ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 2 (1999) с. 205–208

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 2 (1999) p. 205–208

ЛЮМІНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПІЯ КРИСТАЛІВ $RbCaCl_3$ В ОБЛАСТІ ВАКУУМНОГО УЛЬТРАФІОЛЕТУ

М. С. Михайлик
Львівський державний університет імені Івана Франка,
кафедра експериментальної фізики,
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 290005, Україна
(Отримано 12 січня 1999 р.)

Подано результати досліджень люмінесцентних властивостей кристалів $RbCaCl_3$ при збудженні синхротронним випромінюванням в області 5–40 еВ. Дані люмінесцентної спектроскопії підтверджують екситонну природу власного свічення цих кристалів. Запропонована інтерпретація особливостей структури спектрів збудження люмінесценції, що здійснена з використанням даних про наближену енерґетичну зонну схему $RbCaCl_3$ та традиційні механізми релаксації високоенерґетичних збуджень у твердих тілах (непружне розсіяння фотоелектронів, Оже–процес, безвипромінювальний розпад на дефектах).

Ключові слова: люмінесценція автолокалізованих екситонів, спектри збудження люмінесценції, фотонне помноженння.

PACS numbers: 78.55.Fv

I. ВСТУП

Поглинання високоенерґетичного рентґенівського чи γ–кванта кристалами приводить до появи великого числа оптичних фотонів, що є результатом багатоступеневого процесу релаксації або ж своєрідного розміну окремого високоенерґетичного збудження на багато низькоенерґетичних елементарних збуджень. Елементарний акт такого процесу, тобто створення двох квантів оптичного випромінювання одним фотоном з ВУФ–области спектра, назвали фотонним помноженням [1]. Цей процес характеризується наявністю певних порогових енерґій, при яких у спектрах збудження люмінесценції спостерігається ступінчасте наростання світловиходу, тоді як при інших енерґіях зміна інтенсивности люмінесценції виражена значно слабше (див. поклики [2–4]).

Слід зазначити, що вивчення процесів фотонного помноження у твердих тілах має, крім фундаментального, ще й суто прикладне спрямування. Воно пов'язане насамперед з розробкою нового покоління люмінофорів для приладів, у яких необхідна візуалізація ВУФ–випромінювання плазми інертних газів, а саме плазмових дисплейних панелей та безртутних люмінесцентних джерел світла. Механізм фотонного помноження розглянуто як один із найпридатніших для збільшення квантового виходу таких люмінофорів [5]. З огляду на це дослідження спектрів збудження люмінесценції кристалів у широкому спектральному діяпазоні, поряд з інформацією про особливості релаксації електронних збуджень у твердих тілах, дають змогу здійснювати пошук нових матеріялів, придатних для використання в ролі матриць для ВУФ–люмінофорів.

Як один з перспективних класів таких сполук розглянуто кристали окисних та галоїдних перовскітів. Дослідження останніх років показують, що в цих сполуках реалізуються різні механізми збудження домішкової люмінесценції: внутрішньоцентровий, екситонний та рекомбінаційний [6–9]. Нещодавно було показано, що екситонний механізм збудження є дуже ефективним у кристалах хлористих перовскітів з домішками церію, то ж вияснення особливостей релаксації власних електронних збуджень у чистих кристалах становить особливий інтерес.

У цій роботі наведено результати досліджень люмінесцентних властивостей кристала $RbCaCl_3$ при збудженні синхротронним випромінюванням ВУФ–области спектра (5–40 еВ). Застосування синхротронного випромінювання для експериментів у цьому спектральному інтервалі дає змогу селективно створювати лише певні типи елементарних збуджень і є ефективним методом дослідження їх релаксації.

II. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Монокристали $RbCaCl_3$ були вирощені методом Бріджмена з еквімолярних сумішей монокристалічного хлориду рубідію та кальцію. Вимірювання люмінесцентних характеристик кристалів було проведено на станції SUPERLUMI в Гамбурзькій синхротронній лабораторії HASYLAB (Гамбурґ, Німеччина). Випромінювання від синхротронного джерела спрямовували на кристал через двометровий вакуумний монохроматор нормального падіння (спектральна ширина вихідної щілини $\sim$ 0.2 нм). Реєстрацію люмінесценції зразка, що кріпився на тримачі гелієвого кріостата, здійснювали за допомогою фотопомножувача R2059 через вторинний монохроматор BM 50. Аналіз спектрально–кінетичних параметрів випромінювання здійснювали за допомогою методики спектроскопії з часовим розділенням.

III. СПЕКТРИ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ ТА КІНЕТИКА ПІСЛЯСВІЧЕННЯ

Власну люмінесценцію кристалів $RbCaCl_3$ досліджували раніше з використанням імпульсного рентґенівського джерела [10]. Було показано, що смуга люмінесценції з максимумом 2.65 еВ при температурі зрідженого азоту має складну кінетику післясвічення з короткою (≈4 нс) та довгою (>1 мкс) складовою, що зумовлені випромінювальним розпадом незміщеного автолокалізованого екситона (АЛЕ) типу $(V_k + e^-)$. На рис. 1 наведені спектри люмінесценції кристала $RbCaCl_3$, одержані при збудженні в області фундаментального поглинання ($h\nu = 10.0$ еВ). Як видно з наведених даних, спектр люмінесценції при 9 К має гаусівський контур з максимумом в околі 2.7 еВ і півшириною ~ 0.6 еВ, що корелюють з попередніми результатами [10]. Зауважимо, що параметри спектра випромінювання є ідентичними при збудженні як в області екситонного (7.5-9 еВ), так і фундаментального поглинання.

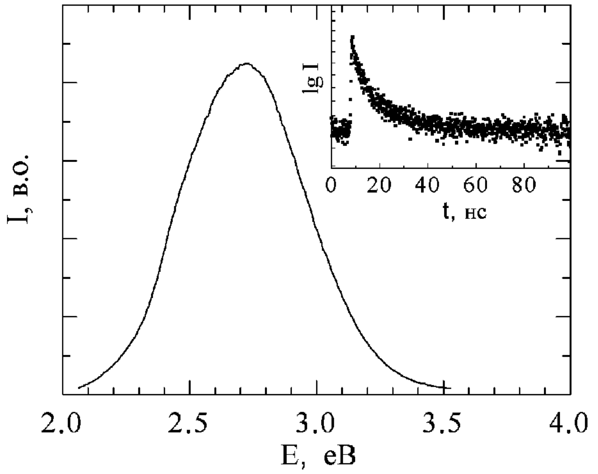

Рис. 1. Спектр люмінесценції кристала $RbCaCl_3$ при збудженні фотонами з енергією $h\nu = 10.0$ еВ ($T = 9$ К). На вставці — крива кінетики післясвічення смуги 2.7 еВ

Крива кінетики післясвічення цієї смуги випромінювання зображена на вставці до рис. 1. Як і при рентґенівському збудженні, інтенсивність свічення спадає за складним законом, однак, як і в попередньому випадку, можна виділити швидку ($\tau = 4.5$ нс) та повільну складові. Тривалість довгої компоненти післясвічення важко розрахувати з задовільною точністю в силу апаратурних особливостей методики вимірювань; можна зробити лише оцінку, згідно з якою ця величина є достеменно більшою, аніж 10^{-6} с. Одержані спектральні та кінетичні параметри власної люмінесценції кристала $RbCaCl_3$ в загальному добре корелюють із результатами рентґенолюмінесцентних досліджень і підтверджують попередню інтерпретацію цього випромінювання як свічення АЛЕ.

IV. СПЕКТРИ ЗБУДЖЕННЯ ВЛАСНОЇ ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

Найпринциповіша інформація стосовно особливостей релаксації високоенерґетичних збуджень на етапі, що передує їх випромінювальному розпаду, може бути одержана з аналізу спектра збудження люмінесценції. На його структуру впливає значне число факторів, серед яких найсуттєвішими є такі. Перший — це значення коефіцієнта поглинання, що визначає глибину проникнення фотонів, від якої своєю чергою залежить співвідношення ймовірностей для безвипромінювального та випромінювального розпаду високоенерґетичних збуджень. Так, згідно з моделлю дифузного наближення, якщо глибина проникнення квантів d є більшою, аніж ефективна довжина дифузії утворених екситонів чи електрон-діркових пар D, то такі первинні збудження переважно розпадаються шляхом випромінювальної рекомбінації [11]. У протилежному випадку ($d < D$) значно зростає ймовірність безвипромінювальної релаксації внаслідок міґрації та передачі енерґії до поверхні. Дійсно, ефективна довжина дифузії вільних носіїв заряду, створених ВУФ–випромінюванням, становить порядку 10–100 нм. Водночас глибина проникнення квантів з енерґією, що відповідає максимумові смуги екситонного поглинання, зменшується до 10 нм. Очевидно, що в цьому випадку значна частина елементарних збуджень рекомбінує безвипромінювально біля поверхні кристала, не даючи вкладу у свічення.

Другим принциповим фактором, який детермінує загальні тенденції змін у спектрах збудження люмінесценції, є ефективність формування елементарних збуджень у різних електронних оболонках кристала. З цим прямо пов'язана поява порогів фотонного помноження при енерґіях, що кратні певним характерним параметрам енерґетичної структури (E_g, E_c,). Розрізняють два механізми фотонного помноження, викликані (i) непружним розсіянням фотоелектронів, утворених фотонами з енерґією $h\nu > 2E_g$, $E_g + E_c$, і т.д. та (ii) Оже–релаксацією остовних дірок за участю електронів валентної зони [12]. Сумарний вплив цих, а також ряду інших чинників створює специфічну картину релаксації високоенерґетичних збуджень у твердих тілах, що знаходить свій вияв у складній структурі спектрів збудження люмінесценції.

Цілком очевидно, що будь–яка спроба інтерпретації спектрів збудження люмінесценції повинна базуватися на певних припущеннях стосовно енерґетичної зонної структури об'єкта досліджень. У зв'язку з обмеженими даними про енерґетичну структуру кристала $RbCaCl_3$ такі відомості в першому наближенні можуть бути одержані з аналізу спектральних характеристик простих галоїдів (RbCl, $CaCl_2$,

CaF_2) та складних хлоридів $AB\mathrm{Cl}_3$ зі структурою перовскіту. Аналіз спектрів відбивання [13], а також збудження власної люмінесценції дає змогу оцінити значення ширини забороненої зони E_g для кристала $RbCaCl_3$, що становить близько 9 eВ. Беручи до уваги результати досліджень рентґенівських фотоелектронних спектрів та спектрів остовно–валентної люмінесценції близького за структурою кристала $CsCaCl_3$ [14], можна очікувати, що ширина валентної зони $RbCaCl_3$, утвореної, в основному, $3p$–станами аніона Cl^-, становить ∼3 eВ. Оскільки положення остовних зон складних сполук визначається насамперед енерґетичною структурою йонів, що входять до їхнього складу, то ймовірна енерґетична схема $RbCaCl_3$ може бути спрогнозована досить точно. Отож, найвищу остовну зону кристала формуватимуть $4p$–стани катіона Rb^+ з енерґією фотойонізації ∼16 eВ, що корелює з відповідними параметрами чистого хлориду рубідію [15, 16]. Зауважимо, що для останнього кристала в області 16-18 eВ спостерігаються чіткі піки у спектрах відбивання, що пов'язані з утворенням $4p\mathrm{Rb}^+$–катіонних екситонів [16]. Згідно з даними рентґенівської фотоелектронної спектроскопії, для кристала $CsCaCl_3$ [14] $3s\mathrm{Cl}^-$–стани розміщуються в околі 20 eВ, тоді як глибші $3p\mathrm{Ca}^{2+}$– та $4s\mathrm{Rb}^+$–стани розташовані поблизу 28 та 34 eВ, відповідно [17].

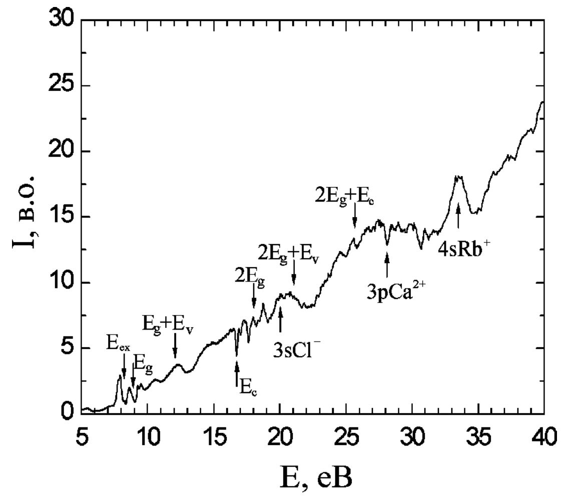

Рис. 2. Спектр збудження смуги люмінесценції з максимумом 2.7 eВ у кристалі $RbCaCl_3$ ($T = 9$ K).

Отже, розглянемо, як зазначені особливості енерґетичної структури кристала $RbCaCl_3$ проявлятимуться у спектрах збудження люмінесценції АЛЕ. Як видно з рис. 2, інтенсивні піки, пов'язані зі збудженням власного свічення, спостерігаються при енерґіях фотонів $h\nu < E_g$ (область екситонного поглинання 7.5–9 eВ).

Така структура спектра збудження у припороговій області, де відбувається ефективне формування екситонів, є вагомим арґументом на користь екситонного походження власної люмінесценції [18]. Як і в кристалах простих галоїдів, структура спектра в цій області зумовлена згаданим вище впливом поверхневих утрат, які є визначальними на ділянках спектра з великим поглинанням [3, 11, 12, 18]. Саме тому з максимумом екситонного відбивання збігається мінімум у спектрі збудження люмінесценції (E_{ex}=8.2 eВ).

Коли енерґія квантів збудження перевищує значення E_g, у спектрі збудження люмінесценції спостерігається чітко окреслений підйом, який пов'язується з переходами з вершини валентної зони в зону провідности з утворенням вільних електрон–діркових пар. З ростом енерґії квантів збудження у спектрі спостерігається поступове наростання інтенсивности люмінесценції АЛЕ аж до $h\nu \approx 12.5$ eВ, де у спектрі з'являється незначний спад. Ураховуючи, що ширина валентної зони $RbCaCl_3$ становить ∼3 eВ, можна припустити, що при енерґіях $E_g + E_v \approx$12 eВ в переходах у зону провідности задіяні всі стани валентної зони. Отже, зменшення виходу люмінесценції з ростом енерґії квантів збудження може бути викликане своєрідним виснаженням цих переходів, як це має місце в ряді інших сполук [4].

Наступною примітною особливістю спектра збудження люмінесценції АЛЕ в кристалі $RbCaCl_3$ є серія різких провалів в області 17–20 eВ. Як випливає із запропонованої схеми енерґетичної структури кристала, тут розташована область формування $4p\mathrm{Rb}^+$–катіонних екситонів. Тому структура спектра в цьому енерґетичному інтервалі зумовлена поверхневими втратами, що є загальною особливістю спектрів збудження як власної, так і домішкової люмінесценції йонних сполук [2,11,12,18,19]. Слід зауважити, що саме в цій області розміщений також поріг фотонного помноження електронних збуджень $2E_g$ (див. рис. 2). Однак одночасна поява вторинних електронних збуджень унаслідок Оже–розпаду $4p\mathrm{Rb}^+$–остовних дірок (помноження катіонних збуджень за механізмом (ii) внаслідок Оже–ефекту) значно ускладнює загальний вигляд спектра та ідентифікацію відповідного порога фотонного помноження [2].

З ростом енерґії фотонів в околі розміщення $3s\mathrm{Cl}^-$–оболонки спостерігаємо наростання інтенсивности люмінесценції АЛЕ аж до енергій $h\nu = 2E_g + E_v \approx$21 eВ, де у спектрі збудження реєструється падіння світловиходу. Цей спад, як і в області поблизу $E_g + E_v$, ми пов'язуємо з проявом ефекту виснаження переходів з валентної зони в зону провідности, що викликаний помноженням електронних збуджень при непружному розсіянні електронів з енерґією $2E_g + E_v$. В околі енерґій квантів $h\nu = E_g + E_c \approx$26 eВ розміщений поріг фотонного помноження за участю катіонних станів рубідію. Мінімум у спектрі збудження кристала $RbCaCl_3$, що проявляється при 28 eВ, корелює з положенням максимуму відбивання катіонного $3p\mathrm{Ca}^{2+}$–екситона [16] і пояснюється впливом поверхневих утрат. В області 33–35 eВ, де розміщений поріг фотозбудження $4s\mathrm{Rb}^+$–станів, спостерігаємо максимум світловиходу люмінесценції АЛЕ, після якого детектується неперервне наростання інтенсивности свічення.

V. ВИСНОВКИ

Результати проведених досліджень спектрально–кінетичних характеристик люмінесценції дають підставу впевнено інтерпретувати власне свічення кристалів $RbCaCl_3$ як випромінювальний розпад АЛЕ. Останні формуються безпосередньо фотонами з енергією 7.5–9 еВ в області екситонного поглинання або ж виникають унаслідок релаксації електрон–діркових пар при збудженні в області фундаментального поглинання ($h\nu$ >9 еВ). Структура, що виникає у високоенергетичній частині спектра збудження, є результатом суперпозиції ефектів фотонного помноження низькоенергетичних електронних збуджень та процесів включення у збудження переходів з високоенергетичних станів. Усе це суттєво ускладнює остаточну інтерпретацію експериментальних результатів, а запропоноване віднесення особливостей у спектрі збудження люмінесценції АЛЕ кристала $RbCaCl_3$ можна розглядати лише як першу наближену спробу, що передує подальшим дослідженням.

VI. ПОДЯКА

Висловлюю щиру подяку докторові фіз.–мат. наук А. С. Волошиновському за допомогу при отриманні експериментальних результатів та їх інтерпретації.

---

[1] И. Илмас, Г. Г. Лийдья Ч. Б. Лущик, Опт. спектроскоп. **18**, 255 (1963).

[2] A. Lushchik, M. Kirm, Ch. Lushchik, Rad. Meas. **24**, 365 (1995).

[3] V. Mikhailin, Nucl. Instrum. Methods **261**, 107 (1987).

[4] I. A. Kamenskih, V. V. Mikhailin, I. N. Shpinkov A. N. Vasil'ev, Nucl. Instrum. Methods **282**, 599 (1989).

[5] C. R. Ronda, J. Alloys Comp. **225**, 534 (1995).

[6] C. M. Combes, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, C. Pedrini, H. W. Den Hartog, J. Y. Gesland, P. A. Rodnyi, J. Lummin. **71**, 65 (1991).

[7] C. Dujardin, C. Pedrini, J. C. Gacon, A. G. Petrosyan, A. N. Belsky, A. N. Vasil'ev, J. Phys.: Cond. Matt. **9**, 5229 (1997).

[8] О. Т. Антоняк, А. С. Волошиновский, Е. Н. Мельчаков, М. С. Михайлик, Н. С. Пидзырайло, И. В. Стефанский, П. А. Родный, Опт. спектроскоп. **84**, 861 (1998).

[9] М. С. Михайлик, О. Т. Антоняк, А. С. Волошиновський, І. В. Стефанський, М. С. Підзирайло, М. В. Токарівський, Журн. фіз. досл. **3**, 117 (1999).

[10] А. С. Волошиновский, В. Б. Михайлик, П. А. Родный, С. Н. Пидзырайло, А. Х. Кхудро, Укр. физ. журн. **37**, 991 (1992).

[11] E. L. Benitez, D. E. Husk, S. E. Schnatterly, C. Tarrio, J. Appl. Phys., **70**, 3256 (1991).

[12] E. Feldbah, M. Kamada, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson, Phys. Rev. B **56**, 13908 (1997).

[13] А. С. Волошиновский, И. П. Пашук, Н. С. Пидзырайло, Укр. физ. журн. **30**, 851 (1985).

[14] A. P. Shpak, O. A. Glike, A. G. Dmitriev, P. A. Rodnyi, A. S. Voloshinovskii, S. M. Pidzyrailo, J. Electr. Spectr. **68**, 335 (1995).

[15] A. Ejiri, A. Hatano, K. Nakagawa, J. Phys. Soc. Jpn. **63**, 314 (1994).

[16] G. W. Rubloff, Phys. Rev. B **5**, 662 (1972).

[17] И. Ф. Коваль, В. Н. Лысенко, П. В. Мельник, Н. Г. Находкин, *Атлас ионизационных спектров* (Київ, Виша школа, 1989).

[18] M. Casalboni, U. M. Grassano, Phys. Chem. Solids **51**, 805 (1990).

[19] A. S. Voloshinovskii, V. B. Mikhailik, O. T. Antonyak, M. S. Mikhailik, P. A. Rodnyi, E. N. Mel'chakov, I. H. Munro, C. Mythen, D. Shaw, G. Zimmerer, J. Becker, M. Runne, Rad. Meas. **29**, 251 (1998).

LUMINESCENCE SPECTROSCOPY OF $RbCaCl_3$ CRYSTALS IN VACUUM ULTRAVIOLET REGION

M. S. Mikhailik

The Ivan Franko State University of Lviv, Chair of Experimental Physics,
8 Kyrylo i Mefodii Str., Lviv, UA–290005, Ukraine

The results on the luminescence studies of $RbCaCl_3$ crystals using syncrotron radiation in the 5–40 eV spectral region have been presented. The luminescence spectroscopy data confirm the exciton nature of the crystal intrinsic emission. The interpretation of the yield spectra features is proposed on the basis of the data on the tentative energy band scheme of the $RbCaCl_3$ crystals and regular mechanisms of relaxation of high–energy excitations in solids (inelastic photoelectron scattering, Auger–process, non–radiative decay at the defects).