

# Примесная люминесценция кристаллов $\text{BaF}_2:R^{3+}$ ( $R^{3+} = \text{La}^{3+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ )

© А.С. Мясникова, Е.А. Раджабов, А.В. Егранов

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук,  
664033 Иркутск, Россия

E-mail: sasham@igc.irk.ru

Представлены результаты исследования кросс-люминесценции кристаллов фторида бария, активированного различными примесями ( $\text{K}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{La}^{3+}$ ). Показано, что в случае активации кристалла трехвалентной примесью наблюдается дополнительная полоса кросс-люминесценции с максимумом 7.5 eV, причем интенсивность этой полосы возрастает с увеличением концентрации примеси.

Работа поддержана грантом РФФИ (№ 07-02-01057).

PACS: 71.55.-i, 78.70.En, 78.70.-g

## 1. Введение

В настоящее время кристаллы фторида бария являются самыми быстрыми из известных неорганических сцинтилляторов ( $\sim 0.8$  ns) [1]. Такая особенность кристаллов  $\text{BaF}_2$  связана с наличием в них энергетической щели между валентной и верхней остоной энергетическими зонами, которая меньше запрещенной зоны кристалла, что делает Оже-эффект энергетически невозможным [2]. Поэтому в этих кристаллах возможны остоно-валентные переходы (кросс-люминесценция), которые представляют собой излучательные переходы электронов из валентной зоны, образованной преимущественно  $2p$ -состояниями  $\text{F}^-$ , в верхнюю остоную зону кристалла, образованную  $5p$ -состояниями  $\text{Ba}^{2+}$ . В настоящее время кросс-люминесценция обнаружена в ряде широкозонных диэлектриков, в которых ширина запрещенной зоны  $E_g$  больше, чем ширина щели  $E_{vc}$  между валентной и верхней остоной зонами (т. е.  $E_g > E_{vc}$ ) (рис. 1).

Однако в спектрах люминесценции кристаллов фторида бария наряду с быстрой наблюдается медленная компонента люминесценции ( $\sim 620$  ns), обусловленная излучением автолокализованных анионных экситонов. Эта экситонная люминесценция эффективно подавляется путем введения в матрицу кристалла примеси редкоземельных элементов [3]. Щелочно-земельные фториды достаточно легко активируются трехвалентными примесями, при этом ион примеси замещает катион в кристаллической решетке, а избыточный заряд кристалла компенсируют ионы фтора, внедряющиеся в пустые кубы решетки (междоузлия). Активация кристаллов  $\text{BaF}_2$  трехвалентными примесями приводит к появлению в запрещенной зоне кристалла уровней междоузельных ионов фтора, формирование которых может влиять на кросс-люминесценцию фторида бария. Поэтому, когда в спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  была обнаружена новая высокоэнергетическая полоса с максимумом 7.5 eV [4], было высказано предположение, что эта люминесценция связана с излучательными переходами электронов с уровней междоузельных ионов фтора в верхнюю остоную зону кристалла (рис. 1).

Выяснению природы данного свечения и посвящена настоящая работа. С этой целью было детально исследовано влияние различных примесей ( $\text{K}^+, \text{Cd}^{2+}, \text{Y}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) на кросс-люминесценцию кристаллов фторида бария.

## 2. Методика эксперимента

Сырье для выращивания монокристаллов фтористого бария с низким содержанием основных металлов (особенно ионов трехвалентных металлов) и кислорода было получено на Ангарском электролизно-химическом комбинате. Кристаллы фтористого бария выращивались из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле с добавлением в шихту около 2%  $\text{PbF}_2$  или  $\text{CdF}_2$  для предотвращения образования кислородных примесей. Возбуждение рентгенолюминесценции производилось рентгеновской трубкой БХВ-12 с палладиевым анодом, работающим в режиме 10 mA при 30 kV. Спектры регистрировались с помощью вакуумного монохроматора ВМ-4, свечение регистрировалось ФЭУ-39 А.

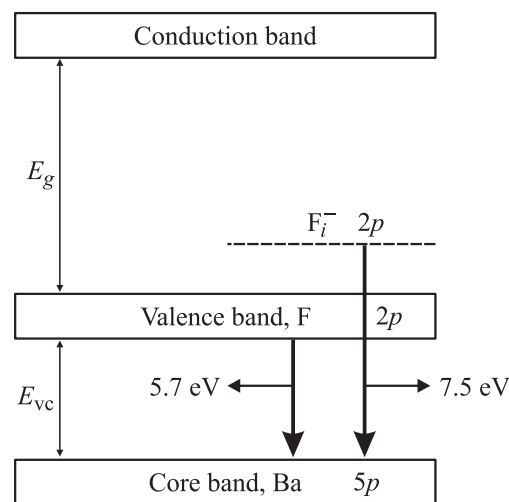


Рис. 1. Схема остоно-валентных переходов в кристаллах фторида бария.

### 3. Экспериментальные результаты

На рис. 2–5 представлены спектры рентгенолюминесценции кристаллов  $BaF_2$ , активированных различными примесями ( $La^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $K^+$ ), измеренные при температуре 77 К. В спектрах кристаллов  $BaF_2$ , активированных двухвалентными ионами  $Cd^{2+}$  и одновалентными ионами  $K^+$ , наблюдаются только известные полосы кросс-люминесценции (5.7, 6.3, 7.1 eV) (рис. 2, 3). Концентрация примеси кадмия в исследуемых кристаллах не превышала 0.8%, но эта концентрация является достаточной для того, чтобы утверждать, что свечение 7.5 eV в кристаллах  $BaF_2:Cd^{2+}$  отсутствует, так как минимальная концентрация лантана, при которой удавалось зарегистрировать данное свечение при рентгеновском возбуждении, составляла 0.1% [4].

В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов фторида бария, активированных ионами  $Yb^{3+}$ , наряду с известными полосами кросс-люминесценции наблюдается также высокоэнергетическая полоса с максимумом 7.5 eV (рис. 4). Такое же свечение наблюдается и в случае активации ионами  $Y^{3+}$  (рис. 5), причем интен-

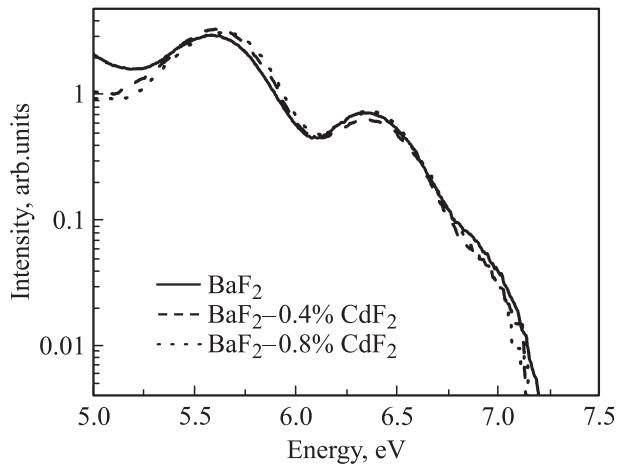


Рис. 2. Спектр рентгенолюминесценции кристалла  $BaF_2:Cd^{2+}$ .  $T = 77$  К.

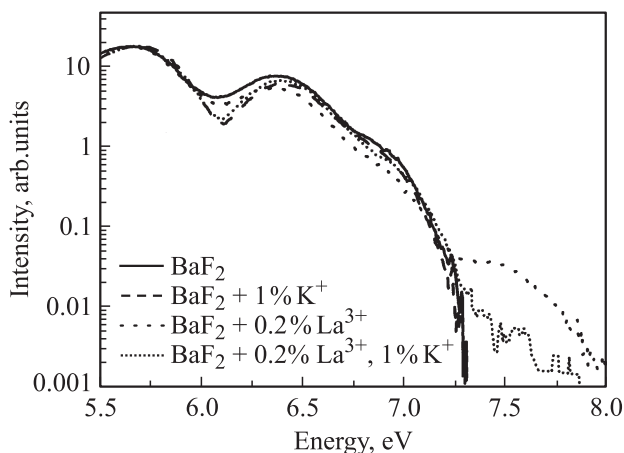


Рис. 3. Спектр рентгенолюминесценции кристаллов  $BaF_2$ , активированных  $La^{2+}$  и  $K^+$ .  $T = 77$  К.

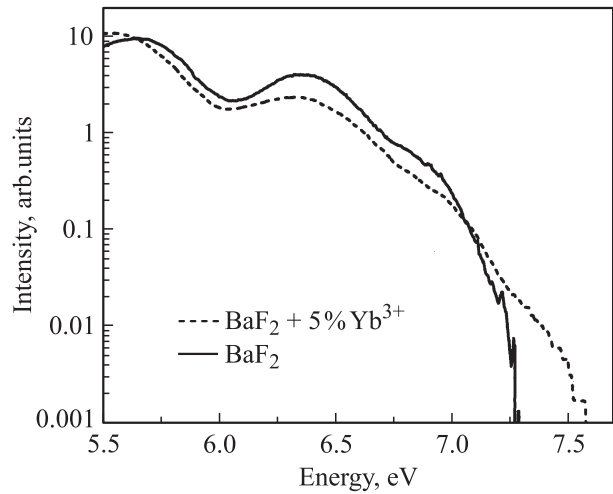


Рис. 4. Спектр рентгенолюминесценции кристалла  $BaF_2:Yb^{3+}$ .  $T = 77$  К.

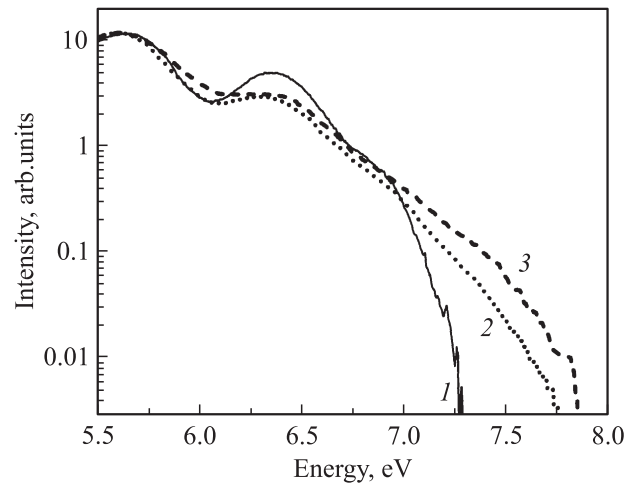


Рис. 5. Спектр рентгенолюминесценции исходного кристалла  $BaF_2$  (1) и кристаллов  $BaF_2$ , активированных 4%  $Y^{3+}$  до (2) и после (3) отжига при  $T = 1000$  К.

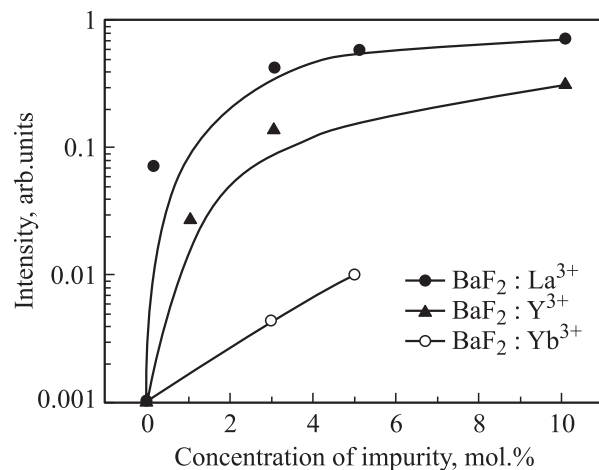


Рис. 6. Зависимость интенсивности полосы 7.5 eV от концентрации примеси.

сивность этой люминесценции возрастает с увеличением концентрации примеси (рис. 6).

На рис. 5 представлен спектр люминесценции кристалла  $\text{BaF}_2:4\%\text{Y}^{3+}$  до (кривая 2) и после отжига при температуре 1000 К с последующей закалкой (кривая 3). Отжиг проводился в вакууме в течение 15 min. Интенсивность люминесценции с максимумом 7.5 eV увеличилась втрое, однако осталась меньше, чем в случае активации кристалла  $\text{BaF}_2$  ионами  $\text{La}^{3+}$ .

В спектрах рентгенолюминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$ , активированных как трехвалентными ионами  $\text{La}^{3+}$ , так и одновалентными ионами  $\text{K}^+$ , наблюдается уменьшение интенсивности люминесценции 7.5 eV по сравнению с кристаллом  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  (рис. 3).

#### 4. Обсуждение результатов

На рис. 1 представлена зонная схема кристалла  $\text{BaF}_2:\text{R}^{3+}$ . На схеме обозначены переходы, соответствующие кросс-люминесценции (с главным максимумом 5.7 eV) и переходы с уровней маждоузельных ионов фтора в верхнюю остовную зону кристалла. Согласно квантово-химическим расчетам, уровень маждоузельных ионов фтора располагается в запрещенной зоне кристалла и отстоит от валентной зоны, образованной  $2p$ -состояниями  $\text{F}^-$ , на 2 eV [5]. При этом установлено, что  $5p$ -уровень  $\text{La}^{3+}$  лежит на 4 eV глубже верхней остовой зоны кристалла ( $5p\text{Ba}^{2+}$ ) [5,6] и не участвует в люминесценции кристаллов  $\text{BaF}_2$ .

Впервые полоса люминесценции с максимумом 7.5 eV была обнаружена в спектрах излучения чистых кристаллов фторида бария при возбуждении электронами с энергией 6 keV [7] и позднее при возбуждении фотонами с энергией 35 eV [8]. Авторы [8] предположили, что эта люминесценция связана с переходами электронов из валентной зоны на  $5p_{1/2}$ -состояние  $\text{Ba}^{2+}$ , возникшее в результате спин-орбитального расщепления верхней остовой зоны ( $5p\text{Ba}^{2+}$ ), тогда как главный максимум люминесценции (5.7 eV) соответствует переходам  $5p_{1/2}\text{Ba}^{2+} \rightarrow 2p\text{F}^-$ . Согласно последним экспериментальным данным [9], ширина щели между подзонами  $5p$ -состояний  $\text{Ba}^{2+}$  составляет 2 eV. В соответствии с этой гипотезой интенсивность такой люминесценции должна оставаться постоянной при различных концентрациях примеси, однако мы наблюдаем увеличение интенсивности высокоэнергетической люминесценции с увеличением концентрации трехвалентной примеси (рис. 5). Согласно этим данным, можно утверждать, что полоса свечения с максимумом 7.5 eV является примесной люминесценцией и связана прежде всего с маждоузельными ионами фтора. К такому же выводу нас приводит тот факт, что интенсивность полосы 7.5 eV уменьшается при активации кристалла  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  ионами  $\text{K}^+$ , т.е. при уменьшении количества маждоузельных ионов фтора (рис. 2).

Известно, что при активации кристаллов щелочноземельных фторидов примесями редкоземельных элементов образуются либо простые кубические, либо

тетрагональные центры, если ион редкоземельного элемента и ион маждоузельного фтора находятся в соседних ( $NN$ -диполь) или следующих за соседними ( $NNN$ -диполь) маждоузлиях. При этом при концентрации примеси более 0.1% начинают образовываться агрегаты дефектов, состоящие из  $NN$ - и  $NNN$ -диполей [10]. Именно с кластеризацией дефектов может быть связан тот факт, что в кристаллах  $\text{BaF}_2:\text{La}^{3+}$  интенсивность высокоэнергетической полосы существенно выше, чем в кристаллах фторида бария с примесью  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (рис. 5). Авторами работы [11] показано, что при отжиге кристалла  $\text{BaF}_2:\text{Y}^{3+}$  происходит увеличение концентрации  $NNN$ -диполей при температуре больше 850 К, что может быть связано с разрушением кластеров и, следовательно, с увеличением количества свободных диполей. Действительно, после проведения отжига кристалла  $\text{BaF}_2:4\%\text{Y}^{3+}$  при температуре 1000 К интенсивность свечения с максимумом 7.5 eV увеличилась в 3 раза, что подтверждает предположение о связи низкой интенсивности высокоэнергетического свечения и кластеризации дефектов.

В работе была изучена кросс-люминесценция во фториде бария, активированном различными примесями. Было показано, что высокоэнергетическая люминесценция с максимумом 7.5 eV наблюдается только в кристаллах  $\text{BaF}_2$ , активированных трехвалентными примесями. Низкая интенсивность этой люминесценции в случае активации примесями  $\text{Y}^{3+}$  и  $\text{Yb}^{3+}$  (по сравнению с активацией  $\text{La}^{3+}$ ) связана с агрегацией ионов примеси и маждоузельных ионов фтора. Таким образом, можем сделать вывод, что свечение 7.5 eV является примесным и связано с переходами электронов с уровней маждоузельных ионов фтора в верхнюю остовную зону кристалла.

#### Список литературы

- [1] M. Laval, M. Moszynski, R. Allemand, E. Cormoreche, P. Guinet, R. Odru, J. Vacher. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **206**, 169 (1983).
- [2] S. Kubota, J. Ruan, M. Itoh, S. Hashimoto, S. Sakuragi. Nucl. Instrum. Meth. A **289**, 253 (1990).
- [3] B.P. Sobolev, E.A. Krivandina, S.E. Depenzo, W.W. Moses, A.C. West. Mater. Res. Soc. Symp. Proc. „Scintillator and phosphor materials“. San Francisco, USA (1994). P. 348.
- [4] A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov. Rad. Measurements **33**, 756 (2001).
- [5] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, А.Н. Вараксин, J. Andriessen, C.W.E. van Eijk. ФТТ **45**, 797 (2003).
- [6] K. Ichikawa, O. Aita, K. Aoki, M. Kamada, K. Tsutsumi. Phys. Rev. B **45**, 3221 (1992).
- [7] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A.I. Nepomnyashchikh, F. Savikhin. Rad. Measurements **33**, 515 (2001).
- [8] M. Kirm, S. Vielhauer, G. Zimmerer, A. Lushchik, Ch. Lushchik. Surf. Rev. Lett. **9**, 1363 (2002).
- [9] V.N. Makhov, M.A. Terekhin, M. Kirm, S.L. Molodtsov, D.V. Vyalikh. Nucl. Instrum. Meth. A **537**, 113 (2005).
- [10] C.R. Catlow. J. Phys. C **6**, L 64 (1973).
- [11] M. Puma, E. Laredo, M.E. Galavis. Phys. Rev. B **22**, 5791 (1980).