

КРОСС-ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ BaY_2F_8

Ю.М. Александров, В.Н. Махов, Т.И. Сырейщикова, Т.В. Уварова, М.Н. Якименко

Исследованы спектры возбуждения импульсным синхротронным излучением 8–30 эВ при температурах 100–300 К кристаллов BaY_2F_8 . Обнаружена кратковременная ($\tau \cong 3$ нс) "кросс-люминесценция", имеющая порог возбуждения при 19,3 эВ. Оценены квантовые выходы кросс-люминесценции и длительной компоненты свечения, а также параметры зонной структуры BaY_2F_8 .

Природа характерного кратковременного ($\tau \lesssim 1$ нс) собственного свечения, наблюдаемого в ряде галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, была выяснена после измерений разрешенных во времени спектров возбуждения люминесценции для кристаллов BaF_2 при импульсном возбуждении синхротронным излучением /1, 2/. Исследования, выполненные в дальнейшем как при импульсном электронном возбуждении /3–6/, так и при возбуждении синхротронным излучением /7–11/ показали, что этот новый тип кратковременной люминесценции в ионных кристаллах обусловлен излучательной рекомбинацией электронов валентной (анионной) зоны с дырками, созданными ионизирующим излучением в верхней заполненной ("валентной") катионной зоне. В советской литературе для обозначения люминесценции этого типа чаще всего используется термин "кросс-люминесценция" (КРЛ), предложенный в /5/. КРЛ наблюдается в кристаллах, для которых выполняется соотношение $E_g^c - E_g < E_g^a$, где E_g^c – энергетическая разность между потолком катионной зоны и дном зоны проводимости (порог ионизации катионов), E_g – ширина запрещенной зоны, E_g^a – энергия создания анионного экситона. Наличие КРЛ в таких кристаллах обусловлено энергетической невозможностью оже-распада дырок в верхней катионной зоне при выполнении указанного соотношения. Порог возбуждения КРЛ совпадает с пороговой энергией ионизации катионов E_g^c , а спектр КРЛ соответствует спектру переходов из всей валентной зоны в область вблизи вершины катионной зоны, поскольку до осуществления излучательной рекомбинации катионные дырки успевают релаксировать к потолку своей зоны. Наличие порога возбуждения кратковременной люминесценции в области энергий фотонов, соответствующих краю ионизации катионов E_g^c , является надежным экспериментальным критерием существования КРЛ у данного кристалла.

Кристаллы, обладающие КРЛ, уже активно используются для создания быстрых сцинтилляционных счетчиков (см., напр., ссылки в /5/). Однако большинство бинарных кристаллов с КРЛ являются гигроскопичными и радиационно нестойкими, что ограничивает возможности их практического применения. Среди кристаллов этого типа ($CsBr$, $CsCl$, CsF , $RbCl$, RbF , KF , BaF_2) наиболее радиационно стойкие /12/ и практически негигроскопичные кристаллы BaF_2 кроме быстрой КРЛ обладают также длительной (микросекундной) компонентой собственного свечения (автолокализованных экситонов), квантовый выход которой имеет достаточно большую величину и при комнатной температуре. Одним из методов улучшения характеристик КРЛ-кристаллов, в частности, подавления нежелательных длительных компонент свечения является синтез трехкомпонентных кристаллов на основе указанных бинарных соединений.

В данной работе изучены люминесцентные характеристики кристаллов BaY_2F_8 , выращенных по методике, описанной в /13/. На основании анализа люминесцентных свойств соединения YF_3 предполагалось, что введение в BaF_2 ионов иттрия позволит снизить интенсивность длительной компоненты свечения кристаллов. Измерения спектра отражения и спектров возбуждения и времен затухания люминесценции BaY_2F_8 были выполнены в пучке синхротронного излучения ($E = 8–30$ эВ) ускорителя электронов С-60 ФИАН на установке для спектрально-кинетических исследований /14/, позволяющей разделять спектры возбуждения кратковременной ($\tau \lesssim 5$ нс) и длительной ($\tau > 1$ мкс) компонент свечения, а также определять времена затухания люминесценции в диапазоне 1 нс $\lesssim \tau \lesssim 100$ нс. Регистрация свечения осуществлялась интегрально по спектру в пределах спектральной чувствительности ФЭУ (ФЭУ-71 или ФЭУ-106).

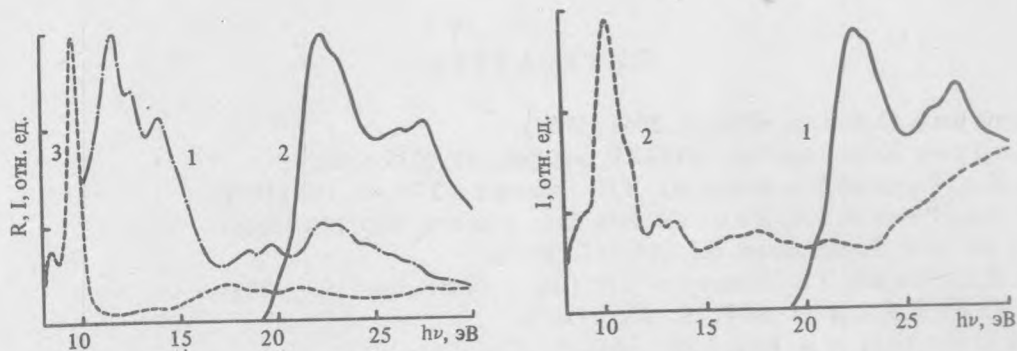


Рис. 1. Спектр отражения (1), спектры возбуждения кратковременной (2) и длительной (3) компонент свечения BaY_2F_8 при 300 К.

Рис. 2. Спектры возбуждения кратковременной (1) и длительной (2) компонент свечения BaY_2F_8 при 100 К.

На рис. 1 показаны спектр отражения (1) при нормальном падении и спектры возбуждения кратковременной (2) и длительной (3) компонент свечения BaY_2F_8 (от свежего скола) при 300 К. Первый интенсивный пик в спектре отражения BaY_2F_8 при 11,7 эВ обусловлен созданием анионных экситонов (в BaF_2 — 9,8 эВ). В предположении приближительного равенства энергий связи анионных экситонов в BaF_2 и BaY_2F_8 ширину запрещенной зоны в BaY_2F_8 можно оценить в $E_g \approx 12,4$ эВ. Первый пик в спектре отражения BaY_2F_8 в области возбуждения Ba^{2+} расположен при $h\nu = 18,7$ эВ и обусловлен созданием катионных $\text{Ba}^{2+}(5p)$ -экситонов. Область $12,4 < h\nu < 18,7$ эВ соответствует межзонным переходам из валентной $\text{F}^-(2p)$ -зоны в зону проводимости. Возбуждение (4p)-оболочки Y^{3+} должно начинаться в области $h\nu \geq 30$ эВ.

Измерения спектров возбуждения люминесценции показали, что порог возбуждения кратковременной компоненты свечения в BaY_2F_8 расположен при $h\nu = 19,3$ эВ, т.е. в области края переходов из $\text{Ba}^{2+}(5p)$ -зоны, что дает основание приписать эту компоненту свечения КРЛ, обусловленной излучательной рекомбинацией электронов валентной $\text{F}^-(2p)$ -зоны с дырками в $\text{Ba}^{2+}(5p)$ -зоне, и принять для BaY_2F_8 значение $E_g^c = 19,3$ эВ. Условие существования КРЛ $E_g^c - E_g^a$ в BaY_2F_8 заведомо выполняется. Оценка энергии связи катионного экситона в BaY_2F_8 дает величину 0,6 эВ (в BaF_2 — 0,8 эВ). Время затухания КРЛ в BaY_2F_8 составляет 3 ± 1 нс (в предположении чисто одноэкспоненциального распада), что заметно больше, чем в BaF_2 (0,6 нс).

Длительная компонента свечения в BaY_2F_8 при 300 К с наибольшей эффективностью возбуждается в области до края фундаментального поглощения BaY_2F_8 (8–10,5 эВ) и имеет скорее всего примесную природу. При охлаждении до температуры жидкого азота (рис. 2) существенного изменения интенсивности КРЛ в BaY_2F_8 не наблюдается. Длительная компонента в BaY_2F_8 при 100 К заметно изменяет свои спектральные характеристики и возрастает по интенсивности по сравнению с 300 К. В частности, наблюдается ее эффективное возбуждение как в области длинноволнового края экситонного поглощения (9,5–12 эВ), так и при межзонном поглощении ($h\nu > 12,4$ эВ), что характерно для свечения автолокализованных экситонов. Рост интенсивности длительной компоненты свечения в области $h\nu \geq 23,5$ эВ можно связать с эффектом создания горячими фотоэлектронами вторичных экситонов при выполнении условия $h\nu \geq E_g + E_a^c$.

Наши оценки показывают, что квантовый выход КРЛ при фотовозбуждении в области $h\nu \approx 22$ –23 эВ в BaY_2F_8 примерно в 3 раза ниже, чем в BaF_2 . Приблизительно в таком же соотношении в этой области энергий фотонов возбуждения находятся и интенсивности длительных компонент свечения. Таким образом, в исследованных образцах кристаллов BaY_2F_8 не удалось получить улучшенных характеристик КРЛ по сравнению с BaF_2 . Тем не менее, можно надеяться, что синтез более чистых кристаллов BaY_2F_8 позволит снизить интенсивность свечения большой длительности (при 300 К). Перспективным также представляется создание трехкомпонентных КРЛ-кристаллов на основе BaF_2 и фторидов других редкоземельных элементов, не обладающих длительной собственной люминесценцией (например, LaF_3) [15].

Авторы благодарят В.А. Козлова за содействие проведению этой работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Александров Ю.М. и др. ФТТ, **26**, 2865 (1984).
2. Александров Ю.М. и др. Изв. АН СССР, сер. физ., **49**, 2039 (1985).
3. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л. Письма в ЖЭТФ, **42**, 140 (1985).
4. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л. Опт. и спектр., **60**, 1110 (1986).
5. Jansons J.L. et al. Phys. stat. sol. (b), **144**, 835 (1987).
6. Валбис Я.А., Рачко З.А., Янсонс Я.Л. Опт. и спектр., **64**, 1196 (1988).
7. Александров Ю.М. и др. ФТТ, **29**, 1026 (1987).
8. Aleksandrov Yu.M. et al. Nucl. Instr. and Meth., **A261**, 153 (1987).
9. Shi C., Kloiber T., Zimmerer G.J. of Luminescence, **40/41**, 189 (1988).
10. Kubota S., et al. Phys. Rev. Lett., **60**, 2319 (1988).
11. Александров Ю.М. и др. ФТТ, **31**, 235 (1989).
12. Majewski S., Bentley M.K. Nucl. Instr. and Meth., **A260**, 373 (1987).
13. Каминский А.А., Уварова Т.В. Известия АН СССР, сер. неорг. мат., **24**, 2080 (1988).
14. Александров Ю.М. и др. ЖПС, **36**, 941 (1982).
15. Александров Ю.М., Махов В.Н., Якименко М.Н. Тезисы докладов Всесоюзного совещания "Люминесценция молекул и кристаллов", Таллин, 1987, с. 113.

Поступила в редакцию 19 октября 1989 г.