

08,09

Люминесценция кристаллов BaBrI, активированных ионами Ce³⁺

© Р.Ю. Шендрик¹, И.И. Ковалев², А.И. Русаков¹, Ю.В. Сокольников¹, А.А. Шалаев¹

¹ Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
Иркутск, Россия

² Иркутский государственный университет,
Иркутск, Россия

E-mail: r.shendrik@gmail.com

В статье изучались оптические свойства кристаллов BaBrI, активированных ионами церия. Установлены возможные типы церийсодержащих центров свечения. На основе полученных экспериментальных данных для трехвалентных редкоземельных элементов была построена диаграмма Доренбоса. По результатам исследования спектров люминесценции, измеренных при рентгеновском возбуждении, сделаны предположения о возможных механизмах переноса энергии.

Работа выполнена при поддержке Российского Научного Фонда, грант РНФ 17-72-10084: спектроскопия цериевых и церий-кислородных центров, определение концентрации церия в кристаллах, анализ полученных результатов. Часть кристаллов, исследованных в статье, была выращена в рамках государственного задания 0350-2016-0024. Данные в работе получены при использовании научного оборудования ЦКП „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47595.33F

1. Введение

Кристаллы смешанных щелочноземельных галоидов, активированные ионами европия, в настоящее время являются перспективными сцинтилляционными материалами [1]. Световой выход для кристаллов BaBrI-Eu оценивается равным 90 000 photons/MeV [2], а BaBrCl-Eu — около 52000 photons/MeV [3]. Несмотря на высокий световой выход, длительное время затухания люминесценции (порядка 400–500 ns) не позволяет использовать эти кристаллы в системах регистрации, где требуется высокая скорость счета. В этих случаях в основном применяются кристаллы, активированные ионами церия и празеодима, так как постоянная времени затухания свечения для таких материалов не превышает 40 ns [4].

В данной работе мы впервые приводим данные по исследованию оптических и сцинтилляционных свойств кристаллов BaBrI, активированных ионами церия. На основании анализа спектров свечения при различных видах возбуждения проведено уточнение диаграммы положения уровней редкоземельных элементов в кристалле BaBrI, приведенное в [5–7], а также сделаны выводы о возможных механизмах переноса энергии от матрицы к ионам церия.

2. Экспериментальная методика

Кристаллы BaBrI, активированные различными концентрациями CeBr₃, выращивались методом Стокбаргера в вакуумированных запаянных ампулах. Предварительно стехиометричная смесь BaBr₂–BaI₂–CeBr₃ подвергалась высушиванию при температурах 80 и 300 °С. Подробная методика подготовки шихты и выращивания кристаллов описана в работах [5,8]. Информация о со-

держании примеси Ce в кристаллах BaBrI была получена методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой после растворения кристаллов и отделения бария как основного матричного компонента. Для измерения использовали масс-спектрометр высокого разрешения Element 2 (Finnigan MAT, Германия). Для построения градуировочной зависимости использовали серию растворов с концентрациями Ce от 0.005 до 100 ng/ml, приготовленными из стандартного раствора CLMS-1 (Spex, США). Внутренним стандартом был родий с концентрацией в растворах 2 ng/ml. В процессе анализа проб получены значительно более низкие содержания Ce по сравнению с расчетными значениями вводимых добавок. При содержании в шихте 0.5 mol.% CeBr₃ в кристалле обнаружена концентрация церия 10⁻³ mol.%. Возможно, что при высушивании шихты могло происходить образование фазы CeOBr [9]. Далее в тексте статьи приводятся концентрации ионов церия, полученные из элементного анализа кристаллов.

Спектры свечения и возбуждения измерялись на спектрометре Perkin-Elmer LS-55. Спектры рентгенолюминесценции и люминесценции при низкой температуре регистрировались с помощью системы, состоящей из монохроматора МДР-2 и фотомодуля Hamamatsu 6780-04. Возбуждение производилось рентгеновской трубкой, работающей в режиме 50 kV, 0.1 mA. Кривые термостимулированной люминесценции измерялись при линейном нагреве со скоростью 20 K/min.

Кривые затухания люминесценции при фотовозбуждении импульсным азотным лазером с длиной волны 337 nm измерялись с помощью монохроматора МДР-2 и фотомодуля Hamamatsu 6780-04 и осциллографа Rigol DS1202CA. Рентгеновское возбуждение осуществлялось импульсной рентгеновской трубкой МИРА-2Д.

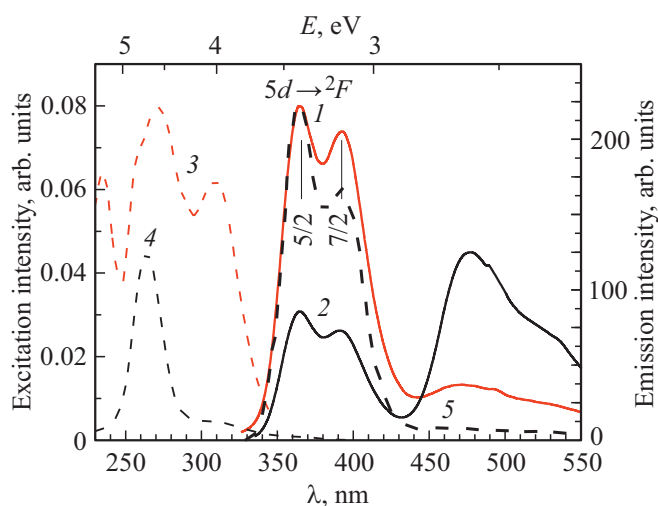


Рис. 1. Спектры свечения (сплошные кривые) и возбуждения (штриховые линии) кристаллов BaBrI , активированных 10^{-3} mol.% (кривые 1, 3) и $5 \cdot 10^{-4}$ mol.% (кривая 2) CeBr_3 . Спектры люминесценции (кривые 1 и 2) измерены при возбуждении в области 310 nm, спектр возбуждения, представленный на кривой 3, наблюдался в полосе свечения 370 nm, спектр возбуждения, представленный на кривой 4 регистрировался в полосе свечения 500 nm. На кривой 5 (штриховая линия) показан спектр люминесценции при рентгеновском возбуждении.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры люминесценции кристаллов $\text{BaBrI} 10^{-3}$ mol.% Ce^{3+} при возбуждении в области 310 nm при комнатной температуре. В спектре люминесценции наблюдаются две полосы с максимумами 364 и 392 nm или с энергиями 3.41 и 3.16 eV, а также широкая полоса в области 480 nm. Схожие спектры ранее были обнаружены в других кристаллах со схожей структурой: $\text{BaBr}_2\text{-Ce}$ [10], $\text{BaCl}_2\text{-Ce}$ [11] и $\text{SrI}_2\text{-Ce}$ [12] и были связаны с люминесценцией ионов Ce^{3+} в различном окружении. Предположим, что люминесценция, к которой относится дублет в области 364 и 392 nm, связана с центром А, тогда свечение в области 480 nm будет связано с переходами в центре В. При уменьшении концентрации ионов церия в кристалле в два раза интенсивность полосы, связанной с центрами В вырастает, вместе с тем интенсивность люминесценции, связанной с центрами А, уменьшается (рис. 1, кривая 2).

Спектр возбуждения центра А приведен на рис. 1 (кривая 3). Спектры возбуждения как в полосе 364 nm, так и в полосе 392 nm одинаковы, в них наблюдается несколько полос с максимумами в области 235, 260, 275, 315 nm. В спектре возбуждения центра В также можно выделить несколько полос с максимумами в области 260 и 310 nm (рис. 1, кривая 4).

В спектре свечения центра А расстояние между полосами дублета соответствует величине спин-орбитального расщепления на термы ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ (около

2000 cm^{-1}) в ионе Ce^{3+} . Таким образом, наблюдаемая люминесценция обусловлена переходами с возбужденного состояния $5d^1$ на расщепленные спин-орбитальным взаимодействием термы ${}^2F_{7/2}$ и ${}^2F_{5/2}$ основного $4f$ -состояния. Полосы в спектре возбуждения люминесценции центров А связаны с переходами с основного $4f^1$ -состояния на расщепленные кристаллическим полем уровни $5d$ -состояния.

В кристаллах BaBrI ион Ce^{3+} замещает Ba^{2+} , поэтому требуется локальная компенсация заряда. Он может осуществляться либо междоузельным ионом I^- или Br^- или примесью кислорода O^{2-} , который занимает позицию в одном из узлов аниона Br^- или I^- . Мы предполагаем, по аналогии с ранее полученными в работах [10, 11] результатами, что центры типа А являются ионами Ce^{3+} , компенсированные междоузельными ионами I^- или Br^- . В спектре возбуждения наблюдается ряд полос, связанных с расщеплением возбужденного $5d$ -состояния кристаллическим полем. По спектру возбуждения возможно рассчитать наименьшую энергию для $4f-5d$ -перехода в ионе Ce^{3+} , она равна $E_{fd} = 4 \text{ eV}$. Также можно оценить красное смещение центроиды (ϵ_c) и энергию кулоновской экранировки ($U(6, A)$) в модели Доренбоса [13,14], они равны $\epsilon_c = 2 \text{ eV}$ и $U(6, A) = 6.57 \text{ eV}$. Эти значения близки к значениям, полученным в работах [5-7] по BaBrI-Eu^{2+} ($U(6, A) = 6.4 \text{ eV}$, $E_{fd} = 4.2 \text{ eV}$).

Центрами типа В являются ионы церия, компенсированные ионами кислорода. Для кристаллов $\text{BaF}_2\text{-Ce}$ такие центры были подробно изучены в работе [15]. Было показано, что такие центры представляют собой молекулярные центры, в которых основное состояние преимущественно образовано $4f^1$ -уровнями иона Ce^{3+} , а возбужденное является суперпозицией $5d$ -уровней иона Ce^{3+} и $2p$ -уровней иона кислорода. В результате того, что переход в основное состояние происходит с большого числа близких уровней, в спектре люминесценции наблюдается широкая полоса. При рентгеновском возбуждении при комнатной температуре наблюдается только свечение центров А (рис. 1, кривая 5). Световой выход кристалла $\text{BaBrI}-10^{-3}$ mol.% Ce^{3+} можно оценить сравнив интегральные интенсивности рентгенолюминесценции кристаллов BaBrI-Ce и $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ с известным световым выходом 19000 photons/MeV. Примерное значение светового выхода в кристаллах $\text{BaBrI}-10^{-3}$ mol.% Ce^{3+} составляет 15000 photons/MeV. Заметим, что полоса возбуждения центров А почти полностью перекрывается полосой свечения экситонов в BaBrI [5,6] (рис. 2), поэтому возможен резонансный перенос энергии от экситонов на центры А по механизму Ферстера-Декстера [16].

Кривая затухания свечения при фотовозбуждении, измеренная в полосе 392 nm, приведена на рис. 3, а. В ней наблюдается два компонента — 28 и 230 ns. Измерение спектров с временным разрешением позволило установить, что интенсивность свечения люминесценции с постоянной затухания 230 ns выше в длинноволновой

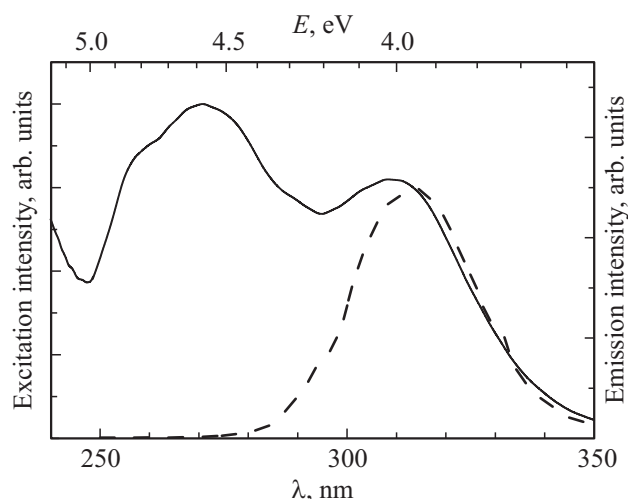


Рис. 2. Спектры $4f-5d$ -возбуждения центров А ионов Ce^{3+} (сплошная кривая), измеренные при комнатной температуре, и спектр свечения автолокализованных экситонов при 77 К (пунктирная кривая).

области 475 nm. Таким образом, можно сделать вывод о том, что постоянная затухания 230 ns связана с центрами В, а постоянная затухания 28 ns — с центрами А. Две компоненты в затухании люминесценции обусловлены наложением двух спектров.

При рентгеновском возбуждении вид кривой затухания меняется. Интенсивность люминесценции спадает не по экспоненциальному, а по гиперболическому закону (рис. 3, *b*). Если эту кривую представить суммой нескольких экспонент, то основной вклад в кривую дают следующие компоненты: 30, 520 ns и 5 μs . Их вклад в полную интенсивность составляет 57, 24 и 18% соответственно. Более длительные компоненты вносят менее одного процента в кривую затухания люминесценции.

При фотовозбуждении охлажденного до 80 К кристалла интенсивность люминесценции практически не зависит от температуры, тогда как при рентгеновском возбуждении с уменьшением температуры интенсивность люминесценции значительно уменьшается. Двукратное уменьшение интенсивности наблюдается при охлаждении до 250 К (рис. 4, кривая 1). В облученных при 80 К образцах при нагревании наблюдалась термостимулированная люминесценция (ТСЛ) в области свечения центров А. Кривая ТСЛ с максимумом при температуре 225 К показана на рис. 3, кривая 2.

Наличие при комнатной температуре неэкспоненциального затухания рентгенолюминесценции и уменьшение ее интенсивности в области пика ТСЛ свидетельствует об участии ловушек в процессе передачи энергии от решетки к центрам Ce^{3+} . Схожие зависимости ранее были подробно изучены в кристаллах CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 , активированных ионами Pr^{3+} в работах [17,18]. Было установлено, что в данных кристаллах редкоземельный ион является электронной ловушкой и, захватывая элек-

трон, переходит из трехвалентного в двухвалентное состояние, тогда как дырка локализуется в так называемых V_{KA} -центрах, которые стабильны вплоть до 250 К. При более высоких температурах начинается термостимули-

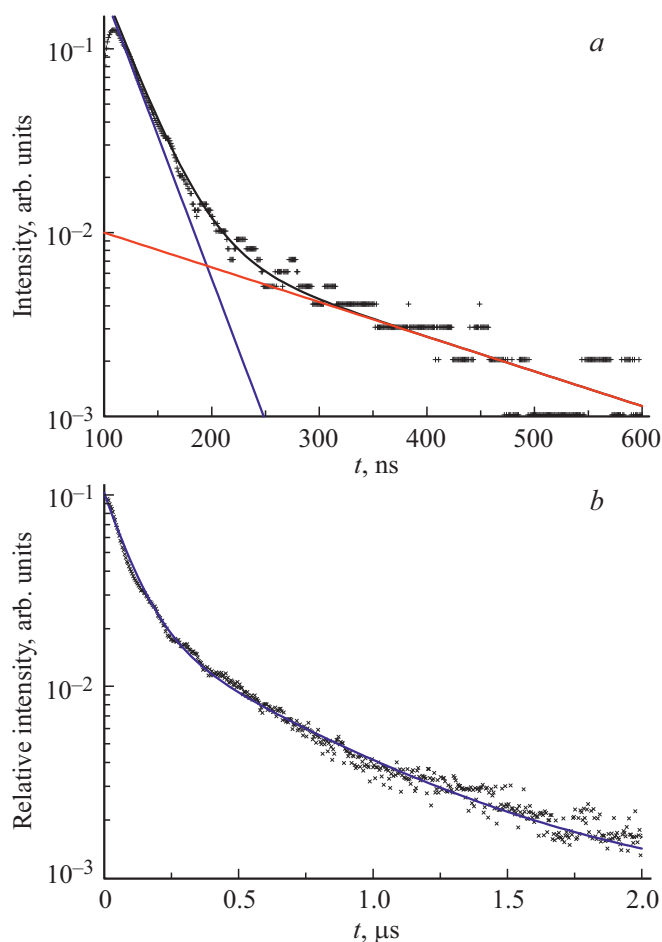


Рис. 3. Кривые затухания $5d-4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} в кристалле BaBrI при фотовозбуждении 337 nm (*a*) и импульсном рентгеновском возбуждении (*b*).

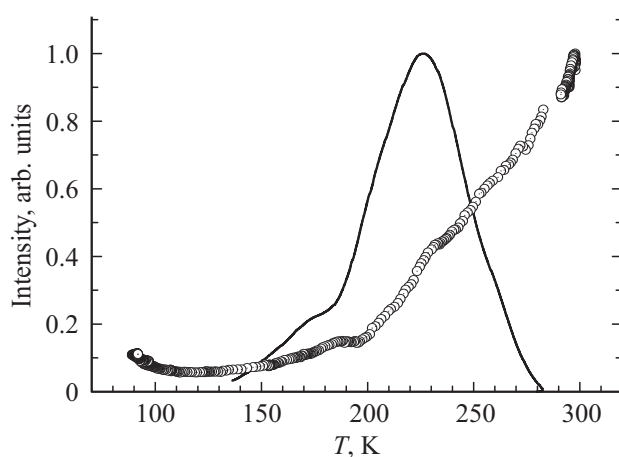


Рис. 4. Температурная зависимость рентгенолюминесценции центров А в кристаллах $\text{BaBrI}-10^{-3} \text{ mol.}\% \text{ Ce}^{3+}$ и кривая ТСЛ, облученного при 80 К образца, измеренная в полосе 395 nm.

рованное движение дырок, которые рекомбинируют с электронами на двухвалентных редкоземельных ионах. В результате наблюдается $5d-4f$ свечение трехвалентного редкоземельного иона.

Таким образом, в кристаллах $BaBrI-Ce$ существует несколько возможных механизмов передачи энергии от „горячих“ электронов и дырок на центры Ce^{3+} . Во-первых, возможна резонансная передача энергии от экситонов по механизму Ферстера–Декстера, где в качестве донорных центров выступают экситоны, а в качестве акцепторов центры А. Вследствие существенного перекрытия спектров возбуждения центров А и свечения экситонов резонансный механизм должен быть эффективным. Это позволяет ожидать увеличение светового выхода в кристаллах $BaBrI-Ce$ при увеличении концентрации активатора.

Во-вторых, имеет место „задержанный“ перенос энергии [18], в котором, по всей видимости, принимают участие дырочные центры, также как ранее это было показано в кристаллах $BaBr_2-Ce$ [11] и SrI_2-Ce [12]. Наличие этого процесса приводит к появлению дополнительных компонент в затухании свечения ионов церия, связанных с рекомбинацией электрона на ионе Ce^{2+} с дырочными центрами, распределенными на различных расстояниях от Ce^{2+} -центров. Тем не менее вклад „задержанного“ процесса передачи энергии не так велик даже в кристаллах с малой концентрацией ионов церия, так как в кривой затухания рентгенолюминесценции преобладает компонент 30 ns. Поэтому следует ожидать дальнейшего уменьшения вклада „задержанного“ переноса энергии с увеличением концентрации ионов церия. На основании данных, приведенных для щелочноземельных фторидов, активированных церием [19], а также для кристаллов $BaBrI-Eu$ [2], оптимальной концентрацией ионов церия должны быть значения порядка 0.3–1 mol.% Ce^{3+} .

4. Заключение

В статье были представлены результаты исследования люминесценции кристаллов $BaBrI-Ce$. При активации ионами церия в кристаллах $BaBrI$ образуются два типа центров. В одном случае ион церия компенсирован междоузельным ионом йода или брома. Свечение таких центров наблюдается не только при фото-, но и при рентгеновском возбуждении. Второй тип центров связан с ионами Ce^{3+} , компенсированными ионами кислорода O^{2-} . При комнатной температуре при рентгеновском возбуждении свечение этого типа центров не наблюдается. При фотовозбуждении эти два типа центра отличаются постоянной времени затухания свечения. Для первого типа центров она равна 28 ns, для второго 230 ns.

На основании изучения кривых ТСЛ, температурной зависимости интенсивности рентгенолюминесценции и кривой затухания рентгенолюминесценции были сделаны предположения о возможных механизмах передачи

энергии от кристаллической решетки на ионы активатора в кристаллах $BaBrI-Ce$: резонансный перенос энергии от экситонов и „задержанный“ механизм передачи энергии с участием дырочных центров. Проведенные в работе исследования позволяют сделать вывод о перспективности кристаллов $BaBrI-Ce$ в качестве быстрых скинтилляторов.

Список литературы

- [1] G. Gundiah, G. Bizarri, S.M. Hanrahan, M.J. Weber, E.D. Bourret-Courchesne, S.E. Derenzo. Nucl. Instr. Meth. A **652**, 1, 234 (2011).
- [2] E. Bourret-Courchesne, G. Bizarri, R. Borade, G. Gundiah, E. Samulon, Z. Yan, S. Derenzo. J. Cryst. Growth, **352**, 78 (2012).
- [3] Z. Yan, T. Shalapska, E. Bourret. J. Cryst. Growth, **435**, 42 (2016).
- [4] C. Dujardin, E. Auffray, E. Bourret-Courchesne, P. Dorenbos, P. Lecoq, M. Nikl, A.N. Vasil'ev, A. Yoshikawa, R.-Y. Ahu. IEEE Trans. Nucl. Sci., **65**, 8, 1977 (2018).
- [5] R. Shendrik, A. Shalaev, A. Myasnikova, A. Bogdanov, E. Kaneva, A. Rusakov, A. Vasilkovskiy. J. Lumin., **192**, 653 (2017).
- [6] A. Shalaev, R. Shendrik, A. Myasnikova, A. Bogdanov, A. Rusakov, A. Vasilkovskiy. Opt. Mater., **79**, 84 (2018).
- [7] R. Shendrik, A. Myasnikova, A. Rupasov, A. Shalaev. Rad. Meas., **122**, 17 (2019).
- [8] А.А. Шалаев, А.И. Русаков, Р.Ю. Шендрик, А.К. Субанков, Ю.В. Сокольников, А.С. Мясникова. ФТТ **61**, 5, 892 (2019).
- [9] A. Iltis A., M.R. Mayhugh, P. Menge, C.M. Rozsa, O. Selles, V. Solovyev. Nucl. Instrum. Meth. A **563**, 2, 359 (2006).
- [10] G. Corradi. J. Phys. Condens. Matter. **16**, 8, 1489 (2004).
- [11] J. Selling, G. Corradi, M. Secu, S. Schweizer. J. Phys. Condens. Matter. **17**, 50, 8069 (2005).
- [12] E.V. van Loefm, C.M. Wilson, N.J. Cherepy, G. Hull, S.A. Payne, W.-S. Choong, W.W. Moses. IEEE Trans. Nucl. Sci., **56**, 3, 869 (2009).
- [13] P. Dorenbos. J. Lumin. **136**, 122 (2013).
- [14] P. Dorenbos. Phys. Rev. B **85**, 16, 165107 (2012).
- [15] R. Visser, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, A. Meijerink, G. Blasse, H.W. den Hartog. J. Phys. Condens. Matter **5**, 11, 1659 (1993).
- [16] B. Henderson, G.F. Imbusch. Optical spectroscopy of inorganic solids. Oxford University Press **44** (2006).
- [17] R. Shendrik, E. Radzhabov, V. Nagirnyi. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **15**, 012083 (2010).
- [18] R. Shendrik, E. Radzhabov. IEEE Trans. Nucl. Sci., **59** 2089 (2012).
- [19] R. Shendrik, E. Radzhabov. IEEE Trans. Nucl. Sci., **61**, 406 (2014).

Редактор К.В. Емцев