

# ИЗЛУЧАТЕЛЬНАЯ АННИГИЛЯЦИЯ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В КРИСТАЛЛАХ RbI

**Проф. др. Каньбек ОСМОНАЛИЕВ**

Технологический университет “Дастан”, кафедра фундаментальных дисциплин

Проведены исследования низкотемпературной люминесценции различных по происхождению кристаллов RbI. Рекомбинационное создание экситонов при 4,2 К приводит к их излучательному распаду с появлением полос собственных свечений 3,92 и 2,26 эВ, имеющих  $\sigma$ - и  $\pi$ - природу. Создание высокоподвижных свободных экситонов в RbI недостаточно высокой чистоты приводит к появлению характерных полос излучения 3,86 и 3,15 эВ, имеющих примесный характер.

В иодидах щелочных металлов излучательный канал аннигиляции экситонов в области температур ниже 80К являются преобладающим. В KI, например, при 4,2К квантовый выход широкополосного свечения автолокализованного экситона (АЛЭ) приближается к единице лишь при  $T > 100$ . Это свечение испытывает сильное тепловое тушение [1]. После обнаружения и исследования автолокализованных дырок (АЛД) было дано строгое доказательство соответствия широкополосного свечения иодидов излучательным рекомбинациям электронов с АЛД, т.е. определились излучательные центры типа  $(V_k + e^-)$ . При оптической ориентации  $V_k$ - центров линейно – поляризованным светом люминесценция, возникающая при рекомбинации электронов с  $V_k$ - центрами, также оказалась поляризованной [2].

С другой стороны, тартускими физиками был обнаружен важнейший эффект [3]. Они изучили кинетику собственного свечения KI при возбуждении радиацией разных частот и показали, что собственное свечение возникает не только при рекомбинации  $e^-$  и  $V_k$ - центров, но и при прямом оптическом создании экситонов в области длинноволновой полосы фундаментального поглощения. Стало очевидным, что эти виды люминесценции в иодидах соответствуют двухгалоидным центрам типа  $I_2^- e^-$ , которые, получили название АЛЭ.

Исследования люминесценции в разных работах показали, что спектр свечения RbI состоит из нескольких полос, максимум которых приближенно расположен при 3,9; 3,1; 2,6 и 2,3 эВ. Показано, что широкие полосы излучения 3,92 и 2,3 эВ происходят из синглетного и триплетного уровней АЛЭ и соответствуют электронным переходам в термах состояний  $I_2^- e^-$  - квазимолекулы

$^1\sum_u^+ \rightarrow ^1\sum_g^+$  и  $^3\sum_u^+ \rightarrow ^1\sum_g^+$ , соответственно [2]. Начиная с публикации Пуули [4], где рассматривалось проявление двух триплетных излучательных состояний АЛЭ, всеми авторами последующих работ по RbI полосы излучения, с максимумами лежащими в области 3,03-3,15 эВ, также сопоставляются переходам триплет - синглетного типа. Излучению из двух триплетных состояний в RbI некоторые авторы, сопоставляют электронные переходы  $2s^3(-\infty, \infty)$  (свечение  $\sim 3,1$ эВ) и  $1s^1\sum_u^+ \rightarrow \sum_g^+$  ( $\sim 2,3$ эВ) [5].

Сопоставление известных данных по исследованию низкотемпературной собственной люминесценции намеренно неактивированных кристаллов RbI показало, что экспериментально измеренные полосы свечения, которые всеми авторами, приписываются излучательному распаду АЛЭ, по положению максимумов полос можно условно подразделить на следующие группы:

а) излучение с синглетного уровня АЛЭ: 3,88;  $\sim 3,9$  и  $\sim 3,95$  эВ

б) излучение триплетных уровней АЛЭ:

1-3,0; 3,03; 3,06; и 3,09; 3,1; 3,12 - 3,15 эВ.  
2-2,17;  $\sim 2,96$  и 2,3 - 2,34 эВ.

(Подробно, см.  $\sum_g^+$ ).

Можно было бы полагать, что такие несовпадения – результат обычного разброса измерений на различных установках или результат не совсем одинакового внесения необходимых поправок в спектры излучения. Действительно, частично это может быть так. Однако, ситуация, видимо, сложнее. Основной причиной разброса данных является, по-видимому, предыстория (чистота по примесям) кристаллов, а также тип использованной возбуждающей свечение радиации, что приводит либо к прямому созданию свободных экситонов (СЭ) в разных состояниях (1s, 2p), либо к рекомбинационному созданию АЛЭ ( $V_k+e^-$ ).

### Экспериментальные результаты

В настоящей статье на различных кристаллах RbI проведены сравнительный анализ спектров излучения при разных способах возбуждения свечения экситонов. Кристаллы RbI были выращены из соли особой марки, которая очищалась методом зонной плавки (56 проходов зон). Перед зонной плавкой сырье очищалось от кислородосодержащих примесей прогревом солями с добавкой иодистого аммония в ампуле из кварца марки “особо чистый” при постоянной откачке абсорбционным насосом. Часть зонно - очищенного слитка (10-12см от верха) использовалась для выкалывания пластин RbI, а из более

чистой верхней части слитка (1-10 см) методом Стокбаргера был выращен кристалл RbI. Также использовался коммерческий кристалл RbI, выращенный в инертной атмосфере по методу Киропулоса из сырья, не проходившего зонной очистки [6]. Далее кристаллы RbI в статье будут обозначены номерами:

- RbI (ФРГ, фирма “Korth”) – RbI (1)
- RbI (Тарту, ИФ НАН Эстонии)- RbI (2)
- RbI (Тарту, ТГУ Эстонии) – RbI (3)
- RbI (США, фирма “Harshaw”) – RbI (4).

Наиболее полные сведения о спектрах возбуждения и отражения в кристаллах RbI при 5 К приведены в [5].

На рис. 1 и 2 представлены измеренные нами при 4,2К спектры фотолюминесценции (ФЛ) для четырех кристаллов RbI. На рис.3 представлены спектры рентгенолюминесценции (РЛ). При селективном оптическом создании разделенных электронов и дырок ( $h\nu_v = 7,70$  эВ)- рис.1, а также при воздействии на кристаллы RbI рентгеновскими лучами – рис.3, в спектрах ФЛ и РЛ присутствует единая для всех кристаллов  $\sigma$  – полоса излучения с максимумом 3,92 эВ.  $\pi$  – полоса с практически неизменным максимумом 2,26 эВ также присутствует во всех спектрах. В наиболее грязном RbI (1) максимум, по – видимому, неэлементарного свечения лежит в области 2,35 эВ. Для свечения, получившего условное обозначение  $E_x$  [5], максимумы полос для измеренных кристаллов RbI имеют разные значения: 3,05; 3,1 и 3,13 эВ (рис.1 и 3). При создании  $1s$  –

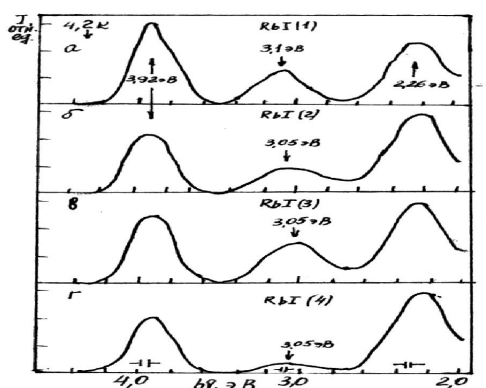


Рис.1. Нормированные спектры фотолюминесценции при 4,2 К кристаллов RbI (1) – а, RbI (2) – б, RbI (3) – в и RbI (4) – г, возбужденных фотонами энергии  $7,70 \pm 0,15$  эВ.

Рис.2. Нормированные спектры фотолюминесценции при 4,2 К кристаллов RbI (1) – а, RbI (2) – б, RbI (3) – в и RbI (4) – г, возбужденных фотонами энергий  $5,95 \pm 0,09$  эВ.

В спектре свечения RbI (2) доминирует свечение 2,62 эВ. Это излучение обусловлено присутствием иона  $\text{Na}^+$  и выделяются также полосы излучения 3,03 эВ и 4,4 эВ. Полосу 4,4 эВ можно сопоставить излучательному распаду экситонов околопримесной  $\text{Na}^+\text{Br}^-$  -пары (по аналогии свечения 4,6 эВ в KI- Br [7]). В спектре свечения RbI (1) доминирует свечение 3,15 эВ, также присутствует слабое свечение в области 3,8; 2,8 и 2,26 эВ. Столь резкое различие в спектрах люминесценции обязывает предположить, что состояние мигрирующих на большие расстояния СЭ в RbI приводит к появлению свечения различных околопримесных экситоноподобных возбуждений. Для проверки этого предположения были измерены температурные зависимости интегральной интенсивности свечения 3,15 эВ в RbI(1), 3,03 эВ в RbI (3) и интенсивности

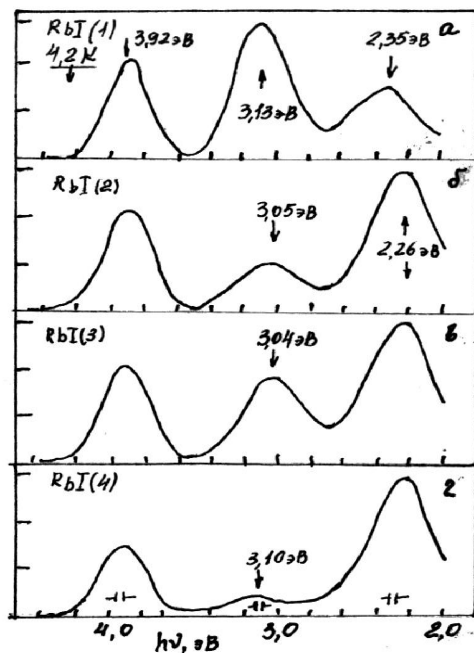


Рис.3. Нормированные спектры рентгенолюминесценции при 4,2 К кристаллов RbI (1) – а, RbI (2) – б, RbI (3) – в и RbI (4) – г.

свечения в области 2,3 эВ в обоих кристаллах. Результаты измерений демонстрируют полную идентичность температурных ходов интенсивностей свечений 2,3 эВ (рис.4, кривые 1 и 2) и антибатную температурную зависимость для свечений 3,15 эВ и 3,03 эВ в области 4,2 – 30 К (рис.4, кривые 3 и 4) при создании  $1s$  – экситонов. Можно заключить, что полосы свечения 3,15 и 3,03 эВ имеют разную природу и, по крайней мере, одну из них нельзя считать собственным свечением.

### Обсуждение полученных результатов

Для выяснения природы свечения 3,15 эВ в RbI (1) мы измерили при 4,2 К спектры фотостимулированной в F-полосе поглощения (максимум – 1,7 эВ) люминесценции, облученного рентгеновской радиацией кристалла при температурах 4,2; 87 и 130 К (рис.5). Для сравнения приведены спектры фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) при облучении RbI (1) при 4,2 К фотонами 7,70 эВ. Создание ВУФ – радиацией при 4,2 К или рентгеновской радиацией при 87 К быстро автолокализующихся и неподвижных при этих температурах дырок и последующая фотостимулированная туннельная перезарядка при 4,2 К  $F^*, V_k$  – пар приводит к появлению  $\sigma$  - свечения (3,92 эВ) и свечения с максимумом 3,1 эВ. Эти же значения максимумов полос в спектре ФСЛ для рентгенизированного при 78 К RbI были получены в [8]. Облучение RbI (1) при 130 К, когда  $V_k$ - центры делокализуются и могут быть захвачены примесью, должно привести к изменению спектрального состава ФСЛ. Именно это и происходит (рис.3): в спектре ФСЛ наблюдаются две сильные полосы свечения с максимумами 3,86 и 3,15 эВ, практически совпадающие с полосами

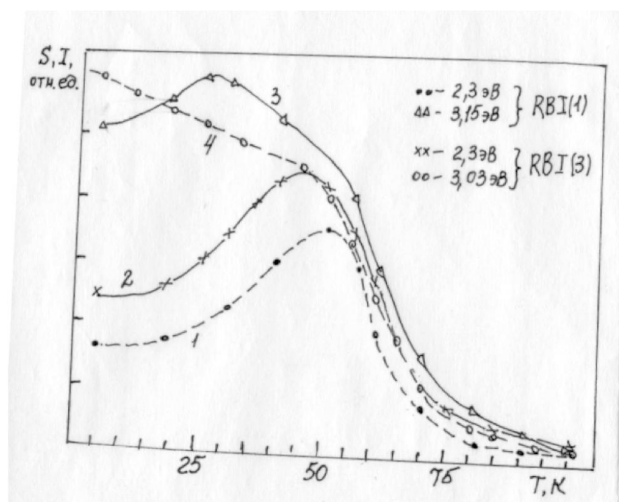


Рис.4. Температурные зависимости интенсивности (1) свечения в области  $2,3 \pm 0,17 \text{ эВ}$  для кристаллов RbI (1) – (·), RbI (3) – (x) и интегральной интенсивности (S) свечений  $3,15 \text{ эВ}$  для RbI (1) – (D),  $3,03 \text{ эВ}$  для RbI (3) – (o) при возбуждении фотонами энергий  $5,90 \pm 0,09 \text{ эВ}$ .

свечения (рис. 2) при оптическом создании в кристалле СЭ, когда последние при  $4,2 \text{ К}$  легко локализируются на ионах примеси. Не исключено, что полосы свечения  $3,86 \text{ эВ}$  и  $3,15 \text{ эВ}$ , синглетная [4,5] и триплетная [9] природа которых (как собственных) определена ранее, соответствуют одному и тому же излучающему центру свечения экситонов, локализованных на ионах неизвестной примеси. Ситуация аналогична тому, что мы наблюдали для  $e_s^0(\text{Na}^+)$  в кристалле KI – Na [7].

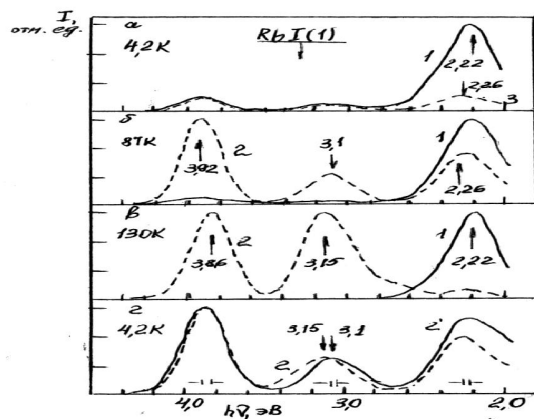


Рис.5. Нормированные спектры излучения при возбуждении фотонами энергий  $5,20 \pm 0,04 \text{ эВ}$  – (1);  $4,82 \text{ эВ}$  – (3) рентгенизированного (поглощенная доза  $10^6 \text{ рад}$ ) кристалла RbI (1) и при стимуляции в F – полосе поглощения ( $1,7 \pm 0,033 \text{ эВ}$ ) – (2,2<sup>s</sup>) рентгенизированного – (2) и облученного фотонами  $7,70 \pm 0,15 \text{ эВ}$  – (2<sup>s</sup>) кристалла RbI (1). Облучения X- радиацией выполнены при  $4,2$ ;  $87$  и  $130 \text{ К}$ , все измерения проведены при  $4,2 \text{ К}$ .

В приведенном на рис. 5 спектре ФСЛ для облученного при  $4,2 \text{ К}$  рентгеновскими лучами RbI (1) присутствует полоса  $3,15 \text{ эВ}$  и в спектре РЛ (рис.3) – полоса  $3,13 \text{ эВ}$ , а не  $3,1 \text{ эВ}$ , как следовало бы ожидать, считая, что при рентгеновском облучении возникают электроны и дырки, а АЛЭ создаются при их рекомбинации. Это противоречие кажущееся. Присутствие в спектре ФСЛ полосы  $3,15 \text{ эВ}$  понятно, если учесть, что рентгеновская радиация может создавать высокоподвижные при  $4,2 \text{ К}$  СЭ в RbI (как и в KI [10]) при соударении

вторичных электронов с ионами галоида. Полоса свечения 3,13 эВ (полуширина 0,4 эВ в ПЛ RbI (1)) (рис.3) неэлементарна и состоит по крайней мере из двух подполос: 3,1 эВ (полуширина 0,36) и 3,15 эВ. На рис. 6 и 7 приведены данные наших экспериментов для RbI (3) и RbI (4). Анализ спектров ФСЛ этих кристаллов, облученных, как и RbI (1) при разных температурах показал, что RbI (3) и RbI (4) сильно различаются по содержанию в них неконтролируемых примесей. В спектре излучения зонно – очищенного RbI (3) при прямом создании СЭ доминирует свечение 3,03 эВ (рис.2 в). Выращивание из этого сырья кристалла RbI (2) привело к дополнительному (как видно из рис. 2 б) загрязнению натрием (свечение 2,61 эВ). Как видно из рис.2г, кристалл RbI (4) также загрязнен натрием. Наличие самого малого количества ионов  $\text{Na}^+$  в RbI (3), естественно, поскольку коэффициент распределения  $\text{Na}^+$  между расплавом и кристаллом в RbI равен 0,21 и зонная очистка от натрия весьма эффективна [11].

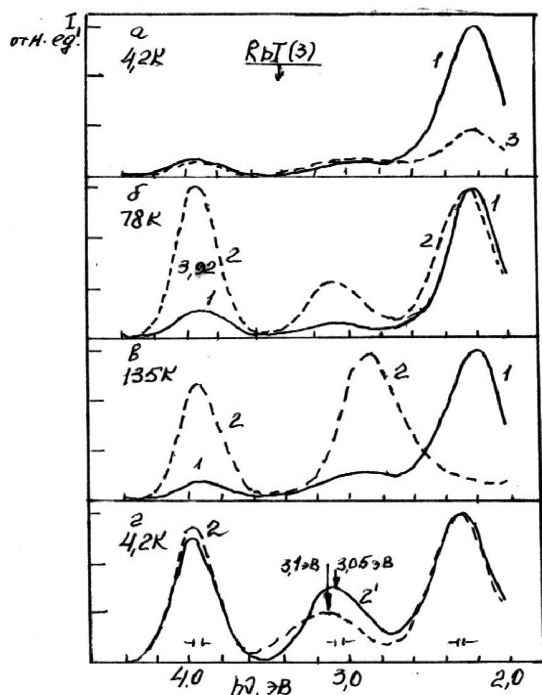


Рис.6. Нормированные спектры излучения при возбуждении фотонами энергий  $5,20 \pm 0,04$  эВ – (1); 4,82 эВ – (3) рентгенизированного (поглощенная доза  $10^6$  рад) кристалла RbI (1) и при стимуляции в F – полосе поглощения ( $1,7 \pm 0,033$

эВ) – (2,2<sup>1</sup>) рентгенизированного (2) и облученного фотонами  $7,70 \pm 0,15$  эВ – (2<sup>1</sup>) кристалла RbI (3). Облучения X- радиацией выполнены при 4,2; 78 и 135 K, все измерения проведены при 4,2 K.

Известно, что зонная очистка RbI от ионов  $K^+$  неэффективна, так как коэффициент распределения ионов  $K^+$  между расплавом и кристаллом в RbI равен 0,97 [11]. Все кристаллы RbI содержали значительное количество ионов  $K^+$ , особенно его было много в кристаллах RbI (2) и RbI (3). Анализ последних кристаллов на содержание  $K^+$ , проведенный методом плазменной фотометрии, позволил оценить загрязненность на уровне  $2,5 \times 10^{-3}$  [6]. В связи с этим в этих кристаллах, (а также в RbI (4)) возможен эффективный захват СЭ ионами  $K^+$  с последующим излучательным распадом околорегионных экситонов с появлением полосы 3,03 эВ.

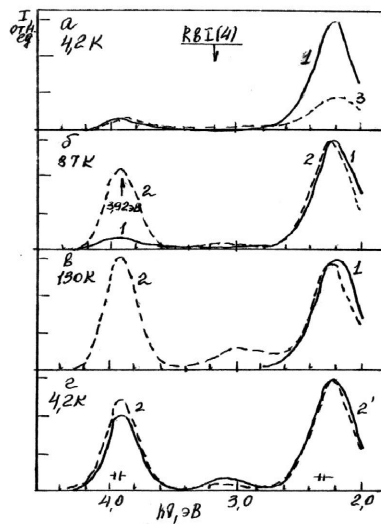


Рис.7. Нормированные спектры излучения при возбуждении фотонами энергий  $5,20 \pm 0,04$  эВ – (1); 4,82 эВ – (3) рентгенизированного (поглощенная доза  $10^6$  рад) кристалла RbI (4) и при стимуляции в F – полосе поглощения ( $1,7 \pm 0,033$  эВ) – (2,2<sup>1</sup>) рентгенизированного (2) и облученного фотонами  $7,70 \pm 0,15$  эВ – (2<sup>1</sup>) кристалла RbI (4). Облучения X- радиацией выполнены при 4,2; 87 и 130 K, все измерения проведены при 4,2 K.

Наиболее вероятной кандидатурой на второе собственное триплетное свечение в RbI является свечение 3,1 эВ, излучение которого позволило Лийдья



[8] высказать предположение о собственной природе. Однако, отметим, что отношение интенсивности свечения 3,1 эВ к собственному  $\sigma$  - свечению 3,92 эВ сильно колеблется от кристалла к кристаллу (см.рис.1, 3 и 6). Эта ситуация в известной мере схожа с кристаллом KI ( $E_x$  - полоса), что позволяет не отрицать возможности несобственной природы свечения 3,1 эВ. Для окончательного понимания природы вышеуказанных полос свечения требуются дальнейшие исследования.

Автор искренно благодарен У.К. Моноловой и Р.К. Осмоналиеву за помощь в оформлении рукописи.

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Л. Куусманн, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Труды ИФ НАН Эстонии, т. 46. (1976) 5.
2. R. В. Muggay, F.J. Keller, Phys. Rev. v. 153, №3 (1967) 993.
3. Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдя, Ч. Б. Лушик, Т.А. Соовик, Изв. АН СССР, сер. физ., т.31, № 12 (19967) 1982.
4. D. Pooley, W, A. Runciman, J. Phys. C: Solid State Phys., v 27, №12 (1966) 1815.
5. H. Nishimura, Semicond. and Insulators, v.5, №3/4 (1983)263.
6. К. О. Осмоналиев, Б. Арапов, Люминесценция электронных возбуждений и их распад с образованием дефектов в ионных кристаллах. (Бишкек, "Илим", 1999) стр. 54.
7. Е. А. Васильченко, К. О. Осмоналиев, Н. А. Яансон Труды ИФ НАН Эстонии, т. 57 (1985) стр. 57.
8. Г. Г. Лийдя, Т.А. Соовик, Труды ИФ НАН Эстонии, т. 52 (1981) 53.
9. M. Hirai. Rev. Solid State Sci., v.4, № 2/3 (1990) 43.
10. Е. А. Васильченко. Ч. Б. Лушик, К.О. Осмоналиев, ФТТ т. 28, №7 (1986) 1991.
11. U. Gross, Materials Res. Bull. (USA), v.5, №2 (1970) 117.