

ОСОБЛИВОСТІ АКТИВАТОРНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ КРИСТАЛІВ $\text{RbCaCl}_3\text{-Ce}$ ТА $\text{CsSrCl}_3\text{-Ce}$

М. С. Михайлик, О. Т. Антоняк, А. С. Волошиновський,
І. В. Стефанський, М. С. Підзираило, М. В. Токарівський¹
*Львівський державний університет імені Івана Франка,
кафедра експериментальної фізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна*
¹*Державний університет "Львівська політехніка", кафедра фізики,
вул. С. Бандери, 12, Львів, 290646, Україна*
(Отримано 10 квітня 1998 р.)

Показано результати дослідження спектральних та кінетичних параметрів люмінесценції кристалів $\text{RbCaCl}_3\text{-Ce}$ та $\text{CsSrCl}_3\text{-Ce}$ при збудженні імпульсним рентгенівським джерелом (тривалість імпульсу $\Delta t = 1.5$ нс) у температурному інтервалі 77–300 К. Особливості люмінесценції при високоенергетичному збудженні пояснено, виходячи з можливого існування двох механізмів збудження церієвих центрів, зумовлених рекомбінацією нерелаксованих носіїв та делокалізованих V_k -центрів з йонами Ce^{3+} . Перший із зазначених механізмів збудження проявляється в усьому дослідженому температурному інтервалі з характерним часом післясвічення $\tau \sim 30$ нс, тоді як другий механізм починає діяти вище від температури делокалізації V_k -центрів і зумовлює появу інерційної (> 1 μs) компоненти в імпульсі післясвічення.

Ключові слова: Се-люмінесценція, кінетика люмінесценції.

PACS number(s): 78.55.Fv

I. ВСТУП

Сучасні тенденції розробки нових матеріалів для газорозрядних джерел світла та дисплейних панелей спрямовані на заміну активного середовища, у якому відбувається розряд, з екологічно шкідливих парів ртуті на безпечні інертні гази [1, 2]. Однак розв'язання цієї проблеми гальмується відсутністю люмінофорів, що ефективно збуджуються в області 150–180 нм, де розміщені найінтенсивніші смуги випромінювання інертних газів. Пошук таких люмінофорів є одним із найактуальніших завдань, на вирішенні якого зосереджені зусилля дослідників у цій галузі люмінесцентної спектроскопії.

Сполуки, активовані рідкісноземельними йонами, на сьогоднішній день розглядають як найперспективніші матеріали для створення ефективних люмінофорів із збудженням у ВУФ-області спектра. Яскравим прикладом може бути люмінофор $\text{LiGdF}_4\text{-Eu}$, квантовий вихід якого при збудженні в цій області перевищує 100 % [3]. Певні сподівання в цьому плані покладають на сполуки, активовані йонами церію, оскільки при високоенергетичному збудженні в Ce^{3+} спостерігають інтенсивні $5d-4f$ випромінювальні переходи з короткими часами післясвічення (порядку десятків наносекунд) в області 300–500 нм. З цієї причини дослідження особливостей випромінювального розпаду високоенергетичних збуджень у кристалах, активованих церієм, є одним із напрямків на шляху до створення нового покоління люмінофорів для "безртутних" ламп.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

У нашій роботі вивчали спектральні та кінетичні параметри випромінювання перовскітоподібних кристалів RbCaCl_3 та CsSrCl_3 , активованих церієм (0.1 мол. % у розплаві). Вихідні сполуки були синтезовані у кварцевих ампулах з еквімолярних сумішей обезводнених хлоридів із додаванням необхідної кількості CeCl_3 . Монокристали $\text{RbCaCl}_3\text{-Ce}$ та $\text{CsSrCl}_3\text{-Ce}$ вирощували методом Бриджмена. Дослідження параметрів випромінювання проводили спектрофотометричною установкою, змонтованою на базі монохроматора МДР-2. Для збудження люмінесценції використовували імпульсне рентгенівське джерело з тривалістю імпульсу $\Delta t = 1.5$ нс. Реєстрацію випромінювання здійснювали за допомогою статистичного одноквантового методу рахунку фотонів. Можливості установки дозволяли вимірювати спектри люмінесценції в спектральному діапазоні від 200 до 800 нм і часовому інтервалі $10^{-9} - 10^{-4}$ с. Точність визначення констант післясвічення τ йонів Се для досліджених кристалів становить ± 2 нс.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ

На рис. 1 та 2 наведена температурна еволюція спектрів рентгенолюмінесценції та кінетики післясвічення кристала $\text{RbCaCl}_3\text{-Ce}$.

У високоенергетичній області спектр випромінювання містить дві смуги з максимумами 360 і 390 нм, що пов'язуються з випромінювальними $5d - 4f$ переходами в йоні Ce^{3+} . Така інтерпретація підтверджується характером кінетики післясвічення, що має експоненціальну форму з часом спаду $\tau = 33$ нс при $T=77$ К і є типовим для внутрішньоцентрових переходів у йоні Ce^{3+} . Величина розділення смуг складає 0.25 еВ, що також узгоджується з відповідним значенням спин-орбітального розщеплення для вільних йонів церію [4]. З підвищенням температури інтенсивність церієвої люмінесценції зростає. При $T=77$ К в низькоенергетичній області спостерігаємо смугу випромінювання з максимумом 480 нм, інтенсивність якої швидко спадає з підвищенням температури. Цю смугу спостерігали в чистих кристалах $RbCaCl_3$, і її пов'язують з випромінювальним розпадом автолокалізованих екситонів (АЛЕ) [5]. У кінетиці післясвічення церієвого випромінювання (див. рис. 2), починаючи з температури 140 К, з'являється довга компонента, і її внесок суттєво змінює характер імпульсу. На вставці до рис. 1 наведений імпульс післясвічення смуги люмінесценції, виміряний у мікросекундному часовому інтервалі при $T=300$ К. Як видно з цього рисунка, форма імпульсу люмінесценції суттєво відхиляється від експоненціального закону післясвічення і відображає рекомбінаційний процес загасання свічення, що описується гіперболічною залежністю.

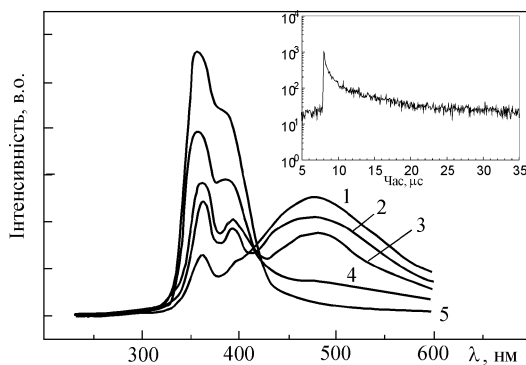


Рис. 1. Спектри рентгенолюмінесценції кристала $RbCaCl_3-Ce$, виміряні при $T=77$ (1), 100 (2), 140 (3), 240 (4) та 300 (5) К. На вставці наведений імпульс післясвічення смуги з максимумом 360 нм, виміряний у мікросекундному часовому інтервалі при $T=300$ К.

У спектрах рентгенолюмінесценції кристала $CsSrCl_3-Ce$ (рис. 3) поряд зі смугами церієвої люмінесценції з максимумами 350 і 375 нм у високоенергетичній області спостерігаємо смуги, пов'язані з випромінювальними основно-валентними переходами між валентною зоною Cl та основною зоною Cs, інтенсивність яких слабо залежить від температури згідно з природою цього випромінювання [6]. Смуга випромінювання АЛЕ, яку спостерігаємо при стаціо-

нарному рентгеновському збудженні цих кристалів в околі 525 нм ($T=77$ К), проявляється відносно слабо при вимірюваннях з часовим розділенням, оскільки основна доля свічення випромінюється поза межами часового вікна, що використовується для реєстрації. Підвищення температури від 77 до 295 К приводить до незначного зростання (~ 20 %) інтенсивності церієвого випромінювання.

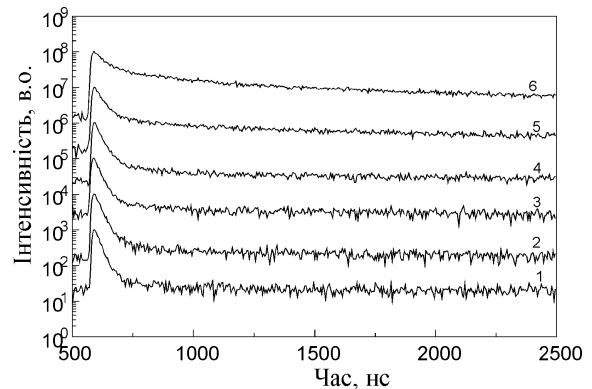


Рис. 2. Температурна зміна кінетики післясвічення смуги з максимумом 360 нм у кристалі $RbCaCl_3-Ce$. $T=77$ (1), 100 (2), 140 (3), 195 (4), 240 (5) та 300 К (6).

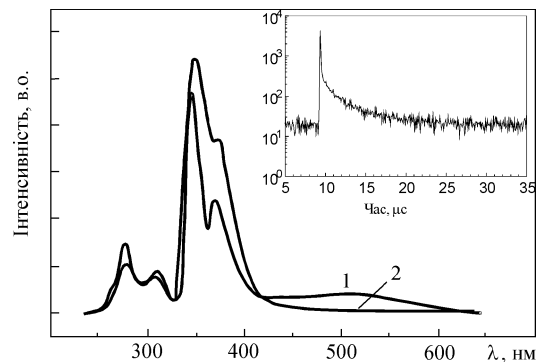


Рис. 3. Спектри рентгенолюмінесценції кристала $CsSrCl_3-Ce$, виміряні при $T=77$ (1) та 300 К (2). На вставці наведений імпульс післясвічення смуги з максимумом 350 нм, виміряний у мікросекундному часовому інтервалі при $T=300$ К.

Температурна зміна кінетики післясвічення для цього кристала наведена на рис. 4. Як впливає з порівняння рис. 2 та 4, характер зміни імпульсу люмінесценції з температурою дещо відрізняється від такого у кристалі $RbCaCl_3-Ce$. При $T=77$ К в імпульсі люмінесценції можна чітко виділити ділянку з експоненціальним законом загасання і константою $\tau = 27$ нс. З підвищенням температури час спаду цієї

короткої складової залишається практично незмінним, але, починаючи з 250 К, у кінетиці післясвічення церієвого випромінювання реєструємо довгу компоненту (див. вставку на рис. 3). Як і в попередньому випадку, чітко виражене відхилення від експоненціальної форми імпульсу післясвічення є доказом рекомбінаційного характеру люмінесценції Се-центрів. Одержані результати безпосередньо свідчать про наявність кількох механізмів збудження люмінесценції церію в цих кристалах.

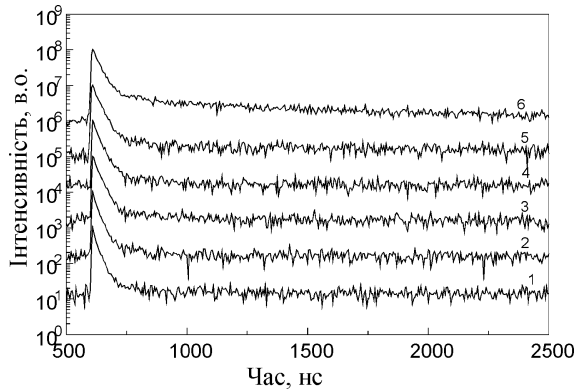


Рис. 4. Температурна зміна кінетики післясвічення смуги з максимумом 350 нм у кристалі CsSrCl₃-Ce. $T=77$ (1), 100 (2), 140 (3), 195 (4), 240 (5) та 300 К (6).

IV. ОБГОВОРЕННЯ

Проаналізуємо одержані залежності з огляду на можливу роль різних механізмів у процесах збудження люмінесценції церію. На сьогодні механізм збудження люмінесценції Се-центрів при високоенергетичному опромінюванні досліджено в ряді окисних [7–9] та галоїдних [10–13] сполук і показано, що таке збудження може відбуватись трьома шляхами: а) унаслідок прямого збудження Ce^{3+} “гарячими” нерелаксованими електронами та дірками; б) за рахунок рекомбінаційного збудження, що відбувається в результаті взаємодії йонів Ce^{3+} з термічно активованими електронними й дірковими центрами та в) шляхом передачі енергії збудження до церію за допомогою екситонів. Було показано, що кожен із перерахованих процесів характеризується специфічними кінетичними [7, 13] і температурними [10, 13] залежностями, що проявляється при збудженні в певному енергетичному інтервалі [12].

Розглянемо модель, яка би враховувала вплив температури на зазначені процеси передачі енергії активаторним центрам у кристалах. У своєму розгляді ми скористаємося модельними уявленнями, які дозволяють описати закономірності змін інтенсивності

люмінесценції, запропонованими в [13] та розвинутими детальніше в нещодавній роботі [10]. При високоенергетичному збудженні в об’ємі кристала виникає N_{eh} електрон-діркових пар. Тоді інтенсивність випромінювання АЛЕ буде пропорційна:

$$I_{ALE} \sim N_{eh} f_{h \rightarrow V_k} f_{V_k \rightarrow ALE} f_{ALE \rightarrow \nu}, \quad (1)$$

де $f_{h \rightarrow V_k}$ — імовірність утворення V_k -центра; $f_{V_k \rightarrow ALE}$ — імовірність утворення АЛЕ (захоплення V_k -центром електрона); $f_{ALE \rightarrow \nu}$ — імовірність випромінювального розпаду АЛЕ. З огляду на три можливі механізми збудження випромінювання Се-центра інтенсивність його свічення в загальному випадку повинна включати три складові й буде пропорційна відповідно:

$$I_{Ce} \sim N_{eh} [f_{h \rightarrow Ce^{3+}} + f_{h \rightarrow V_k} f_{V_k \rightarrow Ce^{3+}} + f_{h \rightarrow V_k} f_{V_k \rightarrow ALE} f_{ALE \rightarrow Ce^{3+}}]. \quad (2)$$

Тут $f_{h \rightarrow Ce^{3+}}$ — імовірність прямого збудження Се-центра нерелаксованими носіями; $f_{V_k \rightarrow Ce^{3+}}$ — імовірність захоплення V_k -центра церієм; $f_{ALE \rightarrow Ce^{3+}}$ — імовірність передачі енергії збудження від АЛЕ до церію.

Як видно з рівняння (2), другий доданок визначає частину енергії збудження, яка передається від V_k -центрів до церію, відображаючи тим самим рекомбінаційний механізм збудження, а третій — ту частину, що передається за допомогою АЛЕ і відповідає за екситонний механізм збудження активаторної люмінесценції. Передача енергії від АЛЕ до церію в загальному випадку може здійснюватись за механізмом мультипольної взаємодії при умові перекривання смуг випромінювання АЛЕ та смуг поглинання йонів церію або внаслідок захоплення мобільних АЛЕ йонами Ce^{3+} . Перший із цих процесів є температурно незалежним, тоді як імовірність другого залежить від температури. Ураховуючи можливу залежність окремих складових від часу t та температури T , рівняння (2) можна записати в такому вигляді:

$$I_{Ce}(t, T) \sim N_{eh} [f_{h \rightarrow Ce^{3+}}(t) + f_{h \rightarrow V_k}(t) f_{V_k \rightarrow Ce^{3+}}(t, T) + f_{h \rightarrow V_k}(t) f_{V_k \rightarrow ALE}(t, T) f_{ALE \rightarrow Ce^{3+}}(t, T)]. \quad (3)$$

Перший доданок у рівнянні (3) відображає часову зміну люмінесценції при прямому збудженні церію “гарячими” дірками і описується експоненціальним законом з постійною часу, що визначається тривалістю життя Се-центра в збудженому стані. Другий доданок, який описує рекомбінаційний процес збудження Се-центрів, уключає складову, що залежить від температури (імовірність захоплення V_k -центра Се-центром). Третій доданок містить дві температурно-залежні функції й описує складний процес екситонного збудження. Оскільки останні два доданки

описують температурно залежні процеси, то їхній вклад в імпульс післясвічення залежно від обставин може бути більш чи менш інерційним. З урахуванням внеску цих доданків у кінетиці післясвічення з'являється довготривала складова, що характеризує рекомбінаційні процеси збудження активаторної люмінесценції в кристалах.

Таким чином, часова зміна інтенсивності Се-люмінесценції описується складним виразом, що включає три складові з суттєво відмінними характеристичними часами, які по-різному проявляють себе при зміні температури і на різних етапах загасання люмінесценції.

Проаналізуємо одержані температурні зміни інтенсивності та часу післясвічення Се-люмінесценції в кристалах RbCaCl₃-Се, а також CsSrCl₃-Се, урахувавши вираз (3) для $I_{Ce}(t, T)$. При цьому будемо розрізняти два випадки — низьких та високих температур, коли V_k -центри є локалізованими й мобільними. Природною межею, яка розділятиме ці два випадки, є температура делокалізації V_k -центрів T_d . Остання залежно від кристала міняється в доволі широких межах, набуваючи значення від 60 до 210 К в лужно-галогідних кристалах [14] та, наприклад, 160 К в LiYF₄ [10].

I. V_k -центри нерушливі ($T < T_d$). У цьому температурному діапазоні АЛЕ розпадаються випромінювально. Оскільки діркова компонента екситону нерухома, то АЛЕ також нерухомий, а отже, відсутній міграційний механізм передачі енергії від АЛЕ до Се-центрів. Зауважимо також, що в цих кристалах не відбувається резонансної передачі за механізмом мультипольної взаємодії, оскільки відсутнє перекриття відповідних смуг випромінювання та поглинання. Для цього випадку маємо: $f_{V_k \rightarrow Ce^{3+}} = 0$, $f_{V_k \rightarrow ALE} = 1$ і $f_{ALE \rightarrow Ce^{3+}} = 0$, і отже:

$$I_{ALE} \sim N_{eh} f_{h \rightarrow V_k}(t) f_{ALE \rightarrow \nu}(t, T), \quad (4)$$

$$I_{Ce}(t, T) \sim N_{eh} f_{h \rightarrow Ce^{3+}}(t). \quad (5)$$

Як виходить з рівнянь (4) та (5), у такому випадку спостерігаємо два самостійні канали випромінювального розпаду — активаторна люмінесценція Се-центрів та люмінесценція АЛЕ. Отже, характер кінетики післясвічення Се-люмінесценції відображає процес збудження іонів Ce^{3+} лише “гарячими” дірками. Відповідно в імпульсі післясвічення спостерігаємо лише швидко експоненціальну складову з часом післясвічення, що не залежить від температури. Згідно з рівнянням (5), інтенсивність активаторної люмінесценції залишатиметься постійною зі зміною температури.

Окремо слід розглядати температурну залежність інтенсивності випромінювання АЛЕ. Оскільки з підвищенням температури зростає ймовірність їх безвипромінювального розпаду внаслідок конфігураційних взаємодій, то інтенсивність цієї люмінесценції

зменшуватиметься, не впливаючи на хід температурних залежностей випромінювання Се.

II. V_k -центри рухливі ($T > T_d$). АЛЕ розпадаються безвипромінювально і при певній температурі $I_{ALE} = 0$. Для такого випадку маємо:

$$I_{Ce}(t, T) \sim N_{eh} [f_{h \rightarrow Ce^{3+}}(t) + f_{h \rightarrow V_k}(t) f_{V_k \rightarrow Ce^{3+}}(t, T)]. \quad (6)$$

Відповідно з підвищенням температури зростає кількість V_k -центрів, захоплених йонами Ce^{3+} , що і приводить до збільшення інтенсивності Се-люмінесценції. Імпульс післясвічення включатиме дві складові — швидко, зумовлену випромінюванням церію, збудженого “гарячими” дірками, та повільну, викликану рекомбінацією V_k -центрів з церієм. Остання складова матиме тенденцію до скорочення з підвищенням температури, оскільки зростає ймовірність захоплення V_k -центрів церієм [7].

Як впливає з проведеного аналізу, перебіг процесів випромінювального розпаду власних та домішкових збуджень у кристалі RbCaCl₃-Се при низькій температурі ($T < 100$ К) найвірогідніше відображається сценарієм I. При цьому ймовірність безвипромінювального розпаду АЛЕ незначна, і останні розпадаються переважно шляхом випромінювальної анігіляції. Тому ми спостерігаємо одночасно церієву люмінесценцію та люмінесценцію АЛЕ. Церієва люмінесценція збуджується лише “гарячими” носіями, що підтверджує характер кінетики післясвічення, демонструючи наявність однієї експоненціальної швидкої компоненти з $\tau = 33$ нс.

Із підвищенням температури спостерігаємо посилення церієвої люмінесценції, а в кінетиці післясвічення з'являється довга компонента. Паралельно відбувається термічне гасіння свічення АЛЕ. Це дозволяє припустити, що з підвищенням температури виникає додатковий рекомбінаційний канал збудження церієвої люмінесценції за рахунок захоплення делокалізованих V_k -центрів йонами Ce^{3+} , а це приводить до появи інерційної компоненти в кінетиці післясвічення та наростання інтенсивності церієвої люмінесценції відповідно до сценарію II. При $T = 300$ К, коли ці процеси найефективніші, крива спаду інтенсивності Се-люмінесценції описується гіперболічною залежністю.

Стосовно ж кристала CsSrCl₃-Се можна прийняти, що характер кінетики післясвічення в широкому температурному інтервалі описується, як і в попередньому випадку, сценарієм I. При низьких температурах АЛЕ також не передають свою енергію церієвим центрам. Однак процеси передачі енергії від V_k -центрів до іонів Ce^{3+} стають помітними при дещо вищих температурах, аніж у кристалі RbCaCl₃-Се. Тоді ж з'являється довга компонента в кривій кінетики післясвічення, і отже, релаксація високоенергетичних збуджень надалі відбувається шляхом інерційних рекомбінаційних процесів згідно з сценарієм II. Температурна залежність інтенсивності люмінесцен-

ції в загальному також не суперечить такій моделі, хоча наростання інтенсивності Ce-випромінювання в цьому випадку виражено слабше.

Загалом цілком зрозуміло, що така спроба здійснити інтерпретацію температурних змін спектральних та кінетичних параметрів Ce-люмінесценції, нехтуючи тими чи іншими процесами, може бути вдалою лише при адекватності модельних уявлень та реальних властивостей кристалів. Тому визначення температури делокалізації V_k -центрів у цих кристалах мало б дати чіткіші докази на користь певної моделі. Разом з цим основним завданням залишається глибокий теоретичний аналіз проблеми, який дав би змогу в остаточному підсумку одержати в явному вигляді залежність інтенсивності Ce-люмінесценції від температури та часу.

V. ВИСНОВКИ

Узагальнюючи одержані результати, слід зазначити, що в галоїдних кристалах з чітко вираженими процесами автолокалізації екситонів особливості люмінесценції рідкісноземельних йонів відображають два основні механізми збудження. Перший зумовлений рекомбінацією незрелаксованих носіїв з рідкісноземельними йонами, і йому відповідає експоненціальний характер кінетики післязв'язання, тоді як другий зумовлений рекомбінацією делокалізованих V_k -центрів з рідкісноземельними йонами і супроводжується появою інерційної компоненти в кінетичі.

-
- [1] J. -P. Boeuf, H. Doyeaux, *Europhys. News*, **27**, 46 (1996).
 [2] C. R. Ronda, *J. Alloys and Comp.*, **225**, 534 (1995).
 [3] R. T. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. J. Lamminmaki, J. Holsa, *Phys. Rev. B*, **56**, 13841 (1997).
 [4] А. А. Каминский, Л. К. Аминов, В. Л. Ермолаев и др., *Физика и спектроскопия лазерных кристаллов* (Москва, Наука, 1986).
 [5] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, Н. С. Пидзырайло, П. А. Родный, А. Х. Кхудо, *Укр. фіз. журн.*, **37**, 991 (1992).
 [6] M. A. Macdonald, E. N. Mel'chakov, I. H. Munro, P. A. Rodnyi and A. S. Voloshinovskii, *J. Lumin.*, **65**, 19, (1995).
 [7] H. Ishibashi, *Nucl. Instrum. Methods A*, **294**, 271, (1990).
 [8] T. Tomiki, H. Ishikawa, T. Tashino, H. Katsuren, A. Yonesu, T. Hotta, T. Yabiku, M. Akamine, T. Futemma, T. Nakaoka, I. Miyazato, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **64**, 4442, (1995).
 [9] C. Pedrini, D. Boutet, C. Dujardin, A. Belskii, A. Vasil'ev in *Proceedings of International Conference of Inorganic Scintillators and their Application SCINT95* (Delft, Delft University Press, 1996).
 [10] C. M. Combes, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, C. Pedrini, H. W. Den Hartog, J. Y. Gesland, P. A. Rodnyi, *J. Lumin.*, **71**, 65, (1997).
 [11] О. Т. Антоняк, Н. С. Пидзырайло, М. А. Терехин, *Опт. спектроскоп.* **71**, 321 (1991).
 [12] О. Т. Антоняк, А. С. Волошиновский, Е. Н. Мельчаков, М. С. Михайлик, Н. С. Пидзырайло, И. В. Стефанский, П. А. Родный, *Опт. спектроскоп.* **84**, 950 (1998).
 [13] A. S. Voloshinovskii, P. A. Rodnyi, V. B. Mikhailik, I. P. Pashuk, O. T. Antonyak, M. S. Pidzyrailo in *Proceedings of International Conference of Inorganic Scintillators and their Application SCINT95* (Delft, Delft University Press, 1996).
 [14] Э. Д. Адукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов, *Быстропотекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах* (Рига, Зинанте, 1987).

PECULIARITIES OF ACTIVATOR LUMINESCENCE IN RbCaCl₃-Ce AND CsSrCl₃-Ce CRYSTALS

M. S. Mikhailik, O. T. Antonyak, A. S. Voloshinovskii,
 I. V. Stefanskii, M. S. Pidzyrailo and M. V. Tokarivskii¹
*The Ivan Franko State University of Lviv, Physical Faculty,
 8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA-290005, Ukraine*
¹*State University "Lvivska Politekhnik", Physics Department,
 12 S. Bandery Str., Lviv, UA-290646, Ukraine*

Spectral and decay parameters of luminescence in RbCaCl₃-Ce and CsSrCl₃-Ce crystals are investigated using pulse X-ray excitation (pulse duration $\Delta t=1.5$ ns) in 77–300 K temperature range. The emission features observed under high-energy excitation are interpreted adopting two possible mechanisms of the cerium centres excitation, i.e. i) recombination of non-relaxed carriers and ii) delocalized V_k -centres with the Ce³⁺ ions. The former excitation mechanism is anticipated to be valid within the whole examined temperature range demonstrating characteristic decay time of $\tau=30$ ns. The latter mechanism arises above the temperature of the V_k -centres delocalization and provides a slow ($>1 \mu s$) decay component in the Ce-emission pulse.