

УДК 539.21.535.37

©1994

ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА ХЛОРИДА ЦЕРИЯ

А. С. Волошиновский, П. А. Родный, О. Т. Антоняк, Н. С. Пидзырайло

При импульсном рентгеновском и ультрафиолетовом режимах возбуждения измерены спектрально-кинетические параметры люминесценции кристалла CeCl_3 . Показано, что при фотовозбуждении за основные полосы люминесценции 338 и 360 нм с временем спада $\tau = 32 \pm 2$ нс ответственны $5d - 4f$ переходы иона Ce^{3+} . Для рентгенолюминесценции кристалла характерны одна полоса 364 нм и рекомбинационный механизм излучения. Установлено, что спектр возбуждения люминесценции в области 210–330 нм антикоррелирует с известным спектром поглощения CeCl_3 . Рассмотрен механизм переноса энергии к центрам свечения в кристалле.

Трехвалентные ионы церия широко используются в качестве активатора в различных кристаллических матрицах и растворах [1]. Полосы люминесценции, обусловленной межконфигурационными $d - f$ переходами иона Ce^{3+} , расположены вблизи границы ультрафиолетовой и видимой областей спектра, т.е. в области, удобной для регистрации фотоприемниками. Кроме того, Ce^{3+} имеет наибольшую вероятность излучательных $5d - 4f$ переходов среди редкоземельных ионов. Большой интерес представляют ионные кристаллы, в которых церий выполняет роль основного катиона и одновременно является центром люминесценции, т.е. активатором. Это так называемые самоактивированные кристаллы или концентрированные системы типа CeF_3 , KCeF_4 , CeCl_3 и т.д. Особенно активно исследуется фторид церия: изучается механизм люминесценции кристалла [2,3], предпринимаются попытки улучшения его сцинтилляционных параметров [2,4,5]. В то же время, как отмечено в работе [6], необходимо исследовать другие концентрированные системы с целью поиска быстрых, тяжелых сцинтилляторов.

В настоящей работе предпринято исследование люминесцентных характеристик хлорида церия — соединения, наиболее близкого по параметрам к сцинтилляционному кристаллу CeF_3 . Предполагалось, что изучение характеристик CeCl_3 позволит не только разобраться в механизме люминесценции этого кристалла, но и лучше понять процессы, происходящие во фториде церия. Заметим, что такой редкоземельный хлорид, как PrCl_3 , достаточно хорошо изучен и используется в лазерной технике [7].

1. Методика эксперимента

Спектрально-кинетические характеристики люминесценции образцов CeCl_3 измерялись при возбуждении короткими импульсами рентге-

новского и ультрафиолетового излучений. Использовалась трехэлектродная рентгеновская трубка РТИ2-0.05 с модулятором, позволяющим получать импульсы с наименьшей длительностью 1.5 нс. Частота следования импульсов 100 кГц. При режиме работы трубки 40 кВ, 0.3 А энергия рентгеновского излучения, падающего на образец за один импульс, составляла приблизительно 10^{-10} Дж. Источником ультрафиолетовых импульсов длительностью 1 нс и частотой следования 20 кГц служила работающая в атмосфере азота разрядная лампа. Преимуществами обоих источников являются малые габариты и удобство работы. Обычно для получения импульсов с аналогичными параметрами приходится использовать синхротрон [3].

Регистрация излучения образцов осуществлялась в режиме счета фотонов в системе старт-стоп. Стартовый световой импульс поступал от эталонного сцинтиллятора BaF_2 и регистрировался фотоэлектронным множителем ФЭУ-71. Световой импульс от исследуемого образца через монохроматор МДР-2 поступал на другой фотоэлектронный множитель ФЭУ-100. Блоки усиления и время амплитудного преобразования собраны в системе КАМАК и обеспечивают временное разрешение 50 пс.

Схема измерения спектров возбуждения люминесценции содержала импульсную дейтериевую лампу ($\Delta t = 10$ нс) и монохроматор МДР-12. Для измерений использовались поликристаллические образцы CeCl_3 , размещенные в криостате, позволяющем работать в диапазоне температур 77-400 К.

2. Результаты эксперимента

Спектры излучения хлорида церия приведены на рис. 1, а спектры возбуждения люминесценции — на рис. 2. Как видно из рис. 1, а, спектральный состав излучения CeCl_3 зависит от длины волны возбуждающего света. Для длинноволновой (300-330 нм) полосы возбуждения и серии коротковолновых ($\lambda < 280$ нм) полос возбуждения характерны две полосы фотолюминесценции (ФЛ) 338 и 360 нм. При возбуждении вблизи 280 нм регистрировались полосы ФЛ 350 и 375 нм (рис. 1, а, кривая 2).

В отличие от CeF_3 [2,4] обе пары полос CeCl_3 имеют одинаковые константы экспоненциального спада люминесценции: $\tau = 32 \pm 2$ нс (рис. 3, кривая 1). Параметр τ CeCl_3 соответствует основной постоянной спада люминесценции CeF_3 , однако в хлориде церия не регистрировалась быстрая компонента свечения, характерная для CeF_3 (~ 5 нс) [2]. Время спада ФЛ CeCl_3 существенно не изменялось в диапазоне температур 77-300 К. Величина τ сохраняла свое значение для различных длин волн излучения в диапазоне 320-380 нм. При $\lambda > 380$ нм регистрировалось небольшое возрастание времени спада: для $\lambda \simeq 400$ нм время спада ФЛ близко к 40 нс. Этот факт, а также отличие (малая структурность) спектра возбуждения (рис. 2, кривая 4) для длинноволновой части ФЛ позволяют говорить о наличии еще одного (третьего) типа излучения в CeCl_3 . Заметим, что три типа полос излучения ионов Ce^{3+} регистрировались в кристалле $\text{BaF}_2\text{-Ce}$ [8]. В спектрах ФЛ длинноволновое излучение CeCl_3 имело низкую интенсивность, однако оно уверенно регистрировалось при рентгеновском возбуждении (рис. 1, в).

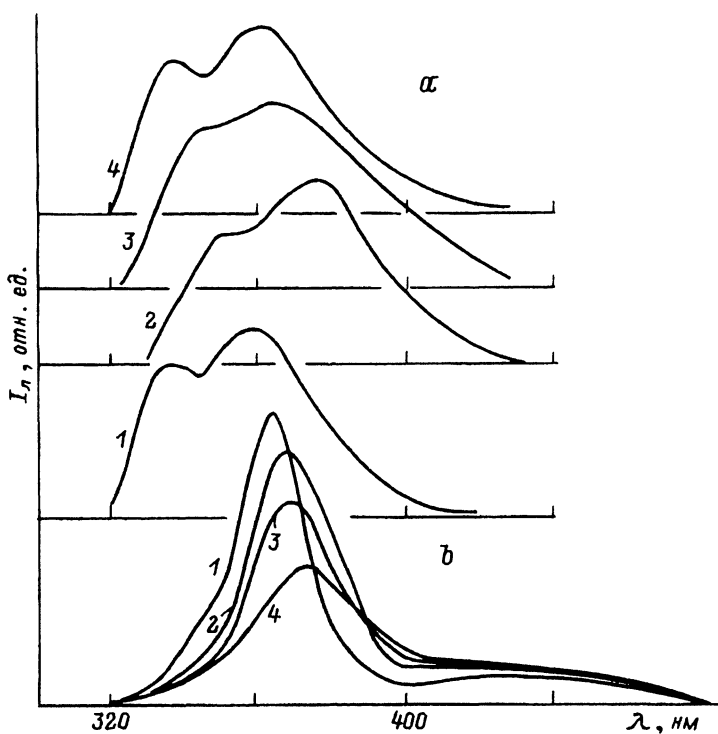


Рис. 1. а) Спектры фотолюминесценции CeCl_3 при различных длинах волн возбуждающего света: 230 (1), 275 (2), 290 (3) и 310 нм (4) при $T = 77$ К. в) Спектры рентгенолюминесценции CeCl_3 при $T = 77$ (1), 170 (2), 220 (3) и 290 К (4).

Характеристики рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов CeCl_3 отличались от таковых при оптическом возбуждении. В спектрах РЛ преобладала одна полоса 364 нм (77 К), более коротковолновое излучение имело очень низкую интенсивность (рис. 1, в). С ростом температуры максимум полосы РЛ смещался в длинноволновую область спектра, а интенсивность РЛ слегка уменьшалась (рис. 1, в). Спад интенсивности РЛ во времени имел не экспоненциальный характер (рис. 3, кривая 2). Условно на кривой спада РЛ можно выделить следующие константы: $\tau_1 = 16$ нс (вклад этой компоненты в импульс люминесценции составляет 65%), $\tau_2 = 40$ нс (30%) и $\tau_3 = 75$ нс (5%).

На рис. 4 приведена схема энергетических зон и уровней кристалла CeCl_3 . Схема построена на основе известных фотоэмиссионных спектров CeCl_3 [9] и полученных в настоящей работе оптических спектров.

3. Обсуждение результатов

Обсуждение полученных результатов проведем путем сравнения характеристик CeCl_3 с хорошо изученной системой CeF_3 , а также с другими церийсодержащими соединениями.

Основные полосы ФЛ CeCl_3 338 и 360 нм следует приписать межконфигурационным $5d - 4f$ переходам иона Ce^{3+} . Переходы осуществляются из нижнего $5d$ -состояния на $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ уровни основного

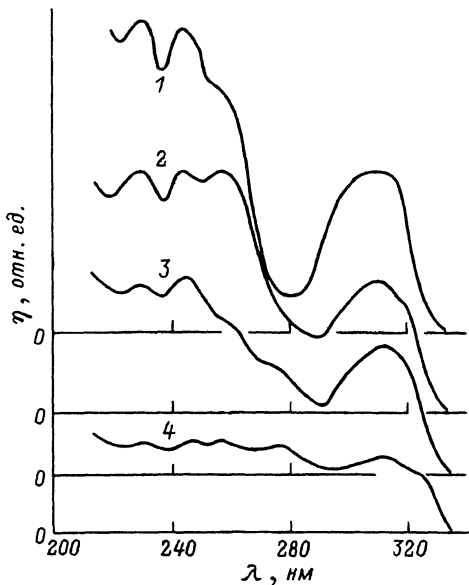


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции CeCl_3 для различных длин волн излучения (выделяемый спектральный интервал $\Delta\lambda = 8$ нм): 335 (1), 345 (2), 360 (3) и 380 нм (4) при $T = 77$ К.

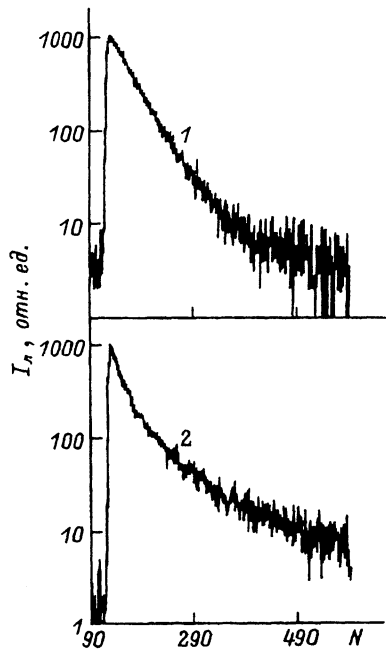


Рис. 3. Кинетика люминесценции CeCl_3 при 77 К: фотовозбуждение на длине волны 350 нм (регистрация на $\lambda = 350$ нм) (1), рентгеновское возбуждение (интегральная регистрация) (2).

По оси абсцисс — номер канала N , в одном канале 0.61 нс.

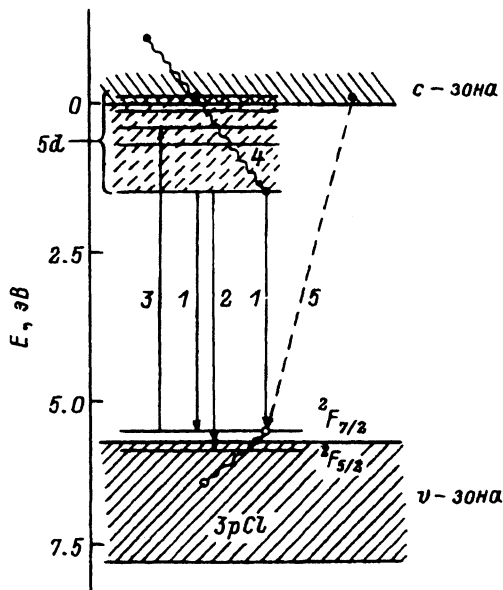


Рис. 4. Схема энергетических зон кристалла CeCl_3 и возможные электронные переходы.

состояния иона (рис. 4, переходы 1 и 2). Это утверждение основано на следующих экспериментальных данных.

1) Энергетический зазор (~ 0.22 эВ) между полосами ФЛ соответствует спин-орбитальному расщеплению $4f$ -состояния иона Ce^{3+} на $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ уровни.

2) Время высвечивания 32 нс соответствует расчетам вероятности $5d - 4f$ переходов [10] и экспериментальным значениям τ в других матрицах [1,2].

3) Спектры возбуждения люминесценции (рис. 2, кривые 1-3) находятся в соответствии со спектром поглощения кристалла [9], а также с системой уровней иона Ce^{3+} в кристалле.

Наличие в спектре ФЛ полос другого типа 350 и 375 нм (рис. 1, кривая 2) можно связать по аналогии с кристаллами CeF_3 [2], $\text{LaF}_3\text{-Ce}$ [3] и $\text{BaF}_2\text{-Ce}$ [8] с различным положением ионов Ce^{3+} в матрице. Энергетическое расстояние между максимумами полос двух типов близко. Это говорит о том, что излучательные переходы осуществляются из разных возбужденных состояний на уровни основного состояния иона Ce^{3+} . На существование дополнительных каналов распада возбужденных состояний указывает также наличие длинноволнового излучения, имеющего малоструктурный спектр возбуждения (рис. 2, кривая 4). Эти вопросы требуют дальнейших исследований.

Отсутствие зависимости времени спада люминесценции CeCl_3 от температуры свидетельствует о небольшом взаимодействии с окружением даже возбужденных $5d$ -состояний иона Ce^{3+} . Из теории [11] известно, что интегралы перекрывания открытой $5d$ -оболочки Ce^{3+} с $2p$ -оболочкой F^- в кристаллах флюорита приблизительно в 10 раз больше, чем соответствующие величины для закрытой $4f$ -оболочки Ce^{3+} . Отсутствие быстрого (< 10 нс) компонента люминесценции в CeCl_3 при сходстве спектральных параметров CeCl_3 и CeF_3 не находит простого объяснения. Возможно, здесь играет какую-то роль перекрывание системы возбужденных $5d$ -состояний Ce^{3+} и зоны проводимости кристалла CeCl_3 (рис. 4).

Спектры излучения и возбуждения иона Ce^{3+} в CeCl_3 смещены в длинноволновую область по сравнению с соответствующими спектрами CeF_3 . Смещение связано с большими межионными расстояниями в CeCl_3 по сравнению с CeF_3 . По этой причине ширина запрещенной зоны CeCl_3 $E_g \simeq 6$ эВ меньше, чем E_g CeF_3 (~ 10 эВ).

Рассмотрим более подробно схему энергетических зон кристалла CeCl_3 (рис. 4). Заполненная валентная зона образована преимущественно $3p$ -состояниями иона хлора. Дно зоны проводимости образуют $5d$ - и $6s$ -состояния церия. (Аналогичная ситуация в кристалле LaCl_3 , не имеющем $4f$ -электронов [9]). Закрытая $4f$ -оболочка Ce^{3+} сильно экранирована, поэтому она не участвует в образовании энергетических зон кристалла. Даже в концентрированных системах типа CeCl_3 и CeF_3 $4f$ -оболочки соседних ионов мало взаимодействуют, поэтому в схеме (рис. 4) основное состояние иона Ce^{3+} изображено в виде уровней. В CeCl_3 в отличие от CeF_3 только верхний $^2F_{7/2}$ уровень попадает в запрещенную зону кристалла. Нижний $^2F_{5/2}$ уровень основного со-

стояния иона Ce^{3+} , как следует из фотоэмиссионных данных [9], расположен в валентной зоне кристалла.

Необычность ситуации для CeCl_3 и CeF_3 заключается в том, что $5d$ - и $6s$ -состояния образуют зону проводимости и эти же конфигурации фигурируют в запрещенной зоне как возбужденные состояния $4f$ -электрона. Считается, что мы имеем дело со связывающими и антисвязывающими орбиталями $5d$ - и $6s$ -конфигураций [11]. В спектрах, соответствующих внутриионным $4f - 5d$ переходам церия в CeCl_3 (переходы типа β на рис. 4), регистрировалось максимальное значение коэффициента поглощения $4 \cdot 10^4 \text{см}^{-1}$ [9]. Расчетное значение силы осциллятора для перехода из основного состояния иона Ce^{3+} на нижний $5d$ -уровень составляет $3.2 \cdot 10^{-3}$ [10]. Для фундаментального поглощения кристалла (переходы $3p\text{Cl} \rightarrow 5d, 6s\text{Ce}$) характерны значения коэффициента поглощения $\sim 10^6 \text{см}^{-1}$.

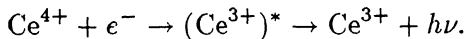
Хлорид церия имеет гексагональную кристаллическую структуру с локальной C_{3h} симметрией для иона Ce^{3+} . В этом случае $5d$ -состояние Ce^{3+} должно расщепляться на пять шарковских уровней. Верхний из пяти $5d$ -подуровней попадает в зону проводимости кристалла CeCl_3 (рис. 4). Это следует из наличия в спектре поглощения четырех максимумов [9], а также из энергетических соотношений регистрируемых спектров излучения и возбуждения.

Сопоставление спектров возбуждения (рис. 2, кривые 1-3) основных полос люминесценции со спектром поглощения CeCl_3 [9] показывает, что, как и в CeF_3 [5], эти спектры антикоррелируют. Провалы в спектре возбуждения соответствуют максимумам спектра поглощения кристалла. Эффект выжигания дыр в спектрах возбуждения CeCl_3 и CeF_3 объясняется следующими обстоятельствами. При увеличении концентрации Ce^{3+} в LaF_3 (или LaCl_3) растет интенсивность соответствующих полос поглощения. Также увеличивается перекрывание волновых функций ионов Ce^{3+} , и при определенных концентрациях (единицы процентов Ce^{3+} в LaF_3) спектр возбуждения люминесценции становится бесструктурным за счет размытия уровней $5d$ -конфигурации в зоны [12]. Эффект расширения полос и постепенного сглаживания структуры спектров возбуждения с ростом концентрации церия известен и для других матриц, например $\text{SrCl}_2\text{-Ce}$ [13]. Перекрывание волновых функций ионов Ce^{3+} приводит также к известному эффекту концентрационного тушения люминесценции. В результате в концентрированной системе CeF_3 или CeCl_3 (т.е. в системе с максимальным перекрыванием) при энергиях, соответствующих максимумам $4f - 5d$ поглощения, появляются минимумы выхода люминесценции. Таким образом, церий (точнее, его $4f$ -электроны) выступает в концентрированных системах типа CeF_3 и CeCl_3 одновременно и как активатор, и как элемент концентрационного тушения люминесценции.

Традиционно собственную люминесценцию галоидов щелочных и щелочноземельных металлов связывают с экситонным излучением. Возбуждения, возникающие в результате $4f - 5d$ переходов в галоидах церия и других редкоземельных металлов, в определенной мере можно классифицировать как экситонные состояния. Дырочная компонента такого экситона локализована на $4f$ -оболочке иона, а электронная

компонента принадлежит возбужденному $5d$ -состоянию. Отметим, что в галоидах свинца и олова экситоны также локализованы в пределах возбуждаемого катиона [14,15]. Стоксов сдвиг люминесценции хлорида церия порядка $1 \cdot 10^3 \text{ см}^{-1}$, т.е. взаимодействие с фононами экситоноподобных состояний в CeCl_3 ниже, чем в CeF_3 [10]. Экспоненциальный спад ФЛ (рис. 3, кривая 1) также указывает на локальный характер внутрицентровых переходов Ce^{3+} , которые можно рассматривать как экситонные переходы.

Преобладание одной длинноволновой полосы 364 нм в спектре РЛ показывает, что при высокоэнергетическом возбуждении излучательные переходы происходят преимущественно с нижнего $5d$ -уровня на верхний $^2F_{7/2}$ -уровень $4f$ -конфигурации Ce^{3+} . Механизм люминесценции при этом не внутрицентральной, а рекомбинационный с участием дырок валентной зоны и электронов зоны проводимости (рис. 4). Для рекомбинационного механизма характерна неэкспоненциальность спада люминесценции (рис. 3, кривая 2). Расположенный в валентной зоне $^2F_{5/2}$ -уровень Ce^{3+} не участвует в процессе. Дырки валентной зоны после релаксации захватываются ионами Ce^{3+} , преобразующимися в Ce^{4+} -состояния. Излучение возникает в результате реакции



Захват свободного электрона Ce^{4+} -центром может происходить либо путем его постепенной релаксации по зоне проводимости и перекрывающейся с ней $5d$ -подзоне (4 на рис. 4), либо путем прямого захвата электрона из зоны проводимости (5 на рис. 4) и образования возбужденного (Ce^{3+}) экситоноподобного состояния.

Световыход РЛ CeCl_3 сравним с таковым в CeF_3 , поэтому хлорид церия можно рассматривать как перспективный скинтиллятор. Преимуществом хлорида церия является относительно длинноволновый спектр РЛ, недостатком — высокая гигроскопичность.

Таким образом, характеристики люминесценции кристалла CeCl_3 имеют много общих черт с соответствующими параметрами CeF_3 . Наиболее существенные отличия CeCl_3 : отсутствие быстрого компонента люминесценции и отсутствие коротковолновой полосы рентгенолюминесценции. Это связано прежде всего с особенностями зонной структуры CeCl_3 : нижний $^2F_{5/2}$ -уровень основного состояния иона Ce^{3+} расположен в валентной зоне кристалла, а верхний возбужденный уровень $5d$ -подзоны Ce^{3+} попадает в зону проводимости кристалла.

Список литературы

- [1] Luy L.J., Hamilton D.S. // J. Luminesc. 1991. V. 48/49. P. 251–254.
- [2] Anderson D.F. // Nucl. Instr. and Methods in Physics Research. 1990. V. A287. N 2. P. 606–612.
- [3] Mozes W.W., Derenzo S.E. // Nucl. Instr. and Methods in Physics Research. 1990. V. A299. N 1. P. 51–56.
- [4] Волошиновский А.С., Родный П.А. // Опт. и спектр. 1993. Т. 74. № 1. С. 137–140.
- [5] Родный П.А., Селиверстов Д.М. // Препринт ЛИЯФ. Гатчина, 1993. № 1886. 23 с.
- [6] Ishii M., Kobayashi M. // KEK Preprint 92–10. April 1992. 66 p.
- [7] German K.R., Kill A., Guggenheim H. // Appl. Phys. Lett. 1973. V. 22. N 1. P. 87–89.

- [8] Dorenbos P., Visser R., Hollander R.W., van Eijk C.W.E., den Hartog H.W. // Radiation Effects and Defects in Solids. 1991. V. 119-121. P.87-92.
- [9] Sato S. // J. Phys. Soc. Jap. 1976. V. 41. N 3. P. 913-920.
- [10] Старостин Н.В., Ганин В.А., Герасюк А.К. // ФТТ. 1977. Т. 19. № 2. С. 495-499.
- [11] Старостин Н.В. Сб. «Спектроскопия кристаллов». М.: Наука, 1975. С. 62-84.
- [12] Pedrini C., Moine B., Bouttet D., Martin P. // Intern. Workshop on Heavy Scintillators (Crystal-2000). Chamonix, France, 1992. P. 34.
- [13] Антоняк О.Т., Китык И.В., Пидзырайло Н.С. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 3. С. 606-611.
- [14] Плеханов В.Г., Лийдья Г.Г. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1974. Т. 38. № 6. С. 1304-1306.
- [15] Пидзырайло Н.С., Волошиновский А.С., Н.Г.Станько, Халко З.А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 4. С. 1247-1249.

Государственный технический университет
Санкт-Петербург
Львовский государственный
университет им. И. Франко

Поступило в Редакцию
30 августа 1993 г.