

## КОРОТКОВОЛНОВАЯ УЛЬТРАФИОЛЕТОВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{BaF}_2$ , ОБУСЛОВЛЕННАЯ ПЕРЕКРЕСТНЫМИ ПЕРЕХОДАМИ

*Я.А.Валбис, З.А.Рачко, Я.Л.Янсонс*

Измерен спектр собственной люминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$  в диапазоне 3,5 – 10 эВ. Четрем наблюдавшимся коротковолновым полосам излучения сопоставлены перекрестные переходы из  $2p\text{F}^-$  верхней валентной зоны в катионную  $5p\text{Ba}^{2+}$  зону.

В спектре собственной люминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$  недавно был обнаружен компонент излучения с максимумом при 5,7 эВ, характеризующийся временем затухания меньше 1 нс и отсутствием термического тушения в области комнатной температуры <sup>1,2</sup>. В отличие от известных видов собственной люминесценции ионных кристаллов это излучение не возбуждается в области спектра, где создаются низкоэнергетические анионные экситоны и электронно-дырочные пары. Порог его возбуждения расположен за первым максимумом катионных экситонов и соответствует энергии ионизации катионов, т.е. созданию дырок в  $5p\text{Ba}^{2+}$  зоне, что позволило связать наблюдаемую люминесценцию с переходами электронов из  $2p\text{F}^-$  зоны в  $5p\text{Ba}^{2+}$  зону <sup>3</sup>. Такие переходы в рентгеновской спектроскопии принято называть перекрестными; они наблюдались в ряде ионных кристаллов в ультрамягкой рентгеновской области спектра, в которой сильны эффекты реабсорбции <sup>4,5</sup>. В кристаллах же  $\text{BaF}_2$  энергетическое расстояние между  $2p\text{F}^-$  и  $5p\text{Ba}^{2+}$  зонами меньше ширины запрещенной зоны <sup>6</sup>, поэтому соответствующее излучение проявляется в виде интенсивного компонента собственной люминесценции.

С учетом большой ширины и сложной структуры валентных зон  $\text{BaF}_2$  <sup>6,7</sup> нам представлялось целесообразным провести исследование его собственного излучения в более широкой области спектра. Для этого измерялись спектрально-кинетические характеристики катодолыми-

несценции (КЛ) нелегированных кристаллов ВаF<sub>2</sub> в диапазоне 3,5 – 10 эВ на установке и по методике, приведенной в работе <sup>8</sup>.

В спектрах КЛ наряду с известными полосами излучения при 4,15 и 5,7 эВ <sup>2</sup> наблюдаются две дополнительные полосы в вакуумной ультрафиолетовой области с максимумами при 6,4 и ~ 7 эВ (рис. 1). Интенсивность КЛ коротковолновых полос возрастает с повышением температуры; при этом соотношение интенсивностей полос при 5,7 и 6,4 эВ остается практически постоянным, а интенсивность полосы при 7,0 эВ растет несколько сильнее по отношению к ним. Излучение в области 7,3–10 эВ по интенсивности не превышает уровень шумов аппаратуры, т.е. оно по крайней мере на три порядка слабее, чем при 6,4 эВ. Время затухания люминесценции в полосах при 6,4 и 7,0 эВ меньше, чем 3 нс (аппаратурный предел).

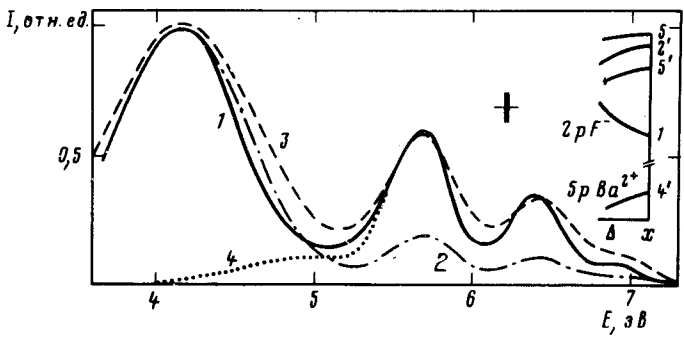


Рис. 1. Нормированные спектры стационарной катодолуминесценции ( $j \cong 1$  мкА/см<sup>2</sup>,  $U = 5$  кВ) нелегированных кристаллов ВаF<sub>2</sub> при разных температурах: 1 – 80 К; 2 – 220 К; 3 – 300 К. Спектр длинноволнового компонента излучения с субнаносекундным затуханием 2 – 4. На вставке – фрагмент зонной структуры ВаF<sub>2</sub> <sup>7</sup>

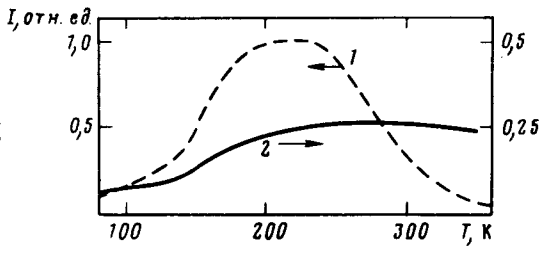


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности КЛ полосы 4,15 эВ (1) и 5,7 эВ (2)

Малое время затухания излучения и отсутствие термического тушения излучения позволяют предположить, что природа излучения полос при 6,4 и 7,0 эВ такая же, как для полосы 5,7эВ, т.е. связана с перекрестными переходами электронов из 2pF<sup>-</sup> зоны в 5pBa<sup>2+</sup> зону. С учетом результатов <sup>2</sup> и приведенных данных можно полагать, что спектр излучения, обусловленного перекрестными переходами, (ИПП) простирается от 4,0 до 7,3 эВ, что хорошо согласуется с шириной 2pF<sup>-</sup> зоны (3,4 эВ <sup>6</sup>). Это, а также выраженные полосы в спектре ИПП, указывают на сравнительно узкий энергетический диапазон, занимаемый дырками в 5pBa<sup>2+</sup> зоне в момент фотоперехода.

По-видимому, дырки успевают до перехода релаксировать на вершину этой зоны в точке X<sub>4</sub>' зоны Бриллюэна. Наличие четырех полос ИПП может быть связано с максимумами плотности состояний X<sub>1</sub>, X<sub>5</sub>', X<sub>2</sub>' и X<sub>5</sub>, образованными четырьмя подзонами 2pF<sup>-</sup> зоны <sup>7</sup>. Минимальная энергия ИПП (~ 4 эВ<sup>2</sup>) неплохо согласуется с расстоянием между краями зон <sup>6</sup>. Представляется, что максимальная энергия излучения (7,3) дает оценку разности энергий верхних частей зон (с учетом поляризации <sup>5</sup>).

Можно высказать гипотезу, что излучение при 3,2 эВ с временем затухания 5 нс в кристаллах CsF <sup>9</sup> и доминирующее выше комнатной температуры излучение при 4,6 эВ в кристаллах CsCl также являются ИПП (переходы соответственно из 2pF<sup>-</sup> и 3pCl<sup>-</sup> зон в 5pCs<sup>+</sup> зону). Наблюдаемое положение полос излучения хорошо согласуется с зонной структурой галогенидов цезия <sup>10</sup>. Анализ показывает, что ИПП в области прозрачности кристалла должно наблюдаться также в CsBr, ВаCl<sub>2</sub>, ВаBr<sub>2</sub> и в некоторых галогенидах рубидия, характеризующихся минимальной энергией возбуждения (ионизации) катионов и максимальной шириной запрещенной зоны.

Следует подчеркнуть своеобразие элементарных возбуждений, ответственных за ИПП — это фермионы (дырки), которые излучают кванты света при переходе в другую зону. Разумеется дырки, перешедшие в верхнюю валентную зону, могут потом участвовать в "обычных" рекомбинационных процессах с электронами более высокоэнергетических состояний.

Особенностью ИПП с изоляторах является отсутствие абсорбционных переходов, обратных излучательным, так как в основном состоянии обе участвующие зоны полностью заполнены электронами. Дырки в нижней зоне могут быть созданы только перебросом электронов в зону проводимости. Наличие заполненной зоны над зоной, в которой созданы дырки, обеспечивает образование инверсной заселенности уровней при практически любой плотности возбуждения. Однако получение оптического усиления и генерации может оказаться значительно затрудненным вследствие сопутствующих процессов образования короткоживущих и стабильных центров поглощения излучением накачки<sup>11</sup>.

В заключение отметим, что ИПП между верхней анионной и верхней катионной валентными зонами не представляет собой слабый "спутниковый" эффект, как это имеет место в случае переходов на глубоколежащие катионные зоны, заполняющиеся в основном электронами из вышележащих катионных зон. Перекрестные переходы — основной канал заполнения дырочных состояний в верхней катионной зоне, который может давать весомый вклад в общем балансе диссипации энергии высокоэнергетических частиц и квантов в рассматриваемых кристаллах, на чем основывается использование  $\text{BaF}_2$  и  $\text{CsF}$  в качестве быстродействующих сцинтилляторов<sup>9</sup>. С другой стороны ИПП, в особенности в материалах, в которых оно соответствует оптической (УФ, ВУФ) области спектра, может дать детальную информацию о структуре верхней валентной зоны.

Авторы считают своим приятным долгом выразить благодарность Е.А.Котомину, Р.А.Эварестову, М.А.Эланго и А.А.Яунбергу за обсуждение результатов работы и В.М.Рейтерову за предоставление образцов кристаллов.

#### Литература

1. Ершов Н.Н., Захаров Н.Г., Родный П.А. Оптика и спектроскопия, 1982, 53, 89.
2. Гудовских В.А., Ершов Н.Н., Красильников С.Б., Федьков Е.А. Оптика и спектроскопия, 1982, 53, 910.
3. Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сырейщикова Т.И., Якименко М.Н. ФТТ, 1984, 26, 2865.
4. Майзель А., Леонхардт Г., Сарган Р. Рентгеновские спектры и химическая связь. Киев: Наукова думка, 1981.
5. Майстре А.А., Саар А.М.-Э., Эланго М.А. ФТТ, 1974, 16, 1720.
6. Poole R.T., Szajman J., Leckey R.C.G., Jenkins J.C., Liesegang J. Phys. Rev., 1975, B12, 5872.
7. Starostin N.V., Shepilov M.P., Alekseev A.B. Phys. Stat. Sol. (b), 1981, 103, 717.
8. Jansons J.L., Rachko Z.A. Phys. Stat. Sol. (a), 1979, 53, 121.
9. Takagi K., Fukuzawa T. Appl. Phys. Lett., 1983, 42, 43.
10. Smith J.A., Pong W. Phys. Rev., 1975, B12, 5931.
11. Williams R.T., Kabler M.N., Hayes W., Stott J.P. Phys. Rev., 1976, B14, 725.