

В.П. Савчин¹, В.Т. Адамів², Я.В. Бурак², І.М. Теслюк²

Катодолюмінесценція $BaB_2O_4:M^{2+}$ ($M = Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$)

¹ Факультет електроніки, Львівський національний університет імені Івана Франка,
вул. Драгоманова 50, 79005, Львів, Україна, e-mail: savchyn@electronics.wups.lviv.ua

² Інститут фізичної оптики, вул. Драгоманова, 23, 79005, Львів, Україна, e-mail: adamiv@ifjo.lviv.ua

Представлені результати досліджень катодолюмінесценції ізовалентно заміщеного $BaB_2O_4:M^{2+}$ ($M = Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$). Встановлено, що спектри КЛ для $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$ ($M = Ba, Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$), не залежать від елемента заміщення і при температурі 295 К складаються тільки з однієї смуги випромінювання біля 3,45 еВ, тоді як при температурах нижче 160 К в спектрах появляється високоенергетична смуга в околі 4,30 еВ. Запропоновані механізм та моделі центрів випромінювання.

Ключові слова: катодолюмінесценція, борат барію, ізовалентне заміщення.

Стаття постуила до редакції 15.04.2009; прийнята до друку 15.03.2010.

Вступ

Метаборат барію (BaB_2O_4) при кімнатній температурі може існувати у двох структурних модифікаціях: високотемпературній центросиметричній α -фазі (прост. група $R\bar{3}c$) [1] і низькотемпературній нецентросиметричній β -фазі (прост. група $R3c$) [2]. Характерною особливістю BaB_2O_4 є незворотність фазового переходу $\beta \rightarrow \alpha$ при температурі 1198 К, а це означає, що високотемпературна α -фаза залишається в метастабільному стані як при кімнатній температурі, так і, принаймні, до температури 77 К [3]. Монокристали BaB_2O_4 обох модифікацій вважаються перспективними матеріалами для практичних застосувань в оптиці, а особливо β -фаза в нелінійній оптиці [4]. Відомо також, що безводні борати є перспективними в галузі ядерної техніки, як робочий матеріал для детекторів та дозиметрів, особливо нейтронних [5,6].

На сьогодні вже проведені дослідження люмінесцентних властивостей обох модифікацій монокристалів BaB_2O_4 у разі фото- (ФЛ), рентгено- (РЛ) і термозбудження (ТСЛ) [7-9]. Однак, повідомлення про дослідження катодолюмінесценції (КЛ) BaB_2O_4 , тим паче легованих ізовалентними елементами, відсутні.

Дана робота присвячена спектроскопічним дослідженням катодолюмінесценції полікристалічного $BaB_2O_4:M^{2+}$ ($M = Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$).

I. Методика експерименту

Полікристалічні зразки $BaB_2O_4:M^{2+}$ ($M = Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$) отримували за два етапи: на першому етапі спікали шихту шляхом багатоступінчастого твердофазного синтезу сполуки $Ba_{1-x}M_xB_2O_4$ ($x = 0,01$) з використанням $BaCO_3$, H_3BO_3 та MO ; на другому – шихту розтоплювали у Pt-тиглі в атмосфері повітря, гомогенізували розтоп упродовж 2 год. і охолоджували до кімнатної температури за 8 год. Вміст ізовалентного елемента заміщення в усіх випадках однаковий – 1 ат. %. Рентгеноструктурний аналіз показав, що зразки із заміщенням Ba на Sr і Ca кристалізуються в α -фазі, тоді як заміщення на Cd і Zn дають α -фазу з домішкою β -фази. Окремо виділяються зразки із заміщенням Ba на Mg , бо вони закристалізовані тільки в β -фазі. І, якщо для випадку Cd і Zn появу β -фази можна пояснити відмінністю їхніх зовнішніх електронних оболонок, тобто наявністю зовнішніх заповнених d -оболонок, то для Mg така ситуація поки що незрозуміла. З отриманої полікристалічної маси $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4:M^{2+}$ ($M = Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$) виготовляли зразки розміром приблизно $5 \times 5 \times 1$ мм.

Катодолюмінесценцію збуджували в температурному інтервалі від кімнатної до температури рідкого азоту, в імпульсному режимі ($\tau = 3$ мкс, $f = 20$ Гц). Енергія електронного пучка становила 9,5 кеВ, струм у пучку – 200 мкА, діаметр електронного пучка на зразку – 1 мм, кут падіння пучка на зразок – 30° . Люмінесцентне свічення проходило через монохроматор ДМР-4 і реєструвалось за допомогою

фотопомножувача ФЭУ-106 в інтервалі 1,5 - 5,0 еВ.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Спектри КЛ для $\text{Ba}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{B}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$), записані при температурах 295 і 77 К, приведені на рисунках 1 і 2. Як видно з цих рисунків, на всіх спектрах, незалежно від елемента заміщення,

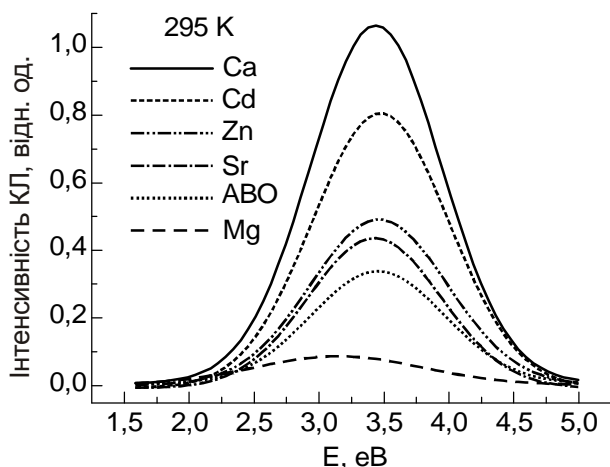


Рис. 1. Спектри КЛ для $\text{Ba}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{B}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$) при температурі 295 К.

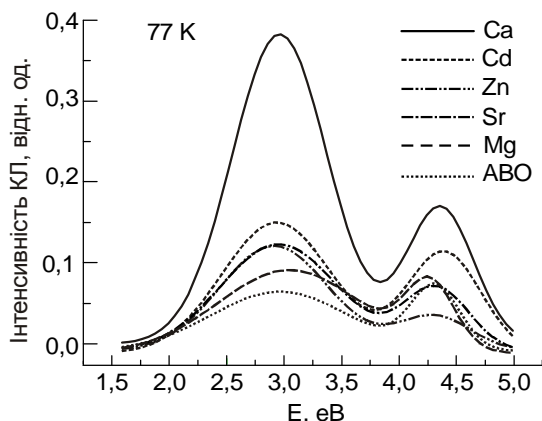


Рис. 2. Спектри КЛ для $\text{Ba}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{B}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$) при температурі 77 К.

при температурі 295 К спостерігається тільки одна смуга, а при 77 К – дві смуги випромінювання. Положення всіх максимумів смуг випромінювання КЛ, зафіксованих на рис.1 і рис.2, зведені у таблиці 1. При детальному аналізі можна зауважити деякі закономірності в положенні максимумів смуг ($h\nu_{\text{max}}$) для окремих груп елементів. Наприклад, для головної підгрупи 2-ї групи таблиці Менделєєва, до якої входять Ba, Sr, Ca (крім Mg), проявляється слабка тенденція до зменшення $h\nu_{\text{max}}$ низькоенергетичного максимуму зі зменшенням іонного радіуса елемента, причому при обох температурах. Зростання $h\nu_{\text{max}}$ високоенергетичного максимуму при 77 К виражене дуже чітко. Для додаткової підгрупи 2-ї групи таблиці Менделєєва, до якої входять Cd і Zn, усі максимуми поведуться ідентично – зсуваються до

нижчих енергій зі зменшенням іонного радіуса елемента (таблиця 1).

Набагато виразніше проявляються закономірності у змінах інтенсивності смуг випромінювання. Для прикладу, на рисунку 3 наведені спектри КЛ для $\text{Ba}_{0,99}\text{Ca}_{0,01}\text{B}_2\text{O}_4$, записані при фіксованих температурах в інтервалі 77 - 295 К. Як видно з цього рисунка, інтенсивність високоенергетичного максимуму швидко зменшується зі зростанням температури і він вже не реєструється вище 160 К. Інтенсивність низькоенергетичного максимуму після 160 К починає зростати з наростаючою швидкістю з нагріванням і досягає 7-ми кратного збільшення при 295 К. Варто зауважити, що високоенергетичний максимум присутній у всіх зразках, включаючи β -фазу BaB_2O_4 (причому, і в монокристалічних).

Порівняння отриманих нами КЛ спектрів зі спектрами випромінювання у разі інших механізмів збудження (РЛ, ТСЛ і ФЛ) [6-8] показує, що у них відсутній високоенергетичний максимум у всьому температурному інтервалі від кімнатної до температури рідкого азоту. Тільки у роботі [7] автори все таки зауважили при температурі 85 К слабку смугу люмінесценції з максимумом 295 нм (4,207 еВ) у разі збудження випромінюванням в області 180 нм і заявили, що вона може бути результатом випромінювальної анігіляції релаксованих (можливо автолокалізованих) екситоноподібних збуджень.

Щоб зрозуміти ці відмінності, необхідно порівняти різні механізми збудження люмінесценції. Процес збудження КЛ відбувається за ударним механізмом, причому тільки в приповерхневому шарі зразка (за нашими оцінками цей шар < 1 мкм). Це означає, що при бомбардуванні збуджуючими КЛ електронами з енергією 9,5 кеВ упродовж 3 мкс у зразках $\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{M}^{2+}$ утворюється певна кількість гарячих $e-h$ пар. Швидко втрачаючи надлишкову енергію внаслідок непружних зіткнень з атомами кристалічної ґратиці, ці вторинні електрони e і дірки h пробігають до їх захоплення пастками і центрами люмінесценції різні віддалі, залежно від рухливості. Як встановлено у роботі [10], BaB_2O_4 належить до кристалів з електронними пастками, але рухливість електронів у ньому значно вища, ніж дірок. Тому вторинні електрони швидко поширюються по об'єму, тоді як дірки і далі залишаються в місці утворення.

Механізм збудження РЛ, в принципі, мало відрізняється від механізму збудження КЛ, Х-кванти вибивають електрони з внутрішніх орбіт атомів, які своєю чергою діють за аналогією первинних електронів в механізмі збудження КЛ. Відмінність полягає у тому, що Х-кванти проникають на усю глибину кристала і, відповідно, РЛ збуджується в цілому об'ємі зразка. Механізм збудження ФЛ відрізняється від КЛ і РЛ тим, що процес відбувається селективно збудженням окремих центрів люмінесценції.

Коли ж поглянути на спектри пропускання і збудження люмінесценції в монокристалах α - і β - BaB_2O_4 [7], то можна побачити, що в області 240–290

Таблиця 1

Положення максимумів випромінювання КЛ полікристалічних зразків $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$ ($M = Ba, Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$) при температурах 295 і 77 К

T, K \ M^{2+}		Ba	Cd	Sr	Zn	Ca	Mg
295	$h\nu_{max}$, eB	3,45	3,47	3,43	3,46	3,44	3,15
77	$h\nu_{max}$, eB	2,98	2,94	2,96	2,92	2,96	3,05
	$h\nu_{max}$, eB	4,31	4,40	4,33	4,32	4,36	4,28

Таблиця 2

Зміни параметрів кристалічної ґратки сполук $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$, залежно від іонного радіуса домішки заміщення

M^{2+}	Ba^{2+}	Cd^{2+}	Sr^{2+}	Zn^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}
Радіус іона, Å	1.29	1.03	1.10	0.83	0.94	0.65
$Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$	α	$\alpha (+ \beta)$	α	$\alpha (+ \beta)$	α	β
a, Å	7,2340	7,2323	7,2325	7,2323	7,2313	–
c, Å	39,193	39,178	39,130	39,190	39,104	–

нм спостерігається деяке зростання поглинання, і крім того в області 240–270 нм (5,2–4,6 eB) є широка інтенсивна смуга збудження люмінесценції при 345 нм (3,5 eB). Отже, можна припустити, що при РЛ випромінювання в смузі 3,5 eB виходить вільно зі зразка, тоді як випромінювання в смузі 4,2 eB, поглинається з перевипромінюванням знову в смугу 3,5 eB. Так само можна пояснити, чому зі зменшенням температури РЛ має завжди одну смугу, інтенсивність якої зростає, а приповерхнєве світіння РЛ при 4,2 eB губиться на фоні дуже інтенсивної смуги 3,5 eB. При ФЛ інтегральне випромінювання набагато слабше, ніж при РЛ, тому й появилася можливість в авторів роботи [7] зафіксувати смугу випромінювання 4,2 eB.

Щоб пояснити зсуви $h\nu_{max}$ низькоенергетичного і високоенергетичних максимумів зі зміною іонного радіуса елемента заміщення, варто зіставити їх з відповідними змінами параметрів кристалічної ґратки сполук $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$ (наведені в таблиці 2).

Звертає на себе увагу, що зі зміною іонного радіуса ізовалентної домішки синхронно змінюється параметр ґратки c , тоді як параметр a практично залишається незмінним. Оскільки кристалічні ґратки обох фаз BaB_2O_4 належать до псевдосхаруватих структур з почерговим розміщенням шарів борокисневих комплексів $(B_3O_6)^{3-}$ і Ba^{2+} [1, 2], то виявлені зміни параметра ґратки c , зі зменшенням іонного радіуса ізовалентної домішки, свідчать про певний стиск шарів Ba^{2+} . Отже те, що положення обох максимумів люмінесценції на енергетичній шкалі змінюється зі зміною ізовалентної домішки, підтверджує висновки авторів робіт [7, 11, 12]. У цих роботах, при дослідженні спектрів ТСЛ, висловлена думка, що світіння в області 350 нм (піки 106 і 131 К) носить бімолекулярний характер і відповідальним за нього є

рекомбінація електронів і дірок в області Ва-О. Аналогічно, можна стверджувати, що центри люмінесценції в області 295 нм також пов'язані з йонами Ba^{2+} , але в дещо іншій координації, наприклад у міжвузлі.

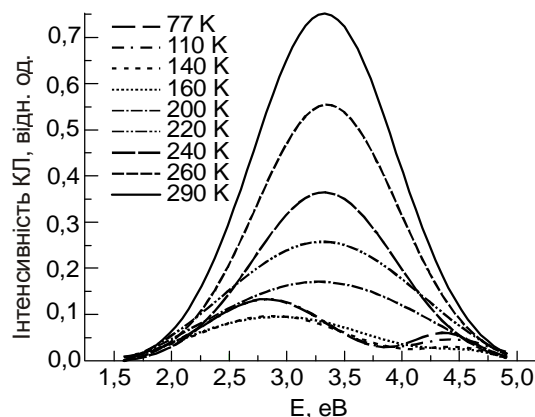


Рис. 3. Спектри КЛ для $Ba_{0,99}Ca_{0,01}B_2O_4$, записані при фіксованих температурах в інтервалі 77 – 295 К.

Збудження КЛ відбувається, головню, за ударним механізмом, що властиве якраз для сцинтиляторів. А для сцинтиляційних застосувань монокристалів важливим параметром є час висвічування τ . Наші оцінки параметра τ висвічування при КЛ дали результати: для повільної компоненти $\tau \sim 100$ мкс і для швидкої - $\tau \sim 5$ мкс.

Висновки

Встановлено, що спектри КЛ для $Ba_{0,99}M_{0,01}B_2O_4$ ($M = Ba, Cd, Sr, Zn, Ca, Mg$), не залежать від елемента

заміщення і при температурі 295 К складаються тільки з однієї смуги випромінювання біля 3,45 еВ, тоді як при температурах нижче 160 К в спектрах появляється високоенергетична смуга в околі 4,30 еВ. Якщо низькоенергетична смуга спостерігалась при всіх механізмах збудження люмінесценції, то високоенергетична смуга фактично виявлена нами вперше. Те, що випромінювання в околі 4,30 еВ не спостерігалось в спектрах люмінесценції навіть в спектрах РЛ при температурі 77 К, можна пояснити особливостями спектрів поглинання боратів барію, що спричинює поглинання високоенергетичної смуги випромінювання з перевипромінюванням енергії в низькоенергетичній смугі, яке вільно виходить зі зразка.

Савчин В.П. - доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики напівпровідників факультету електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка;

Адамів В.Т. - кандидат фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач сектору росту кристалів Інституту фізичної оптики;

Бурак Я.В. - доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник, завідувач відділу оптичного матеріалознавства Інституту фізичної оптики;

Теслюк І.М. - науковий співробітник сектору росту кристалів Інституту фізичної оптики.

- [1] D. Mighell, A. Perloff, S. Block. The Crystal Structure of the High Temperature form of Barium Borate, $\text{BaO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ // *Acta Cryst.*, **20**(6), pp. 819-823 (1966).
- [2] R. Frohlich. Crystal structure of the low temperature form of BaB_2O_4 single crystal // *Z. Kristallographie*, **168**, pp. 109-112 (1984).
- [3] І. С. Гірник, В. Т. Адамів, Я. В. Бурак, І. М. Теслюк. Теплове розширення монокристалів боратів літію та барію // *УФЖ*, **44**(9), сс. 1102-1106 (1999).
- [4] Y. Ishida, T. Yajima. Characteristics of a New Type SHG Crystal $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ in Femtosecond Region // *Opt. Commun.*, **62**(3), pp. 197-200 (1987).
- [5] Sangeeta, K. Chennakesavulu, D. G. Desai, S. C. Sabharwal, M. Alex, M. D. Ghodgaonkar. Neutron Flux measurements with an $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal // *Nucl. & Instr. Meth. Phys. Res. A*, **571**, pp. 699-703 (2007).
- [6] F. P. Doty, I. Zwieback, W. Ruderman. Solid state neutron detector and method for use // *US Patent N 6,388,260 B1* (2002).
- [7] Я. А. Валбис, Л. И. Ивлева, Ю. С. Кузьминов, В. А. Пуятс, М. Е. Спрингис. Люминисценция кристаллов $\alpha\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *Опт. и Спектроскопия*, **66**, pp. 308-311 (1989).
- [8] О. Т. Антоняк, В. Т. Адамів, Я. В. Бурак, М. С. Підзирайло. Свічення кристалів α - та $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ // *УФЖ*, **45**(6), pp. 689-694 (2000).
- [9] V. T. Adamiv, Ya. V. Burak, O. T. Antonyak, M. S. Pidzyrailo. Thermoluminescence on Polar and Nonpolar Phases of BaB_2O_4 Crystals // *Ferroelectrics*, **254**, pp. 143-150 (2001).
- [10] М. Панасюк, В. Капустяник, В. Цибульський, Я. Бурак, В. Адамів, І. Теслюк. Термостимульовані струми та релаксаційні процеси в монокристалах BaB_2O_4 // *Журнал фізичних досліджень*, **10**(2), сс.123-126 (2006).
- [11] С. Л. Любецкий, С. А. Барышев, В. А. Геркен, Г. А. Ермаков. Влияние фазового состава на термолюминесценцию в кристаллах BaB_2O_4 // *Опт. и Спектроскопия*, **72**(4), сс. 905-907 (1992).
- [12] V. Kisand, R. Kink, M. Kink, J. Maksimov. Low Temperature Optical Spectroscopy of Nonlinear BBO Crystals // *Physica Scripta*, **54**, pp. 542-544 (1996).

V. Savchyn¹, V. Adamiv², Ya. Burak², I. Tesluyk²

Cathodoluminescence of $\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$)

¹Physical Department, Ivan Franko National University of Lviv, Drahomanov Str. 23, 79005, Lviv, Ukraine
e-mail: savchyn@electronics.wups.lviv.ua

²Institute of Physical Optics, Drahomanov Str. 23, 79005, Lviv, Ukraine, e-mail: adamiv@ifp.lviv.ua.

The results of cathodoluminescence studies of isovalent substituted $\text{BaB}_2\text{O}_4:\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$) are presented. CL spectra of $\text{Ba}_{0,99}\text{M}_{0,01}\text{B}_2\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Cd}, \text{Sr}, \text{Zn}, \text{Ca}, \text{Mg}$) are established to be independent from substitution element and contain at 295 K only one emission band with maximum at 3.45 eV whereas at temperatures lower than 160 K the high energy band around 4.3 eV is appeared. The mechanism and models of emission centers are discussed.

Key words: cathodoluminescence, barium borate, isovalent substituted.