

05;07;10;12

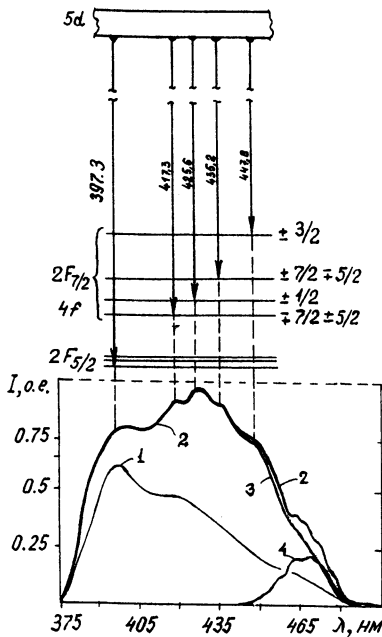
## ОСОБЕННОСТИ РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$

© *Б.В.Шульгин, Ч.Л.Мельчер\**, *В.И.Соломонов, Т.А.Белых,*  
*С.В.Подуровский, С.Г.Мизайлов, А.Ю.Кузнецов*

Силикат лютеция  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  является одним из перспективных “тяжелых” ( $\rho = 7.4 \text{ г/см}^3$ ) сцинтилляторов с повышенным быстродействием и повышенным световыходом [1–4]. Спектр радиолюминесценции кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  имеет две полосы 393 и 427 нм, обусловленные переходами в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  с  $5d$  уровня на два  $4f$ -подуровня основного состояния [4]. Наблюдается также более слабая полоса с максимумом при 460 нм [4]. Однако сведений о возможном влиянии высокой плотности возбуждения и поверхностных эффектов на спектры радиолюминесценции  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  в литературе не имеется. Этот пробел в какой-то мере восполняется настоящей статьей.

Монокристаллы  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  (0.1%) (от фирмы Шлюмберже-Долл) имели размер  $t \times 8 \times 9$  мм. Одна из граней  $8 \times 9$  мм была отполирована. Для возбуждения импульсной радиолюминесценции и измерения ее спектров использовали, как и в [5], управляемую компьютером установку с ускорителем электронов типа RADAN (энергия  $E \leq 200$  кэВ, плотность тока  $j \leq 700 \text{ А/см}^2$ , длительность импульса  $\sim 2$  нс) с полихроматором, с ПЗС-линейкой и задающим генератором. Спектры импульсной радиолюминесценции наблюдали либо “на просвет”, либо со стороны облучаемой полированной грани (для выявления возможных поверхностных эффектов). Поскольку постоянная времени измерительного тракта установки RADAN была велика — 0.3 мкс, кинетически параметры кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  на ней не определялись, аттестационные измерения световыхода и длительности сцинтилляций были проведены с использованием другой установки (на базе электронной пушки МИРА-2Д,  $E \cong 150$  кэВ,  $j \cong 0.1 \text{ А/см}^2$ ,  $\text{А/см}^2$ ,  $t_b \cong 10$  нс), постоянная времени измерительного тракта которой составляла 15 нс. Эта же установка имела рентгеновскую трубку, которая использовалась нами для возбуждения спектров стационарной рентгенолюминесценции образцов.

\* Ч.Л. Мельчер — ведущий научный сотрудник фирмы Шлюмберже-Долл (C.L. Melcher. Schlumberger-Doll Research, Old Rd., Ridgefield, СТО06877-4108, USA).



Возможная схема переходов и спектры радиolumинесценции монокристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  при рентгеновском возбуждении (кривая 1) и при импульсном электронном возбуждении (с плотностью тока до  $700 \text{ A}/\text{cm}^2$ ), при наблюдении со стороны облучаемой поверхности (кривая 2) и “на просвет” (кривая 3). Кривая 4 есть разность между кривыми 2 и 3. Кривые построены в относительных единицах (без масштаба).

Аттестационные сцинтилляционные характеристики кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  (0.1%) оказались следующими:

$\lambda$ , нм	$B_A$	$C_A$	$\tau$ , нс
391 и 423	11.0	1.06	39.6 (а) и 38.6 (б)

Здесь  $B_A$  — отношение амплитуд импульсов для  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  и  $\text{CsI-Tl}$ ;

$C_A$  — относительный (по  $\text{CsI-Tl}$ ) технический световыход сцинтилляций;  $\tau$  (а) соответствует затуханию сцинтилляций в полосе 423 нм;  $\tau$  (б) соответствует интегральному затуханию.

Аттестационные значения параметров радиolumинесценции кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  хорошо согласуются с известными литературными данными [4], согласно которым при стационарном возбуждении какой-либо структуры в полосе 423 нм не наблюдается. Напротив, в спектрах импульс-

ной радиолюминесценции образца  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  (см. рисунок) проявляется структура как при наблюдении со стороны облучаемой поверхности, так и при наблюдении "на просвет". Полоса 423 нм расщепляется на четыре подполосы: 417.3, 425.6, 435.2 и 447 нм. В области 445–490 нм просматривается также полоса 460 нм; наиболее интенсивной она оказывается при наблюдении ее непосредственно со стороны возбуждаемой поверхности. Эта полоса хорошо выделяется по разности кривых 2 и 3. В ней также имеется структура.

Таким образом, в спектрах импульсной радиолюминесценции образцов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  при высокой плотности возбуждения электронным пучком ( $j < 700 \text{ А/см}^2$ ) обнаруживаются неэлементарные полосы цериевых центров Ce-I (423 нм) и Ce-II (460 нм), находящиеся в неэквивалентных кристаллографических позициях. Наблюдаемую в них структуру можно связать с известной схемой переходов  $5d - 4f$  [6], что для центров типа Ce-I схематически представлено на рисунке (без масштаба). Для Ce-II центров схема расщепления аналогична. Переходы осуществляются с  $5d$  на  $4f(^2F_{7/2})$  уровень, расщепляемый кристаллическим полем на 4 подуровня. Величина этого расщепления из-за экранировки  $4f$ -электронов по данным [6,7] должна составлять  $\sim 0.02 \text{ эВ}$ . Однако наблюдаемое в нашем случае расщепление терма  $^2F_{7/2}$  оказывается значительно больше  $\sim 0.2 \text{ эВ}$ . Причин для этого может быть несколько:

— формирование объемного заряда [8] в приповерхностном слое кристалла из-за высокой плотности возбуждения; возбуждающие радиолюминесценцию электроны с энергией 150–200 кэВ проникают в кристалл  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  на глубину 15–22 мкм (оценка по методике [9]; наибольшая плотность возбуждения приходится на глубину до 1–3 мкм). Это приводит к возрастанию анизотропии кулоновских и обменных взаимодействий и к увеличению величины расщепления терма  $^2F_{7/2}$ .

— Особенности релаксации кристаллической решетки и поляризации ее остатка при замещении Ce-Lu, особенно в приповерхностных слоях.

— Поверхностные дефекты вакансионного типа. Отсутствие одного или нескольких ионов кислорода в ближайшем окружении церия (дефекты  $\text{Ce-O}_n$ ) ( $n = 4, \dots, 7$ ) должно приводить к анизотропии кулоновского поля, действующего на примесный ион. Данный эффект может изменить электронное строение как релаксированного возбужденного  $5d$ -, так и нижнего  $4f$ -состояния ионов церия Ce-I и Ce-II.

— Поверхностные вакансионно-примесные дефекты, обусловленные адсорбцией газов (водород, азот, углерод).

Проведенный нами в связи с этой гипотезой анализ поверхности кристаллов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  на водород [10] позволил обнаружить его в количестве 6 ат. % на глубинах до 0.3 мкм. Приповерхностный водород способен образовывать вакансионно-примесные дефекты типа  $\text{Ce}_{3-x}\text{H}_{3x}\text{SiO}_5$ , которые могут выступать в качестве центров свечения. (Отметим, что аналогичные дефекты типа  $\text{Li}_{1-x}\text{H}_x\text{NbO}_3$  описаны ранее в работе [11]).

Важно также отметить, что в наблюдаемые спектры  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  при высокой плотности возбуждения приповерхностных слоев с адсорбированными в них газами возможен вклад полос свечения молекул этих газов в области 415–480 нм [12]:  $\text{N}_2$  417.1, 420 и 465 нм; CN 418 и 420 нм; CH 431.2 нм;  $\text{N}_2^+$  423.6 и 428 нм;  $\text{O}_2$  421 и 437 нм;  $\text{CO}^+$  412, 425 и 456 нм; CO 438, 451, 458, 478, 481 и 482 нм;  $\text{C}_2$  470 и 474 нм. Однако проведенные нами контрольные измерения преднамеренно неактивированных образцов  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5$  (т.е. образцов без церия) показали отсутствие каких-либо полос свечения молекул адсорбированных газов в области свечения цериевых центров 380–450 нм (в области 450–500 нм примесные полосы проявляются). Это доказывает, что наблюдаемая структура в спектре свечения  $\text{Lu}_2\text{SiO}_5\text{-Ce}$  обусловлена переходами в ионах  $\text{Ce}^{3+}$  (по крайней мере, для Ce-I-центров).

В заключение авторы благодарят В. В. Осипова, А. В. Кружалова, А. А. Пупышева и А. Б. Соболева за поддержку в работе.

### Список литературы

- [1] Шульгин Б. В., Викторов Л. В., Волков А. Р. и др. Свердловск: Изд. Урал. политехн. ин-та, 1990. Деп. ВИНТИ 1990. № 570. 13 с.
- [2] Викторов Л. В., Скориков В. М., Жуов В. М., Шульгин Б. В. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. N 10. С. 2005–2029.
- [3] Melcher C. L., Schweitzer J. S. // IEEE Trans. Nucl. 1992. V. NS-39. P. 502–505.
- [4] Suzuki H., Tonmbrello T. F., Melcher C. L., Schweitzer J. S. // IEEE Trans. Nucl. Sci. 1993. N 5–40. P. 380–383.
- [5] Соломонов В. И., Шульгин Б. В., Осипов В. В. и др. // Письма в ЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 10. С. 29–33.
- [6] Свиридов Д. Т., Свиридова Р. К., Смирнов Ю. Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., Наука, 1976. 268 с.
- [7] Берсукер И. Б. Электронное строение и свойства координационных соединений. Л.: Химия, 1986. 287 с.
- [8] Александров А. Б., Алукер Э. Д., Васильев И. А. и др. Введение в радиационную физико-химию поверхности щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 245 с.
- [9] Немец О. Ф., Гофман Ю. В. Справочник по ядерной физике. Киев: Наук. думка. 1975. 415 с.

- [10] *Шульгин Б.В., Мельчер Ч.Л., Нешов Ф.Г.* и др. // Письма в ЖТФ. 1996. Т. 22. В. 5. С.
- [11] *Сергеев А.Н.* Приповерхностный водород в анионодефицитных оксидах (по данным отечественной и зарубежной печати). М.: 1990. 50 с. (Обзоры по электронной технике. Сер. 6. Материалы. В. 10 (1575)/ЦНИИ "Электроника").
- [12] *Стриганов А.Р., Свентицкий Н.С.* Таблицы спектральных линий нейтральных и ионизированных атомов. М.: Атомиздат, 1966. 900 с.

Уральский государственный  
технический университет  
Екатеринбург

Поступило в Редакцию  
4 января 1996 г.