

К. А. Калдер

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ
И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $A^{II}B_2^{III}$

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Diss. Tart.
408011

На правах рукописи

Калдер Кайдо Арведович

ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ
И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $A^{II}B_2^{III}$

01. 04. 07 Физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Работа выполнена в Институте физики и астрономии Академии наук Эстонской ССР.

Научные руководители: член-корреспондент АН ЭССР, доктор физико-математических наук, профессор Ч.Б.Лудик и кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник А.Ф.Малышева.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук А.А.Каплянский и кандидат физико-математических наук И.В.Як.

Ведущее научно-исследовательское учреждение: Латвийский государственный университет.

Автореферат разослан "___"_____1972 г.

Защита диссертации состоится "___"_____1972г. в ____ ч. на заседании Совета физики и химии Тартуского государственного университета, гор. Тарту, Юликооли 18.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ТТУ.

Ученый секретарь ТТУ

/ И.Маароос /



Развитие техники требует исследования и применения новых классов и разновидностей кристаллов. Наряду с широко изученными ионными и гомеополлярными соединениями $A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$, $A^{III}B^{V}$ и A^{IV} внимание исследователей (Архангельская, Ильмас, Кандарэ, Каплянский, Лыскович, Максаков, Малышева, Старостин, Степанов, Томики, Теофилов, Хэйес и др.) все чаще концентрируется на кристаллах $A^{II}B_2^{VII}$, которые в последние годы рассматриваются как перспективные системы для создания квантовых генераторов, оптических запоминающих устройств, сцинтилляционных детекторов ядерных излучений и люминесцентных дозиметров.

Особенности физических процессов в кристаллах разных классов в значительной степени определяются спецификой их электронных возбуждений и структурных дефектов.

Кристаллические электронные возбуждения соединений $A^{II}B_2^{VII}$ и особенно процессы, сопровождающие превращение энергии этих возбуждений в люминесцентное излучение или структурные дефекты, до последнего времени оставались слабо изученными.

Основная цель настоящей работы заключалась в осуществлении экспериментального исследования характерных особенностей кристаллических электронных возбуждений соединений $A^{II}B_2^{VII}$, проявляющихся в процессах передачи энергии от основного вещества к центрам люминесценции.

Накопленный опыт исследования щелочногалогидных кристаллов ($A^{I}B^{VII}$) показал, что их характерной особенностью, в отличие от ряда других соединений ($A^{I}B^{VII}$, $A^{II}B^{VI}$ и др.), является то, что в первых эффективно создаются стабильные экситоны малого радиуса, которые играют значительную роль в процессах миграции и превращения энергии.

Перед нами стояла задача, используя этот опыт, исследовать роль экситонов и электронно-дырочных пар в процессах, ведущих к появлению люминесценции кристаллов $A^{II}B_2^{VII}$, в частности, попытаться дать ответы на следующие вопросы:

Создаются ли и в каких именно соединениях $A^{II}B_2^{VII}$ стабильные экситоны, которые не распадаются на электронно-дырочные пары до взаимодействия с центрами люминесценции ?

Существует ли эффект автолокализации экситонов и люминесценция автолокализованных экситонов в $A^{II}B_2^{VII}$?

Способны ли экситоны в $A^{II}B_2^{VII}$ мигрировать ?

Способны ли экситоны в $A^{II}B_2^{VII}$ передавать свою энергию примесным центрам, и каким образом ?

Особое внимание мы обращали на сравнение особенностей кристаллических электронных возбуждений в классах соединений $A^{IIa}B_2^{VII}$ и $A^{IIb}B_2^{VII}$, т.е. в кристаллах, соответственно, с катионами из первой и второй подгруппы второй группы периодической системы элементов.

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы.

В главе I приводится обзор литературных данных об электронных возбуждениях в кристаллах $A^I B^{VII}$ и $A^{II} B_2^{VII}$.

В главе II описываются объекты исследования и методика эксперимента.

В главе III описываются результаты сравнительного исследования характерных особенностей кристаллических электронных возбуждений в классах соединений $A^{IIa}B_2^{VII}$ и $A^{IIb}B_2^{VII}$.

Глава IV посвящена исследованию люминесценции экситонов во фторидах кальция, стронция и бария.

В главе V приводятся результаты исследования люминесценции активированных фторидов кальция, стронция и бария.

Объекты исследования и методика эксперимента

Объектами исследования служили порошкообразные люминофоры ($\text{BaCl}_2\text{-Mn}$, $\text{CdCl}_2\text{-Mn}$, $\text{CdBr}_2\text{-Mn}$, $\text{CdI}_2\text{-Mn}$, $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, $\text{CaF}_2\text{-Bi}$, $\text{CaF}_2\text{-Na}$, $\text{SrF}_2\text{-Eu}$), полученные прокалкой смесей основного вещества с активатором, монокристаллы (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $\text{BaF}_2\text{-Er}$ и др.), выращенные способом Степанова, и тонкие пленки соединений BaCl_2 , CaI_2 , CdCl_2 , CdBr_2 и CdI_2 , полученные путем возгонки соответствующих веществ в вакууме ($\sim 5 \cdot 10^{-5}$ тор) на пластинки из LiF .

Для решения поставленной задачи нами использовался ряд экспериментальных методик: измерение спектров оптического поглощения тонких пленок, спектрально-кинетическое исследование фотолюминесценции (параллельное исследование спектров возбуждения стационарной люминесценции, фосфоресценции и малоинерционного компонента разгорания люминесценции), исследование фото- и термостимулированной люминесценции, тауметрические исследования.

Методической особенностью наших опытов являлось исследование люминесцентных характеристик люминофоров при возбуждении фотонами в области интенсивного фундаментального поглощения основных веществ люминофоров и разделение двух основных механизмов передачи энергии от основного вещества центрам люминесценции — электронно-дырочного и экситонного, по признаку существенно различающихся времен жизни электронно-дырочных пар и экситонов.

Основной экспериментальной установкой для наших исследований служил вакуумный монохроматор ВМР-2 с точной водородной лампой в качестве источника вакуумной ультрафиолетовой радиации, позволяющий измерить спектры оптического поглощения и спектры возбуждения люминесценции в области энергии фотонов до 13 эв, а также тауметри-

ческие характеристики при возбуждении люминофоров короткими ($\tau \approx 4 \cdot 10^{-7}$ сек) импульсами вакуумной ультрафиолетовой радиации, генерируемыми при импульсном режиме работы водородного разряда.

Спектры оптического поглощения тонких пленок были промерены при комнатной температуре. Путем взвешивания в ходе возгонки были вычислены толщины пленок $BaCl_2$, $CdBr_2$ и CdI_2 , что позволило определить абсолютные коэффициенты фундаментального поглощения для этих соединений. Спектры возбуждения люминесценции были промерены, в основном, при комнатной температуре. Ряд опытов: измерение спектров излучения при фото- и рентгеновозбуждении, фото- и термостимулированной люминесценции, а также тауметрические измерения, был проведен в температурном интервале 80 - 450 К. Для изменения температуры объектов исследования использовался стеклянный криостат, приспособленный к работе в области вакуумного ультрафиолета.

Сравнительное исследование электронных возбуждений в соединениях $A^{II}B_2^{VII}$ и $A^{IIB}B_2^{VII}$ /1,2,4/

Сравнение спектров фундаментального поглощения соединений $A^{II}B_2^{VII}$ - $BaCl_2$, CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$ и CdI_2 , с результатами спектрально-кинетического исследования люминесценции кристаллофосфоров $BaCl_2-Mn$, CaF_2-Eu , SrF_2-Eu , BaF_2-Er , $CdCl_2-Mn$, $CdBr_2-Mn$ и CdI_2-Mn показало, что по свойствам электронных возбуждений соединения $A^{II}B_2^{VII}$ и $A^{IIB}B_2^{VII}$ существенно различаются.

При фотовозбуждении люминофоров на основе соединений $A^{II}B_2^{VII}$ ($BaCl_2-Mn$, CaF_2-Eu , SrF_2-Eu , BaF_2-Er) в области самых длинноволновых интенсивных полос фундаментального поглощения (7,8 эв в $BaCl_2$, 11,2 эв в CaF_2 , 10,6 эв в SrF_2 и 10,1 эв в BaF_2) наблюдается малоинер-

ционная активаторная люминесценция, что естественно связать с передачей энергии от основного вещества центрам люминесценции с помощью экситонов, которые являются электронными возбуждениями с малым временем жизни. Следовательно, указанные полосы фундаментального поглощения соединений $A^{IIa}_{V_2} VII$ соответствуют созданию стабильных экситонов, т.е. таких экситонов, которые за время своей жизни не распадаются на электронно-дырочные пары.

При возбуждении люминофоров на основе $A^{IIa}_{V_2} VII$ фотонами, энергия которых превышает энергию самых длинноволновых полос фундаментального поглощения, наблюдается инерционная ($\tau > 1$ сек) активаторная люминесценция, которая характеризуется медленным разгоранием и длительным затуханием. Это характерно для передачи энергии от основного вещества центрам люминесценции с помощью электронов и дырок, которые, вследствие промежуточных локализаций на уровнях захвата, могут обладать большими временами жизни. При этом электронно-дырочные пары могут возникать как непосредственно в результате оптических междузонных переходов, так и при распаде высокоэнергетических нестабильных экситонов на электронно-дырочные пары.

По пороговым энергиям возбуждения рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров на основе $A^{IIa}_{V_2} VII$ оценены ширины запрещенных зон E_g в CaF_2 (11,5 эв), SrF_2 (10,8 эв), BaF_2 (10,3 эв) и $BaCl_2$ (8 эв). Оцененные экспериментально значения E_g для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 согласуются со значениями E_g для этих кристаллов, вычисленными Старостиным с соотр.

В отличие от люминофоров на основе соединений $A^{IIa}_{V_2} VII$, при возбуждении люминофоров на основе соединений $A^{IIb}_{V_2} VII$ ($CdCl_2-Mn$, $CdBr_2-Mn$ и CdI_2-Mn) фотонами во всей области интенсивного фундаментального поглощения доминирует только инерционный электронно-дырочный механизм передачи энергии от основного вещества цен-

трам люминесценции, обусловленный либо созданием электронно-дырочных пар в ходе междузонных переходов, либо распадом нестабильных экситонов на электронно-дырочные пары.

В люминофоре $\text{CdI}_2\text{-Mn}$ в области энергий возбуждения $E_g > 11$ эв наблюдается электронно-дырочный механизм фотонного умножения (ФУ), связанный с созданием одним возбуждающим фотоном двух электронно-дырочных пар и приводящий к значительному увеличению квантового выхода рекомбинационной люминесценции. Поскольку ширина запрещенной зоны E_g в CdI_2 равняется $\sim 3,3$ эв, то пороговая энергия возникновения электронно-дырочного ФУ $E_{\text{Ф}} > 3E_g$, что характерно для систем с широкими (по сравнению с E_g) валентными зонами и зонами проводимости. Широкие валентная зона и зона проводимости характерны и для CdBr_2 , для которого $E_g \approx 4$ эв, а в исследованной области ($E_g < 13$ эв) электронно-дырочный механизм ФУ не наблюдался ($E_{\text{Ф}} > 3E_g$). В CdCl_2 $E_g \approx 5,4$ эв.

При возбуждении люминофоров $\text{CdI}_2\text{-Mn}$ и $\text{CdBr}_2\text{-Mn}$ фотонами с энергией, соответственно, $E_g > 6,6$ эв и $E_g > 8$ эв происходит усиление малоинерционного свечения марганцевых центров люминесценции. Мы считаем, что в указанных областях энергий возбуждающих фотонов происходит ударное возбуждение быстрыми фотоэлектронами или фотодырками центров люминесценции.

Люминесценция экситонов во фторидах кальция, стронция и бария /3 - 6/.

При возбуждении активированных и неактивированных кристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 (MeF_2) фотонами в области фундаментального поглощения обнаружена люминесценция с максимумами, соответственно, 4,21; 4,08 и 3,95 эв (при 80 К).

Указанные полосы фотолюминесценции не возбуждаются

в области прозрачности MeF_2 , т.е. возбуждаются только в области фундаментального поглощения, причем эффективность их возбуждения максимальна в длинноволновых экситонных полосах поглощения, где выход люминесценции сравним с выходом люминесценции салицилата натрия, который, как известно, выше 0,5.

Указанные полосы люминесценции проявляются и при рентгеновском возбуждении и в фотостимулированной люминесценции рентгенизованных при 80 К монокристаллов MeF_2 , вызванной, как показано Хэйсом с сотр., рекомбинацией освобожденных из ловушек электронов с автолокализованными дырками (V_K -центрами).

Отсутствие для полос фотолюминесценции 4,21; 4,08 и 3,95 эв каких-либо полос возбуждения в области прозрачности MeF_2 , высокая эффективность их возбуждения в экситонных полосах поглощения и совпадение этих полос с полосами фотостимулированной люминесценции, возникающими при рекомбинации электронов с V_K -центрами в MeF_2 , позволило связать указанные полосы фотолюминесценции со свечением аксиально релаксированных экситонов, соответственно, в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 .

Характерной особенностью люминесценции релаксированных экситонов в MeF_2 является ее высокая температурная устойчивость: при комнатной температуре в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 экситонная фотолюминесценция потушена, соответственно, на 40, 20 и 50%. Высокую температурную устойчивость люминесценции экситонов MeF_2 можно понять, принимая во внимание высокие предельные частоты колебания решеток MeF_2 , которым соответствуют эффективные температуры θ_{Lo} выше 480 К, вследствие чего для MeF_2 комнатная температура представляет собой случай низких температур.

Энергии активации теплового тушения экситонной фотолюминесценции в CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 равняются, соответственно 0,38; 0,30 и 0,34 эв.

Изменение с температурой полуширин полос люминесценции экситонов в MeF_2 подчиняется закону

$$\delta(T) = \delta(0) [\tanh(\frac{h\nu}{2kT})]^{-1/2}$$

с $\delta(0) = 0,83; 0,755$ и $0,755$ эв и $\nu = 408; 333$; и 320 см^{-1} для CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , соответственно. При этом эффективные частоты ν близки к частотам продольных оптических колебаний решеток MeF_2 : 474 см^{-1} в CaF_2 , 382 см^{-1} в SrF_2 и 330 см^{-1} в BaF_2 (которые к тому же являются предельными частотами колебания MeF_2). Это можно истолковать как результат преимущественного взаимодействия релаксированных экситонов в MeF_2 с продольными оптическими колебаниями.

Нами исследованы также времена затухания люминесценции релаксированных экситонов CaF_2 и SrF_2 при возбуждении их в области длинноволновых экситонных полос поглощения импульсами вакуумного ультрафиолетового излучения с длительностью $4 \cdot 10^{-7}$ сек. В затухании экситонной люминесценции CaF_2 и SrF_2 наблюдается два компонента — короткий (τ_k) и длительный (τ_g). Такая ситуация характерна при наличии в центре люминесценции метастабильного уровня. Для обоих кристаллов $\tau_k \ll 4 \cdot 10^{-7}$ сек, а τ_g меняется от $\sim 10^{-6}$ сек при комнатной температуре до $2 - 3 \cdot 10^{-5}$ сек при температуре жидкого азота. Из анализа температурных зависимостей τ_g найдено, что метастабильный уровень релаксированного экситона в CaF_2 и SrF_2 расположен, соответственно, на $0,038$ и $0,024$ эв ниже уровня, с которого происходит переход с излучением.

В таблице приводятся некоторые численные данные, характеризующие самые низкоэнергетические электронные возбуждения фторидов кальция, стронция и бария при комнатной температуре.

Таблица

	E_g	E_x^m	E_I^m	$E_x^m - E_I^m$	δ	τ_g	ΔE
CaF_2	11,5	11,2	4,15	7,05	0,96	I	0,38
SrF_2	10,8	10,6	4,03	6,6	0,92	I,2	0,30
BaF_2	10,3	10,1	3,9	6,2	0,93	?	0,34

Обозначения в таблице: E_g – ширина запрещенной зоны, оцененная по пороговым энергиям возбуждения рекомбинационной люминесценции (эв), E_x^m – максимум экситонной полосы поглощения (эв) (результатирующий максимум пятикомпонентной полосы – данные Томики и Мията), E_I^m и δ – соответственно, максимум и полуширина полосы излучения экситонов (эв), $E_x^m - E_I^m$ – стоксовые потери в люминесценции экситонов (эв), τ_g – длительность затухания люминесценции экситонов (10^{-6} сек), ΔE – энергия активации теплового тушения люминесценции экситонов (эв).

Об экситонном механизме передачи энергии и миграции экситонов во фторидах щелочноземельных металлов /4,67

Передача энергии экситонов центрам люминесценции наблюдалась во всех активированных фторидах щелочноземельных металлов (MeF_2), для которых нами были промерены спектры возбуждения люминесценции в области фундаментального поглощения: $\text{CaF}_2\text{-Bi}$, $\text{CaF}_2\text{-Eu}$, $\text{CaF}_2\text{-Na}$, $\text{SrF}_2\text{-Eu}$ и $\text{BaF}_2\text{-Er}$. Для люминофора $\text{SrF}_2\text{-Eu}$ нами была исследована также температурная зависимость эффективности передачи энергии экситонами Eu^{2+} -центрам. Оказалось, что в интервале температур 80 – 350 К эта зависимость совпадает с температурной зависимостью интенсивности люминесценции релаксированных экситонов в $\text{SrF}_2\text{-Eu}$. Это можно объяснить как результат реабсорбции экситонной люминесценции SrF_2

в полосах поглощения Eu^{2+} и резонансной передачи энергии релаксированных экситонов пространственно удаленным Eu^{2+} -центрам. Оба механизма передачи энергии становятся возможными вследствие сильного перекрытия полосы люминесценции экситонов и полос поглощения Eu^{2+} -центров в $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$.

Нами исследовалась также температурная зависимость длительности затухания релаксированных экситонов в $\text{SrF}_2\text{-Eu}$. Во всей исследованной области температур эта длительность была меньше, чем длительность затухания люминесценции релаксированных экситонов в неактивированном SrF_2 , что объясняется как результат резонансной передачи энергии релаксированных экситонов Eu^{2+} -центрам в SrF_2 , приводящий к уменьшению времени жизни релаксированных экситонов в $\text{SrF}_2\text{-Eu}^{2+}$, по сравнению с неактивированным SrF_2 .

Возможность осуществления сенсбилизационного механизма передачи энергии экситонами примесным центрам люминесценции оставляет открытым вопрос о передаче энергии примесным центрам с помощью мигрирующих экситонов. Исследование люминесцентными методами миграции экситонов в MeF_2 требует введения в кристаллы таких активирующих примесей, полосы поглощения которых не перекрывались бы с полосами люминесценции экситонов в MeF_2 . В этом случае была бы исключена возможность сенсбилизационной передачи энергии, а сам факт передачи энергии экситонов примесным центрам люминесценции означал бы передачу с помощью мигрирующих экситонов. Из исследованных нами систем на основе MeF_2 таким требованиям удовлетворяет $\text{CaF}_2\text{-Na}$, в котором введение Na вызывает появление одной полосы возбуждения на длинноволновом спаде экситонной полосы поглощения CaF_2 , т.е. на значительном расстоянии от полосы люминесценции экситонов в CaF_2 . В остальной области спектра для $\text{CaF}_2\text{-Na}$ отсутствуют какие-либо примесные полосы возбуждения и тем самым исключена возможность реабсорбции люминесценции экситонов натриевыми центрами и резонансной

передачи энергии релаксированных экситонов этим центрам. Тем не менее передача энергии экситонов центрам люминесценции, связанным с натрием, в $\text{CaF}_2\text{-Na}$ осуществляется. Это свидетельствует о возможности передачи энергии в $\text{CaF}_2\text{-Na}$ и мигрирующими экситонами. При этом остается открытым вопрос о том, осуществляется ли миграционная передача энергии нерелаксированными или релаксированными экситонами, что требует дополнительного исследования.

Заключение

Основным результатом нашего исследования мы считаем вывод о том, что самые длинноволновые интенсивные полосы фундаментального поглощения в классе соединений $\text{A}^{\text{IIa}}\text{B}_2^{\text{VII}}$ соответствуют созданию стабильных экситонов, вследствие чего в этом классе кристаллов осуществляются два основных механизма передачи энергии от основного вещества центрам люминесценции – экситонный и электронно-дырочный.

В CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , относящихся к классу $\text{A}^{\text{IIa}}\text{B}_2^{\text{VII}}$, стабильные экситоны претерпевают аксиальную релаксацию, после чего способны как к излучательной аннигиляции, так и к передаче энергии пространственно удаленным примесным центрам люминесценции.

В классе соединений $\text{A}^{\text{IIb}}\text{B}_2^{\text{VII}}$ нам не удалось обнаружить проявления стабильных экситонов, в соответствии с чем в этих соединениях существенным является только электронно-дырочный механизм передачи энергии от основного вещества центрам люминесценции. Возможной причиной этому является наличие в этом классе соединений областей непрямых междузонных переходов (для CdI_2 существование непрямых переходов показано Довгием с сотр.), которые перекрываются с областями самых длинноволновых интенсивных полос фундаментального поглощения, обусловленных, вероятно, созданием прямых экситонов, что приводит к нестабиль-

ности последних (подобная ситуация наблюдается Белоусом с соотр. в кристаллах $A^{Ib}B^{VII}$).

х х

х

Основные результаты настоящего исследования доложены на У и VI Всесоюзных конференциях по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов в Харькове в 1968 и 1971 гг., на XVII Совещании по люминесценции в Иркутске в 1968 г. и опубликованы в работах [1 - 6].

Л и т е р а т у р а

1. К.А.Калдер, А.Ф. Малышева, Труды ИФА АН СССР, №36, 154, 1969.
2. К.А.Калдер, Сб. "Монокристаллы, сцинтилляторы и органические люминофоры", вып. 5, стр. 205, Харьков, 1969.
3. Т.Лепику, К.Калдер, М.-Л.Алсалу, Уч. записки Тартуского государственного университета, Труды по химии, VI, вып. 265, стр. 101, 1970.
4. К.А.Калдер, А.Ф.малышева, Опт.и спектр., 31, 252, 1971.
5. К.А.Калдер, Т.А.Соовик, Материалы XIX Совещания по люминесценции, стр.99, Рига, 1970.
6. К.Калдер, П.Каск, Т.Соовик, Тезисы докладов VI Всесоюзной конференции по синтезу, производству и использованию сцинтилляторов, стр.38, Харьков, 1971.

Калдер Кайдо Арведович
ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ И ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
КРИСТАЛЛОВ $A^{II}B_2^{VII}$

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук
Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Кинкооли, 18

Ротапринт ТГУ 1972. Подписано к печати 25/X 1972 г.

Печ. листов 1,0. Тираж 200 экз. Бумага 30x45. 1/4.

МВ 09178. Зак. № 1051

Бесплатно

Бесплатно

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00545307 3