

Люминесцентная спектроскопия фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} , облученных быстрыми электронами и реакторными нейтронами

© С.А. Киселев¹, В.А. Пустоваров¹, Е.С. Трофимова^{1,2}, М.О. Петрова³

¹ Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия

² НИИ ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ,
119991 Москва, Россия

³ Объединенный институт ядерных исследований,
141980 Дубна, Россия

e-mail: sviat-kiselev@yandex.ru

Поступила в редакцию 01.11.2022 г.

В окончательной редакции 10.01.2023 г.

Принята к публикации 06.02.2023 г.

Исследованы спектроскопические свойства фосфатов KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, легированных ионами Pr^{3+} . Представлены результаты исследований спектров фотолюминесценции (ФЛ) при селективном возбуждении фотонами УФ диапазона, спектры возбуждения ФЛ, кинетики затухания импульсной катодолюминесценции. Исследования проводились на необлученных образцах и после их облучения быстрыми электронами ($E = 10 \text{ MeV}$) или быстрыми реакторными нейтронами. Выявлены три типичных канала излучательной релаксации электронных возбуждений: межконфигурационные $d-f$ -переходы, внутриконтфигурационные $f-f$ -переходы в ионах Pr^{3+} и люминесценция, связанная с дефектами. После облучения наблюдались значительные изменения характеристик люминесценции: перераспределение интенсивности межконфигурационных $d-f$ -переходов, рост выхода люминесценции дефектов и проявление новых центров эмиссии. Образование радиационно-индуцированных дефектов предположительно происходит за счет образования комплексов, состоящих из атомов фосфора и кислорода.

Ключевые слова: фосфаты, люминесценция, $d-f$ -переходы, $f-f$ -переходы, перенос энергии, радиационно-индуцированные дефекты.

DOI: 10.21883/OS.2023.05.55711.62-22

Введение

При исследовании новых сцинтилляционных материалов большое внимание уделяется неорганическим соединениям, легированным редкоземельными ионами (РЗИ), из-за потенциального разнообразия их применений в различных областях, таких как детекторные системы, медицинская томография, ядерная физика и т.д. Большинство свойств люминесценции РЗИ определяются внутри- и межконфигурационными излучательными переходами. Излучательные переходы $5d-4f$ в ионе Pr^{3+} в различных матрицах проявляются, когда достаточно сильное кристаллическое поле смещает нижнее возбужденное состояние $4f^15d^1$ ниже основного состояния 1S_0 основной электронной конфигурации $4f^2$ [1]. В сцинтилляторах на основе фосфатов, боратов и силикатов, легированных ионами Pr^{3+} , обычно наблюдаются три типа излучения: межконфигурационные $d-f$ -переходы, расположенные в УФ диапазоне (250–320 nm), внутриконтфигурационные $f-f$ -переходы (линии преимущественно в видимом диапазоне спектра) и люминесценция, связанная с дефектами [2,3]. В сцинтилляционной практике в настоящее время чаще используются примесные ионы Ce^{3+} , но у соединений с примесью ионов Pr^{3+} наблюдается более короткое время распада, и

спектр излучения локализован в более коротковолновой области спектра. По сравнению с примесными ионами Ce^{3+} кинетика затухания межконфигурационных $d-f$ -переходов в ионах Pr^{3+} характеризуется временем затухания 20–30 ns вместо 30–60 ns у ионов Ce^{3+} [4–9].

Исследование модификации оптических и электрофизических свойств диэлектриков и полупроводников потоками частиц высокой энергии является практически важной задачей. В большинстве случаев такое облучение вызывает преимущественно негативные эффекты, такие как снижение световыхода, структурные изменения, локальная аморфизация и т.д. Исследуемые образцы — KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ с примесью ионов Pr^{3+} уже были предложены в качестве потенциальных сцинтилляционных материалов с быстрыми $d-f$ -переходами со средним временем затухания 15–20 ns в спектральной области 250–300 nm [10,11]. Облучение электронным пучком или потоком нейтронов, как предполагалось, должно оказывать влияние на оптические свойства этих образцов. Основным эффектом облучения является образование точечных дефектов, которые формируют конкурирующий канал излучательной или безызлучательной релаксации электронных возбуждений за счет передачи энергии от примесных ионов.

Целью работы являлось экспериментальное исследование с применением методов люминесцентной спектроскопии свойств указанных фосфатов, легированных ионами Pr^{3+} , после их облучения быстрыми электронами или быстрыми нейтронами в канале ядерного реактора.

1. Объекты и детали эксперимента

Поликристаллические образцы KLuP_2O_7 , $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$, $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, легированные ионами Pr^{3+} , были синтезированы твердофазным методом и аттестованы методом рентгеновской дифракции в Лаборатории люминесцентных материалов Университета г. Вероны (Италия).

KLuP_2O_7 (1% Pr^{3+}). Порошковый микрокристаллический материал имеет состав $\text{KLu}_{0.99}\text{Pr}_{0.01}\text{P}_2\text{O}_7$, т.е. содержит 1 mol% ионов Pr^{3+} , замещающих ионы Lu^{3+} в узлах кристаллической решетки. Исходные составляющие высокой чистоты KNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Lu_2O_3 и Pr_6O_{11} (последние два реагента 4N) смешивали и подвергали термообработке в горизонтальной печи на воздухе в течение 1 h при 400°C и 24 h при 750°C с промежуточным повторным измельчением. Фазовую чистоту подготовленного образца исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции (PXRD) с помощью порошкового дифрактометра Thermo ARL XTRA, работающего в геометрии Брэгга-Брентано и оснащенного источником рентгеновского излучения с медным анодом ($K\alpha$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) с Si(Li)-охлаждаемым твердотельным детектором. Полученный шаблон PXRD был полностью совместим с картой ICDD № 01-076-7386 [10,12].

$\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7$ (1% Pr^{3+}). PXRD-анализ показывает идеальное совпадение с эталонными данными JCPDS, что указывает на наличие однофазной структуры, как подробно показано в работе [13].

$\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ (1 и 5% Pr^{3+}). Порошки K_2CO_3 (99%), $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (> 99%), Lu_2O_3 (Aldrich, 99.99%) и Pr_6O_{11} (Aldrich, 99.999%) смешивали и прессовали в гранулы под нагрузкой 10 t. Образцы подвергались двум термическим обработкам в атмосфере воздуха (600°C в течение 4 h и 950°C в течение 1 h) с промежуточным измельчением. При комнатной температуре это соединение кристаллизуется в структуру с тригональной элементарной ячейкой, принадлежащей к пространственной группе $\bar{P}3$. Известно, что для этого основного материала два фазовых перехода происходят при более низких температурах около 250 и 140 K [9,11,14,15]. Все дифракционные пики на рентгенограмме образца $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, легированного 1% Pr^{3+} , совместимы с данными ICDD тригонального $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ (см. детально работы [11,16]).

Экспериментальные результаты были получены с применением различных методик. Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ при возбуждении в УФ диапазоне (от 3.5 до 5.8 eV) при комнатной температуре

были измерены в Лаборатории физики твердого тела Уральского федерального университета. Для возбуждения люминесценции использовалась дейтериевая лампа DDS-400 и призменный двойной монохроматор LOMO DMR-4. Для детектирования спектров ФЛ использовался двойной монохроматор DMR-4 и фотоумножитель Hamamatsu R6358-10. Приведенные спектры ФЛ не корректированы на спектральную чувствительность системы регистрации. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число возбуждающих фотонов с использованием желтого люмогена, квантовый выход которого не зависит от энергии возбуждающих фотонов в исследуемой спектральной области.

Низкотемпературные спектры ФЛ (в диапазоне 5–310 K) были измерены с использованием спектрометра HORIBA iXR320 с охлаждаемой ПЗС-камерой и безозоновой Хе-лампой. Спектры возбуждения ФЛ корректированы на равное число возбуждающих фотонов с применением фотодиода. Для измерения ФЛ использовался криостат замкнутого цикла (Cryo Trade Engineering, Москва) с криоголовкой RDK-20502 (Япония). Для контроля и поддержания температуры образцов использовался полупроводниковый диод с контроллером Lake Shore.

Облучение быстрыми электронами ($E = 10 \text{ MeV}$) проводилось на линейном ускорителе УЭЛР-10-10С2 в Уральском федеральном университете, Екатеринбург. Чтобы избежать нагрева образцов под действием пучка, была использована существующая конвейерная система с порционными дозами облучения $D = 11 \text{ kGy/cycle}$. Используя эту систему, образцы облучались в течение 4 s, затем они перемещались по кругу конвейера в течение около 30 min. Поглощенную дозу контролировали с помощью аттестованных пленочных дозиметров СО ПДЕ-1/50 ВНИИФТРИ. Хотя показания пленочного дозиметра соответствуют величине поглощенной дозы $D = 11 \text{ kGy/cycle}$, проведенные нами расчеты с применением формулы Бете и эмпирической формулы Канайи-Окаямы [17] для линейных потерь энергии и максимального пробега электронов дают значение дозы $D = 4.3 \text{ kGy/cycle}$. Суммарная доза электронного облучения образцов накапливалась в течение 15 и 30 циклов.

Нейтронное облучение проводилось в канале ядерного реактора ИБР-2 в Объединенном институте ядерных исследований, Дубна. Измерения плотности потока быстрых нейтронов ($E > 1 \text{ MeV}$) проводились методом нейтронно-активационного анализа с использованием никелевого спутника. Для проведения этого анализа использовались лабораторный γ -спектрометр Canberra GC10021 и многоканальный анализатор Lynx. Плотность потока составила $3 \cdot 10^5 \text{ n/(cm}^2\text{s)}$, флюенс $7 \cdot 10^{10} \text{ n/cm}^{-2}$. Поглощенную дозу определяли с помощью радиохромных дозиметров FWT-60-00, содержащих лейкокраситель парарозанилинцианид в нейлоновой матрице, и фотометра FWT-92D фирмы Far West Technology, Inc. [18].

Кинетика затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) была измерена в Лаборатории физики твердого тела Уральского федерального университета. В качестве источника возбуждения использовался импульсный малогабаритный ускоритель электронов МИРА-2Д ($E = 120$ keV, длительность ~ 25 ns). Регистрация кинетики ИКЛ осуществлялась через двойной монохроматор DMR-4 с применением фотоэлектронного умножителя R6358-10 и цифрового осциллографа TDS-2002 Tektronix, подключенного к ПК.

2. Результаты и обсуждение

2.1. ФЛ при УФ возбуждении

Результаты измерений ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$ представлены на рис. 1 и 2. Рисунок 1 содержит спектры образцов до и после облучения быстрыми электронами, измерения проведены при комнатной температуре. Хорошо видно, что облучение вызывает значительные изменения формы спектров. Широкие полосы в УФ диапазоне, доминирующие в спектрах ФЛ, соответствуют разрешенным по четности межконфигурационным излучательным переходам из нижнего возбужденного $4f^15d^1$ -состояния в мультиплеты основной электронной конфигурации $4f^2$ иона Pr^{3+} . Линий внутриконфигурационных излучательных $f-f$ -переходов практически не наблюдается. Фотолюминесценция связанная с дефектами, представлена широкой полосой в диапазоне от 350 до 600 nm с максимумом около 450 nm.

В спектрах ФЛ облученных образцов следует отметить перераспределение интенсивности полос межконфигурационных переходов. Поведение ФЛ, связанной с дефектами, меняется более резко. Необлученный образец демонстрирует одну (максимум при 415 nm) полосу с низкой относительной интенсивностью, после облучения форма этой полосы становится более сложной — наблюдается разделение на два пика (425 и 540 nm). При дальнейшем облучении более высокой дозой дефектная люминесценция по-прежнему представлена двумя полосами при 460 и 580 nm, и последняя доминирует в спектре ФЛ.

На рис. 2 представлены спектры ФЛ облученных нейтронами образцов, измеренные при комнатной температуре (RT) и $T = 5$ K. При разных энергиях возбуждающих фотонов наблюдаются четыре основные полосы: 440, 520, 650 и 840 nm. Следует отметить, что ярко выделяется новая длинноволновая полоса с максимумом 840 nm, которая эффективно возбуждается в области 280 nm при низких температурах.

Представленный на рис. 3 спектр ФЛ демонстрирует сложную структуру полосы ФЛ в области 520 nm. Здесь на фоне широкой полосы эмиссии дефектов наблюдаются узкие линии внутриконфигурационных $f-f$ -переходов, однако их выход низок по сравнению с $d-f$ -переходами. Такая ситуация типична для соединений, у которых стоксов сдвиг межконфигурационных переходов

не превышает 0.4 eV [1]. Как было ранее рассчитано в работе [10], для $KLuP_2O_7:Pr^{3+}$ стоксов сдвиг $d-f$ -люминесценции не превышает 0.38 eV. Тем не менее на рис. 3 можно наблюдать проявление узких линий $f-f$ -переходов.

Спектры ФЛ $Sr_9Sc(PO_4)_7:Pr^{3+}(1\%)$ представлены на рис. 4. В необлученном образце в спектрах ФЛ преобладают УФ полосы $d-f$ -переходов, полосы дефектов слабо выражены, а внутриконфигурационные $f-f$ -переходы практически не наблюдаются.

После облучения быстрыми электронами наблюдается перераспределение интенсивности полос $d-f$ -переходов и снижение их выхода. Вероятнее всего, такое их поведение вызвано созданием альтернативного канала релаксации возбужденных состояний ионов празеодима за счет передачи энергии дефектам. Поведение люминесценции, связанной с дефектами, представляет собой более ин-

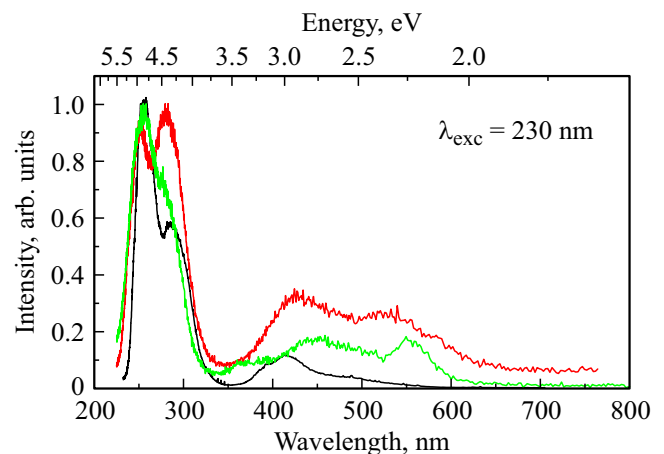


Рис. 1. Спектры ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$ при УФ возбуждении (λ_{exc}), $T = 295$ K до (черный) и после облучения электронами с энергией 10 MeV (зеленый — 15 циклов, красный — 30 циклов).

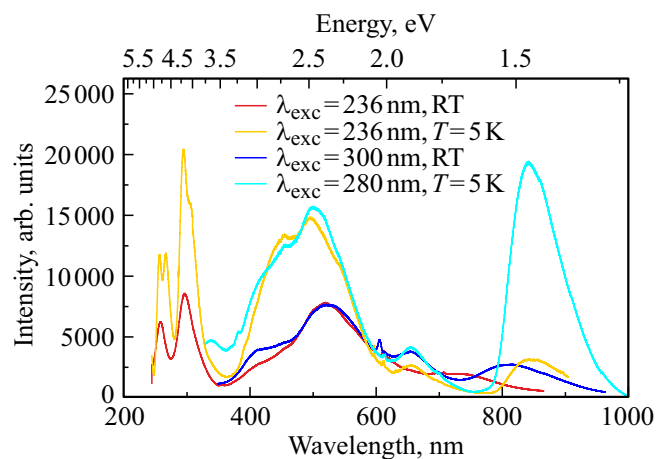


Рис. 2. Спектры ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$ при УФ возбуждении (λ_{exc}), $T = 5$ и 295 K (RT) до (красный, синий) и после облучения нейтронами (оранжевый, голубой).

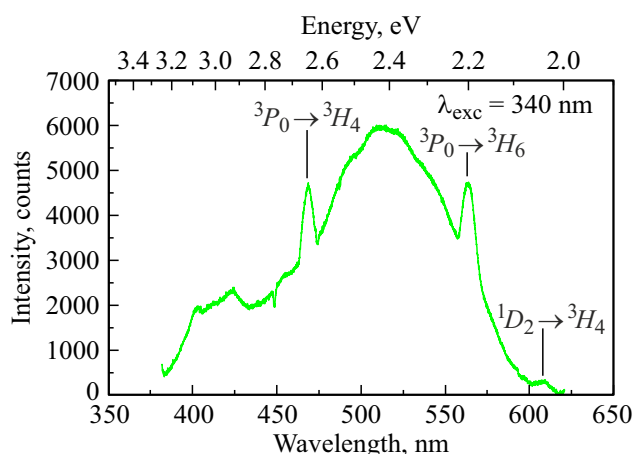


Рис. 3. Спектр ФЛ $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), облученного быстрыми нейтронами, $\lambda_{\text{exc}} = 340$ nm, $T = 5$ K.

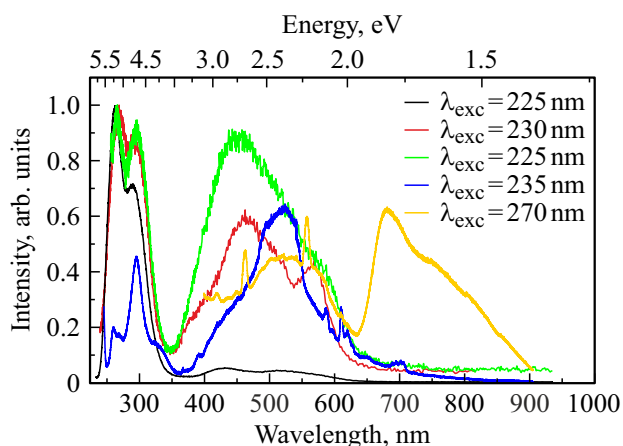


Рис. 4. Спектры ФЛ $\text{Sr}_9\text{Sc}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%) при УФ возбуждении (λ_{exc}), $T = 295$ K до (черный) и после облучения электронами (красный — 15 циклов, зеленый — 30 циклов) и нейтронами (синий, оранжевый).

тересную задачу. Во-первых, после облучения наблюдается рост выхода полосы, связанной с ФЛ дефектов по сравнению с необлученным образцом. Таким образом, можно видеть, что имеет место эффективный механизм радиационного образования дефектов предположительно на основе радикальных групп фосфора и кислорода. Во-вторых, на примере облучения электронами заметна зависимость интенсивности дефектных полос от поглощенной дозы. Спектр, обозначенный красной линией, соответствует дозе 70 kGy, а зеленой — дозе 140 kGy. Хорошо видно, что полоса ФЛ, связанная с дефектом, становится более интенсивной и перераспределяется интенсивность наблюдаемых полос. После облучения и электронами, и нейтронами возникающие полосы ФЛ дефектов обладают схожими максимумами при 450 и 540 nm. В спектре ФЛ после облучения нейтронами при возбуждении фотонами 270 nm наблюдается схожая с представленной на рис. 3 комплексная структура

полосы, а также дополнительно наблюдается новая асимметричная полоса эмиссии с максимумом около 680 nm.

На рис. 5, 6 приведены спектры ФЛ $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ (1 и 5%). Относительная интенсивность $d-f$ -переходов увеличивается выше уровня дефектной люминесценции в случае облучения электронами, однако после облучения нейтронами спектр меняется гораздо более значительно. Как в 1%, так и в 5%-образцах присутствуют полосы люминесценции, связанные с дефектами. При уровне концентрации Pr^{3+} 1% эта полоса имеет два разделенных пика с максимумами при 450 и 550 nm, а при 5% — одну полосу 490 nm. В образце $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ (5%) также наблюдается полоса с максимумом в области 650 nm — аналогично тому, что наблюдалось и в нейтронно-облученном $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ (1%), рис. 2.

На основании сравнения приведенных спектров ФЛ и литературных данных [19–24] можно сделать пред-

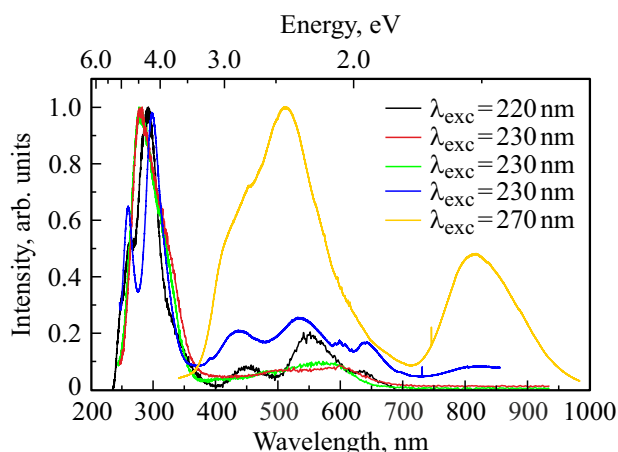


Рис. 5. Спектры ФЛ $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ (1%) при УФ возбуждении (λ_{exc}), $T = 295$ K до (черный) и после облучения электронами (зеленый — 15 циклов, красный — 30 циклов) и нейтронами (синий, оранжевый).

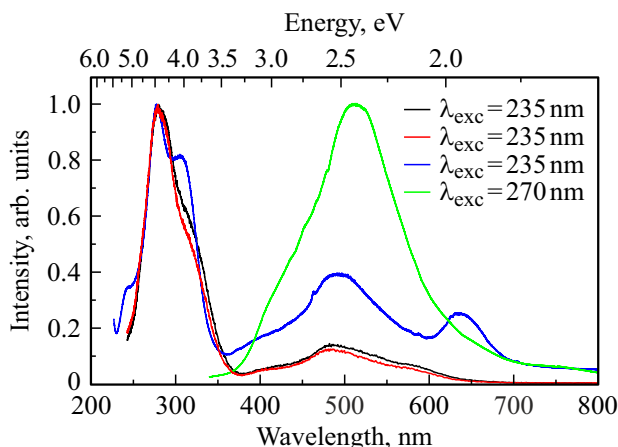


Рис. 6. Спектры ФЛ $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2:\text{Pr}^{3+}$ (5%) при УФ возбуждении (λ_{exc}), $T = 295$ K до (черный) и после облучения электронами (красный) и нейтронами (синий, зеленый).

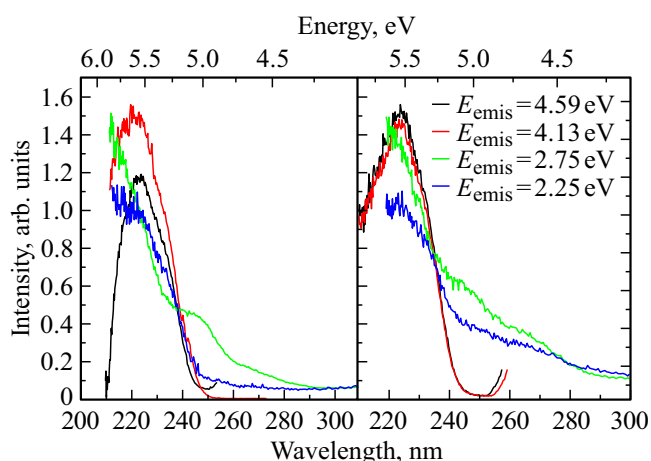


Рис. 7. Спектры возбуждения ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$, $T = 295$ К до (слева) и после облучения электронами (справа).

положение о структуре наблюдаемых дефектов. Кристаллическая структура исследуемых фосфатов содержит тетраэдрические комплексы $[PO_4]$, поэтому следует ожидать проявления дефектов аналогично таковым в стеклообразном SiO_2 [21,22]. Такие дефекты образуются при разрыве связи фосфор-кислород с образованием радикала $(PO_4)^{2-}$ (дефекты типа P1 по классификации [19,20]), немостикового атома кислорода или формированием кислород-дефицитных центров. Отметим, что радикалы $(PO_4)^{2-}$ являются характерными точечными дефектами ряда комплексных фосфатных соединений [19,20,23,24]. Однако известно [21,22], что, как и в SiO_2 , радикал $(PO_4)^{2-}$ не может стабилизироваться в регулярной кристаллической структуре. Образование стабильных дефектов предполагает ее локальную аморфизацию после облучения. С другой стороны, сравнение зарегистрированных спектров ФЛ и возбуждения ФЛ хорошо коррелирует с представленными в [19] данными о дефектах типа P4, которые соответствуют радикалу $(PO_2)^{2-}$, возникающему при разрыве связей между атомом фосфора и двумя атомами кислорода в тетраэдрической структуре $[PO_4]$. Этот тип дефектов хорошо проявляется в ЭПР-спектрах [20], измерение которых для исследуемых образцов необходимо для подтверждения выдвинутого предположения о структуре дефектов.

2.2. Возбуждение ФЛ

Спектры возбуждения ФЛ облученных образцов $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$, зарегистрированные в различных полосах излучения (E_{emis}), представлены на рис. 7 и 8. Особенности возбуждения, связанные с внутрицентровыми переходами $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ в ионах Pr^{3+} , наблюдаются в виде широкой комплексной полосы в дальней УФ области. Спектр возбуждения, измеренный для полосы 450 nm, демонстрирует незначи-

тельное возрастание около 5 eV, за которым следует дальнейшее увеличение эффективности возбуждения в высокоэнергетической области вплоть до предельной энергии 6.0 eV. Фотолюминесценция дефектов и $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -эмиссия возбуждаются практически в одной спектральной области. Это указывает, что наблюдается эффективный перенос энергии от примесных центров к дефектам кристаллической решетки, т.е. дефекты кристаллической решетки формируют альтернативный канал релаксации возбужденных состояний ионов Pr^{3+} .

Спектры возбуждения ФЛ другого фосфата $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (1 и 5%) до и после облучения электронами или нейтронами представлены на рис. 9,10. Во всех спектрах доминируют широкие полосы в области выше 5.0 eV. Спектры возбуждения, приведенные для $E_{emis} = 4.56$ eV, соответствуют внутрицентровым межконфигурационным переходам $4f^2 \rightarrow 4f^15d^1$ в ионах Pr^{3+} . Как можно наблюдать, в спектрах возбуждения ФЛ дефектов ($E_{emis} = 2.09$ eV) облученных образцов наибольшая эффективность возбуждения наблюдается в том же спектральном диапазоне, что и у межконфигурационных переходов. Этот факт подтверждает вывод о том, что дефекты кристаллической решетки, проявляющиеся в спектрах ФЛ в видимом диапазоне, выступают конкурирующим каналом релаксации возбужденных состояний ионов Pr^{3+} . Однако следует отметить, что спектры возбуждения, измеренные для полос ФЛ дефектов при энергиях 1.55 eV и 1.88 eV, содержат доминирующую полосу в области 4.7 eV, что коррелирует с литературными данными для ФЛ немостиковых атомов кислорода в SiO_2 [21,22] и предполагает ФЛ-проявление таких дефектов в исследуемых образцах.

Спектры возбуждения ФЛ $Sr_9Sc(PO_4)_7:Pr^{3+}$ (1%) для межконфигурационных переходов и дефектов ($E_{emis} = 2.15$ eV) характеризуются аналогично приведен-

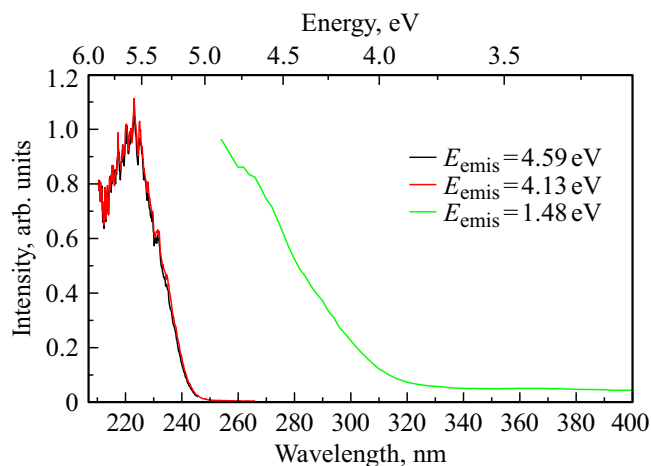


Рис. 8. Спектры возбуждения ФЛ $KLuP_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$, $T = 295$ К после облучения нейтронами.

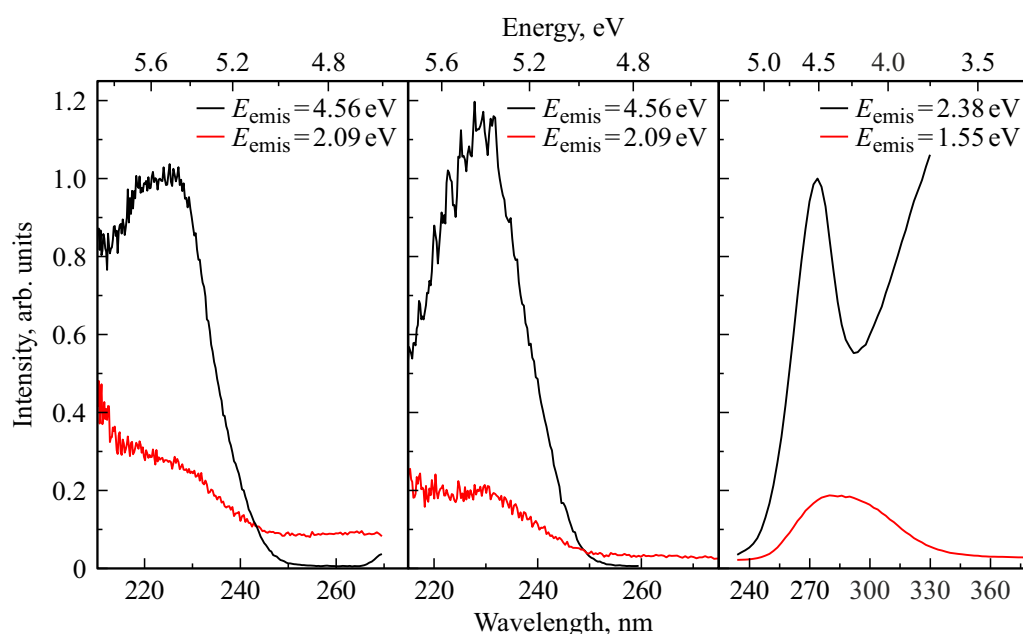


Рис. 9. Спектр возбуждения ФЛ $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (1%), $T = 295$ К до (слева) и после облучения электронами (центр) и нейтронами (справа).

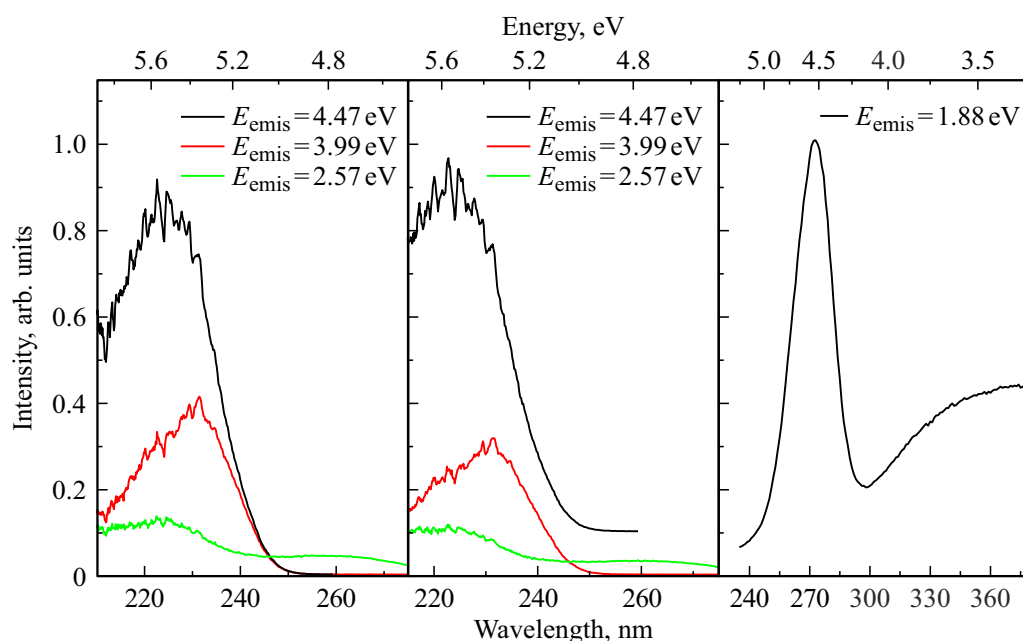


Рис. 10. Спектры возбуждения ФЛ $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (5%), $T = 295$ К до (слева) и после облучения электронами (центр) и нейтронами (справа).

ным выше обсуждениям для образцов $K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (рис. 11). Также наблюдается перенос энергии от примесных центров к дефектам кристаллической решетки. Спектр возбуждения для полосы ФЛ, связанной с дефектами при $E_{emis} = 1.82$ eV (рис. 11), имеет ярко выраженный дополнительный максимум при 2.75 eV. Отсутствие литературных данных для этого соединения не

позволяет провести корреляцию с другими исследованиями.

2.3. Температурная зависимость люминесценции дефектов

Для межконфигурационных $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходов в исследуемых фосфатах температурная зависимость вы-

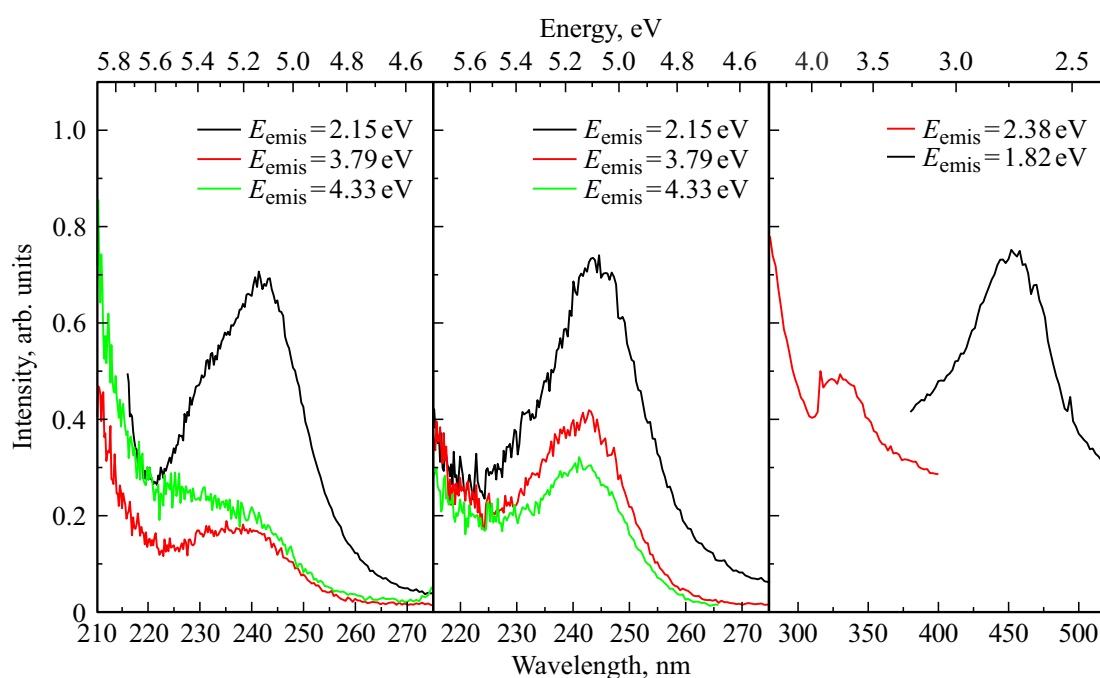


Рис. 11. Спектр возбуждения ФЛ $Sr_9Sc(PO_4)_7:Pr^{3+}(1\%)$, $T = 295$ К до (слева) и после облучения электронами (центр) и нейтронами (справа).

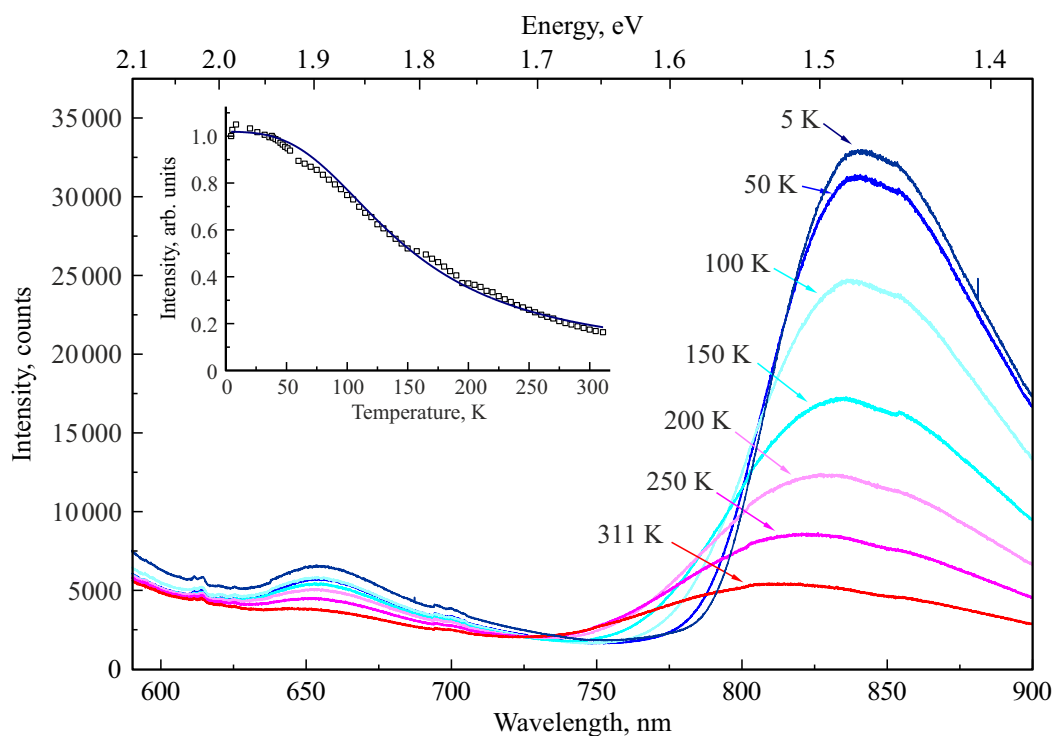


Рис. 12. Спектры ФЛ $KLu_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$ после облучения нейтронами при УФ возбуждении ($\lambda_{exc} = 280$ nm), измеренные при различных температурах. Вставка: температурная зависимость интенсивности полосы ФЛ 840 nm (кружки) и ее аппроксимация по формуле Мотта (сплошная линия).

хода рентгенолюминесценции приведена и обсуждалась в работах [10,11]. На рис. 12 для $KLu_2O_7:Pr^{3+}(1\%)$, облученных нейтронами, показана температурная за-

висимость ФЛ, связанной с дефектами. Наблюдается увеличение выхода ФЛ при охлаждении. Интенсивность ФЛ практически не зависит от температуры в диапазоне

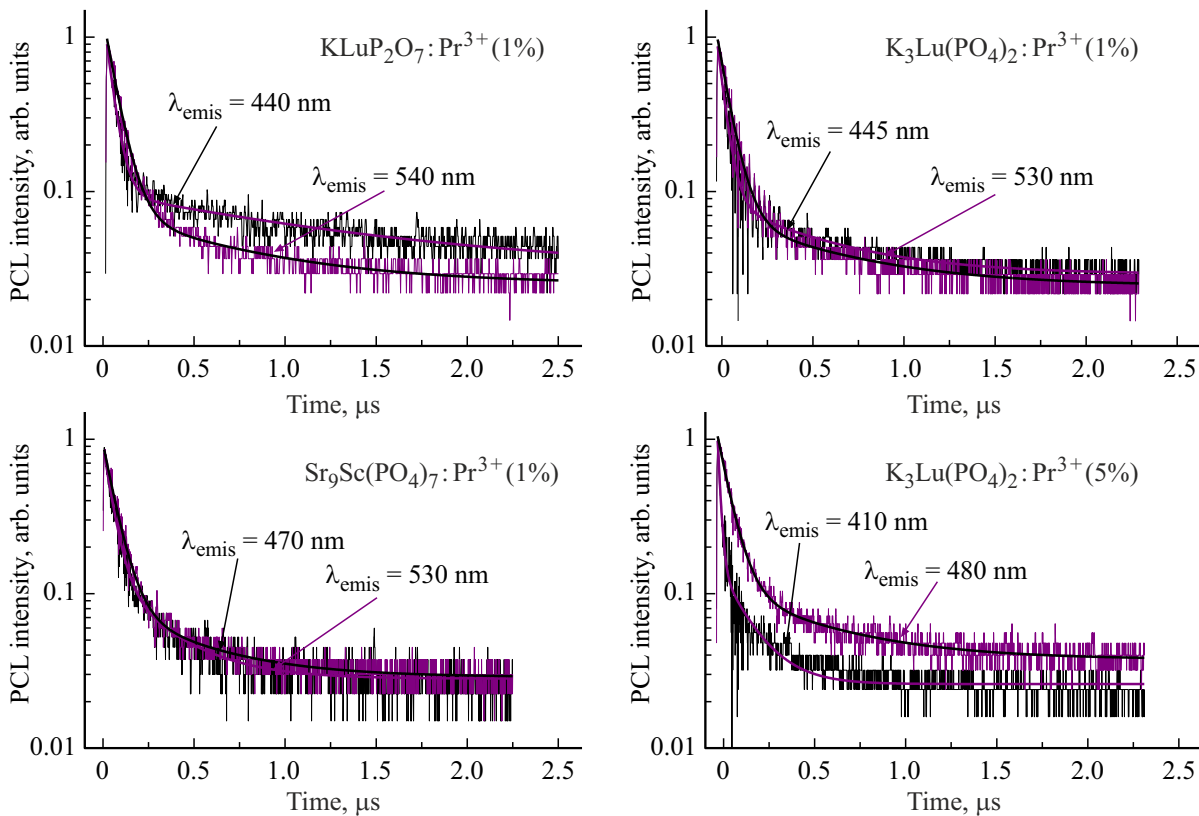


Рис. 13. Кинетики затухания ИКЛ образцов, облученных быстрыми нейтронами. Сплошные линии — результат аппроксимации с использованием приближения (2), $T = 295$ К.

5–20 К, при комнатной температуре выход ФЛ падает примерно до 0.15 от начального значения. Температурная зависимость удовлетворительно аппроксимируется формулой Мотта, как показано сплошной линией на рис. 12 (вставка):

$$I(T) = I_0 / \left(1 + A \exp\left(-\frac{\varepsilon_a}{k_B T}\right) \right), \quad (1)$$

где A — константа, k_B — постоянная Больцмана, ε_a — энергия термической активации. Результаты аппроксимации дают значение энергии активации $\varepsilon_a \sim 0.035$ эВ. Другим параметром, который часто используется для описания температурного тушения, является характерная температура тушения T_Q , которая соответствует температуре, при которой выход ФЛ уменьшается вдвое. Как следует из результатов, представленных на рис. 12, характерная температура тушения для ФЛ дефектов в $\text{KLuP}_2\text{O}_7:\text{Pr}^{3+}$ составляет $T_Q = 140$ К.

2.4. Кинетика затухания ИКЛ

Кинетика затухания люминесценции межконфигурационных $4f^{15}d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходов в исследуемых фосфатах подробно изучена при импульсном лазерном возбуждении УФ фотонами, синхротронным излучением рентгеновского диапазона или электронным пучком [10–14,16]. Характерное время затухания

$4f^{15}d^1 \rightarrow 4f^2$ -эмиссии в ионах Pr^{3+} в фосфатах составляло 17–20 ns. В этом разделе мы изучаем кинетику затухания ИКЛ образцов, облученных быстрыми нейтронами. Кинетики затухания ИКЛ исследуемых образцов представлены на рис. 13. Следует подчеркнуть, что в большинстве случаев они хорошо аппроксимируются многоэкспоненциальным приближением:

$$I(t) = \sum A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) + I_0, \quad (2)$$

где I_0 — вклад медленных компонент кинетики затухания, формирующих так называемый „пьедестал“; A_i — амплитуды каждой экспоненциальной составляющей; τ_i — время затухания экспоненциальной составляющей. Для каждого образца на основе представленных спектров ФЛ были выбраны основные полосы люминесценции, максимумы которых обозначены λ_{emis} . Большая часть эмиссии при комнатной температуре характеризуется основной компонентой затухания ИКЛ со временем в диапазоне ~ 40 – 70 ns. Вклад компонент μs -диапазона практически не превышает 10%. Короткое время затухания ИКЛ указывает на проявление синглет-триплетных переходов в центрах эмиссии, однако это может отражать и процессы температурного тушения люминесценции, как следует из результатов, представленных выше в разд. 2.3. Результаты аппроксимации

Результаты аппроксимации кинетики затухания ИКЛ

	$KLuP_2O_7:Pr^{3+}$ (1%)		$K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (1%)		$K_3Lu(PO_4)_2:Pr^{3+}$ (5%)		$Sr_9Sc(PO_4)_7:Pr^{3+}$ (1%)	
	440 nm	540 nm	445 nm	530 nm	410 nm	480 nm	470 nm	530 nm
τ_1 , ns	42	64	40	61	45	67	51	67
τ_2 , μs	1.3	0.7	0.5	0.6	0.2	0.5	0.3	0.5
I_0	0.10	0.05	0.07	0.05	0.03	0.08	0.04	0.05
A_1	1.01	1.01	1.05	1.02	1.05	1.03	1.01	1.02
A_2	0.15	0.07	0.06	0.08	0.08	0.11	0.06	0.08

кинетики затухания ИКЛ для различных полос эмиссии представлены в таблице.

Заключение

В работе представлены результаты люминесцентных исследований микропорошков $KLuP_2O_7$, $K_3Lu(PO_4)_2$, $Sr_9Sc(PO_4)_7$, легированных ионами Pr^{3+} до и после их облучения быстрыми электронами или быстрыми нейтронами в канале ядерного реактора. В спектрах ФЛ необлученных образцов преобладают быстрые межконфигурационные излучательные $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходы в ионах Pr^{3+} . Из-за небольшой величины стоксова сдвига вклад внутриконтинуальных переходов $4f^2 \rightarrow 4f^2$ очень мал.

После облучения обнаруживаются значительные изменения в форме спектров ФЛ. Во-первых, наблюдается перераспределение интенсивности полос межконфигурационных переходов. Такое их поведение вызвано созданием альтернативного канала релаксации возбужденных состояний ионов празеодима за счет передачи энергии дефектам. Во-вторых, вклад люминесценции, связанной с дефектами и формирующей низкоэнергетические широкие полосы эмиссии, возрастает пропорционально флюенсу. Таким образом, облучение быстрыми электронами или нейтронами является эффективным способом создания радиационно-индуцированных дефектов по механизму ударного смещения и разрыва межмолекулярных связей. Как показывают спектры возбуждения ФЛ, люминесценция дефектов эффективно возбуждается в той же спектральной области, что и межконфигурационная $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -эмиссия ионов Pr^{3+} . Это указывает на эффективный безызлучательный перенос энергии с возбужденных состояний примесного иона на дефекты. Формируется альтернативный канал релаксации возбужденных состояний примесного иона.

Кинетика затухания ИКЛ, связанной с эмиссией дефектов, при комнатной температуре демонстрирует двухэкспоненциальное поведение, описываемое двумя основными компонентами ($\tau_1 \sim 40-60$ ns и $\tau_2 \sim 0.5-1.3$ μs). Короткое время затухания ИКЛ указывает на проявление синглет-триплетных переходов в центрах эмиссии, однако это может отражать и процессы температурного тушения люминесценции. Интенсивность ФЛ дефектов падает при повышении температуры

от 5 К по закону Мотта. Рассчитанное значение температуры тушения T_Q для доминирующей в спектрах ФЛ полосы 850 nm в $KLuP_2O_7:Pr^{3+}$ (1%) составило 140 К.

На основе сравнения литературных и экспериментальных спектроскопических данных по дефектам в исследуемых фосфатах можно предполагать, что после облучения образуются стабильные радикалы на основе комплексов фосфор-кислород. Их стабилизация предполагает локальную аморфизацию кристаллической решетки. Для подтверждения выдвинутого предположения требуется проведение дополнительных ЭПР-исследований.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания, проект № FEUZ-2023-0013) и Программы развития Уральского федерального университета в рамках Программы „Приоритет-2030“. Авторы благодарят Prof. M. Bettinelli (Лаборатория люминесцентных материалов, Университет г. Вероны, Италия) за предоставление образцов для исследований и плодотворное сотрудничество.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.M. Srivastava. J. Lumin., **169**, 445 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001
- [2] V. Gorbenko, E. Zych, T. Voznyak, S. Nizankovskiy, T. Zorenko, Yu. Zorenko. Opt. Mater., **66**, 271 (2017). DOI: 10.1016/j.optmat.2017.02.00
- [3] N. Kristianpoller, D. Weiss, N. Khaidukov, V.N. Makhov, R. Chen. Rad. Meas., **43** (2), 245 (2008). DOI: 10.1016/j.radmeas.2007.11.001
- [4] M. Nikl, V.V. Laguta, A. Vedda. Phys. Status Solidi B, **245**, 1701 (2008). DOI: 10.1002/pssb.200844039
- [5] M. Nikl, H. Ogino, A. Yoshikawa, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Beitlerova, A. Novoselov, T. Fukuda. Chem. Phys. Lett., **410**, 218 (2005). DOI: 10.1016/j.cplett.2005.04.115
- [6] I. Carrasco, K. Bartosiewicz, F. Piccinelli, M. Nikl, M. Bettinelli. J. Lumin., **189**, 113 (2017). DOI: 10.1016/j.jlumin.2016.08.022

- [7] V.A. Pustovarov, A.N. Razumov, D.I. Vyprintsev. *Phys. Solid State*, **56**, 347 (2014). DOI: 10.1134/S1063783414020267
- [8] D. Wisniewski, A.J. Wojtowicz, W. Drozdowski, J.M. Farmer, L.A. Boatner. *J. Alloy Compd.*, **380**, 191 (2004). DOI: 10.1016/j.jallcom.2004.03.042
- [9] A. Zych, M. de Lange, C. d. M. Donega, A. Meijerink. *J. Appl. Phys.*, **112**, 013536 (2012). DOI: 10.1063/1.4731735
- [10] V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, S.A. Kiselev, E.S. Trofimova, S. Omelkov, M. Bettinelli. *Opt. Mat.*, **108**, 110234 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110234
- [11] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, S. Omelkov, M. Kirm, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *J. Lumin.*, **230**, 117749 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117749
- [12] M. Trevisani, K. Ivanovskikh, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *Zeitschrift für Naturforschung B*, **69**, 205 (2014). DOI: 10.5560/znb.2014-3260
- [13] V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, Yu.E. Khatchenko, V.Yu. Ivanov, M. Bettinelli, Q. Shi. *Phys. Solid State*, **61** (5), 867–871 (2019). DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47582.12F
- [14] V.A. Pustovarov, E.I. Zinin, A.L. Krymov, B.V. Shulgin. *Rev. Sci. Instrum.*, **63**, 3524 (1992). DOI: 10.1063/1.1143760
- [15] E. Radzhabov, V. Nagirnyi. In: *IOP Conf. Series: Mat. Sci. Eng.* (IOP Publishing, 2010), vol. 15 (1), p. 012029. DOI: 10.1088/1757-899X/15/1/012029
- [16] V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, Yu.E. Khatchenko, V.Yu. Ivanov, M. Bettinelli, Q. Shi. *Phys. Solid State*, **61**, 758–762 (2019). DOI: 10.1134/S1063783419050275
- [17] K. Kanaya, S. Okayama. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **5** (1), 43 (1972). DOI: 10.1088/0022-3727/5/1/308
- [18] M.O. Petrova, M.V. Bulavin, A.D. Rogov, A. Yskakov, A.V. Galushko. *Instrum. Exp. Tech.*, **65**, 371 (2022). DOI: 10.1134/S0020441222030046
- [19] S. Girard, A. Alessi, N. Richard, L. Martin-Samos, V. de Michele. *Rev. Phys.*, **4**, 100032 (2019). DOI: 10.1016/j.revip.2019.100032
- [20] G. Origlio, F. Messina, M. Cannas, R. Boscaino, S. Girard, A. Boukenter, Y. Ouerdane. *Phys. Rev. B*, **80**, 205208 (2009). DOI: 10.1103/PhysRevB.80.205208
- [21] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. *Точечные дефекты и электронные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂* (Зинатне, Рига, 1985).
- [22] L. Skuja. *J. Non-Cryst. Solids*, **239** (1–3), 16 (1998). DOI: 10.1016/s0022-3093(98)00720-0
- [23] V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, V.S. Cheremnykh, A.A. Syrtsov, S.O. Cholakh. *Radiat. Eff. Defects Solids*, **157** (6–12), 751 (2002). DOI: 10.1080/10420150215800
- [24] A.N. Sreeram, L.W. Hobbs, N. Bordes, R.C. Ewing. *Nucl. Instr. And Meth. B*, **116** (1–4), 126 (1996). DOI: 10.1016/0168-583X(96)00022-5