

Динамика электронных возбуждений и перенос энергии в боратах лития—гадолиния, легированных редкими землями

© И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев*, Р.П. Явецкий*

Уральский государственный технический университет (УПИ),
620002 Екатеринбург, Россия

* Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,
61001 Харьков, Украина

E-mail: ogo.dpt.ustu.ru

Представлены результаты люминесцентных исследований кристаллов боратов лития $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, легированных ионами Eu^{3+} и Ce^{3+} , $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ при селективном возбуждении синхронным излучением в области энергий возбуждения 3.7–27 eV при 10 и 290 K. Обнаружена эффективная передача энергии между редкоземельными ионами $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ по резонансному механизму, а также в результате электронно-дырочной рекомбинации. Изучена быстрая кинетика затухания активаторной люминесценции Ce^{3+} -центров при внутрицентровом фотовозбуждении и возбуждении в области переходов „зона–зона“. Проведен анализ механизмов возбуждения люминесценции и излучательной релаксации электронных состояний ионов редкоземельных элементов, обсуждаются процессы передачи энергии в этих кристаллах.

PACS: 78.55.Hx, 61.72.jn

Кристаллы литий–гадолиниевого бората $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO), легированные ионами редкоземельных активаторов, представляют значительный интерес как потенциальный оптический материал для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом [1–3]. С кристаллографической точки зрения они относятся к моноклинной сингонии, обладают центром симметрии (пространственная группа симметрии $P2_1[\bar{c}]$). К настоящему времени для кристаллов LGBO получены первичные данные по дефектам, радиационно-стимулированным процессам [4,5], люминесценции [3,6] и сцинтилляционным свойствам [1,7].

Настоящая работа продолжает цикл исследований, начатый нами в [3], и посвящена изучению динамики электронных возбуждений и переноса энергии в кристаллах боратов лития–гадолиния, легированных ионами редкоземельных элементов. В работе исследованы кристаллы LGBO, легированные ионами церия или европия, а также кристаллы $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$. Образцы для исследований представляли собой плоскопараллельные прозрачные пластины размером $6 \times 5 \times 1$ mm. Все кристаллы были выращены в Институте монокристаллов НАН Украины (Харьков) методом Чохральского в воздушной атмосфере [8,9].

Спектры фотolumинесценции (ФЛ) и спектры возбуждения ФЛ были измерены при селективном возбуждении синхротронным излучением в области энергий возбуждения 3.7–27 eV при 10 и 290 K на станции SUPERLUMI лаборатории HASYLAB (Гамбург) [10]. Детали эксперимента приведены в работе [3].

При внутрицентровом (прямом) фотовозбуждении ($h\nu < E_g \approx 9$ eV) LGBO:Ce и LGBO:Eu наблюдаются типичные спектры люминесценции ионов Ce^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} (рис. 1). Из сопоставления спектров ФЛ и спектров возбуждения ФЛ ионов Ce^{3+} , Eu^{3+} и Gd^{3+} (рис. 1–3) можно заключить, что в кристал-

лах LGBO имеет место эффективный канал резонансной передачи энергии от матричного иона Gd^{3+} ионам активаторов Eu^{3+} или Ce^{3+} .

Действительно, полоса в спектре возбуждения в области 4.0 eV (рис. 2) соответствует энергии свечения Gd^{3+} (рис. 1), поэтому его люминесценция мо-

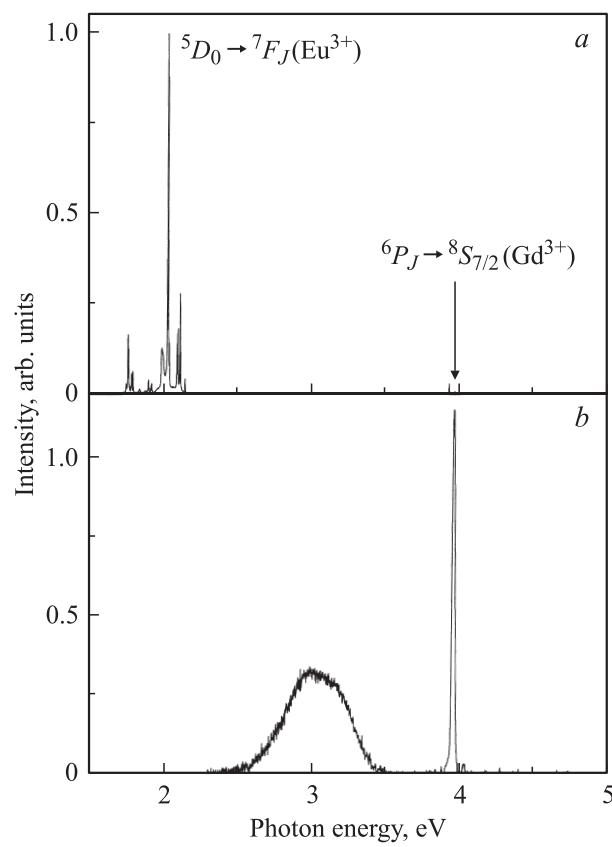


Рис. 1. Спектры ФЛ при 290 K кристаллов LGBO:Eu ($h\nu = 6.78$ eV) (a) и LGBO:Ce ($h\nu = 6.88$ eV) (b).

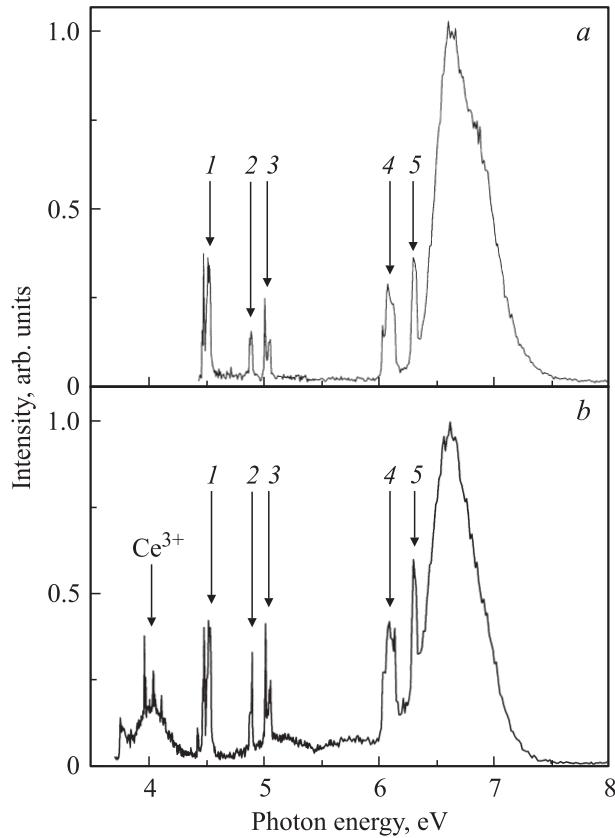


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ при 3.02 (a) и 3.97 еВ (b) кристаллов LGBO:Ce при $T = 295\text{ K}$. Стрелками показаны переходы Gd^{3+} : $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I$ (1), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{9/2}$ (2), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6D_{1/2,7/2,2,3/2,5/2}$ (3), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_{7/2}$ (4), $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_{3/2,13/2}$ (1).

жет возбуждать $d-f$ -люминесценцию Ce^{3+} в области 3.02 еВ, т.е. имеет место передача энергии от Gd^{3+} к Ce^{3+} по резонансному механизму. Это подтверждается сходством спектров возбуждения ФЛ Gd^{3+} и Ce^{3+} в области 4.5–7.0 еВ. Похожая картина имеет место в кристаллах LGBO:Eu (рис. 3). Наряду с характерным спектром свечения Eu^{3+} наблюдается та же линия излучения Gd^{3+} (3.97 еВ), которая возбуждает $f-f$ -переходы в Eu^{3+} .

В таком случае можно ожидать, что при передаче энергии по резонансному механизму кинетика затухания ФЛ будет определяться не только радиационным временем жизни Ce^{3+} ($\tau = 28\text{ ns}$), но и сравнительно большим временем жизни ионов Gd^{3+} в возбужденном состоянии. Именно такой результат был получен нами в эксперименте: при возбуждении ионов Ce^{3+} по резонансному механизму (например, при $h\nu = 6.11$ или 6.7 еВ) кинетика затухания ФЛ содержит только компоненты микро- и миллисекундного диапазонов.

Для интерпретации широких полос при 5–6 и 6.7 еВ в спектрах возбуждения ФЛ кристаллов LGBO привлечем данные теоретических расчетов. Согласно [11], энергия переноса заряда между лигандным кислородом,

преимущественно формирующим, по-видимому, как и для других боратов, потолок валентной зоны, и примесным ионом европия в оксидах ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ или $\text{Eu}^{3+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Eu}^{2+} + \text{O}^-$) составляет около 5.0 еВ. На основании этого широкую полосу при 5–6 еВ, наблюдавшуюся в спектрах возбуждения ФЛ всех рассмотренных кристаллов боратов лития, содержащих ионы европия, LGBO:Eu, $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ (рис. 3), следует интерпретировать как полосу заряда $\text{Eu}-\text{O}$.

Полосу при 6.7 еВ в спектрах возбуждения ФЛ Eu^{3+} также следует интерпретировать как полосу переноса заряда ($\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$), несмотря на то что ее низкоэнергетический сдвиг (около 3 еВ) относительно расчетных данных [11] представляется значительным. Причиной энергетического сдвига может быть гибридизация атомных орбиталей кислорода и бора при формировании валентной зоны кристалла. В ряде кристаллов, содержащих ионы гадолиния, также обнаружена похожая широкая полоса возбуждения в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, интерпретированная как полоса переноса заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$: $\text{GdAl}_3(\text{BO}_3)_4:\text{Eu}$ (8.2 еВ), $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ (6.7 еВ), $\text{Gd}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}$ (6.8 еВ) и $\text{GdAlO}_3:\text{Eu}$ (7.3 еВ) [12].

Весомым аргументом в пользу такой интерпретации являются наши экспериментальные данные (рис. 2, 3).

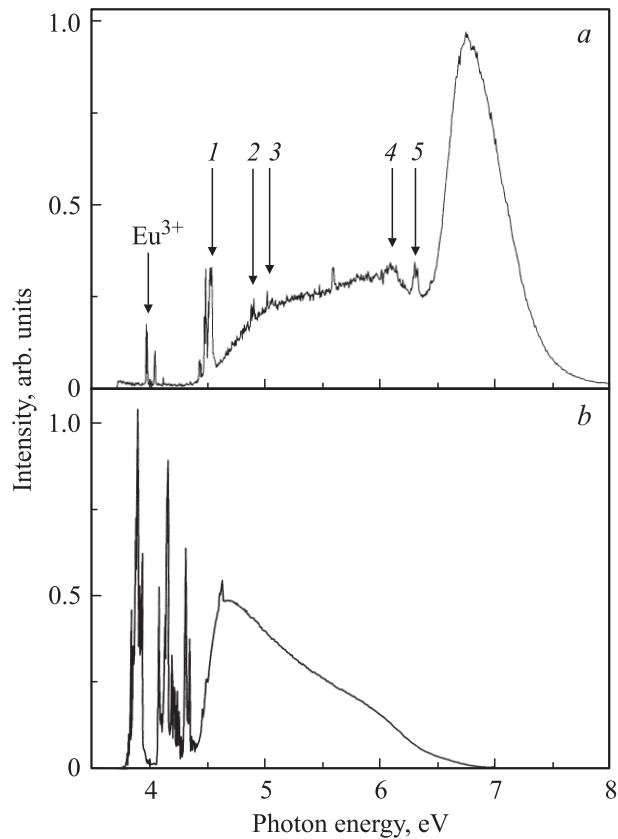


Рис. 3. Спектр возбуждения ФЛ при 2.02 еВ кристалла LGBO:Eu при 290 К (a) и $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ при 10 К (b). Стрелками показаны переходы Gd^{3+} в тех же обозначениях, что на рис. 2.

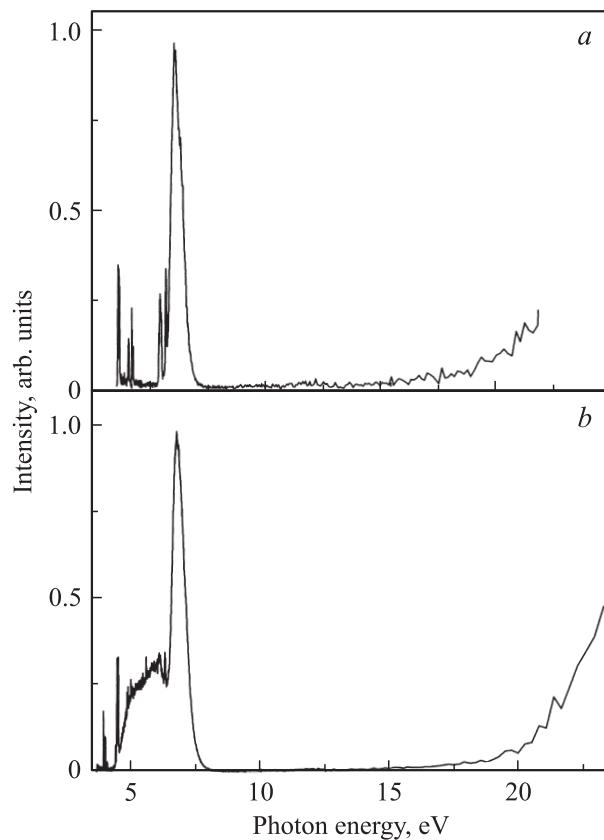


Рис. 4. Времяразрешенные спектры возбуждения ФЛ при 290 К кристаллов LGBO:Ce ($E_m = 3.02$ еВ), измеренные во временному окне шириной $\Delta t = 30$ нс, задержанном относительно начала импульса возбуждения на $\delta t = 4.2$ нс (а), и LGBO:Eu ($E_m = 2.02$ еВ, $\Delta t = 90$ нс, $\delta t = 60$ нс) (б).

Из этих данных следует, что полоса при 6.7 еВ в спектрах возбуждения активаторной люминесценции наблюдается только для кристаллов, содержащих ионы Gd^{3+} . Тогда как в кристаллах $Li_6Eu(BO_3)_3$, не содержащих ионы Gd^{3+} , данная полоса в спектрах возбуждения ФЛ Eu^{3+} не проявляется (рис. 3).

Из спектров возбуждения примесных свечений, измеренных с временным разрешением в широкой области энергий (рис. 4), следует, что в области 8–17 еВ их выход очень низок. Принимая во внимание оценку энергии $E_g \approx 9$ еВ [7,8], такой вид спектров возбуждения ФЛ в области межзонного возбуждения следует связать с высокими безызлучательными потерями энергии электронных возбуждений вследствие их высокой подвижности. В области энергий возбуждения $h\nu > 2E_g$ наблюдается рост выхода ФЛ (рис. 4). В принципе это может указывать на проявление эффекта фотонного умножения в этих кристаллах за счет генерации горячими носителями вторичных электронно-дырочных пар, что обычно обусловливает увеличение выхода ФЛ при возбуждении фотонами с энергией $h\nu > 2E_g$.

Таким образом, выполнено исследование люминесценции кристаллов LGBO, легированных ионами Eu^{3+}

и Ce^{3+} , $Li_6Eu(BO_3)_3$ при селективном возбуждении синхротронным излучением в широкой области энергий возбуждения: при прямом фотовозбуждении внутрицентровой ФЛ, при возбуждении в области межзонных переходов. Установлено, что при возбуждении в вакуумной ультрафиолетовой области наблюдается свечение примесных центров Eu^{3+} , Ce^{3+} и свечение ионов матрицы Gd^{3+} . Идентифицированы линии в спектрах ФЛ и спектрах возбуждения ФЛ. Обнаружена эффективная резонансная передача энергии от ионов Gd^{3+} к примесным ионам Eu^{3+} и Ce^{3+} .

Список литературы

- [1] J.B. Czirr, G.M. Mac Gillivray, R.R. Mac Gillivray, P.J. Seddon. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **424**, 15 (1999).
- [2] C.W.E. van Eijk. Rad. Measurements **38**, 337 (2004).
- [3] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.И. Омельков, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. Опт. и спектр. **102**, 66 (2007).
- [4] V.N. Baumer, M.F. Dubovik, B.V. Grinyov, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov. Rad. Measurements **38**, 359 (2004).
- [5] R. Yavetskiy, M. Dubovik, A. Tolmachev, V. Tarasov. Phys. Status Solidi C **2**, 268 (2005).
- [6] C.T. Garapon, B. Jacquier, J.P. Chaminade, C. Fouassier. J. Lumin. **34**, 211 (1985).
- [7] J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen. IEEE Trans. Nucl. Sci. **48**, 1158 (2001).
- [8] A.N. Shekhovtsov, A.V. Tolmachev, M.F. Dubovik, E.F. Dolzhenkova, T.I. Korshikova, B.V. Grinyov, V.N. Baumer, O.V. Zelenskaya. J. Cryst. Growth **242**, 167 (2002).
- [9] R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev. J. Cryst. Growth **276**, 485 (2005).
- [10] G. Zimmerer. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **308**, 178 (1991).
- [11] A. Belsky, J.C. Krupa. Displays **19**, 185 (2000).
- [12] Y.H. Wang, T. Endo, X. Guo, Y. Murakami, M. Ushirozawa. J. Soc. Inform. Desplay **12**, 495 (2004).