

# Перенос энергии в кристаллах $Gd_2SiO_5-Ce$ , $Y_2SiO_5-Ce$ и $Be_2La_2O_5-Ce$ при селективном ВУФ- и основном возбуждении

© В.Ю. Иванов, В.А. Пустоваров, М. Кирм\*, Е.С. Шлыгин, К.И. Ширинский

Уральский государственный технический университет,  
620002 Екатеринбург, Россия

\* Institute of Physics, University of Tartu,  
51014 Tartu, Estonia

E-mail: ivy@dpt.ustu.ru

Методом люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии с временным разрешением исследованы электронные возбуждения и процессы переноса энергии в легированных ионами  $Ce^{3+}$  кристаллах оксиортосиликатов гадолиния и иттрия при возбуждении синхротронным излучением ВУФ- (4–30 eV) и рентгеновского (50–200 eV) диапазонов. При  $T = 10$  К в обоих кристаллах обнаружены проявления собственных электронных возбуждений, излучательная релаксация которых происходит по быстрому ( $\tau = 3$  ns) и медленному ( $\mu s$ -диапазон) каналам, соответствующим двум возможным типам автолокализованных экситонов. Сравнение процессов релаксации надкраевых и остовных электронных возбуждений в кристаллах оксиортосиликата гадолиния и бериллата лантана, легированных ионами  $Ce^{3+}$ , привело к заключению о различной природе носителей заряда, участвующих в рекомбинационных процессах переноса энергии к центрам свечения.

Работа поддержана грантами Российского фонда фундаментальных исследований № 02-02-16322, Министерства образования и науки РФ Е02-3.4-362 и CRDE (Научно-образовательный центр „Перспективные материалы“, REC-005 (ЕК-005-XI)).

Перенос энергии вторичными носителями заряда к центрам свечения является одним из факторов, определяющих эффективность сцинтиллятора. Подробный анализ каналов релаксации надкраевых вторичных электронных возбуждений проведен, например, в [1] для  $Gd_2SiO_5-Ce$  ( $E_g = 6.2$  eV) при возбуждении фотонами с энергией до 30 eV при комнатной температуре.

Цель настоящей работы состоит в сравнении каналов релаксации надкраевых ( $E_{exc} = 6-35$  eV) и остовных ( $E_{exc} = 50-200$  и  $500-630$  eV) электронных возбуждений в сцинтилляционных кристаллах  $Y_2SiO_5-Ce$ ,  $Gd_2SiO_5-Ce$  и  $Be_2La_2O_5-Ce$  при температурах 6–10 и 300 К.

## 1. Объекты и техника эксперимента

Изменения выполнены на кристаллах  $Y_2SiO_5-Ce$  (0.1 mol.%) и  $Gd_2SiO_5-Ce$  (0.5 mol.%), выращенных методом Чохральского А. Коровкиным в ГОИ им. С.И. Вавилова [2], и  $Be_2La_2O_5-Ce$ , выращенных В. Матросовым. Для исследования использовались образцы оптического качества (диаметр 10 mm, толщина 1 mm).

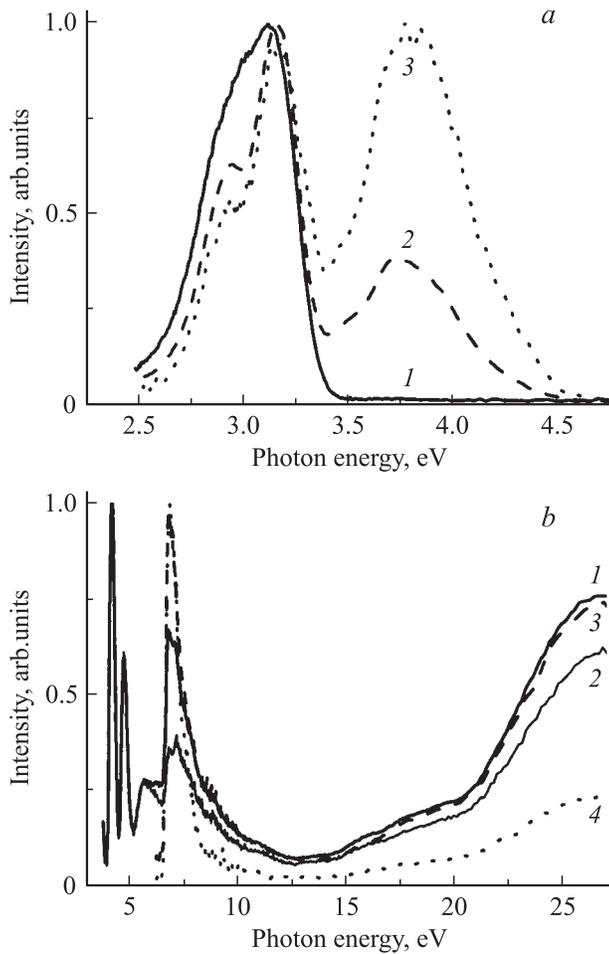
Измерения спектров возбуждения люминесценции (СВЛ), спектров люминесценции (СЛ) в области 2.5–11 eV, кинетики затухания СЛ при селективном возбуждении проведены с использованием техники времязрешенной спектроскопии в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области (4–35 eV) на станции SUPERLUMI [3] и в области ультрамягкого рентгеновского излучения (50–200 и 500–630 eV) на канале BW3 [4] (HASYLAB, DESY, Гамбург) при температурах 6–10 и 295 К. СЛ и СВЛ были измерены для времени-

тегрированной люминесценции и для люминесценции, детектируемой во временных окнах шириной  $\Delta t$ , задержанных относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения на  $\delta t$ . Параметры временных окон для ВУФ-области составляют  $\delta t_1 = 2.1$  ns,  $\Delta t_1 = 14.1$  ns и  $\delta t_2 = 46$  ns,  $\Delta t_2 = 155$  ns. При возбуждении в диапазоне 50–200 и 500–630 eV измерения выполнялись в трех временных окнах с  $\delta t = 0.2, 19.5$  и  $43$  ns и  $\Delta t = 6.4, 20.5$  и  $107$  ns соответственно.

## 2. Экспериментальные результаты

2.1. Кристаллы  $Y_2SiO_5-Ce$ . При температуре  $T = 300$  К независимо от энергии возбуждающих фотонов СЛ кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  во всех временных окнах представлен неэлементарной полосой (рис. 1, a), которую можно разложить на две гауссовы составляющие — доминирующую в спектре ( $E_{max 1} = 2.96$  eV) и менее интенсивную ( $E_{max 2} = 3.17$  eV). Двухкомпонентность СЛ, формируемого излучательной релаксацией возбужденного состояния иона  $Ce^{3+}$ , связывают с расщеплением основного  $^2F$ -состояния ионов  $Ce^{3+}$  [5].

В СВЛ ионов  $Ce^{3+}$  в ВУФ-области при комнатной температуре (рис. 1, b) наблюдаются узкие полосы возбуждения с максимумами 4.15 и 4.71 eV, более широкая полоса 6.82 eV, плечо в области 5.5 eV. Кроме того, можно выделить две области увеличения эффективности возбуждения свечения при энергиях выше 15 и 21 eV. Область возбуждения вблизи 7 eV существенно менее выражена по сравнению с низкоэнергетическими полосами при регистрации в „быстром“ временном окне. При возбуждении люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  в области



**Рис. 1.** *a*) Спектры люминесценции кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 6.9 (1) и 24.7 eV (2, 3) при температуре 5.7 (1, 2) и 300 К (3). Спектр 1 измерен в „быстром“ временном окне. *b*) Спектры возбуждения люминесценции 3.1 (1, 3) и 3.75 eV (2, 4) кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  при температуре  $T = 5.7$  К. Спектры 1, 2 измерены в „медленном“, а спектры 3, 4 — в „быстром“ временном окне.

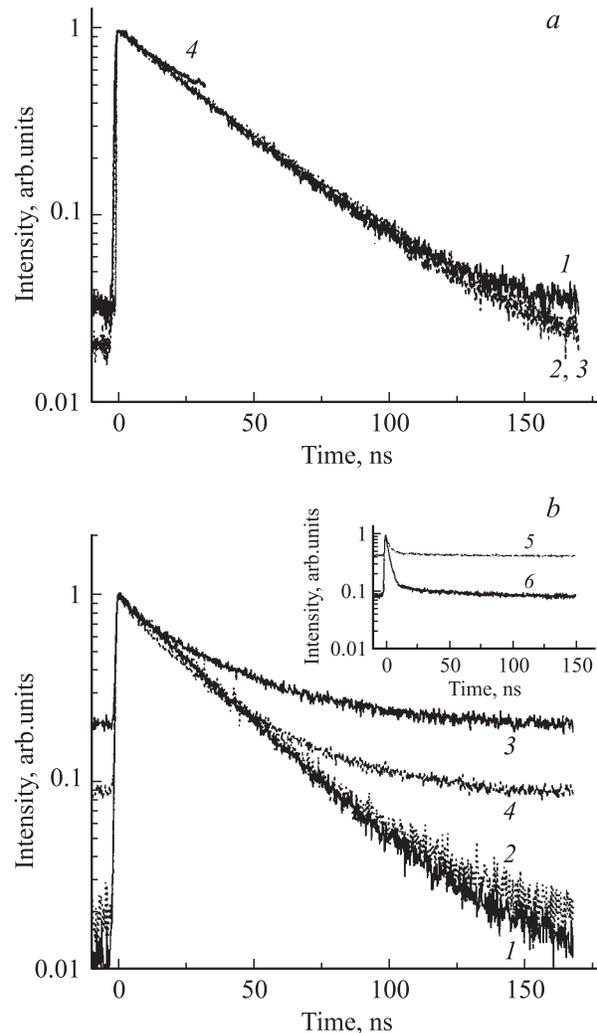
ультрамягкого рентгеновского излучения (50–200 eV) нам не удалось уверенно зафиксировать выраженную структуру спектра, соответствующую поглощению энергии при переходах с остовных уровней кристаллообразующих или примесных ионов.

Кинетика затухания люминесценции, измеренная для  $E_{max} = 3.1$  eV при варьировании энергии возбуждения ( $E_{exc}$ ), аппроксимируется двумя экспоненциальными составляющими (рис. 2, *a*): постоянная времени затухания быстрой компоненты  $\tau_1 = 34$  ns ( $E_{exc} = 4.2$  eV), 36 ns ( $E_{exc} = 6.8$  eV), 38 ns ( $E_{exc} = 24.7$  eV) и 34 ns ( $E_{exc} = 60-200$  eV); медленная компонента имеет время затухания более 500 ns, причем ее вклад незначителен, но более существен при  $E_{exc} = 4.2$  eV и особенно при  $E_{exc} = 60-200$  eV.

При низких температурах в СЛ кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  появляется новая элементарная полоса

в области 3.5–4.5 eV, более выраженная при  $E_{exc} = 6.82$  eV (рис. 1, *a*). При разложении на составляющие гауссианы оценены спектральное положение и характеристики этих полос:  $E_{max3} = 3.5$  eV и  $E_{max4} = 3.8$  eV (FWHM = 0.5 eV для обеих полос). Полоса 3.5 eV более выражена при  $E_{exc} > 20$  eV, а полоса 3.8 eV — в области края фундаментального поглощения.

Общий характер спектра возбуждения примесной люминесценции не изменяется при уменьшении температуры, в то время как вновь появляющиеся полосы свечения не возбуждаются при энергиях ниже 6.5 eV (рис. 1, *b*). Кинетика затухания примесной люминесценции ионов  $Ce^{3+}$  носит двухкомпонентный характер (рис. 2, *b*): для быстрой компоненты  $\tau = 29$  ns ( $E_{exc} = 4.8$  eV), 33 ns ( $E_{exc} = 6.9$  eV), 35 ns ( $E_{exc} = 24.7$  eV), но при энерги-



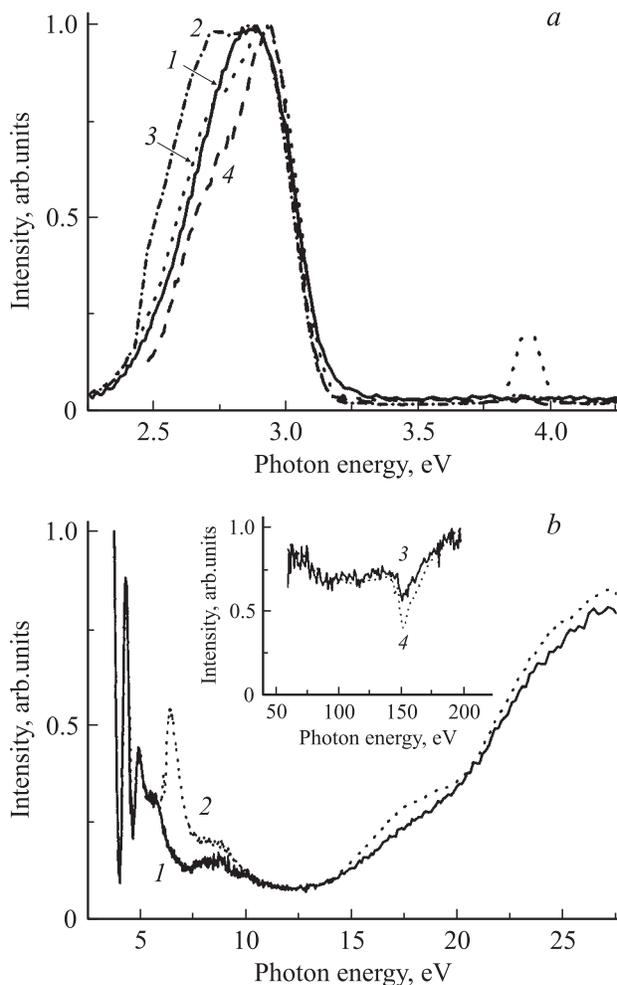
**Рис. 2.** *a*) Кинетика затухания люминесценции 3.1 eV кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 4.2 (1), 6.9 (2), 24.7 (3) и 60–200 eV (4) и температуре 300 К. *b*) Кинетика затухания люминесценции 3.1 eV кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 4.8 (1), 5.6 (2) 6.9 (3) и 24.7 eV (4) и температуре 5.7 К. На вставке — кинетика затухания  $E_{emis} = 3.75$  eV при возбуждении фотонами с энергией 6.9 (5) 24.7 eV (6).

ях возбуждения более 6.9 eV эта компонента расположена на фоне составляющей  $\mu s$ -диапазона. Кинетика затухания новых полос свечения, измеренная для  $E_{emis} = 3.7$  eV, обнаруживает двухкомпонентный характер (см. вставку на рис. 2, b). Быстрая составляющая может быть аппроксимирована экспонентой ( $\tau = 3$  ns), время релаксации второй компоненты лежит в микро-секундной области. Возможно, что перекрытие полос примесной люминесценции и нового, проявляющегося при низкой температуре свечения приводит к появлению „пьедестала“ в кинетике свечения ионов  $Ce^{3+}$  при возбуждении  $E_{exc} > 6.8$  eV. Поскольку быстрых составляющих при таком возбуждении в кинетике свечения 3.1 eV не обнаружено, можно предположить, что длинное (микро-секундное) время затухания характеризует перекрывающуюся с  $Ce^{3+}$ -свечением составляющую низкотемпературного свечения  $E_{max3} = 3.5$  eV, в то время как вторая компонента этого свечения  $E_{max4} = 3.8$  eV имеет время затухания 3 ns.

2.2. Кристаллы  $Gd_2SiO_5-Ce$ . При  $T = 300$  K и энергии возбуждающих фотонов  $E_{exc1} = 6.5$  eV и  $E_{exc2} = 24.7$  eV спектр фотолюминесценции кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  представлен неэлементарной полосой (две гауссовы составляющие в спектре с  $E_{max1} = 2.78$  eV и  $E_{max2} = 2.93$  eV) (рис. 3, a). При увеличении энергии возбуждающих фотонов до  $E_{exc3} = 140$  eV обе полосы присутствуют в спектре, однако доминирует более высокоэнергетическое свечение.

Во время интегрированном СВЛ 2.81 eV, как и для кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$ , присутствуют интенсивные полосы 4.5, 5.1 и 6.5 eV, а также наблюдается рост выхода свечения при  $E_{exc} > 15$  и 21 eV (рис. 3, b). Для времяразрешенных СВЛ видно явное отличие: в „быстром“ временном окне отсутствует полоса 6.5 eV. При возбуждении в области остовных переходов в отличие от кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  ярко проявляется глубокий провал в области 140–160 eV (область  $L_1$ -края поглощения Si (149.7 eV) и  $N_5$ -края поглощения Gd (142.6 eV), рис. 3, b).

Наиболее существенное различие в исследуемых свойствах силикатов иттрия и гадолиния наблюдается в кинетике люминесценции  $Ce^{3+}$ . При возбуждении в области низкоэнергетических полос 4.5 и 5.1 eV кинетика затухания моноэкспоненциальна ( $\tau = 22$  ns). Увеличение энергии возбуждающих фотонов до 6.5 eV приводит к появлению стадии разгорания около 15 ns, время экспоненциального затухания увеличивается до 32 ns (рис. 4, a). Это явление сочетается с отсутствием полосы 6.5 eV в СВЛ примесного свечения в „быстром“ временном окне. При  $E_{exc} = 24.7$  eV стадия разгорания исчезает, а время экспоненциального затухания сокращается до 25 ns. Наиболее значимым является тот факт, что стадия разгорания примесного свечения проявляется и при селективном возбуждении в области остовных переходов (рис. 4, a). При энергиях 140, 145 и 160 eV фаза разгорания составляет  $\sim 10$  ns, а постоянная экспоненциального затухания  $\sim 40$  ns. Однако при возбуждении в области



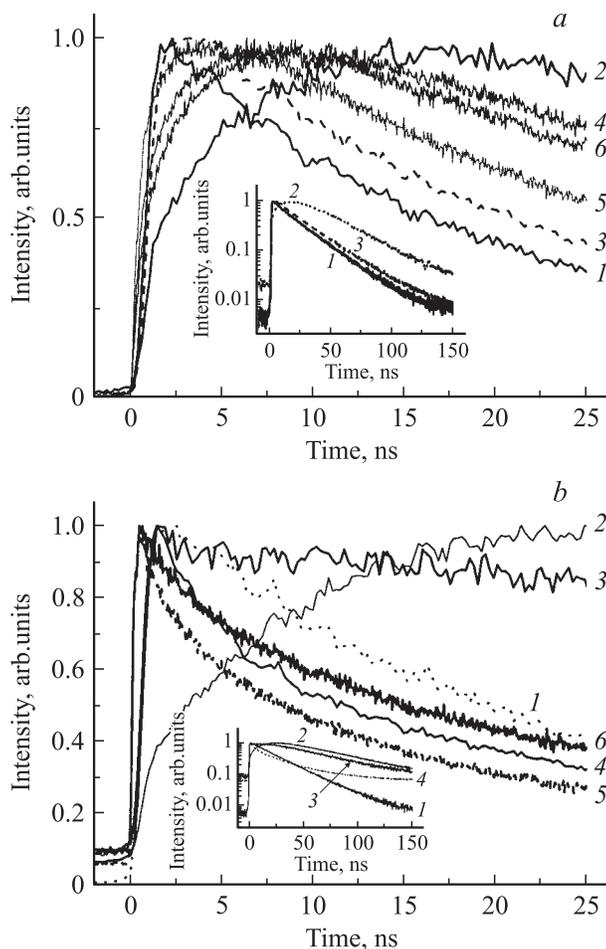
**Рис. 3.** Спектры люминесценции кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 6.6 (1, 2), 24.7 (3) и 140 eV (4) при температуре 5.7 (2–4) и 300 K (1). b) Спектры возбуждения люминесценции 2.9 eV кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  при температуре  $T = 5.7$  K. Спектры 1, 3 измерены в „быстром“, а спектры 2, 4 — в „медленном“ временном окне.

максимального „провала“ СВЛ  $E_{exc} = 152$  eV стадия разгорания практически исчезает, а постоянная времени экспоненциального затухания сокращается до 30 ns.

При охлаждении кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  до температуры 5.7 K характер СВЛ примесного свечения ионов  $Ce^{3+}$  в целом сохраняется. Вид СЛ существенно зависит от энергии возбуждающих фотонов (рис. 3, a), что позволяет предположить возникновение новых полос свечения, аналогичных полосам в низкотемпературных спектрах свечения кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$ . В подтверждение этого предположения на кривых низкотемпературной кинетики затухания  $Ce^{3+}$ -люминесценции при возбуждении в области выше 6.0 eV (рис. 4, b) появляются новые быстрая (4 ns) и медленная ( $\mu s$ -диапазон) компоненты затухания, причем последняя наблюдается в виде „пьедестала“. Анализ времяразрешенных спектров и кинетики затухания позволил установить спектральное

положение полос низкотемпературной люминесценции  $Gd_2SiO_5-Ce$ : 2.5 eV (быстрое свечение с постоянной времени затухания около 4 ns) и 3.05 eV ( $\mu s$ -свечение). В отличие от кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$  спектральная область низкотемпературных свечений существенно перекрывается со спектром примесной люминесценции.

При остоном возбуждении ( $T = 5.7 K$ ) основное отличие кинетики примесного свечения состоит в том, что стадия разгорания при  $E_{exc} = 6.6 eV$  увеличивается до 25 ns (рис. 4, *b*). при  $E_{exc} = 7.5 eV$  в кинетике затухания можно выделить быструю составляющую (4 ns). Помимо этого при любом возбуждении с энергией более 6.6 eV в кинетике свечения наблюдается выраженный „пьедестал“ (компонента  $\mu s$ -диапазона). При остоном возбуждении в отличие от измерений при комнатной температуре разгорание не зарегистрировано, а кинетика затухания свечения имеет меньшие времена, чем при  $E_{exc} = 4.4 eV$ .



**Рис. 4.** *a*) Кинетика затухания люминесценции 2.8 eV кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 4.4 (1), 6.5 (2), 24.7 (3), 140 (4), 152 (5) и 160 eV (6) при температуре 300 K. *b*) Кинетика затухания люминесценции 2.9 eV кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  при возбуждении фотонами с энергией 4.4 (1), 6.6 (2), 7.5 (3), 24.7 (4), 152 (5), 140 или 170 eV (6) и температуре 5.7 K.

### 3. Обсуждение результатов

Ширина зоны запрещенных состояний исследованных кристаллов оценена как 6.2 eV для  $Gd_2SiO_5-Ce$  [6] и 6.4 eV для  $Y_2SiO_5-Ce$ . Таким образом, использованный нами набор энергий возбуждающих фотонов позволил осуществить селективное возбуждение в различных областях: 1) прозрачности кристалла; 2) края фундаментального поглощения (КФП); 3) создания отдельных электрон-дырочных пар; 4) остовных краев поглощения ионов матрицы. Совместный анализ СЛ, СВЛ и кинетики затухания свечений позволил заключить, что в кристаллах  $Gd_2SiO_5-Ce$  и  $Y_2SiO_5-Ce$  при  $T = 5.7 K$  обнаружены проявления двух типов собственных свечений матрицы. Эти свечения возбуждаются только выше КФП, характеризуются кинетикой затухания, отличающейся от кинетики свечения примесных ионов  $Ce^{3+}$ . Одно из свечений характеризуется быстрым временем экспоненциального затухания (единицы ns), другое — постоянной времени  $\mu s$ -диапазона. Наличие подобных пар низкотемпературных свечений является типичным для сложных оксидных кристаллов с низкой симметрией ионов кислорода; такие свечения интерпретируются как излучательный распад двух типов автолокализованных экситонов (АЛЭ) (см., например, [7]). Один тип АЛЭ формируется путем рекомбинационной сборки носителей заряда, второй — посредством релаксации экситонов большого радиуса. При этом дырочные компоненты экситонов для многих оксидов генетически различаются [7], что обусловлено неоднородностями валентной зоны сложных оксидов в различных направлениях зоны Бриллюэна. В спектре отражения исследованных кристаллов нами не обнаружено выраженной экситонной структуры вблизи КФП, что может быть следствием существенного экситон-фононного взаимодействия, определяющего процесс автолокализации. Существование явления автолокализации может наложить отпечаток на процессы переноса энергии к центрам свечения. Так, в спектрах возбуждения свечения  $Ce^{3+}$ , измеренных в „быстром“ временном окне, отсутствует полоса экситонного возбуждения 6.5 eV, примыкающая к КФП. Одновременно наблюдается значительная стадия разгорания примесного свечения  $\tau_{rise} = 15 ns$  при  $T = 300 K$ . Можно предположить, что свободные экситоны крайне неэффективно переносят энергию к центрам свечения; возможно, они распадаются с промежуточным захватом носителей заряда на ловушках, затягивающих процесс передачи энергии. При низкой температуре существование явления автолокализации экситонов еще более затягивает процесс разгорания свечения при возбуждении в полосе экситонного поглощения. Вместе с тем существование при низкой температуре процесса автолокализации экситона другого типа, способствующего рекомбинационной сборке носителей заряда, может, наоборот, улучшить транспорт энергии к центрам свечения по экситонному механизму, предложенному, в частности, в [1].

Яркий новый эффект сокращения стадии разгорания и ускорения кинетики затухания примесного свечения обнаружен нами при селективном остоном возбуждении кристаллов  $Gd_2SiO_5-Ce$  в области 140–160 eV. Эффект проявляется при температурах 5.7 и 300 К. В отмеченной области лежат  $L_1$ -край поглощения Si (149.7 eV) и  $N_5$ -край поглощения Gd (142.6 eV), но, поскольку эффект не обнаружен для кристаллов  $Y_2SiO_5-Ce$ , следует заключить, что он связан с остовным поглощением гадолиния. Можно предположить, что сокращение стадий разгорания и затухания  $Ce^{3+}$ -свечения обусловлено ростом коэффициента поглощения при возбуждении в области остовного уровня и, следовательно, увеличением концентрации носителей в приповерхностном слое кристалла. С другой стороны, такие эффекты не наблюдались для собственных свечений в оксидных кристаллах, но были обнаружены ранее для примесного свечения в кристалле  $Be_2La_2O_5-Ce$  [8]. Следовательно, причина может заключаться не только в эффектах увеличения плотности вторичных носителей, но и в их различном генетическом происхождении. Поскольку свечение  $Ce^{3+}$ -центров при возбуждении фотонами с  $E_{exc} \gg E_g$  является рекомбинированным, можно полагать, что наблюдаемые эффекты вызваны различной природой дырок валентной зоны, образуемых при обычных межзонных переходах, и дырок, сформированных в результате Оже-процессов при селективном возбуждении кристаллов в области остовных уровней. Это может быть связано со значительной неоднородностью и, как следствие, с различной эффективной массой дырок валентной зоны оксидных кристаллов.

## Список литературы

- [1] S. Shimizu, H. Ishibashi, A. Ejiri, S. Kubota. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **486**, 490 (2002).
- [2] Г.В. Ананьева, А.И. Коровкин, О.И. Меркулаева и др. Изв. АН СССР. Неорган. материалы **17**, 442 (1981).
- [3] S.G. Zimmerer. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **308**, 178 (1991).
- [4] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller. Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A **377**, 603 (1994).
- [5] C.L. Melcher, J.C. Schweitzer, C.A. Peterson, R.A. Mamente, H. Suzuki. Proc. of the Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications. Delft University Press, Delft, Netherlands (1996). P. 309–316.
- [6] Z.A. Racholo, I.A. Tale, V.D. Ryzhikov, J.L. Jansons, S.F. Burochas. Nucl. Trans. Rad. Meas. **21**, 121 (1993).
- [7] А.И. Кузнецов, В.Н. Абрамов, В.В. Мюрк, Б.Р. Намозов. ФТТ **33**, 7, 2000 (1991).
- [8] V.A. Pustovarov, M. Kirm, V.Yu.Ivanov, D.B. Puduzov, A.V. Kruzhalov. Rad. Meas. **38**, 575 (2004).