

Б.Ж. ТОКСАНБАЕВ^А, Е.А. ВАСИЛЬЧЕНКО^В, А.М. ЖУНУСБЕКОВ^А,
А.Ч. ЛУЩИК^В, В.П. НАГИРНЫЙ^В, Т.Н. НУРАХМЕТОВ^А, Ф.А. САВИХИН^В

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КАТИОННЫХ ЭКСИТОНОВ В КРИСТАЛЛАХ Gd_2SiO_5 (Представлена академиком НАН РК Н.Ж. Такибаевым)

Для монокристаллов Gd_2SiO_5 и $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ выделена и исследована люминесценция катионных экситонов (Gd^{3+}) и примесных Ce^{3+} -центров при возбуждении электронами 10 кэВ или фотонами 4-20 эВ при 5-8 К, или одиночными наносекундными импульсами электронов 300 кэВ при 80 К. Для Gd_2SiO_5 зарегистрирована тонкая структура f \leftrightarrow f электронных переходов в ионе Gd^{3+} с основного уровня $^8S_{7/2}$ на возбужденные уровни 6P_1 (поглощение в области ~ 4 эВ), 6I_1 (~4,5 эВ) и 6D_1 (~5 эВ), а также почти резонансные с этими переходами в поглощении линии излучения. Эффективность свечения 3,95 эВ ($^6P_1 \rightarrow ^8S_{7/2}$) при 8 К особенно высока, когда фотоны возбуждают окружающие Gd^{3+} ионы кислорода (6,8-8,0 эВ) или создают электроны и дырки в режиме размножения.

Разработка и усовершенствование быстрых радиационно-стойких сцинтилляторов является одним из основных направлений в физике сцинтилляционных материалов. Материалы на основе сложных оксидов редкоземельных элементов отличаются повышенной термической, химической и радиационной стойкостью, а также высоким световым выходом сцинтилляций, причем при использовании Ce^{3+} ионов в качестве центров люминесценции - и приемлемым быстродействием (см., например, [1]). Перспективны в том числе и легированные ионами Ce^{3+} сцинтилляторы на основе оксиортосиликата гадолиния (Gd_2SiO_5) и их более сложных аналогов (например, $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5$) [2-4]. Однако полное использование пока скрытых возможностей таких монокристаллов требует детального комплексного изучения механизмов их функционирования. Важная информация может быть получена при изучении базового материала Gd_2SiO_5 методами вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) и термоактивационной спектроскопии (ТАС) в широком диапазоне температур (5-700 К), как это было ранее сделано для многих щелочногалогидных кристаллов [5], включая LiF [6], и для $CaSO_4$ [7]. В настоящей работе приводятся оригинальные результаты комплексного исследования монокристаллов Gd_2SiO_5 высокого оптического качества и уровня чистоты. Некоторые характеристики Gd_2SiO_5 и $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ были ранее изучены в [2-4, 8]. Особое внимание мы уделили роли катионных электронных возбуждений Gd_2SiO_5 в процессах низкотемпературной люминесценции под воздействием УФ- и ВУФ-радиации, а также электронов с энергиями 5-10 или 300 кэВ.

Измерения выполнены на кристаллах Gd_2SiO_5 и $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (0,5 мол%), выращенных методом Чохральского в Институте сцинтилляционных материалов (Харьков, Украина) [4]. Использованы плоскопараллельные полированные пластины размером 6 \times 6 \times 0,4 мм³. Спектры оптического поглощения измерялись на спектрофотометре JASCO V-550 с пределом измерения оптической плотности OD = 4 и чувствительностью 0,01. Спектры катодолюминесценции в области 1,7-11 эВ измерялись при 5-420 К с использованием двухканальной системы (двойные вакуумный и ДМР-4 монохроматоры с фотоумножителем Hamamatsu R6838 или счетчиком фотонов Н6240) при возбуждении электронами 5-10 кэВ (подробнее смотри в [6]). В спектры излучения внесены все необходимые поправки. Быстрое свечение, возбуждаемое одиночными мощными импульсами электронов (300 кэВ, ~3 нс) генератора ГИН-600 системы Месяца-Ковальчука, регистрировалось при 80 или 300 К в нано- и микросекундных интервалах с помощью запоминающего осциллоскопа Tektronix TDS 3032 (см. [9]). Нормализованные по свечению эталонного салицилата натрия спектры возбуждения для различных свечений измерены при 8 К с использованием синхротронного излучения 4-20 эВ на канале SUPERLUMI (HASYLAB at DESY, Гамбург, Германия), детально описанном в [10].

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения Gd_2SiO_5 и $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ (0,5 мол%) при 295 К. В Gd_2SiO_5 четко видны узкие слабые линии, соответствующие запрещенным $4f^7 \rightarrow 4f^7$ электронным переходам $^8S_{7/2} \rightarrow ^6P_1$ (в области 4 эВ), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_1$ (~4,5 эВ) и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_1$

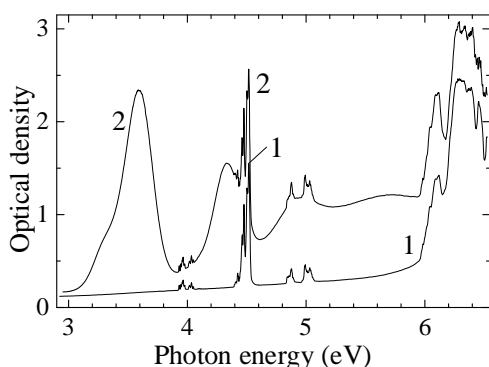


Рис. 1. Спектры оптического поглощения Gd_2SiO_5 (кривая 1) и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (0,5 мол%, кривая 2), измеренные с шагом 0,1 нм при 295 К.

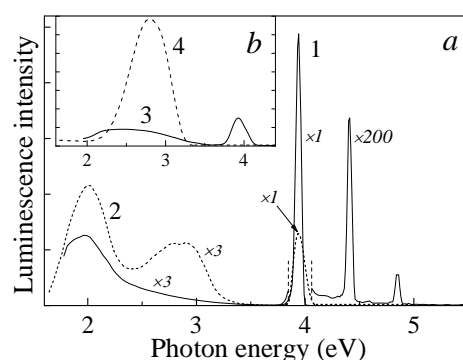


Рис. 2. Спектры катодоллюминесценции при возбуждении 10 кэВ электронами (a) и инерционной фосфоресценции (b), измеренные для Gd_2SiO_5 (1, 3) и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (2, 4) при 5 К.

(~5 эВ) в ионах Gd^{3+} . Значительно более интенсивное широкополосное поглощение зарегистрировано при разрешенных $4f^1 \rightarrow 5d^1$ переходах в Ce^{3+} в области 3,6 и 4,3 эВ для $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$. На рис. 2 представлены спектры катодоллюминесценции Gd_2SiO_5 и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ при возбуждении 10 кэВ электронами при 5 К. В спектре Gd_2SiO_5 видно интенсивное узкополосное свечение ~3,95 эВ и существенно более слабые линии свечения около 4,4 и 4,85 эВ, соответствующие люминесценции катионов Gd^{3+} (электронные переходы ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, ${}^6\text{I}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$, и ${}^6\text{D}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$), а также широкополосное свечение с максимумом ~2 эВ, имеющее коротковолновую компоненту при ~2,6 эВ. Свечение 2,5-3,2 эВ существенно лучше выражено в спектре катодоллюминесценции $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, хорошо возбуждается в полосах поглощения Ce^{3+} и соответствует, в основном, свечению примесных Ce^{3+} -центров [2]. Даже максимально чистые образцы Gd_2SiO_5 содержат некоторое

количество примесных ионов Ce^{3+} (Θ 0,01 мол%). Введение в Gd_2SiO_5 0,5 мол% Ce^{3+} -ионов приводит к ослаблению Gd^{3+} -свечения 3,95 эВ в ~3 раза, а также ослабляет предполагаемое свечение экситонов, автолокализованных на ионах кислорода (~2 эВ). На рис. 2 также приведены спектры инерционной (многоминутной) фосфоресценции, измеренные для Gd_2SiO_5 и $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ при 5 К после выключения возбуждающего пучка электронов. В обоих спектрах фосфоресценции регистрируется слабое широкополосное свечение 1,7-3,3 эВ. Свечение ионов Gd^{3+} при 3,95 эВ есть только в спектре Gd_2SiO_5 , присутствие же 0,5 мол% примесных ионов Ce^{3+} усиливает фосфоресценцию 2,4-3,2 эВ, но подавляет её при $h\nu > 3,2$ эВ.

Рис. 3 демонстрирует спектры возбуждения Gd_2SiO_5 , измеренные для выделенных монохроматором свечений 3,92 эВ (свечение Gd^{3+} , кривая 1) и 2,6 эВ (2) и 2,1 эВ (3) с использованием синхротронного излучения 4-20 эВ. Спектры излучения при возбуждения Gd_2SiO_5 фотонами 10,8 (4) или 16,5 эВ (5). Спектры измерены при 8 К.

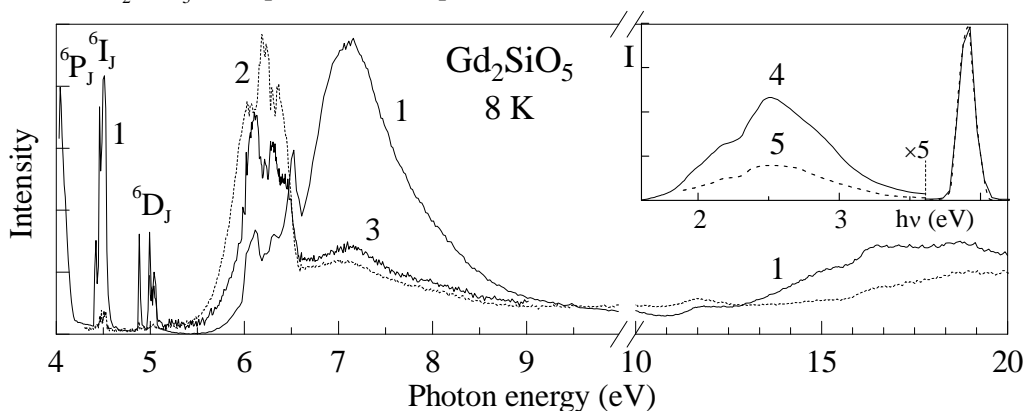


Рис. 3. Спектры возбуждения, измеренные в Gd_2SiO_5 для в свечений 3,92 эВ (свечение Gd^{3+} , кривая 1) и 2,6 эВ (2) и 2,1 эВ (3) с использованием синхротронного излучения 4-20 эВ. Спектры излучения при возбуждения Gd_2SiO_5 фотонами 10,8 (4) или 16,5 эВ (5). Спектры измерены при 8 К.

Gd^{3+} эффективно возбуждается в областях 4,1; 4,45; 6,5-8,0 и 16-20 эВ, в то время как в области 9-13 эВ свечение 2,6 эВ, связанное с цериевыми примесными центрами, возбуждается даже более эффективно, чем собственное свечение катионов $\sim 3,95$ эВ. Фотоны 16-20 эВ создают горячие носители (электроны проводимости или дырки), энергии которых уже достаточно для создания вторичных электронных возбуждений. В нашем случае для возбуждения ионов кислорода около Gd^{3+} нужны горячие носители с энергией 6,8-8,0 эВ. На вставке рис. 3 приведены спектры излучения, измеренные при возбуждении Gd_2SiO_5 фотонами 10,8 или 16,5 эВ при 8 К. В случае возбуждения фотонами 16,5 эВ эффективность Gd^{3+} -свечения (полуширина полосы с максимумом $\sim 3,95$ эВ не превышает 0,15 эВ) относительно широкой полосы свечения 1,9-3,2 эВ удваивается.

Моноклинная кристаллическая решетка оксиортосиликата гадолиния имеет винтовую ось по направлению U с проходящими через нее слоями ионов Gd^{3+} , входящих в состав полиэдров с семью или девятью ионами кислорода (один из ионов кислорода наиболее близок к Gd^{3+}). Согласно рис. 3, эффективность возбуждения Gd^{3+} -свечения при 8 К высока в области энергий возбуждающих фотонов 6,8-8,0 эВ, связанной с передачей энергии возбужденных состояний кислорода ионам Gd^{3+} . При повышении температуры наблюдается резкое тушение свечения $\sim 3,95$ эВ и к 40 К свечение ослаблено в десятки раз (см. рис. 4). К сожалению, имеющиеся данные (отсутствие четкого

плато в области $T < 15$ К) не позволяют уверенно утверждать о соответствии или несоответствии процесса теплового тушения люминесценции катионных экситонов формуле Мотта, обычно используемой для описания такого рода процессов в высокосимметричных кубических кристаллах (см., например, [5]). Отметим лишь, что тепловое тушение свечения 3,9 эВ с энергией активации $\sim 0,15-0,20$ эВ несколько зависит от энергии возбуждающих фотонов: 7,2, 8,5 или 16,5 эВ (рис. 4).

Важной характеристикой быстрых свечений в Gd_2SiO_5 является их длительность в нано- и микросекундном диапазоне. Такие свечения были изучены нами в спектральном диапазоне 1,7-5,2 эВ при 80 К при возбуждении монокристаллов Gd_2SiO_5 одиночными импульсами электронов (300 кэВ, ~ 3 нс). В качестве примера на рис. 5 приведены некоторые кривые затухания свечения, измеренные для разных областей спектра излучения. Затухание очень слабого свечения 5 эВ описывается экспонентой с $t = 5$ нс (т.е. на аппаратурном пределе разрешения). Как и в других широкощелевых оксидах импульс этого свечения соответствует внутризонной люминесценции, интенсивность которой практически не зависит от температуры измерения [11]. Свечения в области 3,9 и 4,0 эВ характеризуются $t_1 = 8$ нс и $t_2 = 77$ нс, но их интенсивность превышает уровень внутризонной люминесценции. По нашему мнению, это свечение соответствует излучательным переходам ${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в Gd^{3+} , в сотни раз ослабленным тепловым тушением (см. рис. 4) и, соответственно, с сильно укорочен-

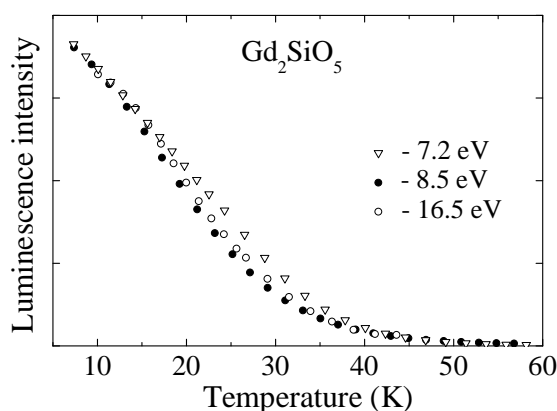


Рис. 4. Кривые теплового тушения Gd^{3+} -свечения 3,92 эВ при возбуждении Gd_2SiO_5 фотонами 7,2 эВ (∇), 8,5 эВ (\bullet) и 16,5 эВ (\circ).

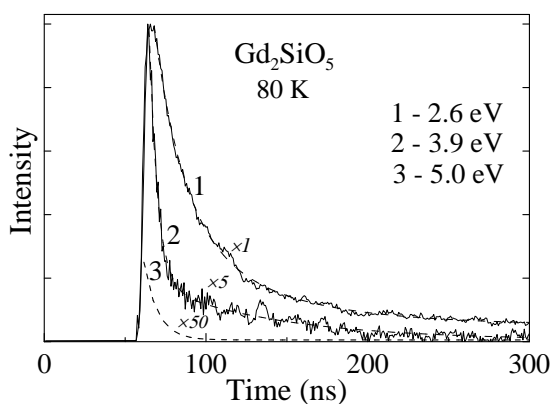


Рис. 5. Кривые затухания свечения 2,6 эВ (кривая 1), 3,9 эВ (2) и 5 эВ (3), измеренные после возбуждения Gd_2SiO_5 импульсом электронов 300 кэВ длительностью 3 нс при 80 К.

ченным t . В области неэлементарной полосы свечения 2,2-3,2 эВ кинетика затухания импульсов свечения сильно замедляется и описывается двумя экспонентами, наблюдается слабое разгорание свечения. Для 2,6 эВ затухание описывается $t_1 = 18$ нс и $t_2 = 62$ нс.

Для общего рассмотрения излучательных и безызлучательных переходов в катионной подрешетке Gd_2SiO_5 и $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ мы использовали обобщенную схему электронных переходов в ионах Gd^{3+} для широкощелевых фторидов ($LiGdF_4$, GdF_3 и др.), предложенную в [12] и использованную затем для фосфора $CaSO_4:Gd^{3+}$ [7]. Согласно этой схеме для разрешенных электронных переходов $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$ в поглощении ионов Gd^{3+} требуется необычно большая энергия 10-11 эВ. Наряду с обратными излучательными переходами $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ во фторидах имеют место $4f^7 \rightarrow 4f^7$ переходы в красной области спектра (${}^6G_7 \rightarrow {}^6I_7$ и ${}^6G_7 \rightarrow {}^6P_7$), а также излучательные переходы с 6D_7 , 6I_7 и 6P_7 в основное состояние гадолиния ${}^8S_{7/2}$. Из данных рис. 1 и 2 следует, что в области электронных переходов ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_7$ и ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6D_7$ в ионах Gd^{3+} осуществляется и эффективное возбуждение поглощающих в этой области примесных ионов Ce^{3+} . Gd^{3+} -свечение ~3,95 эВ приходится на область глубокого провала в спектре поглощения Ce^{3+} -центров. В $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5$ с $x = 0,74$ область расщепленных в низкосимметричных полях 5d-уровней Ce^{3+} смещается, вызывая тем самым существенную реабсорбцию свечения Gd^{3+} в области 3,9-4,0 эВ. Как известно (см., например, [5]), в широкощелевых кристаллах кроме прямого возбуждения примесных центров люминесценции имеет место и создание электронных возбуждений на окружающих примесный центр ионах. Аналогом таких околопримесных возбуждений являются возбужденные состояния ионов кислорода, близких к катионам Gd^{3+} в Gd_2SiO_5 . Энергия этих возбужденных состояний кислорода превышает 6P_7 , 6I_7 , 6D_7 и другие $4f^7$ уровни Gd^{3+} . По нашему мнению, широкая полоса возбуждения для свечения катионных экситонов ~3,9 эВ в области 6,5-8,0 эВ как раз соответствует поглощению соседних с Gd^{3+} ионов кислорода. Эта общая схема заслуживает дальнейшего экспериментального и, особенно, теоретического анализа.

Настоящая работа выполнена при поддержке Научного фонда Эстонии (грант 7825) и

программы Евросоюза «ЕС Research Infrastructure Action within the FP6 Program through the Contract RII3-CT-2004-506008 (IASFS)».

ЛИТЕРАТУРА

1. Lecoq, P., Annenkov, A., Gektin, A., Korzhik, M., Pedrini, C. Inorganic Scintillators for Detector Systems. Physical Principles and Crystal Engineering. Berlin:Springer, 2006.
2. Иванов В.Ю., Пустоваров В.А., Курм М., Шлыгин Е.С., Ширинский К.И. Перенос энергии в кристаллах Gd_2SiO_5 -Ce, Y_2SiO_5 -Ce и $Be_2La_2O_5$ -Ce при селективном ВУФ- и остоном облучении // ФТТ. 2005. Т. 47. С. 1435-1439.
3. Иванов В.Ю., Шлыгин Е.С., Пустоваров В.А., Мазуренко В.В., Шульгин Б.В., Ширинский К.И. Собственная люминесценция редкоземельных оксиортосиликатов // ФТТ. 2008. Т. 47. С. 1628-1634.
4. Bondar' V.G., Krivoshein V.I., Martynov V.P., Nagornaya L.L., Ryzhikov V.D. Optimization of thermal conditions in growing of GSO:Ce crystals by Czochralski technique // Functional Materials. 2005. V. 12, P. 196-200.
5. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989.
6. Nakonechnyi S., Körner T., Lushchik A., Lushchik Ch., Babin V., Feldbach E., Kudryavtseva I., Liblik P., Pung L., Vasil'chenko E. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 379-394.
7. Kudryavtseva I., Liblik P., Lushchik A., Maaroo A., Vasil'chenko E., Azmaganbetova Z., Nurakhmetov T., Toxanbayev B.. Electron-hole and excitation processes in $CaSO_4$ doped with Gd^{3+} , Tb^{3+} and Dy^{3+} // J. Lumin. 2009, in print.
8. Shimizu S., Ishibashi H., Ejiri A., Kubota S. Luminescence decay of Ce-doped GSO under excitation of VUV photons with energy less than 30 eV at room temperature // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. V. 486. P. 490-495.
9. Lushchik A., Savikhin F., Tokbergenov I. Fast intrinsic emissions in wide-gap oxides under electron irradiation. // Radiat. Eff. Defects Solids. 2002. V. 157, P. 537-543.
10. Zimmerer G. Status report on luminescence investigations with synchrotron radiation at HASYLAB. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 1991. V. 308. P. 178-186.
11. Вайсбург Д.И., Семин Б.Н. Внутрizonная радиолюминесценция диэлектриков. // Изв. АН СССР. Сер. физическая. 1992. Т. 56. С. 103-112.
12. Kirm M., Stryganyuk G., Vielhauer S., Zimmerer G., Makhov V.N., Malkin B.Z., Solovyev O.V., Abdulsabirov R.Yu., Korablava S.R. Vacuum-ultraviolet 5d-4f luminescence of Gd^{3+} and Lu^{3+} ions in fluoride matrices. // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. 075111.
13. В. Toxanbayev, E. Vasil'chenko, A. Zhunusbekov, A. Lushchik, V. Nagirnyi, T. Nurakhmetov, F. Sahikhin, «Luminescence of cation excitons in Gd_2SiO_5 crystals».

Резюме

Gd_2SiO_5 және $Gd_2SiO_5:Ce^{3+}$ монокристаллдарды энергиялары 10 кэВ электрондармен, 4-20 эВ фотондармен және 300 кэВ импульстық наносекундтық электрондармен 5-80К температура аралығында қоздырылған кездегі катиондық экситондардың (Gd^{3+}) және Ce^{3+} -жарық шығару орталықтарының табиғаты зерттелді. Gd_2SiO_5 кристаллындағы Gd^{3+} катионының энергетикалық күйлерінің $f \rightarrow f$ электрондық ауысыларымен анықталатын 13 ${}^8S_{7/2}$ негізгі күйінен 6P_7 қозған күйіне (жұтылу аймағы ~ 4 эВ), 6I_7 (~4,5 эВ), 6D_7 (~5 эВ) және керісінше, қозған күйден негізгі күйіне көшуіне сәйкес келетін жұтылу және шығару спектрлері анықталды. Егер кристаллдағы Gd^{3+} ионын оның жанындағы қозған күйдегі оттегі немесе электрон-кемтіктондық меншікті қозулар энергияларын беріп қоздыратын болса 3,95 эВ сәйкес