

Роль ионов Ce^{2+} в люминесценции фторида церия

© О.А. Снигирева, В.И. Соломонов

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук,
620016 Екатеринбург, Россия

E-mail: snigireva_olga@mail.ru

Приводятся результаты исследования импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) кристаллов CeF_3 . Эксперименты проводились на установке типа КЛАВИ. ИКЛ возбуждалась при облучении образцов в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 ns при энергии электронов 170 keV, плотности тока 160 A/cm² и частоте следования 2.5 Hz. Обнаружены люминесценция и фосфоресценция в УФ и видимой области спектра. Предполагается, что фосфоресценция связана с образованием ионов Ce^{2+} .

1. Введение

Одним из направлений создания быстродействующих сцинтилляторов является поиск материалов с быстрой кинетикой затухания люминесценции. В этом отношении перспективны материалы, обладающие основно-валентной люминесценцией (ОВЛ — излучательные переходы между валентной зоной и ближайшей основной зоной кристалла), и сложные соединения, активированные ионами редких земель: Ce^{3+} , Nd^{3+} , Pr^{3+} [1]. Кристаллы, активированные ионами Ce^{3+} , также считаются перспективными для разработки быстрых сцинтилляторов на $5d \rightarrow 4f$ межконфигурационных переходах ионов церия [2]. Такие сцинтилляторы могут быть использованы в системах регистрации событий в физике элементарных частиц, ядерной физике и других областях, где требуется достаточно высокое временное разрешение детекторов.

Исследования детекторов на основе фторида церия проводились с использованием различных методов: люминесцентных, оптических и экзоэлектронной эмиссии [1–3]. Наряду с высокой плотностью, механическими свойствами и радиационной стойкостью выявлен ряд эффектов, ограничивающих использование кристаллов CeF_3 в качестве детекторов. К ним относятся сравнительно большие времена высвечивания (~ 30 ns) [3], малый световой выход на полосе Ce^{3+} и эффект выжигания дыр в спектре возбуждения люминесценции [2]. Данные факты объяснялись наличием ловушек, в качестве которых предполагались вакансии фтора, ион O^{2-} , примеси и цериевые центры. Отмечалось [3] также, что, поскольку фторид церия является концентрированной системой, необходимо учитывать возможность взаимодействия между цериевыми центрами и проявления эффектов с промежуточной валентностью. Эти объяснения экспериментально не подтверждены.

2. Измерения и результаты

2.1. Экспериментальная техника и образцы. Эксперименты проводились на установке типа КЛАВИ (катодолюминесцентный анализатор веществ импульсный) [4]. Наблюдаемая импульсная катодолюминесценция (ИКЛ) возбуждалась при облучении образцов

в воздухе при комнатной температуре электронным пучком длительностью 2 ns при энергии электронов 170 keV, плотности тока 160 A/cm² и частоте следования 2.5 Hz. Погрешность измеренной длины волны $\Delta\lambda = \pm 0.75$ nm. Спектральное разрешение не хуже 2 nm. Дополнительные эксперименты проводились с использованием режима стробирования светового импульса для измерения времен послесвечения.

Для исследования было выбрано несколько кристаллов CeF_3 : 1 — марки „осч“ (особо чистый); 2 — марки „ч“ (чистый), 3 — с малым и 4 — большим содержанием оксифторида. Образцы предоставлены Б.П. Соболевым (Институт кристаллографии РАН, Москва).

2.2. Экспериментальные результаты. Характерный спектр ИКЛ фторида церия в УФ области (рис. 1, *a*) представляет собой набор широких полос: 1 — интенсивная асимметричная полоса с максимумом при 295 nm, 2 — широкая полоса с центром 413 nm, наблюдаемая наиболее отчетливо у кристаллов, содержащих оксифторид. Характерное время спада интенсивности полосы с максимумом при 295 nm — $\tau \approx 3$ ms, что значительно отличается от данных литературных источников. В видимой области все используемые в данной работе образцы имеют широкую асимметричную полосу люминесценции с пиком в области 445 nm. И только у образцов марки „ч“ наблюдается дополнительный пик с максимумом на длине волны 543 nm (рис. 1, *b*). Асимметрия полос при $\lambda = 295$ и 445 nm говорит об их неэлементарности. С помощью программы „Peakfit“ первая полоса была разложена на три полосы гауссовой формы с центрами при 285, 305 и 328 nm (рис. 1, *a*). Во второй полосе были выявлены две составляющие с длинами волн 433 и 487 nm (рис. 1, *b*). Возможное расхождение полученных данных с литературными объясняется неоднозначностью разложения на гауссианы.

2.3. Обсуждение результатов. Ранее [3] в кристалле CeF_3 были обнаружены две системы полос люминесценции: быстрые компоненты (286 и 305 nm, $\tau \approx 5$ ns) и медленные компоненты (305 и 325 nm, $\tau \approx 30$ ns). По этим данным расщепление 2F уровней составляет величину $\Delta E = 2300$ cm⁻¹. Быстрая люминесценция образуется при переходе $\text{Ce}^{3+}(5d) \rightarrow \text{Ce}^{3+}(^2F)$ (процесс 1 на рис. 2), присутствует в спектре ИКЛ, но

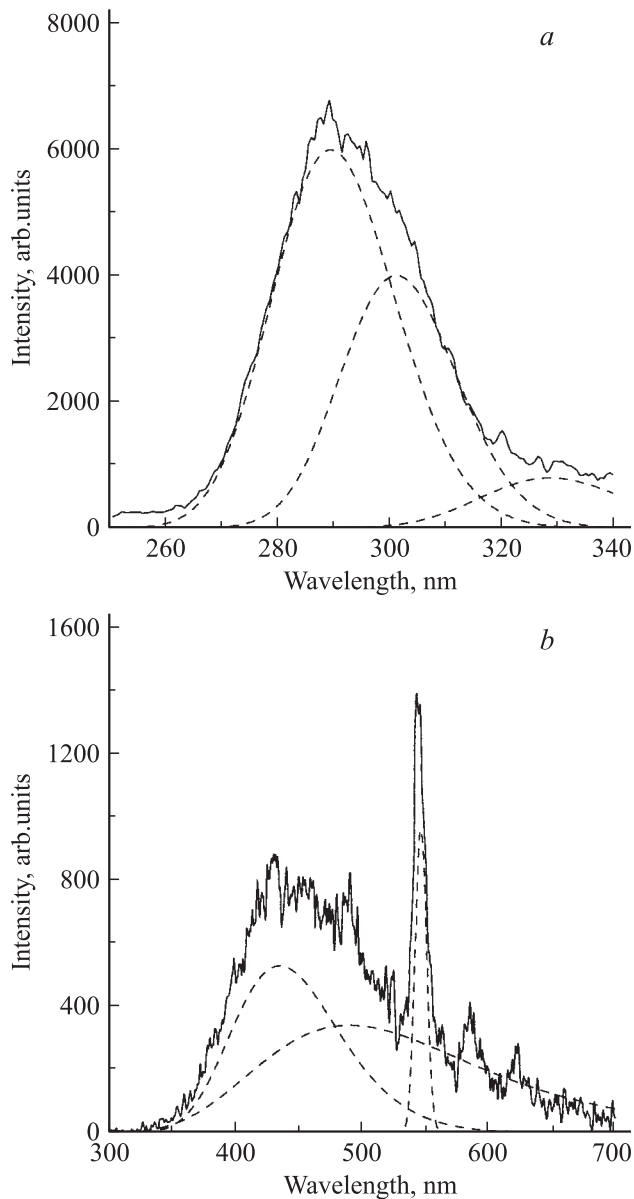


Рис. 1. Характерный спектр ИКЛ CeF_3 в УФ (а), в видимой области (б).

спектрально не отделима от полос медленной компоненты. Такая люминесценция и является первым протекающим в кристалле процессом, наиболее желательным для создаваемого сцинтиллятора.

Однако наличие и доминирование медленных составляющих указывает на существование других путей преобразования энергии возбуждения. По нашему мнению, они связаны с образованием пар ионов Ce^{4+} и Ce^{2+} . Последний является активным в люминесценции и поэтому его можно обнаружить. Преобразование энергии возбуждения можно описать двумя способами.

1) Ион $Ce^{3+}(^2F)$ под действием электронного пучка переходит в возбужденное состояние $Ce^{3+}(5d)$. При этом $5d$ -электрон резонансно передается соседнему

иону $Ce^{3+}(^2F)$ (процесс 2 на рис. 2), и образуется пара ионов $Ce^{4+}(^1S_0)$ и $Ce^{2+}(^3H_4)$. Такой процесс эффективно протекает, когда энергия основного состояния $Ce^{2+}(^3H_4)$ близка к энергии $5d$ -состояния иона Ce^{3+} . К сожалению, в литературе нет данных об энергетической структуре Ce^{2+} в кристалле CeF_3 . Мы попытались восстановить ее на основе структуры уровней Pt^{3+} , имеющих такую же электронную конфигурацию $4f^2$ как и у иона Ce^{2+} , а положение энергетических уровней — по провалам в спектре возбуждения люминесценции кристалла CeF_3 [2]. Результаты восстановления представлены на рис. 2. Обратный перенос электрона от иона $Ce^{2+}(^3H_4)$ через $5d$ -зону иона Ce^{4+} (процесс 3 на рис. 2) приводит к образованию пары ионов Ce^{3+} , один из которых в состоянии $5d$, а второй — в одном из 2F состояний. Далее происходит излучательный переход с $5d$ уровней на уровни 2F . В итоге образуются два иона Ce^{3+} в одинаковых или различных состояниях 2F (процесс 1 на рис. 2). При этом возможно излучение на трех длинах волн: 285, 305 и 328 nm, которые наблюдаются в фосфоресценции. Наличие медленной компоненты в спаде люминесценции можно объяснить метастабильностью иона Ce^{2+} .

2) Ион Ce^{3+} , находящийся в основном состоянии, под действием электронного пучка ионизируется непосредственно или через состояние $6s$ (процесс 4 на рис. 2), превращаясь в ион Ce^{4+} . Электрон из зоны проводимости захватывается другим ионом $Ce^{3+}(^2F)$, образуя ион Ce^{2+} в возбужденном состоянии, из которого он излучательно переходит в основное $Ce^{2+}(^3H_4)$ (процесс 5 на рис. 2). В результате этого в спектре ИКЛ регистрируются две широкие полосы с центрами 433 и 487 nm. Уширение полос говорит о том, что наблюдаемые переходы осуществляются с излучательных уровней, расположенных в или вблизи зоны проводимости. Безызлучательно из зоны проводимости или резонансно из $6s$ -зоны перенос заряда может идти и на уровень 1D_2 иона Ce^{2+} , при этом происходит излучательный переход с уровня 1D_2 на уровень 3H_4 . Этому процессу соответствует узкая полоса с длиной волны 543 nm

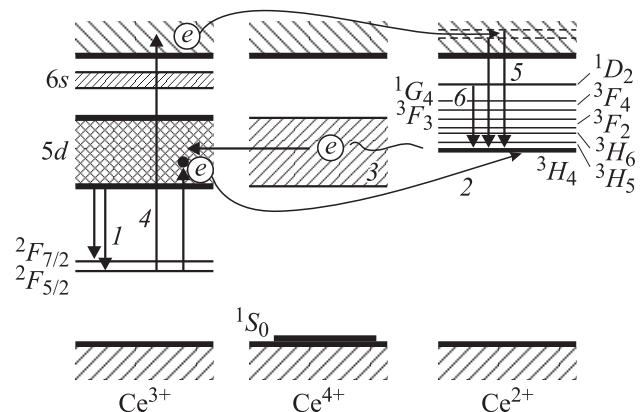


Рис. 2. Структура энергетических уровней ионов церия в CeF_3 и возможные электронные переходы.

(процесс b на рис. 2), которая наблюдается лишь у образца марки „ч“. Узкая полоса свидетельствует об интеркомбинационном переходе. Далее процесс продолжается, как и во втором случае.

Процесс ионизации, описанный выше, характерен при условиях, создаваемых электронным пучком в аналитической камере КЛАВИ. Подобные условия являются рабочими для сцинтилляторов. Но их трудно реализовать при фотолюминесцентном исследовании. В фотолюминесценции доминирует, скорее всего, первый описанный процесс с образованием $Ce^{2+}(^3H_4)$.

3. Выводы

Предложенная гипотеза, предполагающая альтернативный путь передачи энергии возбуждения $Ce^{3+}(5d)$ на образование пар ионов Ce^{2+} и Ce^{4+} , подтверждается результатами люминесцентных исследований и объясняет малый световыход сцинтилляций в кристаллах CeF_3 . Возможно, что образование Ce^{2+} идет только в кристаллах с большим содержанием Се. Поэтому предложенную гипотезу необходимо проверить в кристаллах с малым количеством Се ($BaF_2:Ce$, $CaF_2:Ce$ и т.д.), где данная реакция может не являться доминирующей.

Список литературы

- [1] Л.П. Бендерская, А.С. Волошиновский, Г.Н. Новикова, И.П. Пашук, Н.С. Пидзырайло, П.А. Родный. Оптика и спектроскопия **73**, 6, 1143 (1992).
- [2] П.А. Родный, Д.М. Семиверстов. Препринт № 1886. ПИЯФ, Гатчина (1993). SS-17-1993. 27 с.
- [3] А.С. Волошиновский, П.А. Родный. Оптика и спектроскопия **74**, 1, 137 (1993)
- [4] В.И. Соломонов, С.Г. Михайлов. Импульсная катодолуминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. УрО РАН, Екатеринбург (2003). 182 с.