

УДК 535.34

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОФОСФОРОВ ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ СИНХРОТРОННЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

В. В. Михайлин¹

Излагаются общие закономерности высокоэнергетического возбуждения люминесценции кристаллофосфоров с использованием синхротронного излучения в области спектра от 4 до 140 эВ. Обсуждаются особенности возбуждения быстрой собственной люминесценции CsI и некоторые применения кристаллофосфоров.

Синхротронное излучение (СИ), открытое еще в 1944 году [1], для исследования люминесценции начало применяться лишь в 1967 году в совместных работах ФИАН – МГУ [2, 3] и несколько позже (1970 г.) на немецком электронном синхротроне DESY [4]. В настоящее время такие исследования ведутся во многих центрах СИ. Почти тридцатилетняя история исследования люминесценции кристаллофосфоров с применением СИ привела к установлению ряда общих закономерностей высокоэнергетического возбуждения люминесценции кристаллов [5].

Детальное исследование спектров возбуждения люминесценции и отражения твердых тел с использованием синхротронного излучения (в основном в области энергий от 4 до 140 эВ) привело к пониманию ряда общих черт процесса релаксации энергии, который может быть разделен на следующие стадии: размножение электронных возбуждений (ЭВ) благодаря неупругому электрон-электронному рассеянию (характерные времена порядка 10^{-15} с), термализации на фононах (10^{-12} с) и миграции энергии к центрам люминесценции. На последней стадии проявляется роль корреляции электронных возбуждений, созданных одним фотоном (генетическая рекомбинация). На этой же стадии происходит выход возбуждений на поверхность кристалла (приповерхностные

¹Физический факультет, Московский государственный университет.

потери). С помощью синхротронного излучения был накоплен большой экспериментальный материал, который позволил объяснить новые типы люминесценции (например, кросслиуминесценцию) [6].

Возбуждение люминесценции является удобным средством исследования энергетической и пространственной структуры твердых тел. Благодаря приповерхностному тушению и нелинейности люминесценции структура коэффициента поглощения в спектрах возбуждения люминесценции может быть более ярко выражена, чем в спектрах отражения. Для порошковых образцов исследование спектров возбуждения является уникальным способом получения информации об энергетической структуре.

Квантовый выход люминесценции определяется как макроскопическими параметрами кристалла (в частности, коэффициентами поглощения и отражения), так и микроскопическими, связанными с релаксацией электронных возбуждений. Выделить влияние этих двух групп факторов в области фундаментального поглощения можно с помощью формулы для квантового выхода люминесценции [7]:

$$\eta_{exp}(h\nu) = \frac{(1 - R(h\nu))(1 - \exp(-\alpha(h\nu)d))}{1 + \alpha(h\nu)L} \eta_{bulk}(h\nu).$$

Здесь $\eta_{exp}(h\nu)$ – квантовый выход люминесценции, измеряемый экспериментально, $R(h\nu)$ – коэффициент отражения, $\alpha(h\nu)$ – коэффициент поглощения, d – толщина кристалла, L – длина диффузии возбуждений за время их существования, $\eta_{bulk}(h\nu)$ – квантовый выход преобразования энергии поглощенного фотона в фотоны люминесценции вдали от поверхности кристалла. Приповерхностные потери приводят к антибатной структуре спектров поглощения и возбуждения (рис. 1).

Квантовый выход $\eta_{bulk}(h\nu)$ определяется в основном двумя факторами: размножением электронных возбуждений на первой стадии релаксации и механизмами передачи энергии к центрам люминесценции. В области до порога размножения ЭВ (который составляет около двух ширин запрещенной зоны E_g в кристаллах с узкой валентной зоной и возрастает до трех E_g в кристаллах с широкой валентной зоной [9]) действует только последний фактор. В ряде кристаллофосфоров, в которых энергия центрам свечения передается через экситоны, наблюдается падение квантового выхода люминесценции при увеличении энергии возбуждающих квантов выше ширины запрещенной зоны. Напротив, в образцах с рекомбинационной люминесценцией, которая является результатом последовательного захвата электрона и дырки на центр свечения, квантовый выход люминесценции возрастает в области энергий возбуждающих фотонов от одной до двух ширин запрещенной зоны. Такое поведение объясняется конкуренцией

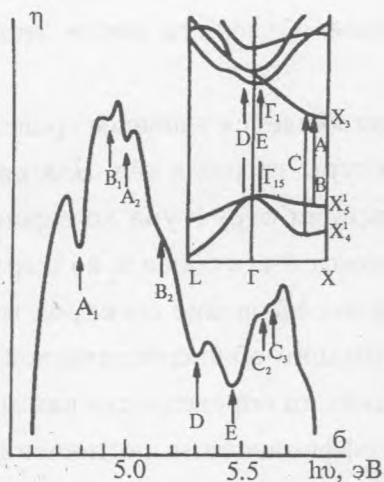


Рис. 1. Спектр возбуждения люминесценции $SrS-Ce$ и соответствующая схема межзонных переходов [8].

различных каналов рекомбинации, каждый из которых по-разному зависит от энергии ЭВ перед термализацией [7]. Эта энергия определяет пространственный разлет электронных возбуждений перед их миграцией и тем самым меняет вероятность различных каналов (рис. 2).

После порога неупругого электрон-электронного рассеяния начинается подъем квантового выхода экситонного канала рекомбинации [10], что связано с возникновением двух низкоэнергетических электронно-дырочных пар. Второй канал (рекомбинационный или канал фотоэмиссии), напротив, оказывается подавленным (рис. 2, 3).

Исследование люминесценции с временным разрешением при возбуждении в области вакуумного ультрафиолета и рентгеновского излучения создает новые возможности. Использование импульсного ВУФ и рентгеновского СИ позволило обнаружить во многих кристаллах ряд эффектов взаимодействия ЭВ, созданных фотоном высоких энергий. Была обнаружена зависимость спектров свечения и кинетики затухания от энергии возбуждения. Причем во многих случаях эта зависимость имеет пороговый характер, а положение порога можно связать с энергией основных уровней кристалла.

Коротковолновая (300 нм) быстрая (2-25 нс) собственная люминесценция CsI (БСЛ) известна давно и эти кристаллы широко применяются в сцинтилляционных детекторах.

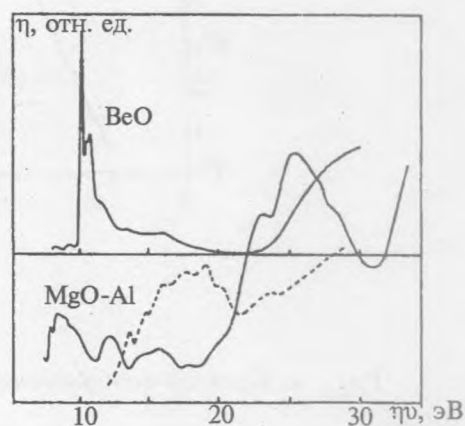
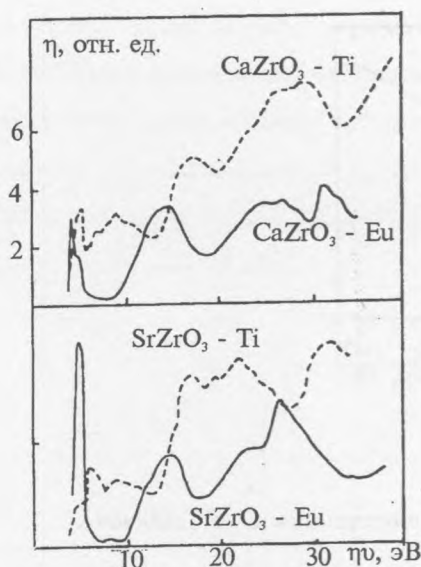


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции CaZrO_3 и SrZrO_3 , активированных Ti и Eu [11].

Рис. 3. Спектры возбуждения люминесценции BeO и MgO и спектр возбуждения фотоэмиссии MgO (пунктир) [12, 13].

Полоса свечения БСЛ расположена между полосами свечения синглетного и триплетного экситонов, которые в отличие от БСЛ полностью тушатся при комнатной температуре. Поэтому было сделано естественное предположение, что БСЛ является свечением экситона, стабилизированного дефектом решетки [14]. Однако, как было нами измерено [15], во всем диапазоне энергий возбуждения от края фундаментального поглощения до 20-30 эВ (от E_g до 3-5 E_g) БСЛ не возбуждается, что совершенно не характерно для экситонной люминесценции всех известных ранее типов. Недавно было обнаружено интересное свойство этой люминесценции: она начинает возбуждаться при энергиях близких к энергии 4d остоного уровня йода (рис. 4), возрастая экспоненциально, и достигает около 60 эВ эффективности сравнимой с эффективностью при рентгеновском возбуждении [15]. Можно предположить, что в создании центров свечения БСЛ важную роль играет процесс релаксации остоной дырки. Как известно, такая релаксация приводит к созданию нескольких ЭВ в малой окрестности поглощающего иона, т.е. области

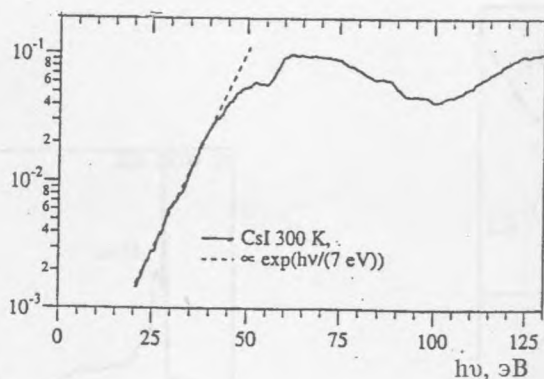


Рис. 4. Спектр возбуждения быстрой люминесценции CsI (300 нм).

большой локальной плотности ЭВ. В такой области взаимодействие ЭВ весьма вероятно и может вызывать существенное смещение ионов вплоть до образования дефекта.

Взаимодействие ЭВ в областях большой локальной плотности ЭВ может проявляться также в тушении люминесценции. Тушение приводит к ускорению начальной стадии кинетики затухания люминесценции. Для целого ряда кристаллов с тяжелыми ионами (например: BaF_2 , BGO , CeF_3), имеющих люминесценцию с экспоненциальным законом затухания, было обнаружено, что при возбуждении рентгеновским низкоэнергетическим излучением (1-10 $KэВ$) проявляется значительно более сильное тушение, чем при рентгеновском высокоэнергетическом (20-60 $KэВ$) [16]. Такая спектральная зависимость может быть объяснена различием в пространственном распределении вторичных ЭВ. В случае низкоэнергетического возбуждения основная доля энергии рентгеновского фотона приходится на создание первичной остовой дырки, которая релаксирует с созданием области большой локальной плотности ЭВ, а первичный электрон имеет небольшую энергию и вклад созданных им вторичных ЭВ невелик. Наоборот, при энергии возбуждения 20-60 $KэВ$ основная доля энергии фотона достается первичному электрону, который, как известно, теряет ее в основном на создание вторичных возбуждений с низкой энергией и распределенных с низкой плотностью. Здесь важно отметить, что такого же типа особенности люминесценции могут иметь место и для других кристаллов.

Исследования возбуждения люминесценции с помощью синхротронного излучения может быть полезно для различных применений, в частности, для исследования люминофоров для рентгеновских экранов, используемых в рентгенодиагностике, дифрак-

тометрии, радиографии и дефектоскопии [18]. Актуальность исследования фотостимулированной люминесценции связана с использованием люминофоров для рентгеновских запоминающих экранов. Хотя на практике преимущественно применяются активированные фосфоры, наши исследования показали, что для понимания механизмов запасания энергии в кристаллофосфорах следует учитывать процессы, происходящие в основном веществе.

Л И Т Е Р А Т У Р А

- [1] Иваненко Д. Д., Померанчук И. Я., ДАН СССР, **44**, 343 (1945).
- [2] Куликов О. Ф. и др. Ломоносовские чтения (тезисы докладов), М., Изд. МГУ, 1970, с. 24.
- [3] Михайлин В. В. Изв. АН СССР, сер. физ., **37**, 444 (1973).
- [4] Mikhailin V. V., Koch E. E., Skibowski M., Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Proc. of the IV Int. Conf. VUV-4, Hamburg, 1974, p. 401.
- [5] Mikhailin V. V., Nucl. Instrum. Methods, **A261**, 107 (1987).
- [6] Александров Ю. М., Махов В. Н., Родный П. А., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. ФТТ, **26**, 2865 (1984).
- [7] Васильев А. Н., Михайлин В. В. Введение в спектроскопию твердого тела, М., Изд. МГУ, 1987, с. 192.
- [8] Бельский А. Н., Колобанов В. Н., Михайлин В. В., Рыбаков Б. В., Терехин М. А. Оптика и спектроскопия, **62**, 590 (1987).
- [9] Ильмас Э. Р., Лийдья Г. Г., Лущик Ч. Б. Оптика и спектроскопия, **18**, 453 (1965).
- [10] Иванов С. Н., Ильмас Э. Р., Лущик Ч. Б., Михайлин В. В. ФТТ, **15**, 1574 (1973).
- [11] Kamenskikh I. A., Mikhailin V. V., Shpinokov I. N., Vasil'ev A. N. Nucl. Instrum. Methods, **A289**, 599 (1989).
- [12] Александров Ю. М., Колобанов В. Н., Махов В. Н. и др. Письма в ЖТФ, **7**, 343 (1981).
- [13] Васильев А. Н., Колобанов В. Н., Куусманн И. Л., Лущик Ч. Б., Михайлин В. В. ФТТ, **27**, 2696 (1985).
- [14] Гаврилов В. В., Гектин А. В., Ширанин Н. В., Чаркина Т. А. Оптика и спектроскопия, **66**, 961 (1989).

- [15] Belsky A. N., Vasil'ev A. N., Mikhailin V. V., Gektin A. V., Shyran N. V., Rogalev A. L., and Zinin E. I. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 806 (1992).
- [16] Belsky A. N., Vasil'ev A. N., Mikhailin V. V., Gektin A. V., Martin P., Pedrini C., and Bouttet D. *Phys. Rev. B*, **49**, 13197 (1994).
- [17] Belsky A. N., Mikhailin V. V., Rogalev A. L., and Zinin E. I. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **384**, 240 (1994).
- [18] Kamenskikh I. A., MacDonald M. A., Makhov V. N., Mikhailin V. V., Munro I. H., and Terekhin M. A. *Nucl. Instrum. Methods*, **A348**, 542 (1994).

Поступила в редакцию 19 апреля 1995 г.