

# Оптическая и люминесцентная ВУФ-спектроскопия кристаллов $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$

© В.А. Пустоваров, В.Л. Петров, Э.И. Зинин\*, М. Кирм\*\*, Г. Циммерер\*\*, Б.В. Шульгин

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

\* Институт ядерной физики Сибирского отделения Российской академии наук,  
630090 Новосибирск, Россия

\*\* II Институт экспериментальной физики Гамбургского университета,  
Д22761 Гамбург, Германия

E-mail: pva@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 31 марта 1999 г.)

Методами оптической и люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой спектроскопии с временным разрешением (область энергий 2–40 eV) исследованы электронные возбуждения и процессы их излучательной релаксации в чистых и легированных ионами  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллах бериллата лантана при возбуждении синхротронным излучением рентгеновского и ВУФ-диапазонов. В спектрах отражения отсутствуют проявления экситонов валентной зоны. Однако при  $T = 10\text{ K}$  в излучательной релаксации собственных электронных возбуждений обнаружены быстрый ( $\tau = 1.7\text{ ns}$ ) и медленный  $\mu\text{s}$ -диапазон) каналы, соответствующие двум возможным типам автолокализованных экситонов (АЛЭ). Медленный канал соответствует излучению АЛЭ, образованного рекомбинационным путем, быстрый — излучению релаксированных метастабильных экситонов из АЛЭ состояния. В области энергий более 14 eV ( $E > 2E_g$ ) проявляется эффект размножения электронных возбуждений за счет генерации вторичных электронно-дырочных пар в результате неупругого рассеяния как горячих фотоэлектронов, так и горячих фотодырок.

Люминесценция триплетных автолокализованных экситонов (АЛЭ) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) может возникать как по чисто экситонному механизму в результате автолокализации экситонов, так и в результате рекомбинации электронов с автолокализованными дырками [1]. В то же время для некоторых кристаллов комплексных оксидов, оксидов металлов III группы [2–4] имеет место ветвление релаксации по несводимым друг к другу каналам, в результате которого прямое оптическое создание АЛЭ и их создание при рекомбинации электронов и дырок дают разные излучательные состояния. В ряду комплексных оксидов, используемых в лазерной и сцинтилляционной технике, хорошо зарекомендовал себя бериллат лантана, значительный интерес к которому появился после получения в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5\text{-Nd}$  эффекта стимулированного излучения [5]. Детальные спектроскопические исследования этих кристаллов в области прозрачности были выполнены в работе [6]. В области фундаментального поглощения оптические свойства и эффективность возбуждения люминесценции были кратко изучены лишь в работе [7]. В то же время детальные исследования структуры электронных возбуждений (ЭВ) и процессов их излучательной релаксации позволяют в рассматриваемом контексте выявить характерные особенности ЭВ в этом классе оксидов. С одной стороны, мотив кристаллической структуры  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  схож с таковым в кристаллах  $\text{BeO}$  (искаженные тетраэдры  $\text{BeO}_4$ ), для которых и в оптических спектрах, и в процессах излучательной релаксации ярко выражены экситонные состояния [8]. С другой стороны, для соединений переходных  $d$ -металлов (например,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  [2,3],  $\text{LaF}_3$  [9]) полностью отсутствуют

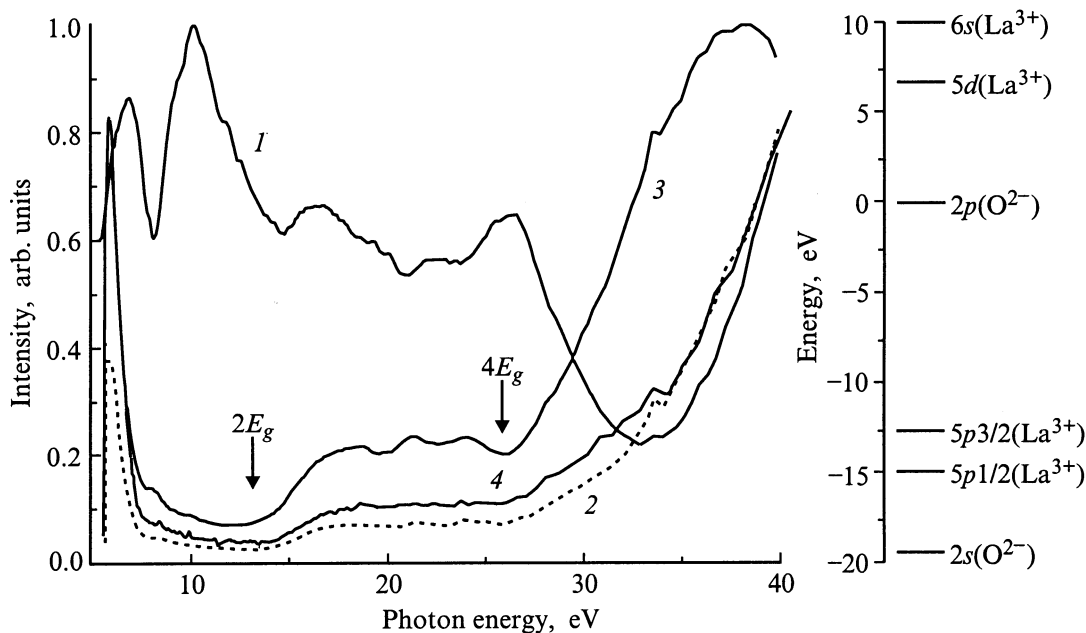
проявления анионных экситонных состояний в оптических спектрах, что определяется  $pd$ -генеалогией потолка валентной зоны и зоны проводимости.

В настоящей работе изучены спектры отражения, спектры люминесценции с временным разрешением и кинетика затухания люминесценции при рентгеновском и селективном ВУФ-возбуждении, спектры возбуждения люминесценции с временным разрешением в области 5–40 eV для чистых и легированных  $\text{Ce}^{3+}$  кристаллов бериллата лантана при температурах 295 и 10 K.

## 1. Техника и методика эксперимента

Измерения выполнены на образцах, выращенных методом Чохральского в Институте геологии и геофизики СО РАН В.Н. Матросовым. Структура кристалла (моноклинная сингония, пространственная группа  $C_{2h}^6$  ( $C2/c$ ),  $z = 4$ , параметры элементарной ячейки  $a = 7.5356$ ,  $b = 7.3436$ ,  $c = 7.4387\text{ \AA}$ ,  $\beta = 91^\circ 33'$ ) образуется искаженными, связанными по углам тетраэдрами  $\text{BeO}_4$ , в которые асимметрично встроены ионы  $\text{La}^{3+}$  (точечная группа  $C_1$ ), координированные десятью ионами кислорода [10]. Кристаллы были аттестованы рентгенофазовым методом. Для исследования использовались поляризованные диски ( $\phi 10\text{--}15\text{ mm}$ ,  $h = 1\text{ mm}$ ).

Для возбуждения люминесценции применялось синхротронное излучение (СИ) накопителей ВЭПП-3 ИЯФ СО РАН (возбуждение квантами  $x$ -ray диапазона) и накопителя DORIS (возбуждение квантами ВУФ-диапазона). На накопителе ВЭПП-3 импульсы СИ имели длительность  $\delta = 430\text{ ps}$ , частоту следования 4 MHz и энергию 5–60 keV. Для регистрации время-разрешенных спектров



**Рис. 1.** Спектры отражения ( $I$ ), возбуждения люминесценции ( $E_{\text{emission}} = 3.3 \text{ eV}$ ) для быстрого (2) и медленного (3) компонентов кинетики затухания люминесценции кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ ; время-интегрированный спектр возбуждения люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ -центров ( $E_{\text{emission}} = 2.7 \text{ eV}$ ) кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (0.5 mol.%) (4).  $T = 10.8 \text{ K}$ . Справа — диаграмма энергетических уровней  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ .

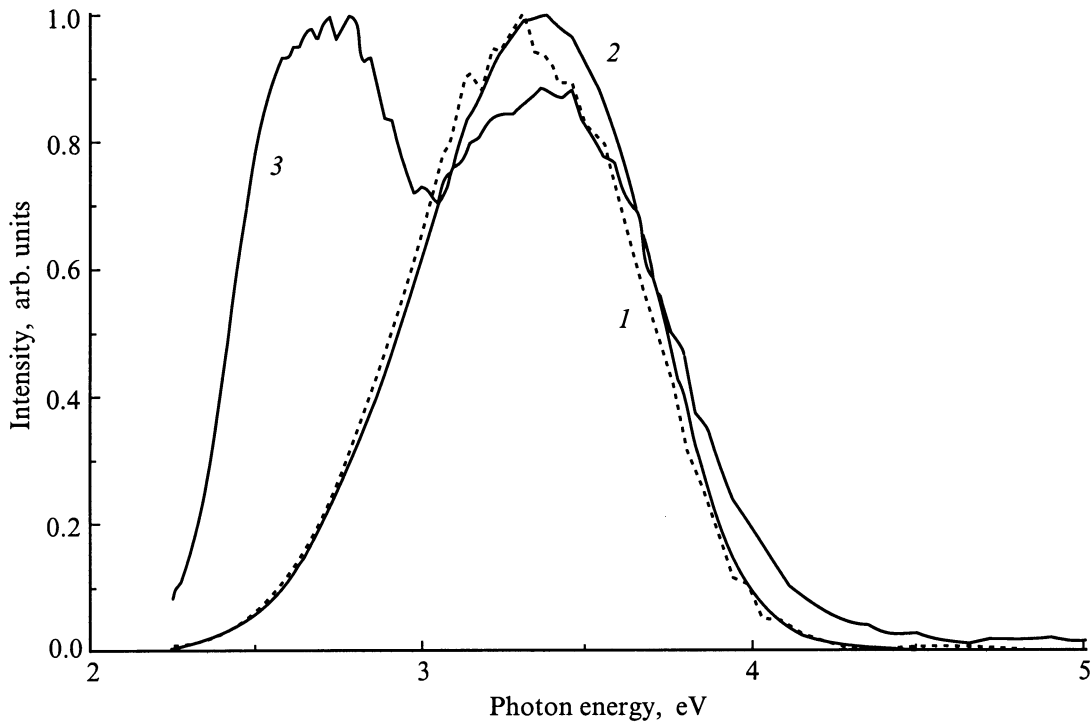
и кинетики затухания люминесценции применялся стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с временным разрешением (не хуже 200 ps) на основе диссектора типа ЛИ-602 [11]. На накопителе DORIS измерения были выполнены на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB [12]. Спектры возбуждения люминесценции были нормированы на равное число падающих на кристалл фотонов. Спектры излучения анализировались вторичным монохроматором Czerny–Turner и фотоэлектронным умножителем R2059 (Hamamatsu). Спектры люминесценции и возбуждения были измерены как для время-интегрированной люминесценции, так и для люминесценции, детектируемой во временных окнах (ширина временного окна  $\Delta t$ ), коррелированных относительно возбуждающего импульса СИ (задержка от начала импульса СИ  $\delta t$ ). Временная задержка и ширина временного окна, исходя из кинетики затухания, были установлены 2.2 и 8.2 ns для быстрого компонента и 23 и 111 ns для медленного компонента соответственно. Параметры кинетики затухания во всех экспериментах определялись методом расчета свертки. Спектры отражения были измерены при угле падения СИ  $17.5^\circ$ .

## 2. Результаты эксперимента и обсуждение

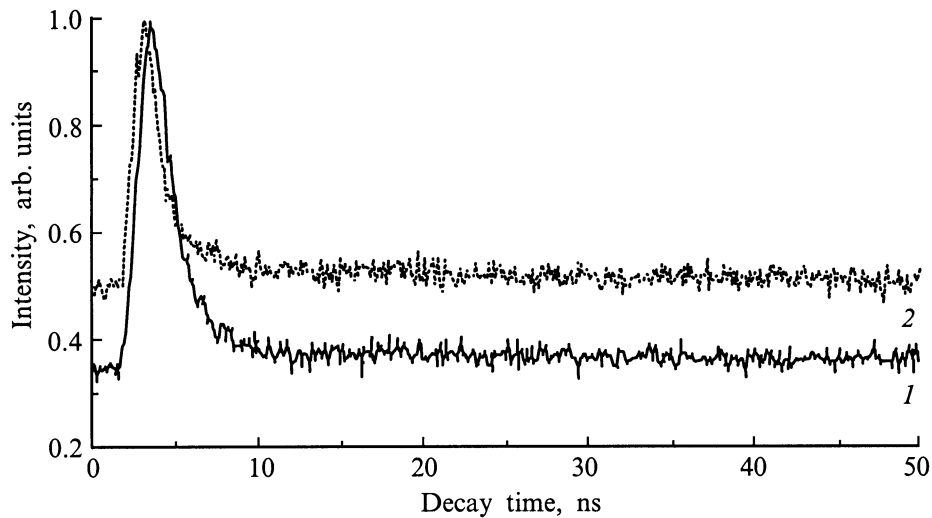
Спектр отражения (СО), измеренный в области энергий 5–40 eV, имеет две группы полос в области 7–12 и 17–27 eV (рис. 1). Анализ рентгеноэлектронных спектров и расчетов электронного строения в рамках

модели МО ЛКАО, выполненных для  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  в [13], а также наблюдающаяся существенная аналогия с СО трифторида лантана [9] позволяют связать низкоэнергетические полосы 7.0 и 10.4 eV с переходами электронов из валентной зоны, сформированной  $2p$ -состояниями кислорода, в зону проводимости, сформированную  $5d$ - и  $6s$ -состояниями  $\text{La}^{3+}$ . Следует отметить полное отсутствие в СО проявлений экситонов валентной зоны в области длинноволнового края фундаментального поглощения (ДКФП). Это затрудняет определение минимальной энергии межзонных переходов, оценка которой на основании измерения спектра возбуждения низкотемпературной термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и правила Урбаха [7] дает при 80 K  $E_g = 6.2\text{--}6.5 \text{ eV}$ . Рост коэффициента отражения при энергиях более 15 eV соответствует, вероятно, переходам из  $2p$ -состояний кислорода в более высокие области зоны проводимости, а полосы с области 19.5 и 22 eV — возбуждению расщепленных  $5p_{3/2}$ - и  $5p_{1/2}$ -уровней  $\text{La}^{3+}$  (возможно, катионные экситоны). Переходы с  $2s$ -уровней  $\text{O}^{2-}$  формируют в СО пик 26.5 eV. Построенная на основе этой интерпретации диаграмма энергетических уровней в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (рис. 1) определенно согласуется с положением энергетических уровней в рентгеноэлектронных спектрах этих кристаллов [13].

При возбуждении кристалла рентгеновским излучением, импульсами электронов или фотонами с  $E \geq 5.8 \text{ eV}$  при низких температурах в спектре люминесценции (СЛ) без временного разрешения наблюдается широкая полоса ( $E_m = 3.34 \text{ eV}$ , FWHM = 0.82 eV, квантовый выход  $\eta = 0.5$  относительно салициллата натрия при 80 K)



**Рис. 2.** Спектры быстрой (1), медленной (2) и время-интегрированной (3) люминесценции кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  (1, 2) и  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5\text{-Ce}$  (0.5 mol.%) (3).  $E_{\text{excitation}} = 6.2 \text{ eV}$ ,  $T = 10.8 \text{ K}$ .



**Рис. 3.** Кинетика затухания люминесценции 3.3 eV для кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ .  $E_{\text{excitation}} = 6.2$  (1) и 21.4 eV (2),  $T = 10.8 \text{ K}$ .

(рис. 2). Кинетика затухания этой люминесценции при селективном возбуждении фотонами в области ЛКФП или фотонами с энергией  $E > E_g$  при 10 K содержит быстрый ( $\tau = 1.7 \text{ ns}$ ) и медленный ( $\mu\text{s}$ -диапазон) компоненты (рис. 3). (Для медленного компонента кинетика неэкспоненциальна, при возбуждении импульсами электронов при 80 K  $\tau_{1/2} = 8 \mu\text{s}$ ). СЛ медленного компонента совпадает с СЛ, измеренным без временного разрешения, а СЛ быстрого компонента незначительно

смещен в длинноволновую сторону ( $E_m = 3.30 \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM} = 0.78 \text{ eV}$ ) (рис. 2).

Спектры возбуждения люминесценции (СВЛ) медленного и быстрого компонентов не имеют полос в области прозрачности, оба свечения возбуждаются исключительно лишь в области ЛКФП и при создании отдельных электронно-дырочных пар (ЭДП) (рис. 1). В области ДКФП их СВЛ имеют различия: максимум пика СВЛ быстрого компонента ( $E_m = 5.94 \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM} = 0.78 \text{ eV}$ )

несколько смещен в длинноволновую сторону относительно пика СВЛ медленного компонента ( $E_m = 6.05 \text{ eV}$ ,  $\text{FWHM} = 1.02 \text{ eV}$ ). С ростом энергии возбуждающих фотонов выше ДКФП выход обоих свечений падает. Это связано с ростом коэффициента поглощения в области межзонных переходов, что приводит к уменьшению глубины проникновения света в кристалл и рост числа актов безызлучательного распада ЭВ около поверхности. При  $E > 14 \text{ eV}$ , т.е. при энергиях  $E > 2E_g$ , наблюдается увеличение выхода обоих свечений. В области 18–27 eV, соответствующей возбуждению  $5p$ -уровней лантана, СВЛ и СО имеют ангибатный характер. Вторая область увеличения квантового выхода для быстрого и медленного компонентов и соответственно интегрального по времени свечения наблюдается при  $E > 4E_g$  (рис. 1). Сравнение СВЛ с СО, а также с рассчитанным из СО методом Крамерса–Кронига спектром поглощения показывает, что рост выхода люминесценции при  $E > 2E_g$  связан с проявлением эффекта размножения электронных возбуждений (РЭВ). Данные рентгеноэлектронных спектров по структуре валентной зоны [13] указывают, что в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  ширина валентной зоны порядка 10 eV (т.е. как и для большинства оксидов  $E_v > E_g$ ). Это обстоятельство наряду с наличием двух порогов роста квантового выхода люминесценции в области от  $2E_g$  до  $4e_g$  в соответствии с современными представлениями теории РЭВ [14] позволяют полагать, что в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  реализуется электронно-дырочный механизм РЭВ за счет генерации вторичных ЭДП в результате неупругого рассеяния как горячих фотоэлектронов, так и горячих фотодырок.

Введение ионов  $\text{Ce}^{3+}$  приводит к появлению интенсивной люминесценции ( $\eta = 0.4$  при 300 К) в области 2.7 eV (рис. 2). При селективном возбуждении импульсами СИ в полосе поглощения  $\text{Ce}^{3+}$  центров ( $E_{\text{exc}} = 4.7 \text{ eV}$ ) кинетика люминесценции безынерционна и описывается экспонентой  $\tau = 29 \text{ ns}$  при 300 К. При возбуждении электронным пучком или СИ рентгеновского диапазона постоянная времени кинетики затухания люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  увеличивается до  $\tau = 38\text{--}45 \text{ ns}$ , что обусловлено участием миграционных и рекомбинационных процессов в основной решетке. При этом на промежуточную локализацию носителей указывает также и появление стадии разгорания (4–6 ns при 300 К) в кинетике люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ -центров. В СВЛ  $\text{Ce}^{3+}$ -центров кристаллов  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5\text{--Ce}$  наблюдается внутрицентровое возбуждение в области 3.5–4.7 eV, связанное с  $4f$ -переходами в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Учитывая данные термоактивационной спектроскопии на облученных или прошедших термохимическую обработку кристаллах [7], следует считать, что в области ДКФП и межзонных переходов возбуждение  $\text{Ce}^{3+}$ -центров происходит по электронному рекомбинационному механизму:  $(\text{Ce}^{3+} + h^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+}; \text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^* \rightarrow \text{Ce}^{3+} + h\nu)$ . Все особенности в СВЛ  $\text{Ce}^{3+}$ -центров при этом, включая эффект РЭВ, соответствуют СВЛ 3.34 eV чистого кристалла (рис. 1). Следует отметить более высокие миграционные потери (см. подробнее [15]) относительно люминесценции

3.34 eV при передаче энергии пространственно удаленным примесным центрам. Это проявляется в более резком провале в СВЛ при энергиях несколько выше ДКФП. Тем не менее высокая эффективность передачи энергии, высокий квантовый выход при 300 К, выраженный эффект РЭВ наряду с быстрой кинетикой затухания люминесценции объясняют сделанное ранее предложение авторов [16] по использованию  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5\text{--Ce}$  в качестве сцинтилляционного материала.

Совокупность приведенных выше экспериментальных результатов подтверждает сделанное в [7] предположение о собственном характере свечения 3.34 eV в чистых кристаллах  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ . Наличие этого свечения в спектральном составе пиков ТСЛ напрямую указывает на его рекомбинационный характер. Для оксидов характерно, что в поле низкой симметрии происходит расщепление  $p$ -состояний валентной зоны, в результате чего одна из  $p$ -орбиталей оказывается несвязывающего типа [2]. Это приводит к тому, что масса дырок на несвязывающих орбиталях может значительно превышать их массу в остальной валентной зоне, т.е. дырка может автолокализоваться. В настоящее время на основании аналогии с бинарными или комплексными оксидами (например,  $\text{CaWO}_4$  [4]) можно полагать, что свечение 3.34 eV в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  возникает в результате рекомбинации электронов с автолокализованными дырками, представляющими собой поляроны малого радиуса типа  $\text{O}^-$ .

Отсутствие проявления экситонов в СО  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  в области ДКФП определяется, как и для соединений переходных  $d$ -металлов,  $pd$ -генеалогией потолка валентной зоны и зоны проводимости. Кроме того, по предположению [9], для  $\text{LaF}_3$  наличие незаполненных  $4f$ -уровней может заметно укорачивать время жизни  $5d$ -состояний  $\text{La}^{3+}$ , в силу чего экситонные состояния являются метастабильными. В то же время для  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  параметр  $\sigma_0 = 0.44$  в правиле Урбаха указывает на сильное экситон-фононное взаимодействие и возможность автолокализации экситонов. Эффективное возбуждение быстрого компонента 3.30 eV в области ДКФП при энергиях, меньших, чем максимум СВЛ медленного свечения 3.34 eV, указывает на характерное для оксидов [2–4] раздвоение релаксации ЭВ по несводимым друг к другу каналам. На основании этого мы полагаем, что в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$  экситоны метастабильны и поэтому не регистрируются в СО. Их наличие находит проявление только в процессах излучательной релаксации: излучательный переход из релаксированного состояния АЛЭ формирует спектр быстрого 3.30 eV свечения. Разрешенные переходы указывают на проявление синглетных АЛЭ, и хотя СВЛ 3.30 eV не совсем соответствует общей тенденции формирования СВЛ синглетных АЛЭ в изученных ЦГК (преимущественное возбуждение из  $n = 2$  состояний экситона [17]), он отражает указанную выше специфику релаксации ЭВ в  $\text{La}_2\text{Be}_2\text{O}_5$ .

Авторы признательны В.Н. Матросову за предоставление образцов, А.В. Кружалову за поддержку работы.

## Список литературы

- [1] Ч.Б. Лушик. Экситоны. Наука, М. (1985). С. 616.
- [2] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. ФТТ **33**, 7, 2000 (1991).
- [3] V. Mürk, O. Svinarenkov. Inorganic scintillators and their applications. Delft University Press, Delft (1995). P. 227.
- [4] V. Mürk, B. Namozov, B. Yaroshevich. Radiation Measurements **24**, 4, 371 (1995).
- [5] H.P. Janssen, R.F. Begley, R. Webb, R.C. Moris. J. Appl. Phys. **47**, 4, 1496 (1976).
- [6] A.A. Kaminskii, Ngoc Tran, S.E. Sarkisov, V.N. Matrosov, M.I. Timoshechkin. Physica Stat. Sol. (a), **59**, 1, 121 (1980).
- [7] А.В. Кружалов, В.А. Пустоваров, А.А. Маслаков, В.Л. Петров, Б.В. Шульгин. Оптика и спектроскопия **63**, 2, 457 (1987).
- [8] V.Yu. Ivanov, V.A. Pustovarov, A.V. Kruzhalov, B.V. Shulgin. Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. **A282**, 359 (1989).
- [9] C.G. Olson, D.W. Lynch, M. Piacentini. Phys. Rev. **B18**, 10, 5740 (1978).
- [10] L.A. Harris, R. Yakel. Acta Cryst. **B24**, 672 (1968).
- [11] V.A. Pustovarov, E.I. Zimin, A.L. Krymov, B.V. Shilgin. Review of Scientific Instrum. **63**, 6, 3521 (1992).
- [12] G. Zimmerer. Nucl. Instr. and Methods in Phys. Res. **A308**, 178 (1991).
- [13] Т.А. Бетенекова, А.В. Кружалов, Н.М. Осипова, В.П. Палванов, В.Л. Петров, И.Н. Шабанова. ФТТ **25**, 1, 175 (1983).
- [14] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. **B53**, 9, 5379 (1996).
- [15] А.Н. Васильев, В.В. Михайлин, И.В. Овчинникова. Изв. АН СССР, Сер. физ. **49**, 2044 (1985).
- [16] Л.В. Викторов, А.В. Кружалов, А.А. Маслаков, В.Л. Петров, Б.В. Шульгин, В.Н. Матросов. Авт. свид. СССР № 921328. Бюллетень изобретений **14** (1982).
- [17] T. Matsumoto, M. Shirai, K. Kanno. J. Phys. Soc. Japan. **64**, 987 (1995).