

# Оптическая спектроскопия фторида бария с пространственно-временным разрешением

© В.Ф. Штанько, Е.П. Чинков

Томский политехнический университет,  
634004 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 3 декабря 1997 г.)

Методом оптической спектроскопии с пространственно-временным разрешением исследованы спектрально-кинетические характеристики переходного поглощения и быстро затухающего свечения в кристалле  $\text{BaF}_2$  при воздействии импульса ускоренных электронов наносекундной длительности. Обнаружено пространственно неоднородное создание первичных продуктов радиолиза и установлена взаимосвязь этих процессов с исходными свойствами кристалла  $\text{BaF}_2$ .

Под действием ионизирующей радиации в номинально чистых кристаллах флюорита при температурах не выше комнатной эффективно создаются автолокализованные экситоны (АЭ), которые представляют в виде различных конфигураций близко расположенных  $F, H$ -пар [1–4]. Обычно в спектрах выделяют электронный и дырочный компоненты поглощения АЭ [1]. Однако это деление весьма условно, поскольку в ряду  $\text{CaF}_2, \text{SrF}_2, \text{BaF}_2$  заметно возрастает поглощение в спектральной области, расположенной между этими компонентами. Собственное свечение флюоритов связывают с излучательными переходами из синглетных и триплетных состояний АЭ [1]. В  $\text{BaF}_2$  синглетное свечение не обнаружено, но, как и в некоторых щелочно-галогидных кристаллах [5], наблюдается быстро затухающее свечение (БС) ( $\tau < 1 \text{ ns}$ ) в ультрафиолетовой области спектра. Причем выход БС в  $\text{BaF}_2$  значительно выше, чем в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Авторы [6] приписывают БС основному-валентным переходам, а авторы [5] — синглетной люминесценции АЭ с нерелаксированным дырочным ядром. Эффективность создания близко расположенных (автолокализованных экситонов) и пространственно разделенных  $F, H$ -пар, а также выход БС зависят от температуры и плотности возбуждения [1–7]. Далее мы покажем, что эти характеристики в значительной мере определяются предысторией кристалла.

Целью настоящей работы является исследование переходного поглощения и быстро затухающего свечения в номинально чистых кристаллах  $\text{BaF}_2$  методом импульсной спектроскопии с пространственно-временным разрешением.

## 1. Эксперимент

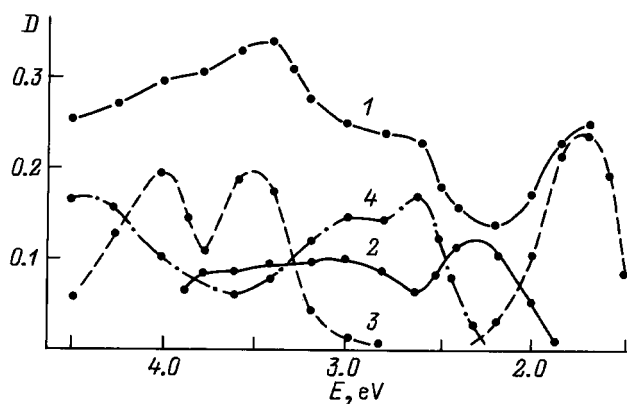
Метод импульсной спектроскопии описан в [8], методика прецизионных измерений рассмотрена в [4]. Максимальная энергия ускоренных электронов  $0.28 \text{ MeV}$ , длительность импульса (тока) на полувысоте  $12 \text{ ns}$ , временное разрешение  $7 \text{ ns}$ . Кристаллы, выращенные методом Стокбаргера в ГОИ (Санкт-Петербург), выкалывались из одного блока в виде пластинок размером  $8 \times 8 \times 0.5 \text{ mm}$  с учетом направления роста. Облучению

диафрагмированным пучком подвергались поверхность образца  $\sim 3.75 \text{ mm}^2$ . Плотность энергии ( $0.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ ) измерена калориметрическим методом, отклонение по облучаемой поверхности  $\pm 5\%$ . Частота следования импульсов облучения выбрана  $\sim 10^{-3} \text{ Hz}$ . В настоящей работе использованы как обычно применяемые геометрии измерений (образец расположен под некоторым углом к направлению распространения электронов [8]), так и геометрия с нормальным падением пучка электронов на образец. Регистрация спектров переходного поглощения и быстро затухающего свечения осуществлялась со всей глубины пробега электронов в образце ( $\sim 250 \mu\text{m}$ ) как со всей облучаемой поверхности ( $\sim 3.75 \text{ mm}^2$ ), так и с микрозон размером  $25 \times 38 \mu\text{m}$ . Распределение светосуммы люминесценции (спектральная область  $300\text{--}400 \text{ nm}$  выделена с помощью светофильтров) зарегистрировано с фокальной плоскости, расположенной на глубине  $\sim 100 \mu\text{m}$  от облучаемой поверхности, фотографическим способом с помощью микроскопа МПД-1 с использованием мелкозернистой фотопленки типа "Микрат". Фотометрирование снимков проводилось на микрофотометре МФ-2 с разрешением  $\sim 0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$ .

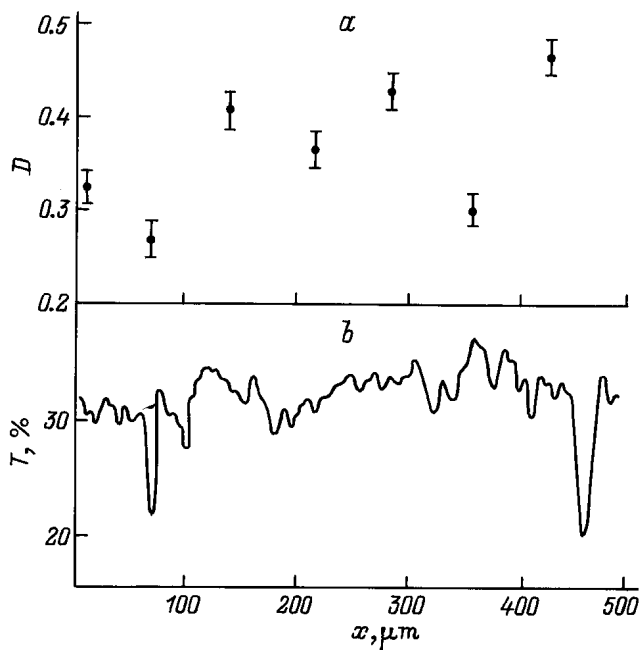
## 2. Экспериментальные результаты

Спектр переходного поглощения  $\text{BaF}_2$ , выколотого из нижней части блока и измеренного с использованием обычной схемы измерений (образец располагался под углом  $55^\circ$  к направлению распространения электронов), представлен на рис. 1 (кривая 1). Характерный вид спектра качественно согласуется с данными [5]. Релаксация наведенного поглощения описывается экспоненциальной зависимостью с несколькими постоянными времени. Причем с постоянной  $250 \pm 50 \text{ ns}$  описывается  $\sim 95\%$  спада оптической плотности в области электронного компонента. Спектральное распределение временных составляющих, выделенных графическим анализом кинетик релаксации поглощения для фиксированных энергий квантов без учета сложной структуры спектра, представлено на рис. 1 кривыми 2–4.

Распределение интенсивности наведенного поглощения вдоль произвольной координаты ( $x$ ) по облучае-



**Рис. 1.** Спектр переходного поглощения кристалла  $\text{BaF}_2$ , измеренный при 295 К спустя 10 ns после окончания импульса электронов (1), и спектральное распределение временных составляющих (2–4) в релаксации наведенного поглощения: 2 — 60 ns, 3 —  $250 \pm 50$  ns, 4 —  $400 \pm 50$  ns. Образец расположен под углом  $55^\circ$  к направлению падения электронов пучка.



**Рис. 2.** Пространственное распределение интенсивности наведенного поглощения (a) и светосуммы люминесценции (b) вдоль произвольных координат  $x$  по облучаемой поверхности в кристалле  $\text{BaF}_2$  при 295 К. a — измерено в перпендикулярной геометрии спустя 10 ns после окончания импульса на 1.90 eV с разрешением  $25 \times 38 \mu\text{m}$ ; b — пропускание фотопленки  $T$  измерено с разрешением  $0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$ . Фотографирование в собственном свечении кристалла (спектральная область 300–400 nm выделена с помощью светофильтров) выполнено с фокальной плоскости, расположенной на глубине  $\sim 100 \mu\text{m}$  от облучаемой поверхности.

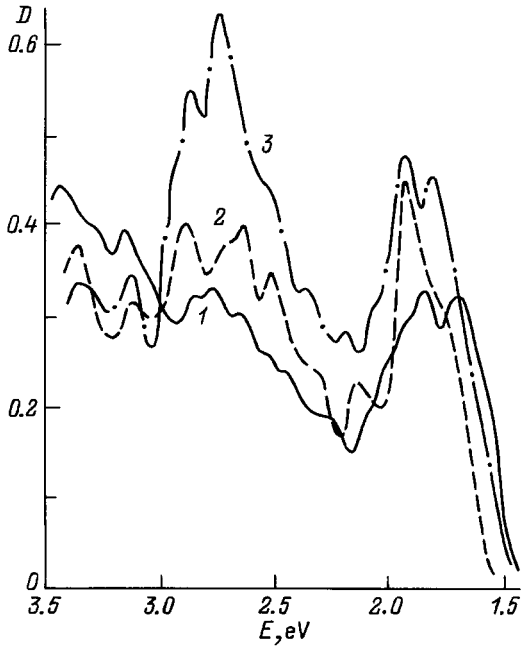
мой поверхности образца измерено в перпендикулярной геометрии спустя 10 ns после окончания импульса электронов на фиксированной длине волны (1.90 eV) с разрешением  $25 \times 38 \mu\text{m}$ . Результаты представлены на рис. 2, a. Распределение светосуммы люминесценции вдоль произвольного направления по облучаемой поверхности, измеренное по почернению фотопленки с разрешением  $\sim 0.3 \times 0.5 \mu\text{m}$ , представлено на рис. 2, b.

Спектры переходного поглощения кристалла  $\text{BaF}_2$ , выколотого из верхней части блока, измеренные в перпендикулярной геометрии с произвольно выбранных, но одинаковых по площади микрозон, представлены на рис. 3 кривыми 2, 3. Кривой 1 представлен спектр переходного поглощения, измеренный в той же геометрии, но с площади  $\sim 3.75 \text{ mm}^2$ . Спектры БС, измеренные в перпендикулярной геометрии с тех же самых микрозон, что и поглощение, представлены на рис. 4 кривыми 2, 3. Расстояние между микрозонами  $\sim 430 \mu\text{m}$ . Для сравнения приведен спектр БС (кривая 1), измеренный в обычной геометрии с облучаемой поверхности  $\sim 3.75 \text{ mm}^2$ . Интенсивность БС микрозон примерно на три порядка ниже, чем всей облучаемой поверхности. Анализ полученных данных позволяет установить следующие закономерности: во-первых, в спектрах как быстро затухающего свечения, так и переходного поглощения наблюдается сложная структура; во-вторых, интенсивность, спектральный состав переходного поглощения и быстро затухающего свечения, а также распределение светосуммы люминесценции в значительной мере определяются координатами облучаемой области кристалла.

### 3. Обсуждение результатов

Нарушение условия дисперсности создания АЭ обычно связывается с появлением дополнительных каналов стока электронных возбуждений в дефектной решетке. При этом эффективность создания автолокализованных экситонов в ненарушенных участках решетки уменьшается [9]. Хорошо известно [10], что в кристаллы  $\text{BaF}_2$  гомологическая катионная примесь может входить в высокой концентрации. Спектральный анализ наших образцов прямо показывает присутствие примесей кальция и стронция. Кроме того, наблюдается качественное совпадение спектральных распределений составляющих с постоянными времени 60 ns и  $400 \pm 50$  ns в  $\text{BaF}_2$  (кривые 2, 4 на рис. 1) с распределением электронных и дырочных компонентов поглощения АЭ в  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  соответственно [1,4]. Применение метода Аленцева–Фока [11] для анализа структуры спектров переходного поглощения во флюоритах позволило также выявить совпадение спектральных положений максимумов ряда полос в этих кристаллах (подробный анализ будет дан в отдельной работе). Следовательно, можно предполагать образование фазовых включений  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  в  $\text{BaF}_2$ .

Резкое неоднородное по пространству изменение интенсивностей селективных полос (рис. 2, a и 3) в области



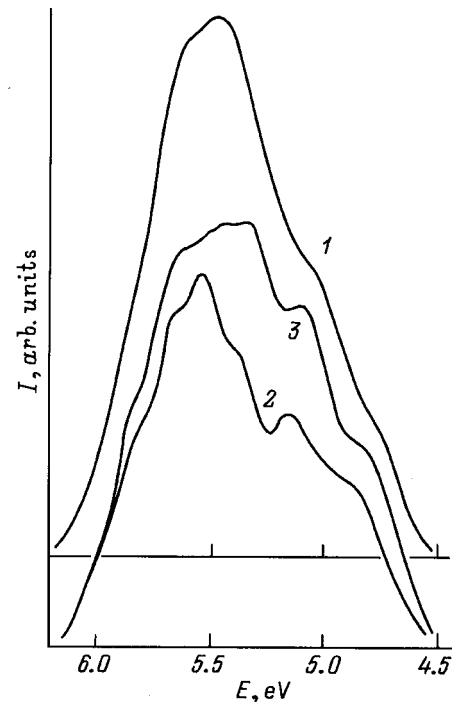
**Рис. 3.** Спектры переходного поглощения кристалла  $\text{BaF}_2$ , измеренные в перпендикулярной геометрии при 295 К спустя 10 ns после окончания импульса. 1 — с облучаемой поверхности  $3.75 \text{ mm}^2$ , 2, 3 — с одинаковых по площади ( $25 \times 38 \text{ }\mu\text{m}^2$ ) микрозон, удаленных друг от друга на расстояние  $\sim 430 \text{ }\mu\text{m}$ .

электронного компонента поглощения АЭ ( $\sim 1.90 \text{ eV}$ ) предполагает значительное влияние исходной структуры кристалла  $\text{BaF}_2$  на распределение АЭ по конфигурациям. (Обычно считается [1,5], что создание АЭ происходит в ненарушенной решетке  $\text{BaF}_2$ .) Данные, представленные на рис. 3 (кривые 2, 3), свидетельствуют также о том, что и эффективность создания дефектов в фазовых включениях является функцией координат. Причем наблюдается явная пространственная корреляция процессов создания дефектов в основной матрице и в фазовых включениях (рис. 2, а и 3). Поскольку локализация электронных возбуждений осуществляется на стадии свободных электронов и дырок и весьма чувствительна к изменениям кристаллического потенциала решетки [12], следует полагать, что создание АЭ в решетке  $\text{BaF}_2$  происходит в окрестности расположения дефекта. Этим, по-видимому, и объясняется неоднородное по пространству изменение эффективности создания автолокализованных экситонов и их распределение по конфигурациям.

Выше на основе интегральных спектрально-кинетических измерений (рис. 1) предполагалось, что гомологическая катионная примесь в  $\text{BaF}_2$  образует фазовые включения. Измерения с пространственным разрешением (рис. 2, а и 3) предполагают возможность образования буферного слоя, т.е. переходной области от фаз  $\text{CaF}_2$  или  $\text{SrF}_2$  к решетке  $\text{BaF}_2$ . Во-первых, распределение временных составляющих в релаксации переходного поглощения в  $\text{BaF}_2$  (кривые 2, 4 на рис. 1) несколько уширено по сравнению со спектральным распределением

компонентов поглощения АЭ в номинально чистых кристаллах  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$ . Во-вторых, эффективность создания автолокализованных экситонов как в номинально чистом кристалле, так и в его фазовом включении должна быть функцией температуры кристалла и плотности возбуждения. Однако интенсивность наведенного поглощения в области  $2.2\text{--}4 \text{ eV}$  в  $\text{BaF}_2$  (кривая 3 на рис. 3) практически в 3 раза превышает таковую в кристаллах  $\text{SrF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  при одинаковых условиях облучения. Следовательно, можно предположить, что гомологическая примесь не образует чистой фазы, поскольку имеется эффективный канал стока электронных возбуждений.

Пространственно неоднородное создание первичной дефектности в  $\text{BaF}_2$  можно также выявить на основе изучения распределения светосуммы собственного свечения. Обычно считается [1,5], что оно возникает из тех же энергетических состояний АЭ, что и поглощение. Как следует из данных, представленных на рис. 2, б, распределение светосуммы по облучаемой поверхности представляет собой сложную картину. На фоне больших фрагментов (до  $100 \text{ }\mu\text{m}$ ) с примерно одинаковым распределением светосуммы люминесценции имеются сравнительно узкие ( $\sim 10 \text{ }\mu\text{m}$ ) области. Оптические микронеднородности в кристалле  $\text{BaF}_2$  также хорошо видны по эффектам двойного лучепреломления на локальных полях напряжений в скрещенных поляризаторах. Имеются они и в других кристаллах флюорита [13].



**Рис. 4.** Спектры быстро затухающего свечения кристалла  $\text{BaF}_2$ , измеренные при 295 К. 1 — в геометрии, при которой образец расположен под углом  $55^\circ$  к направлению падения электронов пучка, 2, 3 — в перпендикулярной геометрии с тех же микрозон, с которых измерено наведенное поглощение (см. кривые 2, 3 на рис. 3).

Недавно показано [14], что синхронное с электронным облучением оптическое довозбуждение АЭ в области электронных компонентов сопровождается как в  $\text{CaF}_2$ , так и в  $\text{BaF}_2$  селективными по спектру изменениями интенсивности быстро затухающего свечения, что явно противоречит модели остоно-валентных переходов. Поскольку создание первичной дефектности в  $\text{BaF}_2$  обнаруживает явную зависимость от исходной структуры кристалла, представляло интерес проследить за изменением в интенсивности и спектре БС на основе измерений с пространственно-временным разрешением (рис. 4). Сравнение данных, представленных на рис. 3 и 4, однозначно свидетельствует о пространственной корреляции процессов создания первичной дефектности и возбуждения БС. Резкая пространственная неоднородность протекания этих процессов предполагает, что их эффективность в значительной степени определяется исходной структурой решетки. Полученные в настоящей работе данные свидетельствуют о наличии развитой дефектной структуры кристаллов  $\text{BaF}_2$  и хорошо согласуются с выводами [10]. Поскольку уровень исходной дефектности в  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SrF}_2$  значительно ниже, чем в  $\text{BaF}_2$  [10], наблюдается резкое различие в выходах БС в этих матрицах.

Таким образом, данные настоящей работы можно рассматривать в качестве альтернативных аргументов модели БС не только в рамках модели остоно-валентных переходов [6], но и как разновидности "горячей" люминесценции АЭ [5]. В совокупности с данными по сублинейной плотностной зависимости эффективности создания как близко расположенных (автолокализованных экситонов), так и пространственно разделенных  $F, H$ -пар [3,5,7] полученные результаты позволяют предположить прямую связь процессов создания первичной дефектности с исходными свойствами кристаллов со структурой флюорита. Метод импульсной спектроскопии с пространственным разрешением является информативным методом изучения первичных продуктов радиолиза в реальных кристаллах.

## Список литературы

- [1] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P.H. Stott. *Phys. Rev.* **V14**, 2, 725 (1976).
- [2] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, П.А. Родный. *Опт. и спектр.* **53**, 1, 89 (1982).
- [3] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков. *Изв. вузов. Физика*, 1, 13 (1995).
- [4] Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько. *ФТТ* **39**, 7, 1197 (1997).
- [5] И.П. Денисов, В.А. Кравченко, А.В. Маловичко, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **31**, 7, 22 (1989).
- [6] М.Ю. Александров, В.Н. Махов, П.А. Родный, Т.И. Сырейщикова, М.Н. Якименко. *ФТТ* **26**, 9, 2865 (1984).
- [7] В.Ф. Штанько, В.И. Олешко. *ЖТФ* **59**, 3, 99 (1989).
- [8] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. *Зинатне, Рига* (1987). 183 с.

- [9] Л.А. Лисицына, В.М. Рейтеров, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков, Л.М. Трофимова. *Опт. и спектр.* **55**, 5, 875 (1983).
- [10] W. Hayes, A.M. Stoneham. In: *Crystals with the Fluorite Structure* / Ed. W. Hayes. Oxford. (1974). Ch. 4. P. 185–280.
- [11] М.В. Фок. *Тр. ФИАН* **59**, 3 (1972).
- [12] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. *Изв. вузов. Физика*, 11, 94 (1996).
- [13] L. Dressler. *Cryst. Res. Technol.* **21**, 4, K53 (1986).
- [14] В.Ф. Штанько, Е.П. Чинков. *Письма в ЖТФ* **23**, 21, 45 (1997).