

# 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  $\text{Eu}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$  при селективном возбуждении синхронным излучением в области энергий возбуждения 3.7–27 эВ при 10 и 290 К. 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  $\text{Ce}^{3+}$ -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.jp

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  $6 \times 5 \times 1$  мм. Все кристаллы были выращены в Институте монокристаллов НАН Украины (Харьков) методом Чохральского в воздушной атмосфере [8,9].

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

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

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

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

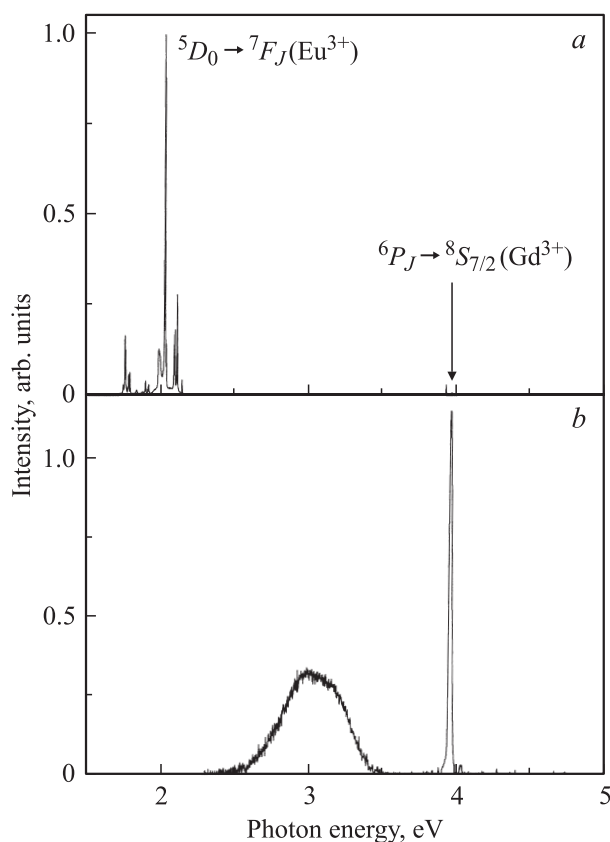
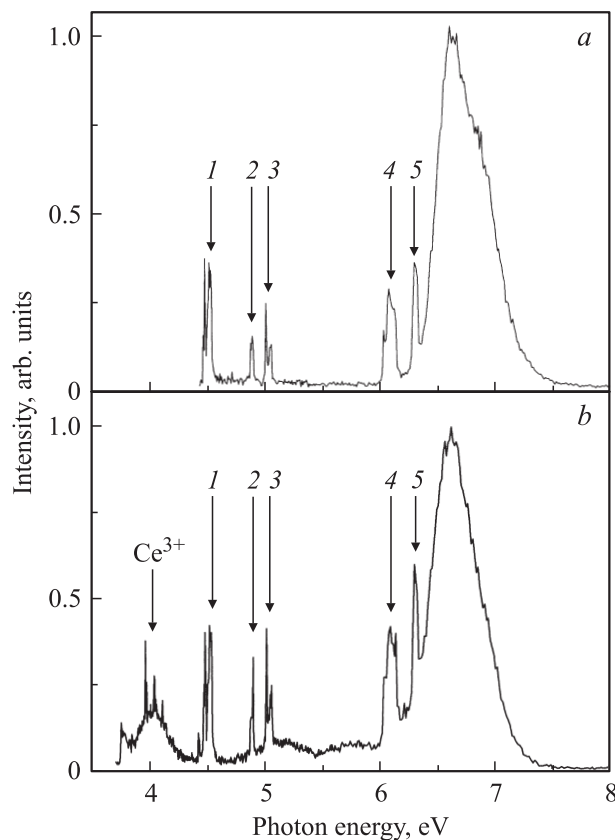


Рис. 1. Спектры ФЛ при 290 К кристаллов LGBO:Eu ( $h\nu = 6.78$  эВ) (a) и LGBO:Ce ( $h\nu = 6.88$  эВ) (b).



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

жет возбуждать  $d-f$ -люминесценцию  $Ce^{3+}$  в области 3.02 eV, 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 eV. 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 eV), которая возбуждает  $f-f$ -переходы в  $Eu^{3+}$ .

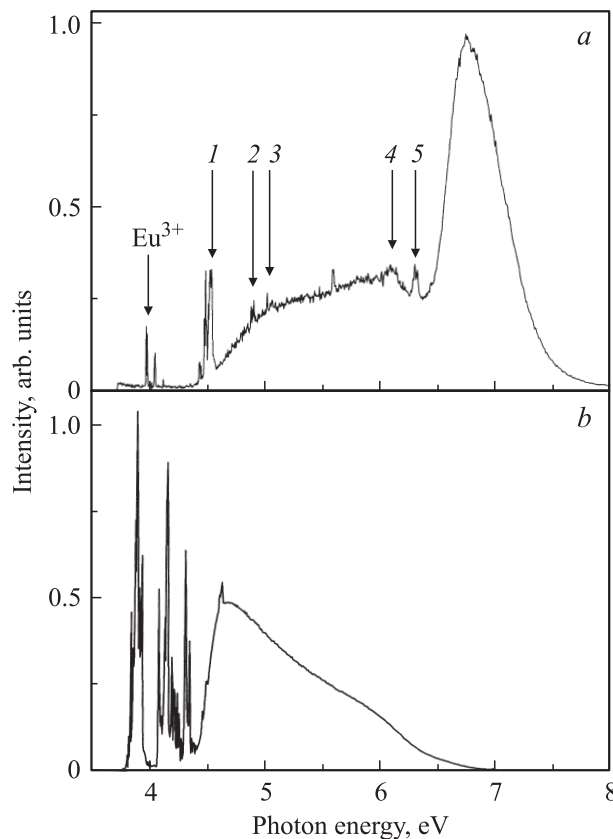
В таком случае можно ожидать, что при передаче энергии по резонансному механизму кинетика затухания ФЛ будет определяться не только радиационным временем жизни  $Ce^{3+}$  ( $\tau = 28$  ns), но и сравнительно большим временем жизни ионов  $Gd^{3+}$  в возбужденном состоянии. Именно такой результат был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

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

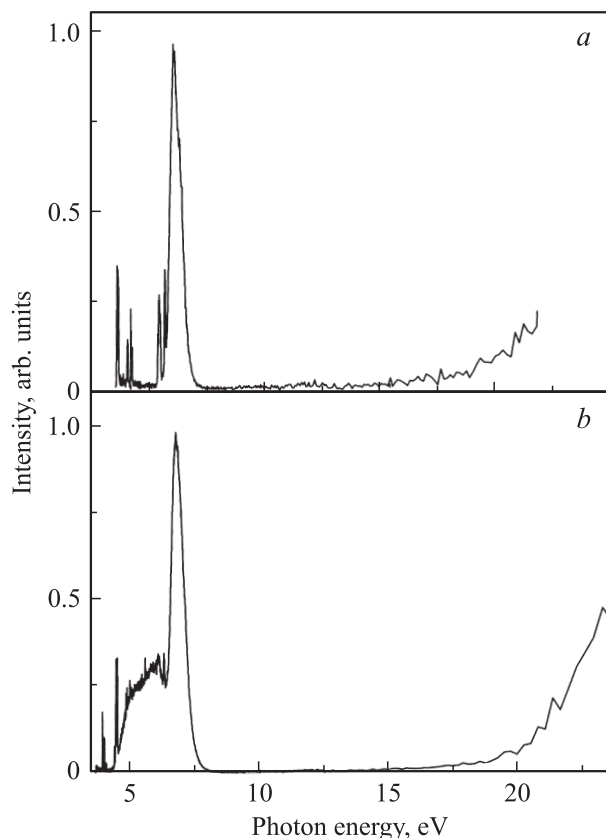
преимущественно формирующим, по-видимому, как и для других боратов, потолок валентной зоны, и примесным ионом европия в оксидах ( $O^{2-} \rightarrow Eu^{3+}$  или  $Eu^{3+} + O^{2-} \leftrightarrow Eu^{2+} + O^-$ ) составляет около 5.0 eV. На основании этого широкую полосу при 5–6 eV, наблюдаемую в спектрах возбуждения ФЛ всех рассмотренных кристаллов боратов лития, содержащих ионы европия, LGBO:Eu,  $Li_6Eu(BO_3)_3$  (рис. 3), следует интерпретировать как полосу заряда  $Eu-O$ .

Полосу при 6.7 eV в спектрах возбуждения ФЛ  $Eu^{3+}$  также следует интерпретировать как полосу переноса заряда ( $O^{2-} \rightarrow Gd^{3+}$ ), несмотря на то что ее низкоэнергетический сдвиг (около 3 eV) 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  $O^{2-} \rightarrow Gd^{3+}$ :  $GdAl_3(BO_3)_4:Eu$  (8.2 eV),  $Ca_4GdO(BO_3)_3:Eu$  (6.7 eV),  $Gd_2SiO_5:Eu$  (6.8 eV) и  $GdAlO_3:Eu$  (7.3 eV) [12].

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



**Рис. 3.** Спектр возбуждения ФЛ при 2.02 eV кристалла LGBO:Eu при 290 K (а) и  $Li_6Eu(BO_3)_3$  при 10 K (b). Стрелками показаны переходы  $Gd^{3+}$  в тех же обозначениях, что на рис. 2.



**Рис. 4.** Временноразрешенные спектры возбуждения ФЛ при 290 К кристаллов LGBO:Ce ( $E_m = 3.02$  eV), измеренные во временном окне шириной  $\Delta t = 30$  ns, задержанном относительно начала импульса возбуждения на  $\delta t = 4.2$  ns (a), и LGBO:Eu ( $E_m = 2.02$  eV,  $\Delta t = 90$  ns,  $\delta t = 60$  ns) (b).

Из этих данных следует, что полоса при 6.7 eV 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 eV их выход очень низок. Принимая во внимание оценку энергии  $E_g \approx 9$  eV [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 обуславливает 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 внутрицентральной 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. Display **12**, 495 (2004).