

УДК 535.37, 535.377.

Р.Ю. ШЕНДРИК\*, \*\*, В.В. ПОЛОГРУДОВ \*

**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В КРИСТАЛЛАХ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ, АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ И КИСЛОРОДОМ**

В кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом, после облучения при 80 К квантами с энергией 3,68 эВ регистрируется термолюминесценция в пиках, расположенных в интервале температур от 100 до 360 К. Обнаружено, что пики термолюминесценции не совпадают с пиками электронной термодеполяризации. Также в работе исследуется влияние примеси кислорода на термолюминесценцию. Делается вывод о преимущественно подзонном возвращении электрона из ловушки на центр люминесценции в кристаллах фторида кальция, содержащих европий и кислород.

**Введение**

Исследование структуры электронных состояний в запрещенной зоне кристаллов фторида кальция представляет большой интерес. Кристаллы фторида кальция, активированные европием, являются сцинтилляторами (время затухания 940 нс, световой выход относительно NaI-Tl – 50 % [1]), они негигроскопичны, обладают довольно большим световым выходом, по сравнению с другими щелочно-земельными кристаллами. Однако серьезным препятствием в их использовании является большое время затухания люминесценции и низкое энергетическое разрешение. На эти факторы, в том числе, влияют различные центры, которые захватывают возбуждаемые электроны, что приводит к затягиванию сцинтилляций и уменьшению эффективности переноса заряда на центр люминесценции.

Одним из широко используемых методов исследования структуры центров захвата является метод термолюминесценции. В данной работе исследуются температурные зависимости низкотемпературной термолюминесценции (ТЛ) и электронной термодеполяризации (ЭТДП) при низкоэнергетическом возбуждении в кристаллах фторида кальция, активированных европием и кислородом, с различными концентрациями активаторов.

**1. Методика эксперимента**

Исследовались кристаллы  $\text{CaF}_2$  с различной концентрацией европия и кислорода. В таблице приведены концентрации исследуемых образцов. Измерения проводились в вакуумированном криостате. Для возбуждения люминесценции использовался азотный лазер ( $h\nu = 3,68$  эВ,  $P = 10^3$  Вт в импульсе,  $t = 10^{-8}$  с). Люминесценция регистрировалась фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-100). Контроль температуры осуществлялся с помощью термопары медь – константан. Скорость нагрева исследуемых образцов составляла 0,1 град/с.

**Концентрации кислорода и европия в исследуемых кристаллах фторида кальция**

| Образец        | Концентрация кислорода, мол. % | Концентрация европия, мол. % |
|----------------|--------------------------------|------------------------------|
| Условно чистый |                                |                              |
| Образец 1      | 0,001                          | 0,3 (0,01 $\text{Eu}^{2+}$ ) |
| Образец 2      |                                | 0,1 $\text{Eu}^{2+}$         |
| Образец 3      | 0,01                           |                              |
| Образец 4      | 0,01                           | 0,01                         |

**2. Экспериментальные результаты**

Эксперименты по термолюминесценции проводились следующим образом: кристалл охлаждался до температуры 80 К, после чего производилось облучение образца азотным лазером в течение 10 мин. После прекращения облучения образец нагревался и снималась зависимость интен-

сивности термолюминесценции от температуры. Температурные зависимости приведены на рис. 1, а для кристалла с большой концентрацией европия (образец 2), для образца, содержащего равные концентрации кислорода и европия, — на рис. 1, б (образец 4). В работе [2] приведены температурные зависимости термолюминесценции в образцах 1 и 3. Спектры ТЛ в образце 2 совпадают со спектром люминесценции  $\text{Eu}^{2+}$  [3], в кислородсодержащих кристаллах в спектре ТЛ преобладают полосы, совпадающие со спектром люминесценции кислород-вакансионных диполей [2, 4].

Для кристалла, содержащего большую концентрацию европия (образец 2), наблюдаются пики в области низких температур — 120, 150 и 250 К и пик наибольшей интенсивности в области 350 К. В образце 4, содержащем равные концентрации кислорода и европия, наблюдается широкий пик с максимумом в области 160 К.

Также проводились эксперименты по ЭТДП. Методика экспериментов была описана в работе [2]. Кристалл охлаждался до 80 К, после чего он помещался в электрическое поле  $\sim 10^5$  В/см, и в течение 10 мин производилось его облучение азотным лазером. При облучении регистрировался фототок. В кристалле, содержащем равные концентрации кислорода и европия (образец 4), фототок на порядок выше, чем в кристалле с большой концентрацией европия (образец 2). После облучения образцы замыкались на электромметр и производился нагрев кристалла, при нагревании регистрировался ток деполяризации, температурная зависимость которого приведена на рис. 1, б (кривая 2) для кристалла, содержащего кислород и европий. Наблюдался широкий пик с максимумом в области 180 К. В образцах с большой концентрацией европия (образец 2) низкотемпературной ЭТДП зафиксировано не было. В условно чистом кристалле (образец 1) фототок, ТЛ и ЭТДП не наблюдались.

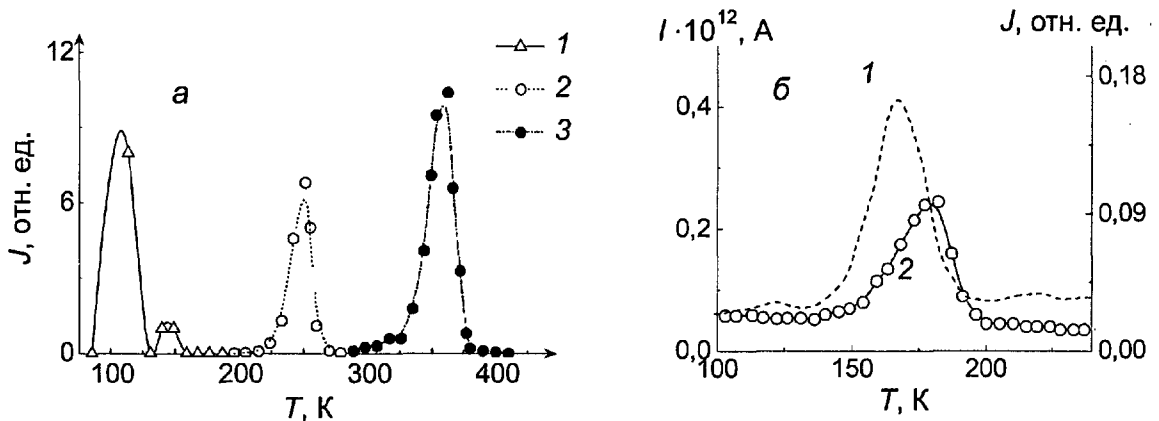


Рис. 1. ТЛ в кристалле  $\text{CaF}_2\text{-Eu}$  (образец 2) — кр. 1 увеличена в 10 раз по сравнению с кр. 2 и в 100 раз по сравнению с кр. 3 (а); ТЛ (кр. 1) и ЭТДП (кр. 2) в кристалле  $\text{CaF}_2\text{-Eu, O}^{2-}$  (образец 4) (б)

### 3. Обсуждение

Как видно из вышеизложенного, при фотовозбуждении кристалла имеет место процесс делокализации электрона, проявляющийся в наблюдаемых ЭТДП и ТЛ. По спектральному составу ТЛ можно судить о том, какие поглощающие центры являются поставщиками электронов в исследуемых процессах. Поскольку спектр релаксационной люминесценции в образце 4 ( $\text{CaF}_2\text{-Eu, O}^{2-}$ ) совпадает со спектром центров кислород-вакансия [3], можно заключить, что источником электронов являются центры  $\text{O}^{2-} - \text{V}_a^+$ . В кристалле с большой концентрацией европия (образец 2) поставщиками электронов являются центры  $\text{Eu}^{2+}$ .

При возбуждении электронной подсистемы кристалла лазером происходит поляризация кристалла. Локализация электронов в этом случае осуществляется в прианодном слое, что и приводит к поляризации образца. Механизм появления свободных электронов был объяснен в работах [4, 5] на щелочно-галогидных и в [4] на щелочно-земельных кристаллах<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Было обнаружено, что фотопроводимость имеет фототермическую природу и что в зону проводимости электрон поставляется не из возбужденного состояния примесного иона, а из принявшего электрон центра захвата, взаимодействующего с возбуждаемым ионом. Взаимодействие пространственно разделенных возбуждаемого иона и электронного центра захвата заключается в формировании между ними в момент возбуждения одноэлектронной кратковременной

Таким образом, если в ТЛ регистрируются все электроны, возвращающиеся с ловушек на центры люминесценции, то в методе ЭТДП регистрируются только электроны, возвращающиеся на центры люминесценции через зону проводимости.

ТЛ не сопровождается ЭТДП в кристаллах с большой концентрацией европия (образец 2). Температурная зависимость ЭТДП частично «перекрывается» с ТЛ и лежит в области более высоких температур в кристаллах с равной концентрацией европия и кислорода (образец 4) (рис. 1, б), аналогичная картина наблюдается и в кристаллах  $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$  [2]. Это свидетельствует о том, что большая часть электронов возвращается на центры люминесценции, минуя зону проводимости. Этот процесс схож с туннельным процессом, наблюдаемым при низкой температуре и регистрируемым в фосфоресценции (неэкспоненциальное затухание фосфоресценции) [1–3]. Но в отличие от туннелирования, в нашем случае этот процесс имеет температурную зависимость. В первом приближении полученный результат можно описать простой моделью (рис. 2).

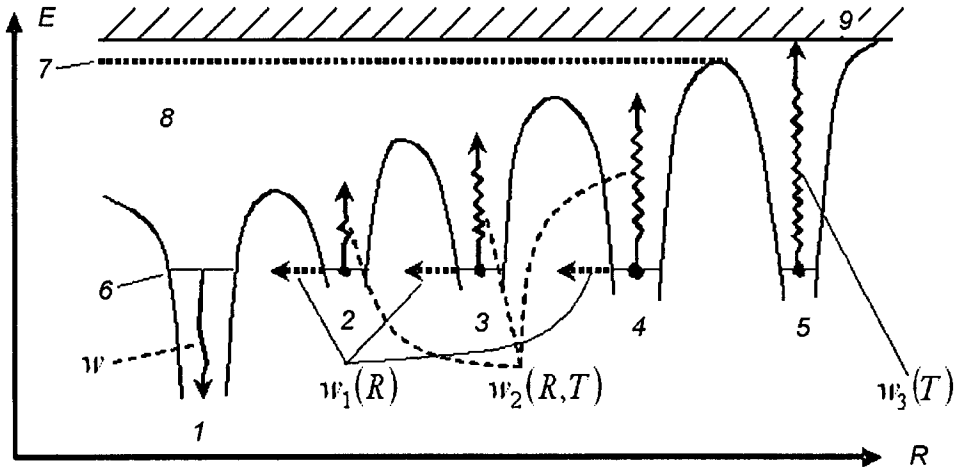


Рис. 2. Схематическое представление потенциальной энергии электрона в поле обобщенного ионизованного центра 1 и заполненных центров захвата, расположенных на различных расстояниях от ионизованных 2, 3, 4 и 5, 6 – релаксированное излучательное состояние; 7 – верхнее нерелаксированное состояние, заселяемое при рекомбинации из зоны проводимости; 8 – область, занятая нерелаксированными заполняемыми состояниями центра рекомбинации; 9 – зона проводимости. Ловушки 2, 3, 4 находятся в поле центра рекомбинации, 5 – вне его влияния;  $w$  – вероятность рекомбинации,  $w_1(R)$  – вероятность туннелирования, являющаяся функцией расстояния до ионизованного центра,  $w_2(R, T)$  – вероятность термически стимулированного надбарьерного подзонного опустошения ловушки, зависящая от температуры и расстояния до ионизованного центра,  $w_3(T)$  – вероятность термического опустошения центра захвата, не испытывающего влияния ионизованного центра 1. Ловушки 2, 3, 4, находящиеся в поле центра рекомбинации (ионизованного центра), опустошаются как в туннельном процессе с вероятностью  $w_1(R)$ , зависящей от расстояния  $R$ , так и в результате термически стимулированного подзонного надбарьерного перехода с вероятностью  $w_2(R, T)$ , являющейся функцией от температуры и расстояния до ионизованного центра

Из ловушек, находящихся достаточно близко к центру люминесценции (на рис. 2 они обозначены цифрой 1), электрон освобождается в туннельном процессе, что регистрируется по длительной фосфоресценции [5], вероятность туннелирования электрона равна  $w_1(R)$  и зависит только от расстояния до центра люминесценции. С более удаленных от центра люминесценции центров захвата (рис. 2, центры 2–4) возвращение происходит в термотуннельном процессе, вероятность возвращения электрона может быть описана выражением

$$w_2(R, T) = w_2^0 e^{-\frac{1}{kT} \left( E - \frac{eZ}{eR} \right)}, \quad (1)$$

где  $w_2^0$  – частотный фактор;  $E$  – энергия активации процесса;  $eZ$  – заряд центра люминесценции;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость;  $R$  – расстояние от ловушки до центра люминесценции. Соответственно кинетика затухания люминесценции будет иметь вид

$$J = \int_0^{\infty} f(R) w_2 e^{-w_2(R,T)t} dR, \quad (2)$$

где  $f(R)$  – функция распределения по расстоянию до центров люминесценции, аналогично полученному в [5] для чисто туннельного процесса.

С наиболее глубоких ловушек электрон возвращается на центр люминесценции через зону проводимости (рис. 2, центр 5), вероятность возвращения электрона может быть описана выражением

$$w_3(T) = w_3^0 e^{-\frac{E}{kT}}, \quad (3)$$

где  $w_3^0$  – частотный фактор;  $E$  – энергия активации процесса.

Видно, что вероятность возвращения электрона на центр люминесценции во втором случае меньше, чем в третьем — это и объясняет тот факт, что ТЛ лежит в области более низких температур, чем ЭТДП. При этом на разницу между положением пиков ЭТДП и ТЛ влияет величина заряда центра люминесценции, а также, в первом приближении, статическая диэлектрическая проницаемость кристалла. Воспользовавшись формулами (1) и (3), можно оценить разницу между температурами максимумов ТЛ и ЭТДП, она составляет  $\sim 10$  К для кристаллов фторида кальция с зарядом центра люминесценции, равного  $e$ , что и наблюдается в эксперименте.

Таким образом, в исследуемых образцах с большой концентрацией европия (образец 2) большая часть электронных ловушек находится довольно далеко от дна зоны проводимости, поэтому ЭТДП не наблюдается при низких температурах и доминирующим механизмом возвращения электронов на центр люминесценции является механизм 2. Три различных низкотемпературных пика ТЛ свидетельствуют о трех различных типах центров захвата электронов в исследуемых образцах. В кристаллах, содержащих кислород, ловушки находятся довольно близко к зоне проводимости. Это объясняет и большую, по сравнению с образцом 2, величину фототока и пики ЭТДП при низкой температуре. Но и здесь большая часть электронов освобождается из ловушек, минуя зону проводимости. Таким образом, в кислородсодержащем кристалле при низкой температуре возможен как механизм 2, так и механизм 3 возвращения электронов. Такая же картина наблюдается и в других образцах с различными концентрациями кислорода [2].

В работе [2] было установлено, что пик ЭТДП в области 150 К связан с освобождением электронов из дипольных центров ( $\text{Eu}^{3+}-\text{F}_i^-$ ), а пик ЭТДП в области 200 К с освобождением электронов из дипольных центров кислород-вакансия. На рис. 1, б (кривая 2) пик ЭТДП является комплексным, он состоит из пиков 150 и 200 К. Таким образом, в кристалле, активированном европием и кислородом, пики ТЛ и ЭТДП связаны с возвращением электронов с дипольных центров захвата.

Природа низкотемпературных пиков ТЛ в кристаллах с большой концентрацией европия требует дальнейшего изучения.

### Заключение

В работе проведено исследование низкотемпературной термолюминесценции в кристаллах фторида кальция, содержащего различные концентрации кислорода и европия, при низкоэнергетическом возбуждении. На основе экспериментальных результатов делаются следующие выводы. Возвращение электронов с ловушек на центр люминесценции происходит в преимущественно подзонном термотуннельном процессе, минуя состояния зоны проводимости. Низкотемпературная термолюминесценция в кристаллах, активированных кислородом и европием, связана с освобождением электронов из дипольных центров захвата  $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$  и  $\text{Eu}^{3+}-\text{F}_i^-$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <http://www.detectors.saint-gobain.com/>
2. Pologrudov V.V. and Shendrik R. Y. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2008. – V. 55(3). – P. 1111.
3. Pologrudov V.V. and Redina A.P. // Abstracts of XIII Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped by rare earth and transition metal ions. – Irkutsk, Russia, 2007. – P. 100.

Pologrudov V.V., Penzina E.E., and Kheder K.K. // Phys. Stat. Sol. (b). – 2007. – V. 244(6). – P. 2072.

Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – С. 189.

Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. // ФТТ. – 1985. – Т. 27. – С. 1380.

\*Иркутский госуниверситет, г. Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 02.11.09.

\*\*Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

E-mail: shendrik@iee.org