

02;07

Термостимулированная люминесценция модифицированных монокристаллов ортобората лития и гадолиния $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$

© Р.П. Явецкий, А.В. Толмачев

Научно-технологический комплекс
„Институт монокристаллов“ НАН Украины, Харьков
E-mail: yavetskiy@isc.kharkov.com

Поступило в Редакцию 15 июня 2004 г.

Проведена модификация натрием сцинтилляционных кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$. В выращенных монокристаллах $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$ ($0.1 < x < 0.3$) дополнительно к пику термостимулированной люминесценции в области 425 К обнаружен новый интенсивный пик при 362 К. Светосумма модифицированных кристаллов более чем в 20 раз выше по сравнению с исходным $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$ при близкой концентрации активатора (0.012–0.019 mass.%). Запасание энергии связывается с образованием дырочных ловушек V_{Li}^+ , заполнение которых происходит в поле ростового дефекта $\text{Na}_{\text{Gd}^{3+}}^+ + \text{V}_{\text{O}^{2-}}$, способствующего пространственному разделению носителей заряда.

В настоящее время проявляется интенсивный рост интереса к созданию запоминающих сред для регистрации полей тепловых нейтронов на эффектах фото- и термостимулированной люминесценции, в частности с использованием сложных боратов [1]. Твердотельный дозиметр, работающий на эффекте термостимулированной люминесценции (ТСЛ), должен обладать высоким сечением захвата нейтронов, пониженной чувствительностью к гамма-излучению и радиационной стойкостью, допускающей образование при облучении дефектов, которые могут принять участие в излучательной рекомбинации высвобождающихся вторичных носителей заряда. Объектом нашего исследования является смешанный литий-гадолиниевый ортоборат $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$ (LGBO:Ce), известный как активно развиваемый сцинтилляционный материал для регистрации тепловых нейтронов [2–4]. Монокристаллы исходного $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ обладают высокой радиационной стойкостью —

запасание энергии не фиксируется при облучении β -частицами в интервале поглощенных доз до $\approx 10^8$ rad. В [5] впервые сообщалось о проявлении эффекта ТСЛ активированными монокристаллами LGBO:Ce в виде малоинтенсивного пика при $T = 426$ К, обусловленного распадом дырочного центра, связанного с комплексом $\text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{4+} + \text{V}_{\text{Li}^+}$. Таким образом, применительно к данному сложному борату возникает проблема направленной модификации его кристаллической структуры для создания центров запасания энергии. Разумеется, такая модификация должна обеспечивать компромисс между введением в решетку определенного количества дефектов и сохранением монофазности состава и основных мотивов упаковки.

В качестве модифицирующей добавки выбран натрий, допускающий как изовалентное замещение Na^+ матричного Li^+ , так и гетеровалентное замещение $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ с образованием зарядокompенсирующих вакансий кислорода. Монокристаллы $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ ($0.1 < x < 0.3$) диаметром до 15 mm и длиной до 20 mm выращивались методом Чохральского в воздушной атмосфере на ориентированную вдоль направления [432] заправку из платиновых тиглей [6]. Синтез шихты проведен согласно [7]. Фазовый состав исходной шихты контролировался методом РФА. Согласно [8], в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{Na}_2\text{O}-\text{Gd}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3$ возможно существование монофазного соединения $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ вплоть до концентраций $x \leq 0.3$. Содержание и валентное состояние ионов церия определяли пламенно-фотометрическим методом химического анализа на спектрофотометре СФ-46 (ЛОМО, Ленинград). Для оптических измерений использовались плоскопараллельные полированные образцы размером $7 \times 7 \times 2$ mm, вырезанные перпендикулярно оси роста кристалла. Спектры поглощения кристаллов измерены на спектрофотометре Specord M40 UV-VIS. Кривые ТСЛ измерены на экспериментальной измерительной установке с использованием ФЭУ-79 при скоростях нагрева ≈ 5 К/с в интервале температур 300–650 К. Облучение образцов проводилось β -частицами при комнатной температуре с использованием радионуклидного источника $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ активностью 2 К. Ниже приводятся результаты измерений для монокристаллов стехиометрического состава $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$.

Облучение неактивированных кристаллов $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ β -частицами (поглощенная доза $\sim 10^7$ rad) не приводит к возникновению ТСЛ. В спектрах поглощения кристаллов $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ наблюдается широкая полоса в ближней УФ-области с максимумом

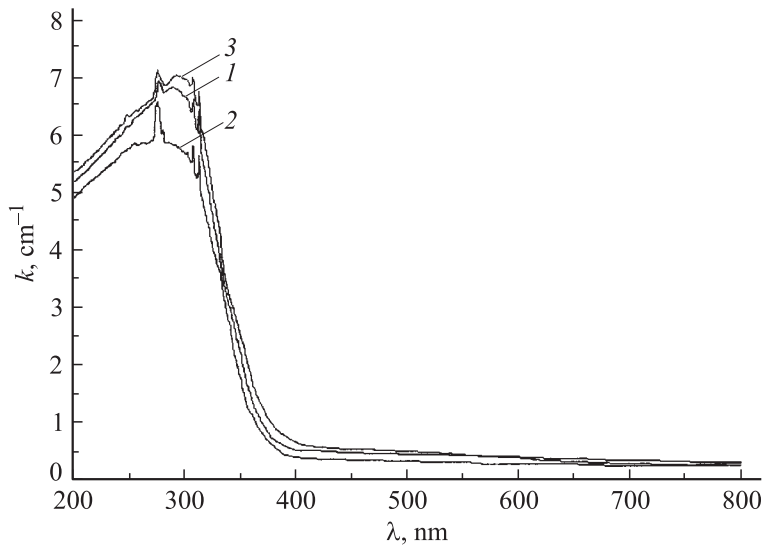
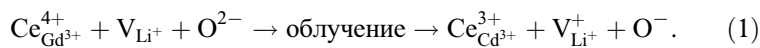


Рис. 1. Спектры поглощения монокристаллов $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 4.5 at. %: 1 — до облучения, 2 — после облучения, 3 — после нагрева в режиме измерения ТСЛ.

вблизи $\lambda \approx 280$ nm и линий в области длин волн 245–255, 275–280 и 300–315, обусловленных $f-f$ -переходами ионов гадолиния Gd^{3+} [9] (рис. 1, кривая 1). Полоса в УФ-области спектра характерна для стекол и кристаллов, содержащих ионы церия в состоянии Ce^{4+} , и является полосой переноса заряда, соответствующего транспорту электрона с $2p$ -орбитали кислорода на незаполненную $4f$ -орбиталь иона церия: $\text{Ce}^{4+} + \text{O}^{2-} \leftrightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{O}^-$ [10,11]. Согласно данным химического анализа, исходное отношение $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в кристаллах составляет примерно 4:1. После облучения кристаллов $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ интенсивность полосы с максимумом при $\lambda \approx 280$ nm несколько снижается, $\Delta k \approx 1 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 1, кривая 2), т. е. отношение $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ уменьшается:



Состояние перезарядки $\text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{4+} \rightarrow \text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{3+}$ является стабильным пока устойчиво состояние литиевой вакансии, захватившей дырку

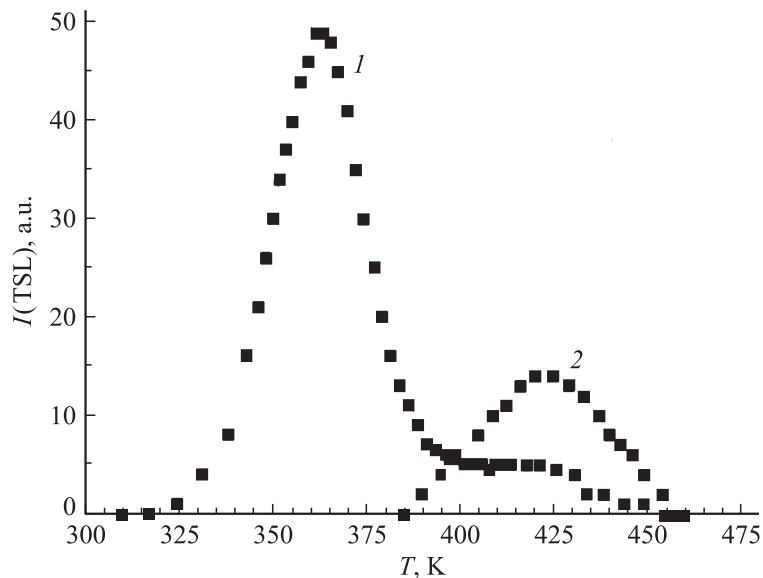


Рис. 2. ТСЛ кристаллов, облученных β -частицами (поглощенная доза 10^7 rad): 1 — $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 4.5 at.%; 2 — $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ 4.5 at.%, увеличено в 10 раз.

$\text{V}_{\text{Li}^+} + e^+ \rightarrow \text{V}_{\text{Li}^+}^+$. После термической дезактивации дырочного центра интенсивность полосы с максимумом при $\lambda \approx 280$ nm принимает исходное значение (рис. 1, кривая 3), т. е. происходит процесс, обратный (1), и отношение $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$ в кристаллах восстанавливается. Отметим принципиальное значение для рассматриваемых ниже механизмов запасаения энергии факта преимущественного вхождения ионов активатора в решетку выращенных кристаллов в зарядовом состоянии Ce^{4+} .

На рис. 2 (кривая 1), приведена кривая ТСЛ облученных кристаллов $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$. В исходных неактивированных кристаллах в температурном интервале 300–620 К эффект ТСЛ не зафиксирован. Кривая ТСЛ представлена двумя пиками, низкотемпературный пик расположен при температуре $T_1 = 362$ К, а высокотемпературный — при $T_2 \approx 420$ К, близкой к пику ТСЛ в кристаллах $\text{LGBO}:\text{Ce}$. Энергия термической активации ловушек для низкотемпературного пика составляет $E_1 \approx 0.76$ eV, для высокотемпературного — $E \approx 0.82$ eV, что

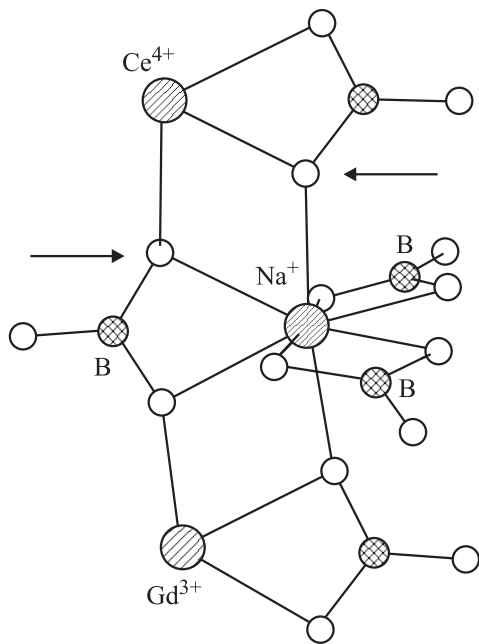


Рис. 3. Ростовой дефект $\text{Na}_{\text{Gd}^{3+}}^+ + \text{V}_{\text{O}^{2-}}$ в кристалле $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$; стрелками обозначены возможные места локализации вакансий кислорода. Вакансия лития в составе комплекса $\text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{4+} + \text{V}_{\text{Li}^+}$ не указана.

также практически совпадает с ранее определенным значением для $\text{LGBO}:\text{Ce}$ [5]. Можно считать, что в модифицированных кристаллах пик ТСЛ при $T_2 \approx 420 \text{ K}$, как и в кристаллах $\text{LGBO}:\text{Ce}$, связан с термическим распадом комплекса $(\text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{3+} + \text{V}_{\text{Li}^+}^+)$.

Анализ экспериментальных результатов позволяет предложить следующую модель запасания энергии кристаллами $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$. Вхождение натрия в позиции гадолиния возможно благодаря близким значениям ионных радиусов элементов ($r_{\text{Na}^+}(6) = 1.16 \text{ \AA}$, $r_{\text{Gd}^{3+}}(6) = 1.15 \text{ \AA}$) и склонности кристаллов, содержащих близкие по размерам катионы, к катионному разупорядочению [12]. При гетеро-валентном замещении $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ компенсация избыточного заряда возможна вакансиями кислорода: $[\text{Li}_6][\text{Gd}_{1-x-y}\text{Ce}_x^{3+}\text{Na}_y][\text{B}_3][\text{O}_{9-y}\square_y]$,

где [] — узел кристаллической решетки, а □ — вакансия. Вероятными местами локализации кислородных вакансий являются позиции мостиковых ионов кислорода, соединяющих соседние ионы гадолиния в цепочки, расположенные вдоль направления [010] (рис. 3) [13]. В реальном кристалле соседние позиции в цепочке полиэдров гадолиния могут оказаться занятыми одна ионом натрия (при замещении $\text{Na}^+ \rightarrow \text{Gd}^{3+}$ с образованием ростового дефекта $\text{Na}_{\text{Gd}^{3+}}^+ + \text{V}_{\text{O}^{2-}}$), а другая — ионом церия Ce^{4+} (дефект типа $\text{Ce}_{\text{Gd}^{3+}}^{4+} + \text{V}_{\text{Li}^+}$). В такой структурной схеме дырочный центр будет возмущен вакансиями кислорода $\text{V}_{\text{O}^{2-}}$, находящимися в его ближайшем окружении, и, следовательно, должен характеризоваться несколько отличными энергетическими параметрами по сравнению с невозмущенным центром, что приводит к возникновению дополнительного пика ТСЛ при более низкой $T_1 = 362 \text{ K}$.

Светосумма, запасаемая кристаллами $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$, более чем в 20 раз превышает светосумму, запасаемую кристаллами $\text{LGBO}:\text{Ce}$ при близкой концентрации ионов активатора ($C_{\text{Ce}} \approx 0.012 \div 0.019 \text{ mass.}\%$). Мы полагаем, что большая эффективность запасаения энергии кристаллами $\text{Li}_{5.7}\text{Na}_{0.3}\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ по сравнению с $\text{LGBO}:\text{Ce}$ обусловлена большей концентрацией образующихся дырочных центров $\text{V}_{\text{Li}^+}^+$, чему способствует анионная расстехиометрия модифицированных кристаллов, т. е. наличие дополнительных ростовых дефектов $\text{Na}_{\text{Gd}^{3+}}^+ + \text{V}_{\text{O}^{2-}}$, в поле которых происходит пространственное разделение электронно-дырочных пар в ионизированной решетке кристалла. Полагая такой механизм запасаения светосуммы, следует ожидать аналогичный результат и при контролируемой катионной расстехиометрии, например при модификации кристаллов $\text{LGBO}:\text{Ce}$ магнием и образовании ростовых дефектов типа $\text{Mg}_{\text{Li}^+}^{2+} + \text{V}_{\text{Li}^+}$. Результаты исследований таких кристаллов будут вскоре опубликованы.

Авторы выражают благодарность О.В. Гайдук за помощь в определении концентрации и валентного состояния церия в выращенных монокристаллах.

Список литературы

- [1] Сидоренко А.В., Родный П.А., van Eijk C.W.E. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 23. В. 14. С. 33–38.
- [2] Chaminade J.P., Viraphong O., Guillen F. et al. // IEEE Transaction on Nuclear Science. 2001. V. 48. N 4. P. 1158–1161.

- [3] *Shekhovtsov A.N., Tolmachev A.V., Dubovik M.F.* et al. // J. Cryst. Growth. 2002. V. 242. P. 167–171.
- [4] *Chernikov V.V., Dubovik M.F., Gavrylyuk V.P.* et al. // Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A. 2003. V. 498. P. 424–429.
- [5] *Baumer V.N., Dubovik M.F., Grinyov B.V.* et al. // 5th European Conference on Luminescent detectors and Transformers of Ionizing Radiation. Prague, 2003. P. 201.
- [6] *Явецкий Р.П., Гринев Б.В., Дубовик М.Ф.* и др. // Тезисы X Национальной конференции по росту кристаллов. М., 2002. С. 218.
- [7] *Дубовик М.Ф., Толмачев А.В., Явецкий Р.П.* и др. // Декларационный патент Украины № 66072 А. Заявлено 21.07.2003, опубл. 15.04.2004. Бюл. № 4.
- [8] *Korshikova T.I., Yavetskiy R.P., Tolmachev A.V.* // Functional materials. 2003. V. 10. N 3. P. 407–412.
- [9] *Garapon C.T., Jacquier B.J., Chaminade J.P.* et al. // J. Lumin. 1985. V. 34. N 4. P. 211–222.
- [10] *Ebendorff-Heidepriem H., Ehrt D.* // Optical Materials. 2000. V. 15. P. 7–25.
- [11] *Van Pieterse L.* Charge transfer and $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$ luminescence of lanthanide ions. Ph.D Thesis: Proefschrift Universiteit Utrecht, 2001.
- [12] *Блистанов А.А.* Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: Изд-во МИСИС, 2000. 432 с.
- [13] *Долженкова Е.Ф., Баумер В.Н., Гордеев С.И.* // Кристаллография. 2003. Т. 48. N 4. С. 614–618.