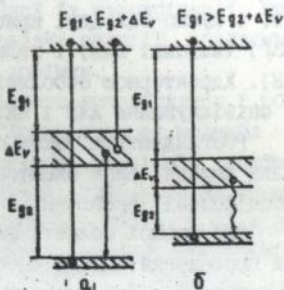


Рис.1. Схема процесів релаксації остовних дірок шляхом Оже-розпаду (а) і випромінювальної рекомбінації з валентними електронами (б).

мінливих переходів між аніонною валентною і катіонною остовною зонами виявилась найбільш вдалою. Детальний аналіз характерних особливостей такого свічення проведений на прикладі фториду барію, для якого швидка компонента власного випромінювання пов'язується з випромінювальним переходом $5p\text{Ba}^{3+} \rightarrow 2p\text{F}^-$. Приводяться літературні дані по дослідженню остовно-валентної лімінесценції в ЛПК: KBr , RbF , CaF , CaCl і CsBr та ряді бікатіонних галоїдів на їх основі із структурою перовскіта ABX_3 . В останньому випадку, одержання ефективної ОВЛ можливе при виконанні додаткової умови: потенціал іонізації другого катіона $U(B^{2+})$ повинен перевищувати відповідне значення для першого $U(A^+)$. Проаналізовано також зростання інтенсивності ОВЛ в порівнянні з відповідними бікатіонними системами, що пов'язується із зростанням імовірності випромінювального переходу внаслідок збільшення числа найближчих іонів, які приймають в цьому участь.

В цілому, як свідчать літературні дані, проблема випромінювальної релаксації власних електронних збуджень досліджена недостатньо, особливо для складних галоїдів.

Третій розділ присвячений методичним аспектам роботи. Спочатку описані загальні особливості кристалічної будови складних галоїдних кристалів з структурою перовскіта (ABX_3) і ельпасоліта (A_2BCX_6). Приводяться параметри кристалічної структури сполук, які досліджувались у роботі.

Детально описана методика очистки вихідної сировини і вирощування монокристалів ABX_3 , A_2BCX_6 , а також кристалів з домішкою цезію. Вона включає в себе обезводнення і зони очистки вихідних солей, їх перекристалізацію і вирощування монокристалів методом Стокбаргера.

Вимірювання спектрально-кінетичних параметрів лімінесценції кристалів $\text{A}_n\text{B}_m\text{C}_p\text{X}_q$ здійснювались в широкому часовому (10^{-9} - 10^{-3} с), спектральному (200-700 нм) і температурному (77-295 К) інтервалах. Для оптичного збудження застосовувалися імпульси, одержані в атмосферах ксенону ($\Delta t=10$ нс) або азоту ($\Delta t=1$ нс). Для широкозонних кристалів, прозорих у видимій і ультрафіолетовій областях спектру, застосовувалось імпульсне рентгєнівське збудження ($\Delta t=1-5$ нс, $f=100$ кГц, $U_A=35$ кВ, $I_A=10-50$ мкА). Дослідження лімінесценції здійснювалося на спектрофотометричній установці, зібраній на базі монохроматора МДР-2. Для реєстрації світлових потоків служив фотопомножувач ФЗУ-100.

Описаний статистичний одноквантовий метод ліку фотонів,

використаний для дослідження спектральних і кінетичних характеристик лімніесценції. Аналіз кінетики затухання лімніесценції здійснювався за допомогою оберненої згортки імпульсу післясвічення з врахуванням функції відгуку системи. Розрахунок інтегралу згортки здійснювався на ПЕОМ ЕС-1842 методом найменших квадратів у припущенні двоекспоненціального закону затухання лімніесценції. Апаратура і методика дозволили вимірювати імпульс лімніесценції тривалістю до 0,1 нс при середньоквадратичному відхиленні $\chi < 2$.

У цьому розділі також коротко описана методика дослідження спектрів комбінаційного розсіяння кристалів на автоматизованій спектральній установці ДРС-52.

У четвертому розділі викладені результати дослідження екситонної лімніесценції ряду широкозонних і вузькозонних кристалів із структурою перовскіта ABX_3 ($A = K, Rb, Cs$; $B = Ca, Mg, Pb, Sn$; $X = Cl, Br, J$).

Власна лімніесценція широкозонних кристалів $ABCX_3$ ($A = K, Rb$; $B = Ca, Mg$) досліджена в широкому температурному інтервалі при імпульсному рентгенівському збудженні. Спектри рентгенолімніесценції цих кристалів при 77 К є широкими безструктурними смугами з максимумами 2,75 ($KCaCl_3$), 2,65 ($RbCaCl_3$) і 3,25 еВ ($MgCl_3$) (рис.2). Суттєвий стоксівський ссув смуг випромінювання відносно краю власного поглинання (> 5 еВ для $ACaCl_3$) і велика півширина вказують на сильну екситон-фононну взаємодію в кристалах. Кінетика післясвічення кристалів характеризується наявністю двох суттєво відмінних компонент - короткої з $\tau_1 = 3 \dots 5$ нс і довгої ($\tau_2 > 10^{-6}$ с), спектральний склад випромінювання яких практично співпадає. Однаковою є і температура залежність інтенсивностей цих компонент.

Для інтерпретації таких спектрально-кінетичних особливостей власного свічення цих кристалів використана модель незміщеного АЛЕ, у відповідності якій власна лімніесценція кристалів $ABCX_3$ обумовлена випромінювальними переходами з енергетично нерозділених синглетних σ - і триплетних π -рівнів АЛЕ типу $V_n + e^-$, що займає незміщене (центральне) положення і має симетрію D_{2h} .

Приводяться результати дослідження спектральних і кінетичних параметрів власного свічення вузькозонних іонних напівпровідників $APbX_3$ ($A = K, Rb, Cs$; $X = Cl, Br, J$). Спектри випромінювання кристалів $CsPbCl_3$ і $CsPbBr_3$ при $T = 77$ К є вузькі смуги, розміщені практично резонансно з краєм власного поглинання. Ви-

значені часи затухання власного свічення цих кристалів, що складають відповідно 0,5 і 1,3 нс і свідчать на користь випромінювальної рекомбінації ВЕ, що можливо лише при слаській екситон-фононній взаємодії.

Характер власного свічення кристалів $APbCl_3$ суттєво відрізняється. Широка смуга із значним стоксівським зсувом і довготривалий характер кінетики післясвічення ($\tau \sim 10^{-6}$ с) при $T=77$ К підтверджують інтерпретацію власного свічення як випромінювальної анігіляції АЛЕ. Одержані результати свідчать, що в ряді досліджених кристалів при переході до бікатіонних йодидів свинцю має місце посилення екситон-фононної взаємодії, що приводить до автолокалізації екситонів.

Для пояснення цього факту використані результати теоретичних розрахунків ефективного потенціалу між-атомної взаємодії в рамках першого порядку теорії збурень. У бікатіонних йодидах цей параметр визначається впливом, в основному, найближчого координаційного оточення свинцю. В той же час в $CaPbCl_3$ і $CaPbBr_3$ необхідно врахування впливу і наступної координаційної сфери, яка в першому випадку екранується найближчим аніонним оточенням. Останнє знаходить свій вираз у зростанні щільності упаковки в ряді $Cl-Br-I$ і зменшенні re^{-1} уса електрон-діркової взаємодії. Це узгоджується з оцінкою радіусів r екситонів у кристалах, виходячи з величин енергій зв'язку в них (табл.1).

Приводяться також результати дослідження спектрів комбінаційного розсіяння світла (КРС) для бікатіонних йодидів свинцю. Встановлено, що комбінаційні частоти всіх кристалів близькі між

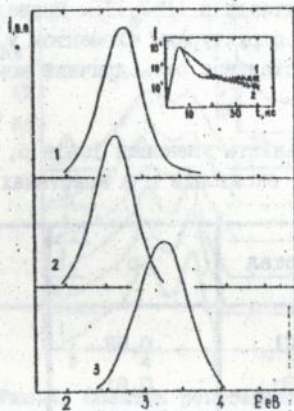


Рис.2. Спектри рентгенолюмінесценції кристалів $KClO_3$ (1), $RbClO_3$ (2), $KBrO_3$ (3) при $T=77$ К. На вставці імпульс післясвічення кристалу $KClO_3$ при $T=295$ (1) і 77 К (2).

собов, 1 в спектрах можна виділити три області: найбільш низькочастотна (16 - 32 см) - квазітрансляційні коливання октаєдрів $[PbJ_6]^{4-}$, середня (33 - 72 см) - ланцюгові коливання октаєдрів і високочастотна (85 - 130 см) - внутрішні деформаційні коливання октаєдрів $[PbJ_6]^{4-}$. Проведений аналіз показав, що визначальним структурним елементом у формуванні фононного спектру цих кристалів є октаєдричний комплекс $[PbJ_6]^{4-}$.

Табл.1

Щільність упаковки іонів ρ , енергія зв'язку F та радіус екситонів r в кристалах $CsPbX_3$ ($X = Cl, Br, J$).

Кристал	ρ	F , меВ	r , А
$CsPbCl_3$	0,53	67	11
$CsPbBr_3$	0,61	37	11
$CsPbJ_3$	0,72	115	5

П'ятий розділ присвячений результатам дослідження остовно-валентної люмінесценції галоїдних кристалів $A_nB_mC_pX_s$.

У раді широкозонних іонних кристалів, як було показано вище, при високоенергетичному збудженні виникає новий тип фундаментального свічення, що обумовлене випромінювальними переходами дірок між остовною і валентною зонами. Як показують літературні дані, введення додаткового катіона приводить до підвищення енергетичного виходу і температурної стабільності ОВЛ в порівнянні з бінарними сполуками. В зв'язку з цим нами були проведені дослідження люмінесцентних властивостей бікатіонних бромідів $CsCaBr_3$ і $CsSrBr_3$ в порівнянні з $CsBr$.

Спектри швидкої компоненти рентгенолюмінесценції кристалів $CsCaBr_3$ і $CsSrBr_3$ зсуnutі в порівнянні з $CsBr$ в низькоенергетичну область і дещо розширені (рис.3). Форма спектрів незначно залежить від температури, а інтенсивність на порядок перевищує аналогічну для $CsBr$.

У спектрах збудження швидкої компоненти люмінесценції $CsCaBr_3$ і $CsSrBr_3$ в околі 14 еВ спостерігається чітко виражене плече, яке корелює з порогом збудження остовної зони цезію. Вказані факти дозволяють стверджувати, що випромінювання є

власною люмінесценцією, зв'язаню з переходами дірок між остовною і валентною зонами кристалів $5pCs^{2+} - 4pBr^-$. Виходячи з моделі ОБЛ, запропонована енергетична зонна схема цих кристалів.

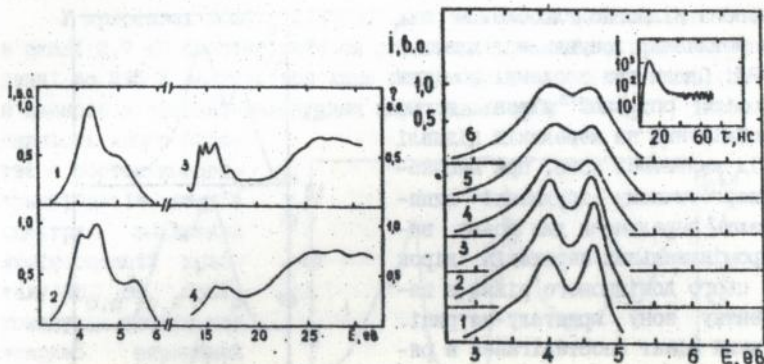


Рис.3. Спектри швидкої компоненти рентгенолюмінесценції (1,2) і спектри її збудження (3,4) для кристалів $CsSrBr_3$ (1,3) і $CsCaBr_3$ (2,4) при 77 К.

Рис.4. Спектри рентгенолюмінесценції кристалу $Cs_2NaLaCl_6$ при 77 (1), 135 (2), 164 (3), 227 (4), 252 (5) і 295 К (6). На вставці - імпульс післязв'язування при $T=77$ К.

Встановлення основних критеріїв існування ОБЛ дає змогу цілеспрямовано розширювати клас кристалів з такими властивостями за рахунок сполук більш складної структури і складу. Показано, що до числа таких сполук можуть відноситись також кристали із структуров ельпасоліта A_2BCX_6 . Приводяться результати дослідження швидкої рентгенолюмінесценції кристалів $Cs_2NaLaCl_6$ ($\tau=1,7$ нс при $T=77$ К), яка пов'язана з зипромінювальним переходом між $5pCs^+$ остовною і $3pCl^-$ валентною зонами (рис.4). Порівняння даних про ширину валентної зони кристалу, отриманих з результатів дослідження ОБЛ і даних рентгенівської фотоемісійної спектроскопії, дає змогу говорити про їх задовільну кореляцію.

Встановлено, що спектри ОБЛ кристалів $Cs_2NaLaCl_6$ дуже близькі до таких $CsCaCl_3$ незважаючи на суттєву відмінність в будові і елементному складі цих сполук. Це дало підставу висунути припущення, що визначальна роль у формуванні спектру ОБЛ належить активному кластеру $[CaCl_{12}]^{4-}$, у межах якого відбу-

вається збудження і випромінювальний перехід.

Підтвердженням локального характеру ОВЛ є результати дослідження домішкової ОВЛ в ряді хлоридів KCl , $RbCl$, $SrCl_2$, $KCaCl_3$ і $RbCaCl_3$, активованих цезієм. Внаслідок того, що остовна зона в цих кристалах розташована відносно глибоко, в них неможливе існування власної ОВЛ. Однак при введенні домішки цезію, остовний рівень якого розміщений на невеликій віддалі від валентної зони, при високоенергетичному збудженні виникають передумови для появи випромінювальних переходів дірок з цього домішкового рівня в валентну зону кристалу-матриці. Такий ефект спостерігався в ряді хлоридів, активованих цезієм (рис.5). Остовно-валентна природа свічення підтверджується виглядом спектру збудження для кристалу $KCl-Ce$, що має чітко виражений поріг в околі 14 еВ, який пов'язується із створенням вакансій на домішковому остовному рівні цезію.

Показано, що структура спектру домішкової ОВЛ визначається конфігурацією найближчого аніонного оточення цезію. Кристали KCl , $RbCl$ з октаедричним ($n=6$) аніонним оточенням мають одну смугу випромінювання. Для кубічного оточення іона Ce ($n=8$), що має місце в $SrCl_2$ і $SrCl_2-Ce$, спостерігаються дві смуги. В кристалах зі структурою перовскіта ($n=12$) форма спектру ще більше ускладнюється. Одержані дані підтверджують припущення, що інтерпретація спектральних особливостей ОВЛ може бути здійснена виходячи з кластерної моделі точкових дефектів в широкзонних діелектриках.

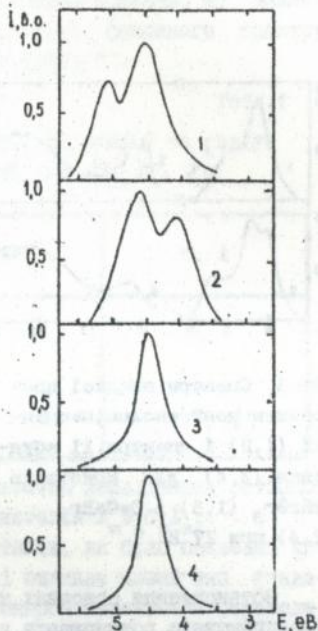


Рис.5. Спектри швидкої компоненти рентгенолімінеоценції кристалів $SrCl_2$ (1), $SrCl_2-Ce$ (2), $KCl-Ce$ (3) і $RbCl-Ce$ (4) при $T=77$ К.

Зроблений висновок про те, що внаслідок кластерного характеру ОБЛ випромінювання такого роду може мати місце не лише у впорядкованих системах, але й в склах, кераміках - всюди, де є належна пара іонів, а також виконуться інші умови для існування ОБЛ.

У кристалах $KCaCl_3$ і $RbCaCl_3$, активованих цезієм, при 77 К в околі 2,7 еВ спостерігається лімінесценція АЛЕ, а при нагріванні до 295 К залишається лише швидка компонента свічення, пов'язаного з остовно-валентними переходами $5pCs^{2+} - 3pCl^-$, інтенсивність якого зростає з ростом концентрації цезію.

Аналіз спектру збудження лімінесценції кристалу $Rb_{0,8}Cs_{0,2}CaCl_3$ показує, що він має яскраво виражений поріг при енергії 14 еВ (рис.6). Це є чітким доказом факту створення дірок на домішкових остовних рівнях цезію, що приводить до виникнення випромінювального переходу $5pCs^{2+} - 3pCl^-$.

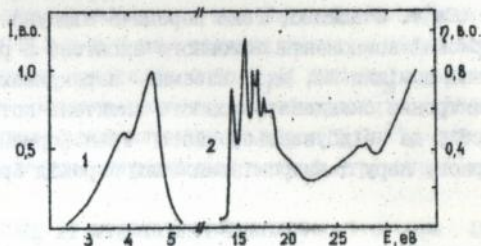


Рис.6 Спектр швидкої компоненти рентгенолімінесценції (1) і спектр її збудження (2) для кристалу $Rb_{0,8}Cs_{0,2}CaCl_3$ при $T=295$ К.

Проведені дослідження домішкової ОБЛ дають змогу висунути ряд припущень стосовно механізму збудження цього свічення. Аналіз одержаних результатів показує, що ефективно збудження має місце в області остовних рівнів катіонів Cs і Rb (14-19 еВ, рис.6). Це дало підставу припустити, що збудження свічення в цій області приводить до виникнення остовних екситонів, які далі розпадаються на електрон-діркові пари, діркова складова яких приймає участь у виникненні остовно-валентних переходів. Динаміка таких екситонів визначає механізм збудження ОБЛ.

Виходячи з цього, пояснена причина відсутності ОБЛ при збудженні в області найбільш низькоенергетичного піку остовного екситона. В цьому випадку діркова компонента катіонного екситона розташована у вершині остовної зони, а електронна займає екситонний рівень поблизу дна зони провідності. Не маючи можливості трансформуватися у вільну електрон-діркову пару, такій

екситон розпадається за рахунок Оже-процесу, чи внаслідок безпосередніх випромінювальних або безвипромінювальних переходів.

При збудженні в більш високоенергетичній області виникає остовний екситон з енергією, достатньою для переходу у незв'язану форму (вільні електрон і дірка), внаслідок чого можливе випромінювання ОВЛ.

Кореляція максимумів у спектрі збудження домішкової ОВЛ кристалу $Rb_{0,8}Cs_{0,2}CaCl_3$ з піками остовних екситонів цезію і рубідію дозволяє стверджувати, що має місце ефективна передача енергії збудження від катіонів матриці (Rb^+) до катіонів домішки (Cs^+). Очевидно, така передача відбувається за рахунок руху діркової компоненти остовного екситона з рубідієвої зони на 5p-рівні домішки Cs, які взаємно перекриваються. В свою чергу електронна складова остовного екситона потрапляє в зону провідності, де відбувається його трансформація вільну електрон-діркову пару і випромінювальний перехід $5pCa^{2+} - 3pCl^-$.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

1. При імпульсовому рентгенівському збудженні методом спектроскопії з часовим розділенням досліджена власна люмінесценція кристалів $KCaCl_3$, $RbCaCl_3$ і $KMgCl_3$, характерною рисою якої є спектральне співпадіння швидкої ($\tau_2 > 10^{-9}$) і довгої ($\tau_1 \sim 10^{-6}$) компонент випромінювання. Інтерпретація таких особливостей власного свічення здійснена в рамках моделі незміщеного автлокалізованого екситона (АЛЕ), у відповідності якій люмінесценція зумовлена переходами з спектрально нерозділених синглетних σ - і триплетних π -рівнів АЛЕ типу $V_h + e^-$ з симетрією D_{2h} .
2. Досліджені спектрально-кінетичні параметри власної люмінесценції кристалів $APbX_3$ ($A=Cs, Rb, K; X=Cl, Br, J$), яка пов'язується з випромінювальною анігіляцією вільних ($CsPbCl_3$ і $CsPbBr_3$) і автлокалізованих ($APbJ_3$) екситонів. Вперше визначені часи післясвічення вільних екситонів (ВЕ) в кристалах $CsPbCl_3$ і $CsPbBr_3$, короткі складові яких при $T=77$ К становлять 0,5 і 1,3 нс відповідно. Висунуто припущення, що зміна характеру екситонних станів при переході від бікатіонних хлоридів і бромидів до $APbJ_3$ пов'язана із особливістю формування ефективного потенціалу міжтомної взаємодії в цих кристалах, що проявляється в зменшенні радіуса електрон-

діркової взаємодії.

3. Вперше досліджені спектри комбінаційного розсіяння світла в гомологічному ряді кристалів $APbJ_3$ ($A=K, Rb, Cs, Tl$). Показано, що визначальна роль у формуванні коливних спектрів цих кристалів відводиться квазімолекулярному октаедричному комплексу $[PbJ_6]^{4-}$. Виділено три можливих типи коливань ґратки, пов'язані з різними частотними областями в спектрах КРС.
4. Вперше проведені дослідження власної люмінесценції кристалів $CsCaBr_3$ і $CsSrBr_3$. Одержані експериментальні результати, а саме: а) наявність порогу збудження при $E > 14$ еВ, б) короткий час післясвічення (2,3 і 2,6 нс відповідно), дозволяють інтерпретувати свічення кристалів $CsCaBr_3$ і $CsSrBr_3$ в області 3,6 - 6,0 еВ як остовно-валентну люмінесценцію (ОВЛ), обумовлену випромінювальними переходами дірок $5pCs^{2+} \rightarrow 4pBr^-$. Визначені деякі параметри енергетичної зонної структури цих кристалів.
5. У кристалах $Cs_2NaLaCl_6$ із структурою ельпасоліта при імпульсному рентгенівському збудженні спостерігається люмінесценція в області 2,5 - 5,2 еВ з високою температурною стабільністю і тривалістю 1,7 нс ($T=77$ К), яка пов'язана з випромінювальними переходами дірок $5pCs^{2+} \rightarrow 3pCl^-$. Виходячи з подібності спектрів ОВЛ кристалів $Cs_2NaLaCl_6$ і Cs_2CaCl_6 , висунуто припущення про визначальну роль кластера $\{CaCl_{12}\}^{11-}$ в процесах формування остовно-валентних переходів.
6. У кристалах KCl , $RbCl$ і $SrCl_2$, активованих цезієм (0,2 - 5 мол.%) вперше спостерігалася домішкова ОВЛ, зумовлена випромінювальними переходами дірок з остовних рівнів домішкового катіона Cs^+ в аніонну валентну зону. Спектри випромінювання кристалів слабо залежать від температури, а часи випромінювання становлять 1,0 ($KCl-Cs$), 1,0 ($RbCl-Cs$) і ≈ 3 нс ($SrCl_2-Cs$). Встановлено, що форма спектру домішкової ОВЛ визначається конфігурацією найближчого аніонного оточення цезію, що вказує на локальний характер центра свічення - кластера $\{CsCl_n\}^{(n-1)-}$ де n - координаційне число). Показано, що інтерпретація спектральних особливостей домішкової ОВЛ можлива в рамках кластерної моделі точкових дефектів в широконіжних діелектриках.
7. Домішкова ОВЛ в області 3 - 5 еВ вперше спостерігалася в кристалах $Rb_{1-x}Cs_xCaCl_3$ і $K_{1-x}Cs_xCaCl_3$. Активція кристалів $RbCaCl_3$ і $KCaCl_3$ домішкою цезію, 5p-рівень якого

вище остовних зон калію 1 рубідію, приводить до виникнення випромінювальних остовно-валентних переходів $5p\text{Ce}^{2+} - 3p\text{Cl}^-$. Встановлено, що час післясвічення домішкової ОВЛ складає 2,1 нс для $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CaCl}_3$ і 2,7 нс для $\text{K}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CaCl}_3$ при $T=77\text{ K}$, а інтенсивність свічення зростає із збільшенням концентрації цезію. Ефективне збудження домішкової ОВЛ в кристалах $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CaCl}_3$ відбувається в області остовних рівнів як цезію, так і рубідію (14 - 19 еВ). Для пояснення одержаних результатів запропонована екситонна модель механізму збудження ОВЛ. Ефективне збудження в області створення остовного рубідієвого 4р-екситона показує, що має місце передача енергії від катіона матриці до катіона домішки за рахунок передачі енергії від остовного екситона на 5р-рівні домішки цезію.

8. Виходячи з спектрів ОВЛ та її спектрів збудження для кристалів $\text{Rb}_{1-x}\text{Cs}_x\text{CaCl}_3$, запропонована схема енергетичної зонної структури, яка добре корелює з даними по рентгенівській фотемісійній спектроскопії цих кристалів.

СПИСОК РОБІТ, ОПУБЛІКОВАНИХ ПО ТЕМІ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Підзиряло Н.С., Волошиновский А.С., Мягкота С.В., Михайлик В.Б., Пашук И.П., Хашко З.А. Экситоны в перовскитоподобных галогидных кристаллах $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ // Тез. докл. Всесоюз. совещ. "Люминесценция молекул и кристаллов", Таллин 27-29 октября 1987 г. - Таллин, 1987. - С.133.
2. Підзиряло Н.С., Михайлик В.Б., Мягкота С.В. Люминесценция галогидных кристаллов $\text{A}_m\text{B}_n\text{X}_p$ при оптическом возбуждении // Тез. докл. VII научно-техн. конф. мол. ученых и спец., Львов, 1989. - С.60-61.
3. Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Мягкота С.В., Островский И.П., Підзиряло Н.С. Электронные и экситонные состояния кристалла CsSnBr_3 // Тез. докл. Всесоюз. конф. по люминесценции, Москва, 26-28 марта 1991 г. - М., 1991. - С.174.
4. Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Підзиряло С.Н., Родный П.А. Остовно-валентная люминесценция в кристаллах на основе CsBr_3 // ФТТ.-1992.-Т.34,В.2.-С.608-613.
5. Волошиновский А.С., Михайлик В.Б., Мягкота С.В., Підзиряло Н.С., Островский И.П. Электронные состояния и люминесцентные свойства кристалла CsSnBr_3 // Опт. и спектр. - 1992. - Т.72,В.4.-С.102-104.

6. Волошиновский А.С., Михайлик В.В., Пидырайло Н.С., Родный П.А., Кхурдо А.Х. Спектрально-кинетические параметры быстрой рентгенолюминесценции кристаллов SvJ // ЖПС.-1992.-Т.56,В.5-6.-С.810-813.
7. Волошиновский А.С., Михайлик В.В., Родный П.А. Примесная остовно-валентная люминесценция кристаллов $\text{RbCaCl}_3\text{-Cs}$ и $\text{KCaCl}_3\text{-Cs}$ // УДЖ.-1992.-Т.36,№8.-С.1159-1162.
8. Волошиновский А.С., Михайлик В.В., Пидырайло Н.С., Родный П.А., Кхурдо А.Х. Люминесценция автолокализованных экситонов в широкозонных кристаллах ABX_3 // УДЖ.-1992.-Т.36,№7.-С.991-993.
9. Voloshinovskiy A.S., Mikhailik V.B., Rodnyi P.A. Impurity induced core-valence luminescence // Int. conf. on defects in insulating crystals, Nordkirchen, FRG, August 16-22, 1992.-P.402.
10. Волошиновский А.С., Михайлик В.В., Родный П.А. Примесная остовно-валентная люминесценция в галогидных кристаллах // Тез. докл. VII Всесоюз.-I Международного совещания "Физика, химия и технология люминофоров", Ставрополь, 13-15 ноября 1992 г.- Ставрополь, 1992.-С.56.
11. Волошиновский А.С., Михайлик В.В., Сыротик С.В., Родный П.А. Примесная остовно-валентная люминесценция в кристаллах с различным анионным окружением // ФТТ.-1992.-Т.31,В.6.-С.1916-1918.
12. Voloshinovskiy A.S., Mikhailik V.B., Rodnyi P.A., Syrotyuk S.V. Impurity induced core-valence luminescence in halide compounds // Phys. Stat. Sol. (b)-1992.-V.173,N2.-P.739-742.
13. Михайлик В.В., Волошиновський А.С., Джала В.І., Мягкота С.В., Підрайло М.С. Спектри комбінаційного розсіяння кристалів APbJ_3 (A=K, Rb, Cs, Tl) // УДЖ.-1993.-Т.38,№2.-С.218-222.

Ab 2655
Ab 26.551

Підписано до друку 05.01.93. Формат 60×84/16. Друк офсет. Папір офсет.
Умов. друк. арк. 0,93. Умов. фарб.-відб. 1,17. Обл.-вид. арк. 0,8. Тираж
120 прим. Зам. 2033.

Обласна книжкова друкарня, 290000, Львів, вул. Стефаника, 11.