

ИОННОЕ ЭКРАНИРОВАНИЕ И ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ РЕКОМБИНАЦИЯ ЛОКАЛИЗОВАННЫХ НОСИТЕЛЕЙ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ФАЗЕ ИОННОГО ПРОВОДНИКА $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$

М.М.Афанасьев, Г.Б.Венус, О.Г.Громов, М.Е.Компан, А.П.Кузьмин

В γ -фазе суперионного проводника $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ при 60 К обнаружено резкое изменение параметров полосы люминесценции с энергией фотонов 2 эВ. Предполагается, что причиной наблюдавшейся аномалии является перестройка ионной подсистемы в окрестности заряженного центра, ответственного за излучательную рекомбинацию.

Высокая ионная электропроводность суперионных проводников должна приводить к целой группе оптических эффектов, вызванных кулоновским взаимодействием ионных и электронных носителей тока. Рождающиеся при межзонном поглощении света электроны и дырки не являются равновесными и их появление должно приводить к перераспределению равновесных носителей заряда — подвижных ионов. Наиболее простая ситуация должна возникать при локализации фотовозбужденных зарядов, — в этом случае ионы должны экранировать образующиеся неподвижные заряженные центры. Вызванное экранированием изменение окружения и эффективного заряда центра должны проявляться в изменении спектральных и кинетических характеристик полос люминесценции, связанных с рекомбинацией на таком центре.

Следует, однако, заметить, что высокотемпературные, собственно суперионные фазы ионных проводников неудобны для наблюдения подобных эффектов. Ионная проводимость в этом случае слишком высока и экранирование центра произойдет слишком быстро. В качестве оценки времени экранирования можно принять максвелловское время $\tau_M = \epsilon\epsilon_0 / \sigma$, характеризующее скорость рассасывания неравновесного заряда (в формуле: σ — проводимость, $\epsilon\epsilon_0$ — абсолютная диэлектрическая проницаемость), или среднее время перескока подвижного иона между разрешенными позициями. Например, для $\alpha\text{-RbAg}_4\text{I}_5$ или $\alpha\text{-RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ обе эти оценки дают время порядка $10^{-11} - 10^{-12}$ с, что на много порядков меньше типичных микросекундных времен излучательной рекомбинации с участием центра. В этом случае центр в люминесценции всегда проявляется как "экранированный".

Низкотемпературные фазы супериоников, имеющие высокое удельное сопротивление и поэтому не считающиеся суперионными, тем не менее характеризуются достаточно низкой энергией активации ионной проводимости (0,31 эВ для $\gamma\text{-RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ ¹) и высокой, порядка 10^{22} см⁻¹, концентрацией носителей заряда. Такое соотношение параметров оставляет возможность ионной подвижности и ионного экранирования, но делает процессы существенно более медленными. В зависимости от температуры центры определенного типа могут быть к моменту рекомбинации преимущественно экранированными или неэкранированными. Это дает возможность обнаружить процессы, связанные с ионным экранированием центров, по изменению с температурой характеристик рекомбинационного излучения.

В работе² авторами при исследовании люминесценции проводящего по ионам меди твердого электролита $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ была обнаружена люминесценция в красной области спектра. В настоящей работе "красная" люминесценция исследовалась в области температур ниже 170 К, соответствующей низкотемпературной γ -фазе. Было обнаружено резкое изменение спектрального положения полосы при температурах около 60 К. На рис. 1 приведена зависимость положения максимума полосы от температуры. Изменение положения максимума в области 110 — 170 К интерпретировано нами ранее как погасание одной из двух составляющих суммарной полосы люминесценции по мере приближения к температуре фазового перехода². Видно, что изменение вблизи 60 К существенно более резкое, чем вблизи известного фазового перехода 170 К. Спектральное поведение полосы в области 60 К одинаково для

двух имевшихся типов образцов, — легированных серой с концентрацией порядка процента и содержащих избыток металлической меди. Резкого изменения в характеристиках других полос в этой области температуры не наблюдалось.

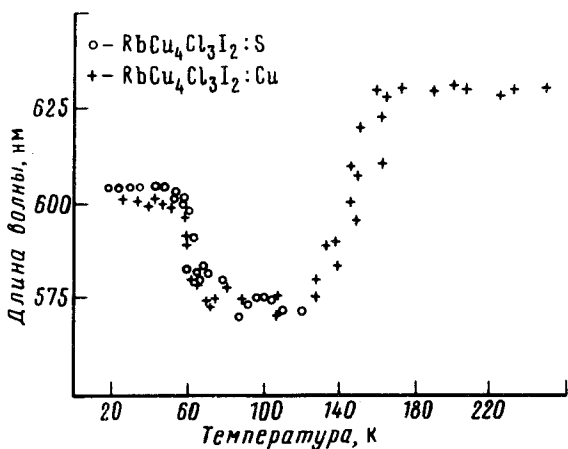


Рис. 1. Зависимость спектрального положения полосы люминесценции от температуры при интегральной (по времени) регистрации

Для выяснения природы обнаруженного явления спектры люминесценции в области обнаруженной аномалии регистрировались с разрешением по времени. Для этого люминесценция регистрировалась в течение короткого (4 нс) интервала с регулируемой задержкой относительно импульса возбуждения. Было выявлено, что в этом случае не проявляется единой температуры аномалии (рис. 2). При малом времени задержки интервала регистрации относительно импульса возбуждения наблюдавшееся изменение положения полосы происходит при относительно высоких температурах ~ 100 К, при больших задержках — при температурах существенно меньших $\sim 60 - 70$ К. Наблюдение сдвига температуры обнаруженной аномалии при регистрации люминесценции с временным разрешением дает существенную информацию для интерпретации наблюдаемого явления.

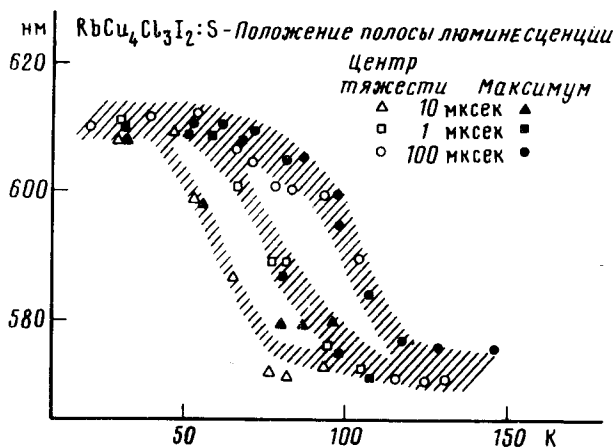


Рис. 2. Положения полосы люминесценции в области температур 20 — 150 К, полученные при регистрации с временным разрешением

Прежде всего отметим, что для области температур $T < 120$ К не опубликовано данных по проводимости и структуре $\text{RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$, поэтому наблюдаемая аномалия могла бы быть проявлением неизвестного фазового перехода. Однако отсутствие резких изменений в параметрах других полос люминесценции не свидетельствует в пользу такой интерпретации; более вероятно, что наблюдаются локальные изменения вблизи центров свечения. Данные время-разрешенной спектроскопии — зависимость от времени задержки — ясно показывают, что наблюдается не изменение свойств вещества при некоторой температуре, а более быстрая или более медленная реакция на импульс возбуждения — в зависимости от температуры.

Проведем ряд оценок, чтобы показать реальность предлагаемой интерпретации — перестройки ионного окружения центра. Прежде всего, при концентрациях носителей порядка 10^{22} см^{-3} , существующей в супериониках, и температурах $\sim 100 \text{ К}$, оцениваемый по формуле Дебая радиус экранирования оказывается порядка 1 \AA . Это показывает, что отдельные центры, при условии достаточного времени жизни, должны экранироваться ионами. Область температур, в которой экранирование должно проявляться в люминесценции наиболее заметно, определится равенством времени жизни электрона на центре до рекомбинации и временем реакции подсистемы подвижных ионов. Однако нужно учитывать, что в окрестности заряженного центра кулоновское поле накладывается на потенциальный рельеф путей диффузии ионов, и, как следствие, по определенным направлениям при не слишком больших расстояниях от центра энергия активации перескока ионов может существенно отличаться от определяемой из данных по проводимости. Легко, например, показать, что для $\gamma\text{-RbCu}_4\text{Cl}_3\text{I}_2$ на расстоянии 50 \AA от центра с зарядом e энергия активации уменьшится приблизительно в два раза. В оценке максвелловского времени используются данные по проводимости, предполагающие неискаженную энергию активации. Поэтому температура, оцениваемая из равенства времен жизни и максвелловского времени $\tau_* = \tau_M(T)$, является верхней оценкой температуры, при которой происходит экранирование центра. Полагая $\epsilon \sim 10$, и пользуясь данными по проводимости из работы ², для времени жизни $\tau_* = 1 \text{ мкс}$ получим верхнюю оценку для температуры, при которой проявится экранирование центра: $T_{\text{экр}} < 120 \text{ К}$. Результаты оценки хорошо согласуются с данными, приведенными на рис. 2. Более низкая температура аномалии для интегральных (по времени) спектров объясняется большим вкладом в суммарное свечение наиболее медленных составляющих суммарной полосы.

Относительно механизмов влияния перестройки подвижной ионной подсистемы на процессы рекомбинации пока могут быть сделаны лишь общие предположения. В частности на основе имеющихся данных пока нельзя ответить на вопрос — являются ли люминесцирующие при температурах выше аномалии центры "заэкранированным" аналогом люминесцировавших при низкой температуре или свечение в разных температурных областях обеспечивается центрами разной природы. Однако предложенный в данной работе для объяснения экспериментальных данных механизм экранирования подвижными ионами должен носить общий характер и проявляться в различных оптических и фотоэлектрических экспериментах.

Авторы благодарны Б.П.Захарчене за внимание к работе, М.И.Дьяконову и И.А.Меркулову — за обсуждение результатов экспериментов.

Литература

1. Geller S., Akridge J.R., Wilber S.A. Phys. Rev., 1979, **V19**, 5396.
2. Афанасьев М.М., Венус Г.Б., Громов О.Г., Компан М.Е., Кузьмин А.П. ФТТ, 1984, **26**, 2956.