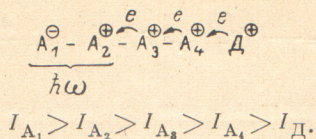


50 Å. Разделение разноименных зарядов вследствие изменения  $A_A$  фрагмента в этом случае будет происходить внутри молекулы по схеме



По достижении конца молекулы А связанный электрон продолжит миграцию по молекуле Д. Наличие у акцептора фрагментов с различным  $A_A$  приводит к большей величине начального разделения и позволяет достигнуть больших  $r_T$ . Такой механизм, по-видимому, имеет место при спектрально-химической сенсibilизации ПВК комплексными красителями [8], для которых  $\Delta I_A = I_{A_1} - I_{A_4} = 1.43$  эВ.

#### Литература

- [1] Акимов И. А., Черкасов Ю. А., Черкашин М. И. Сенсibilизированный фотоэффект. М., 1980, с. 62.
- [2] Silinsh E. A. — Phys. St. Sol. B, 1982, v. 113, p. 389—402.
- [3] Гайдялис В. И. — Литов. физ. сб., 1983, т. 23, № 1, с. 76—89.
- [4] Ansager L. — Phys. Rev., 1938, v. 54, p. 554—557.
- [5] Ванников А. В., Гришина А. Д. Фотохимия полимерных Д—А-комплексов. М., 1984, с. 40.
- [6] Mort J. — Sol. St. Commun., 1976, v. 18, p. 693—698.
- [7] Noolandy J. — J. Chem. Phys., 1976, v. 70, p. 3230—3234.
- [8] Угрюмов А. И., Сироткина Е. Е., Коботаева Н. С. — В кн.: Бессеребряные и необычные фотографические процессы: Тез. докл. Черногоровка, 1984, т. I, ч. 1, с. 105—106.

Поступило в Редакцию 29 ноября 1985 г.

УДК 535.37 : 548.0

Опт. и спектр., т. 60, в. 6, 1986

### ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ ЭЛЕКТРОННЫМИ ПЕРЕХОДАМИ МЕЖДУ ВАЛЕНТНЫМИ ЗОНАМИ, В ГАЛОГЕНИДАХ ЦЕЗИЯ

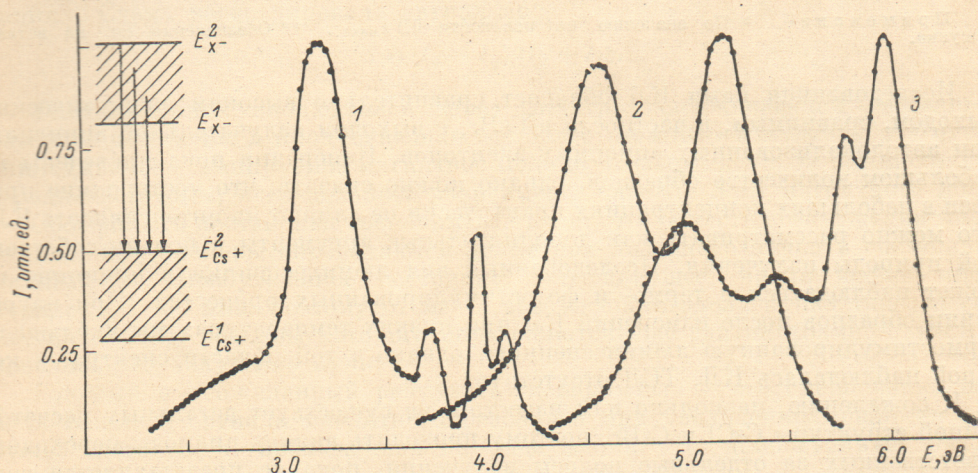
Валбис Я. А., Рачко З. А., Янсонс Я. Л.

В [1, 2] было показано, что в кристаллах  $BaF_2$  значительная часть собственной люминесценции обусловлена излучательными переходами электронов из  $2pF^-$  валентной зоны в более глубоколежащую  $5pBa^{2+}$  зону, в которой воздействием высокоэнергетических фотонов или электронов созданы дырки. Высказывалось предположение [2], что такая люминесценция — явление достаточно универсальное, и оно должно наблюдаться во многих широкощелевых материалах с низкими энергиями ионизации катионов, в частности в галогенидах цезия.

С целью проверки этой гипотезы в настоящей работе было проведено исследование катодолюминесценции (КЛ) монокристаллов галогенидов цезия в спектральной области 2—11 эВ на установке с вакуумным монохроматором типа Сейа—Намиока и кварцевым монохроматором SPM-1. Измерения проводились при возбуждении электронным лучом (8 кВ,  $10^{-4}$  А·см<sup>-2</sup>) в диапазоне температур 80—350 К по методике [3]. Наряду со спектральными измерениями проводились измерения кинетики затухания люминесценции при возбуждении импульсами электронов.

Во всех галогенидах цезия (кроме CsJ) в области спектра 2.5—6.5 эВ наблюдается КЛ, которая может быть обусловлена переходами электронов из  $npX^-$

валентной зоны в  $5pCs^+$  зону (см. рисунок).<sup>1</sup> Основными аргументами в пользу такой интерпретации являются весьма малое время затухания излучения (меньше аппаратного предела 3 нс) и хорошее согласие спектров КЛ с параметрами валентных зон, определенными методом фотоэлектронной спектроскопии [4]. В таблице сопоставлены значения энергетических расстояний между краями зон, взятые из [4], со спектральными характеристиками исследованного излучения. Край полос излучения определялся по значению интенсивности, равному 0.1 от максимальной. С учетом того, что в [4] не было указано, как определялись значения энергии краев зон, согласие следует считать весьма хорошим. То, что ширина спектра излучения близка к ширине галогенной валентной зоны, позволяет предположить, что переходы осуществляются из практически всей галогенной валентной зоны на сравнительно узкую область



Нормированные спектры компонента катодолуминесценции с наносекундным затуханием кристаллов CsF (1), CsCl (2) и CsBr (3) при 200 К.

На вставке — схема переходов между галогенной валентной зоной и зоной  $5pCs^+$ .

вблизи верхнего края  $5pCs^+$  зоны: по-видимому, дырки успевают до фотоперехода релаксировать на верхнюю часть зоны.

Дополнительным аргументом в пользу предлагаемого механизма исследованной КЛ является отсутствие термического тушения КЛ в кристаллах CsF и CsCl до температур порядка 350 К (аналогично тому, как это имеет место в  $BaF_2$  [2]).<sup>2</sup> В кристаллах CsBr интенсивность КЛ плавно уменьшается приблизительно в 30 раз при повышении температуры от 80 до 300 К, при этом вид спектра существенно не изменяется. В настоящее время причина этого неясна. Можно, однако, отметить, что в отличие от CsF и CsCl в кристаллах CsBr высокоэнергетическая часть спектра излучения перекрывается с краем спектра собственного поглощения, и перекрывание возрастает с повышением температуры. Это означает, что повышается вероятность преобразования начального возбуждения в анионный экситон, возмущенный соседством дырки в галогенной зоне. В свою очередь такое образование может аннигилировать безызлучательно посредством Оже-процесса с передачей энергии дырке. В кристаллах CsJ практически вся энергетическая область возможных переходов из  $5pJ^-$  в  $5pCs^+$  зону перекрывается со спектром собственного поглощения, поэтому и неудивительно, что в спектре КЛ даже при 10 К не наблюдается излучения, аналогичного другим галогенидам цезия.

<sup>1</sup> Относительная интенсивность полосы при 3.2 эВ в спектре CsF содержит некоторую неопределенность, так как измерения в области 2.0—3.5 эВ проведены на другом монохроматоре.

<sup>2</sup> Уточняя результат [2], должны отметить, что наблюдавшееся в  $BaF_2$  уменьшение интенсивности КЛ при охлаждении кристаллов в основном связано с накоплением радиационных дефектов.

**Сопоставление параметров спектров люминесценции и энергетической структуры валентных зон (по данным ФЭО [4])**

Кристалл	Границы спектра излучения *, эВ	Положение максимумов	Ширина спектра излучения *	$(E_X^2 - E_X^1)**$	$E_X^1 - E_{Cs}^2$	$E_X^2 - E_{Cs}^2$
CsF	2.4, 4.2	3.2, 3.75, 4.0, 4.1	1.8	$1.7 \pm 0.3$	2.6	4.3
CsCl	3.9, 5.6	4.6, 5.2	1.7	1.8	4.0	5.8
CsBr	4.4, 6.3	5.05, 5.45, 5.85, 6.05	1.9	2.1	4.5	6.6
CsJ	—	—	—	2.4	5.2	7.6

Примечание. \* По значению интенсивности  $0.1 I_{\text{макс}}$ . \*\* Обозначения см. на вставке рисунка.

Исследованная нами КЛ обладает сравнительно высоким энергетическим выходом, сравнимым, в частности в CsBr, с выходом излучательной аннигиляции автолокализованных анионных экситонов. Измерения пока проведены на небольшом количестве образцов, однако можно сказать, что посторонние примеси в небольших концентрациях практически не влияют на интенсивность КЛ. Это можно рассматривать как дополнительные аргументы в пользу собственной природы излучения. Исследованный вид люминесценции в принципе не может наблюдаться в термо- и фотостимулированных процессах. При нагревании образцов после измерений КЛ при низких температурах мы наблюдали термостимулированную люминесценцию, однако в той области спектра, в которой наблюдалась КЛ, ТСЛ отсутствует.

К сожалению, насколько нам известно, не существует детальных расчетов зонной структуры CsCl и CsBr, поэтому проводить анализ природы переходов, ответственных за отдельные полосы излучения, пока не представляется возможным. CsF при температурах ниже 300 К кристаллизуется в гранецентрированной кубической решетке (ГЦК) [5], поэтому его зонная структура может быть близка к обобщенной структуре зон ГЦК кристаллов, представленной в [6]. В спектре КЛ кристаллов CsF, однако, нет явной корреляции с распределением интегральной плотности состояний и с предполагаемыми особенностями структуры валентной зоны [6].

Наши измерения кристаллов CsF проводились как ниже, так и выше температуры фазового перехода (300 К), однако существенных изменений в спектре КЛ не наблюдалось. Возможно, что это обусловлено незначительными изменениями структуры валентных зон при переходе от ГЦК к ОЦК структуре. Кстати, в [7], показано, что в спектрах отражения CsJ наблюдаются весьма незначительные изменения при переходе от ОЦК к ГЦК модификации.

В заключение подчеркнем, что спектры КЛ, обусловленной переходами между валентными зонами, содержат богатую информацию о структуре валентных зон. Дальнейшее развитие исследований с определением спектров возбуждения и времен затухания отдельных полос излучения позволит выявить весьма тонкие детали электронного строения кристаллов.

Авторы благодарят Е. А. Котомина за обсуждения результатов работы, И. К. Витола и И. А. Тале за постоянный интерес к исследованиям.

### Литература

- [1] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. — ФТТ, 1984, т. 26, с. 2865.
- [2] Валбис А. Я., Рачко З. А., Янсонс Я. Л. — Письма в ЖЭТФ, 1985, т. 42, с. 140.
- [3] Jansons J. L., Rachko Z. A. — Phys. St. Sol. (a), 1979, v. 53, p. 121.
- [4] Smith I. A., Pong W. — Phys. Rev., 1975, v. B12, p. 5931.
- [5] Agarwal S. K. — Phys. Rev., 1976, v. B13, p. 1817.
- [6] Pantelides S. T. — Phys. Rev., 1975, v. B11, p. 5082.
- [7] Gavini A. A., Cardona M. — Phys. Lett., 1968, v. 27A, p. 112.

Поступило в Редакцию 13 декабря 1985 г.