

ДОСЛІДЖЕННЯ ЛЮМІНЕСЦЕНТНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛІВ BaCl_2 З ВИКОРИСТАННЯМ СИНХРОТРОННОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ

О. М. Бердичевський, М. С. Підзирайло, Г. Б. Стриганюк, З. А. Хапко
*Львівський національний університет імені Івана Франка, фізичний факультет
вул. Кирила і Мефодія, 8, Львів, 79005, Україна*

(Отримано 3 березня 2003 р.; в остаточному вигляді — 8 листопада 2004 р.)

Подано результати вимірювань спектрів відбивання, фотолюмінесценції і збудження фотолюмінесценції кристалів BaCl_2 при температурах 9 і 293 К. У спектрах відбивання виявлено тонку структуру для широких смуг у ділянці 8; 10; 14 і 19 еВ. У спектрах фотолюмінесценції при 293 К наявні смуги випромінювання при 4.12 еВ (π -смуга) і 3.24 еВ (σ -смуга), які зв'язані з синглет-синглетними (π) $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ і триплет-синглетними (σ) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами в автолокалізованому екситоні, а також смуги випромінювання домішкових центрів Pb^{2+} , Sn^{2+} і $(\text{Sn}^{2+})_2$. За даними спектрів збудження фотолюмінесценції визначено ширину забороненої зони кристала BaCl_2 ($E_g=7.94$ еВ при 9 К).

Ключові слова: екситони, кристали, спектри відбивання, спектри фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції.

PACS number(s): 78.55.Fv, 61.72.-y, 81.10.Fq

I. ВСТУП

Останніми роками зростає зацікавлення люмінесцентними матеріалами, енергетичний вихід свічення яких є стабільним і малочутливим до процесів їх старіння. Головно це зумовлено можливістю їх практичного застосування в ядерній спектроскопії, дозиметрії та детектних пристроях, які використовуються в медицині [1]. Лужно-земельні галоїдні кристали, активовані домішками різної природи, належать до важливих люмінесцентних матеріалів. Найповніше вивчені люмінесцентні та сцинтиляційні характеристики чистих і домішкових фторидів BF_2 ($B = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) [2].

Кристали BaCl_2 належать до орторомбчної сингонії типу PbCl_2 з просторовою групою D_{16}^{2h} [3]. Йон барію має 9 сусідів, шість з яких розташовані у вершинах тригональної призми, а решта розміщені посередині кожної прямокутної грані призми.

Спектри поглинання та рекомбінаційної люмінесценції чистих монокристалів BaCl_2 та субліматфосфорів на їх основі досліджено в працях [4–6]. У спектрах поглинання кристалів BaCl_2 виявлено дублетну смугу з максимумами при 8.58 і 8.73 еВ, яку приписано до зона-зонних переходів з верхньої валентної p -зони, що є розщепленою внаслідок спінорбітальної взаємодії, на найнижчу зону провідності ($\Gamma(p,s)$ -екситон) [6]. У спектрах рекомбінаційної люмінесценції спостерігаємо декілька смуг, найінтенсивніша з яких розміщена в ділянці 300 нм і приписується до анігіляції автолокалізованих екситонів [7].

Люмінесценцію домішок свинцю в кристалах BaCl_2 досліджено в працях [5, 8, 9]. У роботі [8] відзначено, що у спектрах фотолюмінесценції кристалів $\text{BaCl}_2:\text{Pb}$ були лише дві смуги з максимумами при 2.87 і 3.93 еВ (4.2 К), тоді як автори [5] вказують на наявність чотирьох смуг при 2.47; 3.21; 3.92 і 4.19 еВ (79 К). У кристалах $\text{BaCl}_2:\text{Sn}$ теж виявлено дві смуги люмінесценції в ділянці 2.87 і 2.50 еВ (293 К) [9].

За даними рентгенівських фотоелектронних спектрів показано, що в кристалах BaCl_2 ширина забороненої зони знаходиться в ділянці 8.0 еВ [10], причому перша підзона валентної зони формується, в основному, $3p$ -станами, а друга підзона — $3s$ -станами Cl^- .

У цій роботі ми дослідили спектри відбивання, фотолюмінесценції, спектри збудження фотолюмінесценції, а також спектрально-кінетичні характеристики “чистих” та активованих йонами Sn^{2+} і Pb^{2+} кристалів BaCl_2 при кімнатній та гелієвій температурах.

II. МЕТОДИКА РОСТУ КРИСТАЛІВ ТА ОПТИКО-СПЕКТРАЛЬНИХ ВИМІРЮВАНЬ

Кристали BaCl_2 вирощували методом Бріджмена–Стокбаргера з розплаву у кварцових ампулах. Незважаючи на очистку вихідної сировини BaCl_2 марки “ХЧ” різними методами (6-кратна перекристалізація з водного розчину, 12-кратна зонна чистка), нам не вдалося позбутися таких домішок, як Pb і Sn . Концентрація домішок Sn у кристалах BaCl_2 , вирощених із розплаву, визначена напівкількісним спектральним аналізом, становила: $C_1 \approx 4 \cdot 10^{-5}$ моль% (зразок №1) і $C_2 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ моль% (зразок №2). Домішки олова і свинцю вводили в вигляді солей SnCl_2 і PbCl_2 марки “ХЧ”. Зразки для досліджень сколювались із кристалічних блоків задовільної якості.

Вивчали люмінесцентні характеристики кристалів при збудженні синхротронним випромінюванням з енергією 3.5–21 еВ на установці SUPERLUMI лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB (м. Гамбург, Німеччина).

Синхротронне випромінювання через вхідну щільну спрямовується у первинний двометровий монохроматор нормального падіння (дисперсія 0.2 нм/мм). Досліджуваний зразок кріпиться на мідний тримач гелієвого криостата, що встановлюється у вакуумній

камері. Люмінесцентне випромінювання від кристала спрямовувалося на вхідну щілину вторинного монохроматора VM50 або "SpectraPro-300i" (дисперсія 2 нм/мм), що працюють в ділянці 200–1000 нм. Реєстрація люмінесценції здійснювалась за допомогою фотопомножувача SI-440-UV, який працює в режимі ліку окремих фотонів. Спектральний розподіл синхротронного випромінювання та ефективність ґраток урахували за допомогою вимірювань спектра збудження фотолюмінесценції натрій-саліцилату, який характеризується постійністю квантового виходу фотолюмінесценції у вказаній ділянці спектра (3.5–21 еВ).

У спектри фотолюмінесценції вводили поправку на селективність установки, а спектри збудження фотолюмінесценції будували за умови, що на кристал падає однакова кількість квантів по всьому спектру. Температуру зразка вимірювали з точністю ± 0.2 К.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

A. Спектри відбивання кристала BaCl₂

У спектрі відбивання кристала BaCl₂ за нормального падіння світла при 9 К виявлено доволі складну структуру: на фоні широких смуг у ділянці 8; 10; 14 і 19 еВ проявляються вузькі піки відбивання (рис. 1). Максимальним коефіцієнтом відбивання ($R = 56\%$) характеризується найбільш низькоенергетична смуга 8.15 еВ. У максимумі цієї смуги наявне розщеплення принаймні на три компоненти 8.00; 8.07 і 8.17 еВ (рис. 1, вставка 1). Вузкий пік відбивання виявлено на низькоенергетичному крилі смуги відбивання 8 еВ в ділянці 7.65 еВ (рис. 1, вставка 2). Тонку структуру у спектрах відбивання в ділянці низькоенергетичної смуги відбивання спостерігали в кристалах SrF₂, SrCl₂, CdF₂ і BaF₂ при 78 К [10, 11].

Обидві широкі смуги відбивання в ділянці 10 еВ ($R \approx 25\%$) і 14 еВ ($R \approx 12\%$) теж характеризуються наявністю тонкої структури (вставки 3 і 4): вузькі піки відбивання чітко видні при 9.36; 9.53; 9.63; 9.95 і 10.09 еВ та 13.30; 13.64; 14.15 і 14.60 еВ. У спектральній ділянці $E > 16$ еВ коефіцієнт відбивання кристала BaCl₂ поволі зростає. Піки відбивання можна виділити при 18.07; 18.95; 20.32 і 22.0 еВ.

Спектр відбивання кристала BaCl₂ при 9 К в цілому близький до спектрів відбивання галоїдів лужноземельних металів (BaF₂, SrCl₂ і ін.) [10–12], але є і суттєві відмінності: і у фторидах (BF₂), і у хлоридах (BCl₂) при 9 К поблизу краю поглинання спостерігаємо декілька (3–4) інтенсивних, чітко віддалених одна від одної смуг, поміж ними і екситонні смуги відбивання $n = 1$ і $n = 2$. У кристалі BaCl₂ є лише одна, правда, складна низькоенергетична смуга відбивання. Ми схильні вважати, що цей факт можна пояснити поляризацію смуг відбивання в низькосиметричному кристалі BaCl₂ (структурний тип C-23, [3]), тобто

маємо накладання смуг відбивання, що зумовлені екситонними і зона-зонними переходами.

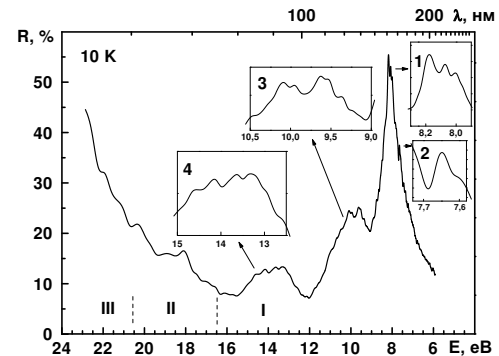


Рис. 1. Спектр відбивання кристала BaCl₂ при температурі 9 К. На вставках показано тонку структуру спектра відбивання в ділянці 8.0 еВ (вставка 1), 7.6 еВ (вставка 2), 9.5 еВ (вставка 3) і 14 еВ (вставка 4).

На основі загальних закономірностей спектрів відбивання кристалів лужноземельних галоїдів [12] ми виділили три ділянки (I, II і III) енергій (рис. 1), що сприяє попередній ідентифікації спектрів відбивання кристала BaCl₂. Ділянка I відповідає оптичному збудженню електронів валентної зони, яка утворюється головно заповненими 3*p*-станами йонів Cl⁻.

Смуги відбивання в ділянці ~ 10 еВ, очевидно, зумовлені переходами з валентної 3*p*-зони Cl⁻ в 6*s*-зону провідності, сформовану 6*s*-станами Ba²⁺. Смуги відбивання в ділянці ~ 14 еВ відповідають переходам із валентної 3*p*-зони Cl⁻ у верхню зону провідності, сформовану 6*p*-станами йонів Ba²⁺.

При більших енергіях фотонів ($21 \text{ eV} \geq E \geq 16 \text{ eV}$, ділянка II) електрони збуджуються з остовних станів, що формуються 5*p*-станами йонів Ba²⁺. Оскільки величина спин-орбітального розщеплення для 5*p*-станів іона Ba²⁺ становить ~ 2 еВ, а ефективна маса остовної дірки є великою [10], то в спектрі відбивання теж спостерігаємо декілька вузьких смуг, що перекриваються. При остовних збудженнях ($21 \text{ eV} \geq E \geq 16 \text{ eV}$) теж повинні проявлятися переходи в екситонну зону ($E \approx 17\text{--}18 \text{ eV}$), однак інтенсивних максимумів відбивання в цій ділянці ми не спостерігали.

B. Свічення автолокалізованих екситонів у кристалах BaCl₂

Температура $T = 293$ К. При збудженні кристалу BaCl₂ в ділянці довгохвильового краю фундаментального поглинання ($E_{z6} = 7.12 \text{ eV}$) при 293 К виникають дві широкі смуги люмінесценції з максимумами 4.12 і 3.04 еВ (рис. 2, а, крива 1). Тривалість післясвічення в кожній смузі люмінесценції є різною. Свічення в смузі 4.12 еВ характеризується часом за-

гасання $\tau_k = 1.38$ нс (рис. 2, а, крива 2), а в смузі 3.04 еВ наявне як коротке $\tau_k = 1.86$ нс, так і тривале післясвічення $\tau_T = 61$ мкс (рис. 2, а, крива 3).

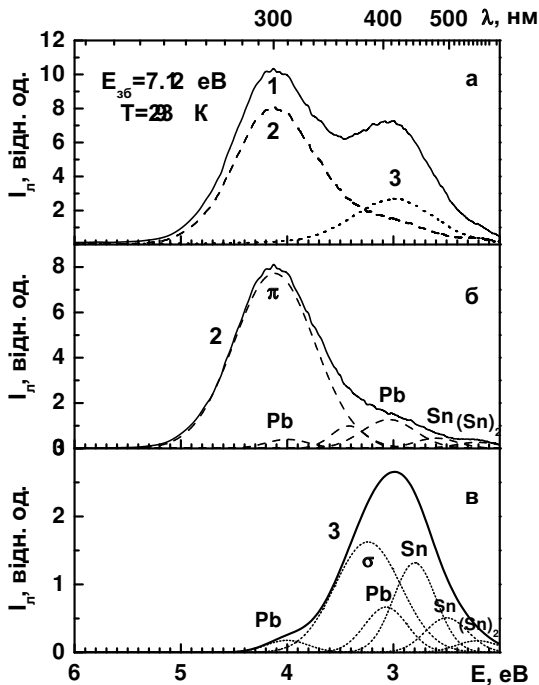


Рис. 2. Спектри фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів у кристалах BaCl_2 при температурі 293 К при збудженні квантами з енергією 7.12 еВ. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — свічення швидкої компоненти ($\tau_k = 1.38$ нс); крива 3 — свічення тривалої компоненти ($\tau_T = 61$ мкс). б) Розклад на гауссівські смуги швидкої компоненти і в) Розклад на гауссівські смуги повільної компоненти, що відповідають свіченню Pb^{2+} , Sn^{2+} , $(\text{Sn}^{2+})_2^-$ -центрів і АЛЕ (смуги π і σ).

У спектрі збудження смуги люмінесценції 4.12 еВ виявлено лише одну вузьку смугу в ділянці 7.12 еВ (рис. 3, крива 1). Такий же гострий пік характерний і для короткої компоненти післясвічення τ_k (рис. 3, крива 2). Інтенсивність смуги люмінесценції 4.12 еВ є малою при збудженні в ділянці $E_{36} > 7.5$ еВ і $E_{36} < 6.6$ еВ. Наявність деякого збудження в ділянці $E_{36} < 6.6$ еВ вказує на наявність у кристалі домішок, які світять у ділянці 4.12 еВ. Це передусім стосується йонів Pb^{2+} , що світять у ділянці 4.0 і 4.19 еВ при 300 К [5, 8], але інтенсивність цього свічення становить лише 5% від інтенсивності свічення в максимумі смуги збудження 7.12 еВ.

З рис. 3 бачимо, що при збудженні кристала BaCl_2 квантами з енергією $E_{36} \geq 16$ еВ відбувається різке зростання інтенсивності свічення (рис. 3, крива 1, вставка). Якщо вважати, що величина $E_g = 8.0$ еВ [10], то цей факт вказує на наявність фотонного помноження в кристалі BaCl_2 , як і в активованих

лужно-галоїдних кристалах [13].

Децю інший спектр збудження смуги фотолюмінесценції 3.04 еВ (рис. 4). Спочатку для реєстрації цього свічення виділялася ділянка спектра на високоенергетичному її крилі (3.44 еВ). У спектрі збудження в ділянці 7.12 еВ наявний провал інтенсивності свічення, але вона зростає в бік більших і менших енергій збуджувальних квантів (рис. 4, крива 1). Для більшості йонних кристалів AX і BX_2 σ -смуга люмінесценції АЛЕ слабо збуджується в екситонній смузі поглинання $n = 1$, але зате значно сильніше в смузі $n = 2$ [13, 16]. Тому ми в ділянці 7.12 еВ у спектрі збудження смуги люмінесценції АЛЕ 3.04 еВ маємо провал. Це є додатковим свідченням того, що смуга збудження 7.12 еВ (рис. 3) відповідає екситонній смузі поглинання $n = 1$ в кристалі BaCl_2 . У спектральній ділянці $E_{36} = 6.10$ еВ можна виділити три смуги збудження фотолюмінесценції 6.82; 7.58 і 8.70 еВ. У ділянці $E_{36} \geq 16$ еВ різко зростає інтенсивність збудження люмінесценції і чітко виділяються смуги 16.74; 17.41; 18.61 і 19.30 еВ. Останні також добре проявляються при реєстрації тривалого післясвічення τ_T (рис. 4, крива 2), тобто фотонне помноження тут досить добре помітно. Цей ефект вказує на те, що в ділянці реєстрованого свічення (3.04 еВ) деякий внесок робить свічення активаторних центрів в кристалі BaCl_2 [5, 8, 9]. У ділянці енергій збуджувальних квантів $E_{36} < 6$ еВ інтенсивність свічення є малою ($\approx 5\%$), тобто такого ж порядку, як і для смуги люмінесценції 4.12 еВ.

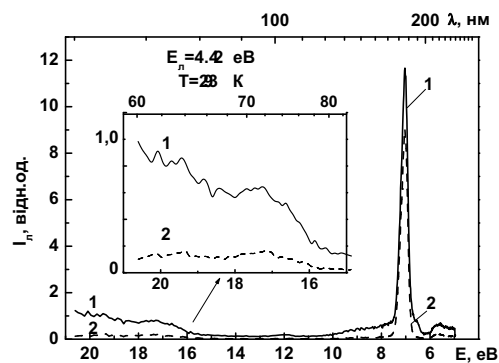


Рис. 3. Спектри збудження π -смуги фотолюмінесценції автолокалізованих екситонів у кристалах BaCl_2 при температурі 293 К. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — збудження швидкої компоненти ($\tau_k = 1.38$ нс) свічення. На вставці показано у збільшеному вигляді ділянку початку фотонного помноження $E \geq 16$ еВ у кристалах BaCl_2 .

Подібний спектр збудження фотолюмінесценції кристала BaCl_2 маємо, якщо виділяти для реєстрації ділянку 2.75 еВ на низькоенергетичному крилі смуги 3.04 еВ. Різниця полягає в тому, що тут інтенсивність свічення при збудженні в ділянці $E_{36} < 6$ еВ є значною і досягає 50% від інтенсивності свічення поблизу смуги 7.12 еВ. З цього випливає, що в низькоенергетичне крило смуги люмінесценції 3.04 еВ знач-

ний внесок робить свічення домішок. На основі цього, ми розклали смугу люмінесценції 3.04 eV на 6 компонент, що відповідають свіченню Pb²⁺-центрів (4.0 і 3.07 eV, [5,8]), Sn²⁺-центрів (2.80 і 2.50 eV, (293 K) [9]), (Sn²⁺)₂-центрів (2.21 eV) і свіченню σ -компоненти (3.24 eV) автолокалізованого екситона (АЛЕ) (рис. 2, в, крива 3). Оскільки зразок збуджувався однаковою кількістю квантів по всьому спектру, то при розкладі ми враховували відносну інтенсивність свічення вказаних компонент такою ж, як і при збудженні люмінесценції в активаторних смугах поглинання, що перекриваються. С-смуги поглинання Pb²⁺ - і Sn²⁺-центрів у кристалі BaCl₂ практично збігаються [5,8,9].

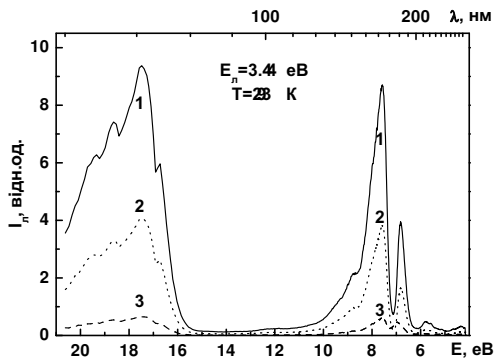


Рис. 4. Спектри збудження смуги фотолюмінесценції 3.04 eV у кристалах BaCl₂ при температурі 293 K. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — збудження повільної компоненти свічення ($\tau_T = 61$ мкс); 3 — збудження швидкої компоненти свічення ($\tau_k = 1.38$ нс).

Про наявність внеску активаторного свічення в ділянці низькоенергетичної смуги люмінесценції 3.04 eV свідчить також поява короткочасного τ_k післясвічення в цій ділянці (рис. 2, а, крива 2). Тому ми розкладаємо смугу люмінесценції кристала BaCl₂, що відповідає короткочасному τ_k післясвіченню, на складові, що зв'язані зі свіченням АЛЕ і активаторних іонів Pb²⁺ і Sn²⁺ (рис. 2, б, крива 2). Тоді в спектрі власного свічення кристала BaCl₂ при 293 K залишаються дві смуги з максимумами 4.12 eV і 3.24 eV.

Доказом того, що ми маємо справу зі свіченням АЛЕ в кристалах BaCl₂, є слабка інтенсивність збудження люмінесценції смуги 4.12 eV в ділянці $E_{z6} > E_g$ ($E_g = 8.0$ eV, [10]), де утворюються e⁻-e⁺-пари (рис. 3, крива 1).

Для того, щоб остаточно з'ясувати природу свічення смуги 3.04 eV, ми використали зразки BaCl₂ №1 і №2 з різною концентрацією домішки Sn²⁺ ($C_1 \approx 4 \cdot 10^{-5}$ моль% і $C_2 \approx 2 \cdot 10^{-6}$ моль% відповідно). Виявилось, що інтенсивність низькоенергетичного краю смуги люмінесценції 3.04 eV послаблюється зі зменшенням концентрації Sn²⁺-центрів у кристалі BaCl₂.

Із цього випливає, що смуга люмінесценції 3.04 eV, яка виникає при збудженні в ділянці власного поглинання 7.12 eV, зв'язана як з власним свіченням кристала BaCl₂, так і свіченням домішкових центрів,

які ефективно збуджуються при анігіляції АЛЕ. Не бач того, що можливе захоплення одного з компонент АЛЕ домішковим центром із подальшою рекомбінацією і свіченням домішкового центра [13, 15–17].

Отже, на основі досліджень часу загасання люмінесценції по всьому її спектру (рис. 2, а, криві 2 і 3) і спектрів збудження фотолюмінесценції (рис. 3 і 4) для двох смуг фотолюмінесценції — 4.12 і 3.24 eV зроблено висновок, що вони відповідають свіченню АЛЕ в кристалах BaCl₂ при 293 K (π - і σ -смуги відповідно). Тоді смуга збудження 7.12 eV відповідає поглинанню вільних екситонів у кристалах BaCl₂. Отже, в кристалах BaCl₂ існують π - і σ -смуги люмінесценції, що зв'язані з синглет-синглетними (π) $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ і триплет-синглетними (σ) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами в автолокалізованому екситоні. Таку ж ситуацію маємо у фторидах лужноземельних металів і деяких лужногалогідних кристалах [1, 13, 16, 18]. Тобто можна вважати, що в кристалах BaCl₂ АЛЕ зміщений уздовж осі симетрії V_k-центра, що легко приводить до утворення конфігурації типу (F, H)-пари [13, 16, 19].

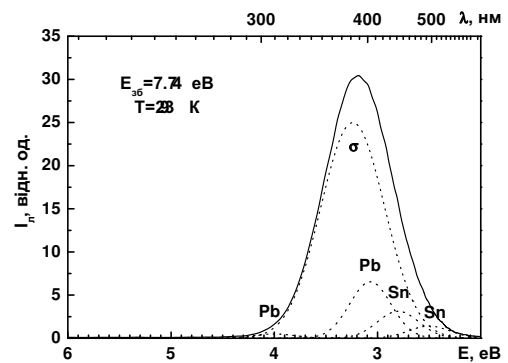


Рис. 5. Спектр випромінювання σ -компоненти АЛЕ при 293 K при збудженні $E_{z6} \geq E_{ex}$ ($n = 2$). Пунктирними кривими показано розклад на окремі гауссівські смуги, що відповідають свіченню Pb²⁺- і Sn²⁺-центрів.

Якщо енергія збуджувального кванта дорівнює $E_{z6} = 7.74$ eV, (а саме E_{z6} приблизно дорівнює енергії екситона $n = 2$ при 293 K), то в спектрі фотолюмінесценції кристала BaCl₂ при 293 K виникає лише одна широка смуга з максимумом 3.18 eV (рис. 5), інакше кажучи, виникає свічення лише однієї (σ) компоненти АЛЕ (3.24 eV). Таку ж закономірність спостерігаємо і в свіченні лужно-галогідних кристалів [13, 16, 17] при збудженні їх в екситонній смугі поглинання $n = 2$. Оскільки в цій ділянці також розміщені смуги люмінесценції 3.07; 2.80 і 2.50 eV, що ідентифікуються зі свіченням Pb²⁺- і Sn²⁺-центрів (рис. 2, в; рис. 5), то звідси випливає, що в кристалі BaCl₂ відбувається збудження активаторних центрів при анігіляції вільних екситонів, що мають значний запас енергії.

Такий же самий розподіл енергії в спектрі випромінювання кристала BaCl₂ при 293 K спостерігаємо, збуджуючи його квантами 17.68 eV, хоча в останньому випадку більшою мірою утворюються електронно-

діркові пари, ніж екситони. І той, і другий механізми перенесення енергії збудження приводять до свічення АЛЕ (σ -смуга) і домішкових центрів у кристалах BaCl_2 .

Температура 9 К. При охолодженні кристала BaCl_2 до 9 К і збудженні його в ділянці екситонної смуги поглинання 7.12 еВ (при 293 К) спектр фотолюмінесценції складається з двох смуг: 4.5 і 3.28 еВ (рис. 6, а, крива 1), причому остання переважає в інтенсивності в 5 разів. Інтенсивність смуги люмінесценції 4.5 еВ зростає зі зменшенням концентрації домішок Pb^{2+} і Sn^{2+} . Наявність інтенсивної тривалої (τ_T) і короткої (τ_K) компонент післясвічення в обох смугах люмінесценції (рис. 6, а, криві 2 і 3) вказує на внесок активаторного свічення в цих смугах. Оскільки $E_{36}=7.12$ еВ відповідає низькоенергетичному краю екситонної смуги поглинання, то в спектрі люмінесценції повинні проявитися також π - і σ -смуги свічення АЛЕ. І справді, смуга 3.28 еВ є сумою декількох компонент: свічення Sn^{2+} -центрів (2.80 і 2.50 еВ) та АЛЕ (4.14 і 3.15 еВ) та смуги люмінесценції невідомої природи 3.63 еВ. Природа смуги люмінесценції 4.5 еВ теж невідома (рис. 6, б).

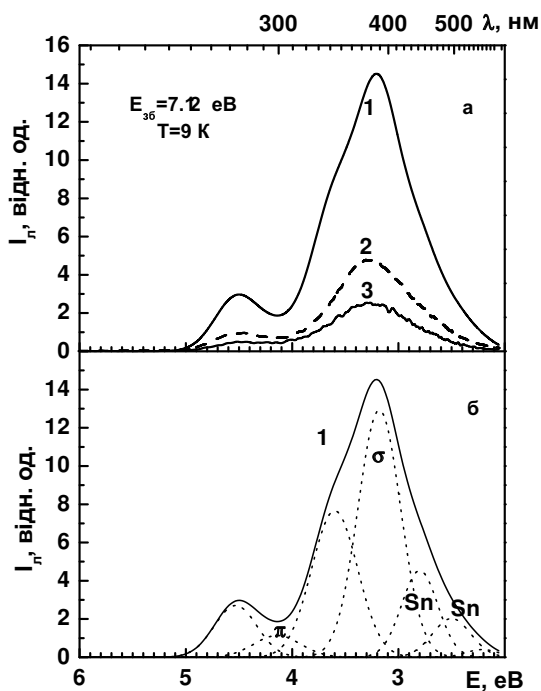


Рис. 6. а) Спектр фотолюмінесценції кристала BaCl_2 при 9 К при збудженні квантами з енергією 7.12 еВ. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — свічення швидкої компоненти ($\tau_k=1.38$ нс); крива 3 — свічення повільної компоненти ($\tau_T=61$ мкс). б) Розклад на гауссівські компоненти інтегрального спектра, що відповідають свіченню π - і σ -смуг АЛЕ і свіченню Pb^{2+} - і Sn^{2+} -центрів.

Велику інтенсивність низькоенергетичної смуги люмінесценції 3.28 еВ в кристалі BaCl_2 при 9 К лег-

ко пояснити. Оскільки довжина вільного пробігу екситонів при гелієвих температурах є досить великою ($l \geq 1200$ Å, [10, 13]), то при анігіляції вільних екситонів енергія захоплюється домішковими центрами і виникає інтенсивне свічення, навіть якщо концентрація цих домішкових центрів є досить малою (C_1 або C_2 в нашому випадку). При зменшенні концентрації домішок Sn півширина смуги 3.28 еВ зменшується. З цього випливає, що вагомий внесок в інтенсивність указаної смуги при 9 К робить свічення йонів Sn^{2+} (смуги 2.80 і 2.50 еВ).

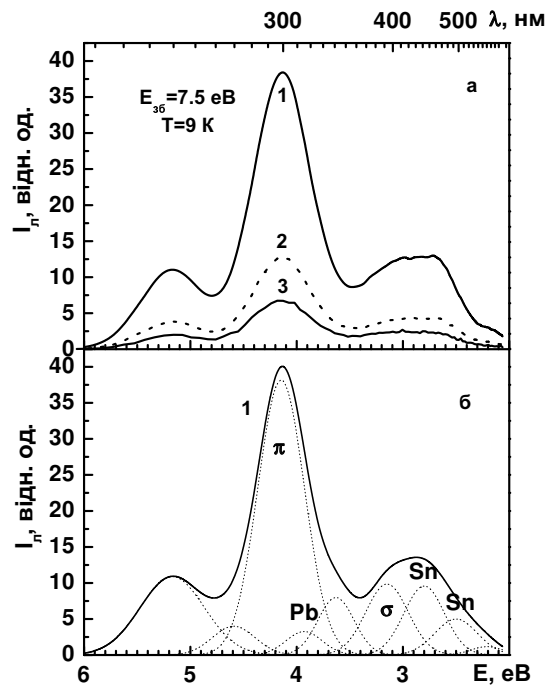


Рис. 7. а) Спектр фотолюмінесценції кристала BaCl_2 при збудженні квантами з енергією 7.5 еВ при 9 К. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — свічення повільної компоненти ($\tau_T=61$ мкс), крива 3 — свічення швидкої компоненти ($\tau_k=1.38$ нс). б) Розклад на гауссівські компоненти інтегрального спектра, що відповідають свіченню π - і σ -смуг АЛЕ і свіченню Pb^{2+} - і Sn^{2+} -центрів.

Якщо збудження люмінесценції кристала BaCl_2 при 9 К вести квантами з енергією 7.5 еВ ($E_{36} \approx E_{\text{екс}}$, $n = 1$), то в спектрі люмінесценції виникають три широкі смуги, максимуми яких розміщені в ділянці 5.17; 4.17 і ~ 2.9 еВ (рис. 7, а). Смуга люмінесценції — 4.17 еВ складна і є результатом перекриття смуг люмінесценції АЛЕ 4.14 еВ, і Pb^{2+} -центрів (3.93 еВ) та двох смуг люмінесценції 4.59 і 3.63 еВ (рис. 7, б). Звідси випливає, що екситонна смуга поглинання змістилася в бік більших енергій зі зниженням температури від 293 до 9 К. Смуга люмінесценції ~ 2.9 еВ (рис. 7, б) теж є складною, як і у випадку збудження квантами з енергією 7.12 еВ (рис. 6, б). Однак зі зростанням енергії збуджувального кванта від 7.12 еВ (рис. 6, б)

до 7.5 eV (рис. 7,б) міняється розподіл інтенсивності між смугами, що належать різним центрам свічення (Pb²⁺, Sn²⁺, π - і σ -АЛЕ і (Sn²⁺)₂). Нової смуги люмінесценції 5.17 eV при збудженні квантами меншої енергії ($E < 7.5$ eV) не спостерігали.

Якщо збуджувати кристал BaCl₂ при 9 K квантами з енергією 7.84 eV ($E_{36} = E_{\text{екс}}, n = 2$), то в спектрі люмінесценції виникають дві смуги — 4.15 і 3.09 eV (рис. 8). Що смуга фотолюмінесценції 4.15 eV є складною, то добре помітно по максимумах смуг люмінесценції для тривалої τ_T (рис. 8, крива 2) і короткої τ_K (рис. 8, крива 3) компонент післясвічення. Свічення в ділянці 3.09 eV зв'язане з випромінюванням АЛЕ, Pb²⁺- і Sn²⁺-центрів [5, 8, 9].

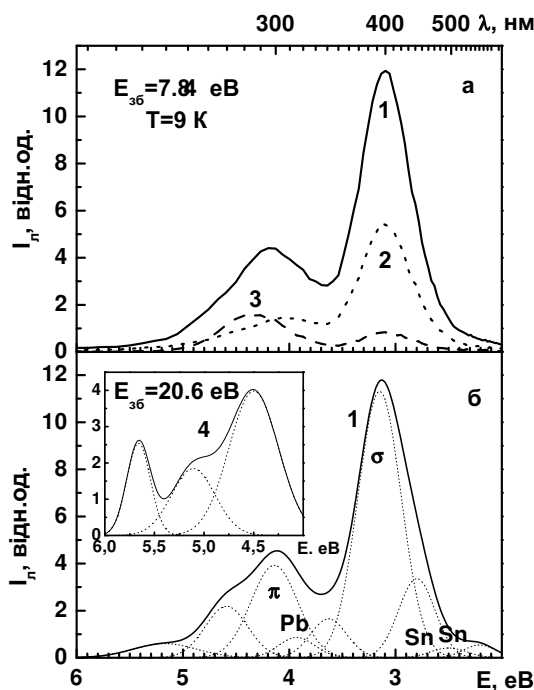


Рис. 8. а) Спектри фотолюмінесценції кристала BaCl₂ при збудженні квантами з енергією 7.84 eV при 9 K. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — свічення повільної компоненти ($\tau_T = 61$ мкс), крива 3 — свічення швидкої компоненти ($\tau_K = 1.38$ нс). б) Розклад на гаусівські компоненти інтегрального спектра фотолюмінесценції при збудженні $E_{36} = 20.6$ eV при 9 K.

Високоенергетичні смуги люмінесценції кристала BaCl₂ при 9 K 4.5 eV (рис. 6), 5.17 eV (рис. 7) і 5.7 eV (рис. 8, вставка) завжди наявні, якщо збуджувати кристал BaCl₂ квантами з енергією $E_{36} \geq 7.12$; 7.5 і 7.84 eV відповідно. Ці смуги також наявні у спектрі люмінесценції, якщо збуджувати кристал квантами $E_{36} \geq 17$ eV.

Отже, із рис. 6–8 випливає, що спектр фотолюмінесценції кристала BaCl₂ при 9 K досить різко змі-

нюється зі зміною енергії збуджувального кванта в діапазоні екситонних смуг поглинання $n = 1$ і $n = 2$.

Спектр збудження π -смуги люмінесценції АЛЕ 4.14 eV кристала BaCl₂ при 9 K характеризується появою тонкої структури в ділянці екситонного піка поглинання (рис. 9, крива 1). Екситонна смуга розщеплена на три компоненти 7.28; 7.42 і 7.62 eV, відносна інтенсивність яких залежить від орієнтації зразка та якості його поверхні (рис. 9, вставка). З боку більших енергій у спектрі збудження фотолюмінесценції можна виділити смуги в ділянці 8.0; 8.3; 9.0; 10.6; 12.5; 16.6; 17.3; 17.7; 18.8 і 19.6 eV (рис. 9, крива 1). Структура спектра збудження кристала BaCl₂ при 9 K завжди ліпше проявляється, якщо реєструвати коротку компоненту післясвічення τ_K в цій смугі (π) люмінесценції (рис. 9, крива 2). При збудженні кристала BaCl₂ в ділянці $E > 16$ eV різко зростає інтенсивність свічення в π -смугі АЛЕ; в ділянці 17.3 eV вона переважає інтенсивність при збудженні в ділянці екситонного піка поглинання. Цікавим також є те, що в ділянці 12.5 eV появилася максимум збудження фотолюмінесценції, що збігається з мінімумом у спектрі відбивання кристала BaCl₂ при 9 K (рис. 1).

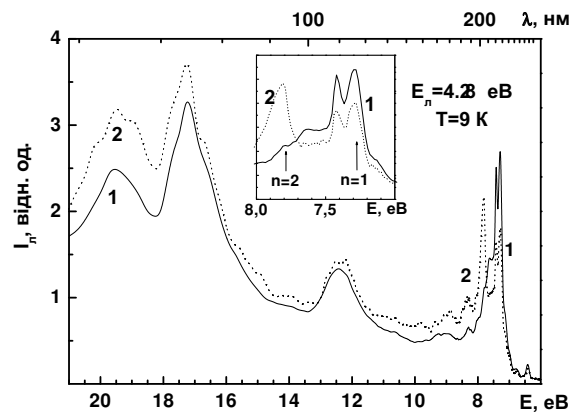


Рис. 9. Спектри збудження π -смуги люмінесценції АЛЕ у кристалах BaCl₂ при 9 K. Крива 1 — інтегральне свічення; крива 2 — свічення швидкої компоненти ($\tau_K = 1.38$ нс). На вставці показано у збільшеному вигляді спектр збудження люмінесценції в ділянці екситонних смуг поглинання (7–8 eV).

У спектрі збудження короткої компоненти τ_K післясвічення АЛЕ кристала BaCl₂ при 9 K чітко видно вузьку смугу з максимумом 7.82 eV (рис. 9, крива 2). Ця смуга завжди наявна в спектрах збудження для різних ділянок π -смуги люмінесценції 4.14 eV з тою різницею, що її інтенсивність трохи змінюється, а положення залишається практично незмінним. Те саме бачимо також при реєстрації свічення в ділянці σ -смуги випромінювання АЛЕ 3.15 eV.

Оскільки для більшості реєстрованих спектрів збудження у різних ділянках екситонної смуги фотолюмінесценції (як з боку високоенергетичного, так і низькоенергетичного її крил), а також високоенергетич-

них смуг люмінесценції (4.50; 5.17 і 5.70 еВ) найбільшою інтенсивністю характеризується екситонна компонента 7.28 еВ, то вона відповідає положенню екситона $n = 1$, а вузька смуга 7.82 еВ — екситона $n = 2$. Якщо вважати, що в кристалі BaCl_2 реалізується воднеподібна екситонна серія, як і у фторидах VF_2 [10], то зі співвідношення

$$E_n = E_g - \frac{F}{n^2},$$

де E_n — енергія екситона, F — енергія його зв'язку, n — квантове число, знаходимо, що ширина забороненої зони кристала BaCl_2 при 9 К $E_g = (7.94 \pm 0.02)$ еВ, а енергія зв'язку екситона $F = (0.72 \pm 0.02)$ еВ.

Одержане значення величини E_g добре узгоджується з даними авторів [10] ($E_g = 8.0$ еВ), які визначили її з допомогою рентгенівських фотоелектронних спектрів, і є значно більшою, ніж наводять автори [20] ($E_g = 7.0$ еВ). У праці [21] обчислено величину E_g для кристала BaCl_2 трьома різними методами, і одним із методів (самоузгодженого поля, $\Delta\text{SCF}(\text{HF})$) одержано величину $E_g = 7.8$ еВ, що близька до наших даних. Величина F для кристала BaCl_2 є такого ж порядку, як і для лужноземельних фторидів [10, 14].

IV. ВИСНОВКИ

1. Спектр відбивання кристала BaCl_2 при 9 К характеризується складним контуром, зумовленим перекриттям смуг, які відповідають екситонним і зона — зонними переходам. Найінтенсивнішою є низькоенергетична смуга 8.15 еВ,

максимум якої розщеплений на три компоненти 8.00; 8.07 і 8.17 еВ. На низькоенергетичному крилі цієї смуги відбивання спостерігаємо вузький пік у ділянці 7.65 еВ. Широкі смуги відбивання в ділянці 10 еВ і 14 еВ теж характеризуються тонкою структурою.

2. При температурі 293 К у спектрі власного свічення кристала BaCl_2 спостерігаємо смуги 4.12 і 3.24 еВ, що відповідають свіченню автолокалізованих екситонів, які зв'язані з синглет-синглетними (π) $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ і триплет-синглетними (σ) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ переходами.
3. При 293 К у спектрах збудження фотолюмінесценції виявлено різке зростання інтенсивності свічення в ділянці $E_{36} \geq 16$ еВ, що вказує на наявність у кристалах BaCl_2 фотонного помноження. При збудженні кристалів BaCl_2 квантами в ділянці 8–21 еВ випромінювання, що зв'язане з остовно-валентними переходами, не було виявлено ні при 293 К, ні при 9 К.
4. На основі досліджень часів загасання свічення, спектрів збудження для π - і σ -смуг люмінесценції АЛЕ та домішкових смуг люмінесценції в кристалах BaCl_2 знайдено положення смуг збудження, що відповідають екситонним смугам поглинання $n = 1$ (7.28 еВ) і $n = 2$ (7.82 еВ). Це дало змогу визначити оптичним шляхом ширину забороненої зони $E_g = 7.94$ еВ, що досить добре збігається із значенням E_g , які отримали за даними рентгенівських фотоелектронних спектрів інші автори ($E_g = 8.0$ еВ) [10].

-
- [1] P. A. Rodnyi, *Physial processes in inorganic scintillators* (CRC Press, New York, 1997).
 - [2] M. Itoh, M. Kamada, N. Ohno, *J. Phys. Soc. Jpn* **66**, 2502 (1997).
 - [3] И. Нараи-Сабо, *Неорганическая кристаллохимия* (Изд-во АН Венгрии, Будапешт, 1969).
 - [4] А. Ф. Мальшева, *Труды ИФ АН ЭстССР* **12**, 111 (1960).
 - [5] О. Т. Антоняк, В. Н. Вишневикий, И. П. Пашук, Н. С. Підзырайло, М. В. Токаревский, *Укр. физ. журн.* **22**, 2049 (1977).
 - [6] E. Nicklaus, *Phys. Status Solidi A* **53**, 217 (1979).
 - [7] А. Б. Лыскович, *Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства* (Вища школа, Львов, 1982).
 - [8] V. Tabakova, K. Kynev, *Z. Naturforsch.* **A35**, 308 (1980).
 - [9] K. Kynev, V. Tabakova, *Bulg. J. Phys.* **7**, 270 (1980).
 - [10] В. В. Немошкаленко, В. Г. Алешин, *Электронная спектроскопия кристаллов* (Наукова думка, Киев, 1976).
 - [11] A. J. Bourdillion, J. H. Beaumont, *Phys. C: Solid State Phys.* **9**, 473 (1976).
 - [12] G. W. Rubloff, *Phys. Rev. B* **5**, 662 (1972).
 - [13] Ч. Б. Луцник, А. Ч. Луцник, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах* (Наука, Москва, 1989).
 - [14] Т. Tomiki, T. Miyata, *J. Phys. Soc. Jpn* **27** 658 (1969).
 - [15] Э. Р. Ильмас, Ч. Б. Луцник, *Труды ИФ АН ЭстССР* **34**, 5 (1966).
 - [16] K. S. Song, R. T. Williams, *Self-trapped excitons* (Springer-Verlag, Berlin, 1993).
 - [17] Э. И. Рашба, М. Д. Стердж, *Экситоны. Современные проблемы науки о конденсированных средах* (Наука, Москва, 1985).
 - [18] R. J. Elliot, *Theory of excitons, in Polarons and Excitons* (Oliver and Boyd, Edinburgh, 1963).
 - [19] R. T. Williams, K. S. Song, *J. Phys. Chem. Solids* **51**, 679 (1990).
 - [20] S. Muramatsu, Ch. Sigaura, *Phys. Rev. B* **27**, 3806 (1983).
 - [21] A. Aguado, A. Ayuela, J. M. Lopez, J. A. Alonso, *J. Phys. Soc. Jpn* **68**, 2829 (1999).

**SYNCHROTRON RADIATION STUDIES OF THE
LUMINESCENCE OF BaCl₂ CRYSTALS**

O. M. Berdychevsky, M. S. Pidzyrailo, G. B. Stryganyuk, Z. A. Khapko
*Ivan Franko National University of Lviv, Department of physics
8 Kyryla and Mefodia St., Lviv, 79005, Ukraine*

The results on the reflection spectra, photoluminescence spectra and excitation photoluminescence spectra of BaCl₂ crystals at the temperatures of 9 i 293 K are reported. In the reflection spectra the fine structure for the broad bands in the region of 8; 10; 14 i 19 eV was revealed. In the photoluminescence spectra the emission bands at 4.12 eV (π -band) and 3.24 eV (σ -band) were observed, which were ascribed to singlet-singlet (π) $^1\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ and triplet-singlet (σ) $^3\Sigma_u^+ \rightarrow ^1\Sigma_g^+$ transitions in the self-trapped exciton, as well as the impurity emission bands of Pb²⁺-, Sn²⁺- i (Sn²⁺)₂ - centres. From the excitation photoluminescence spectra the band gap of the BaCl₂ crystals was estimated ($E_g=7.94$ eV).