

08,09

Спектроскопия и кинетика люминесценции ионов Pr^{3+} в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$

© В.А. Пустоваров¹, К.В. Ивановских¹, Ю.Е. Хатченко¹,
M. Bettinelli², Q. Shi³

¹ Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

² University of Verona and INSTM,
Verona, Italy

³ Taiyuan University of Technology,
Taiyuan, China

E-mail: v.a.pustovarov@urfu.ru

С применением комплекса методик исследованы люминесцентные характеристики $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ (1%), перспективного оптического материала для использования в качестве сцинтиллятора. Спектры люминесценции $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7 : \text{Pr}^{3+}$ (1%) содержат две полосы в УФ-диапазоне с максимумами 284 и 330 nm, соответствующих межконфигурационным переходам $5d \rightarrow 4f$ в ионах Pr^{3+} . Излучение в видимом и ближнем ИК-диапазоне (480–850 nm) представлено внутриконфигурационными $4f \rightarrow 4f$ -переходами. Кинетика $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции при возбуждении высокочастотным (~ 8 MHz) синхротронным излучением рентгеновского диапазона содержит стадию разгорания ($\tau_{\text{rise}} \sim 7\text{--}12$ ns), неэкспоненциальное затухание ($\tau_{1/2} \sim 60$ ns) и медленную составляющую μs -диапазона. При возбуждении электронным пучком (5 Hz) в кинетике люминесценции наряду со стадией разгорания преобладает быстрая составляющая затухания ($\tau = 54$ ns), вклад μs -составляющей составляет менее 0.5%. Спектры возбуждения $d-f$ - и $f-f$ -фотолюминесценции в ультрафиолетовом и вакуумном ультрафиолетовом диапазоне, измеренные с применением синхротронного излучения, выявляют особенности, связанные как с внутрицентровыми переходами, так и с процессами передачи энергии собственных электронных возбуждений к примесному центру.

Работа выполнена при частичной поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (базовая часть госзадания, проект № 3.8302.2017/8.9), постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.A03.21.0006), COST Action TD1401 „FAST“ и проекта № RFMEFI62117X0012.

DOI: 10.21883/FTT.2019.05.47581.11F

1. Введение

В настоящее время существует потребность в новых материалах для быстрых сцинтилляционных детекторов. Среди наиболее актуальных применений можно выделить позитрон-эмиссионную томографию (ПЭТ), где качество диагностики существенно зависит от эффективности и временного отклика сцинтиллятора. Большинство сцинтилляторов, используемых в настоящее время в ПЭТ-сканерах, производят из материалов, легированных ионами Ce^{3+} , которые обладают быстрой (20–70 ns) кинетикой $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции в широком спектральном диапазоне (350–600 nm). В последнее время вызывает интерес быстрое $5d \rightarrow 4f$ -излучение ионов Pr^{3+} в широкощелевых соединениях. Интенсивная $d \rightarrow f$ -эмиссия в ионах Pr^{3+} возникает, когда кристаллическое поле сдвигает нижайшее возбужденное $4f^1 5d^1$ -состояние ниже 1S_0 -уровня [1]. Излучение $5d \rightarrow 4f$ иона Pr^{3+} имеет энергию примерно на 1.5 eV выше, чем у иона Ce^{3+} в том же материале, а время жизни состояния смешанной $4f^{n-1} 5d^1$ -конфигурации в 2–3 раза меньше, что обеспечивает более быстрый отклик сцинтиллятора [2–7]. В результате выбор Pr^{3+} в качестве легирующего иона для широкощелевых со-

единений может стать альтернативой иону Ce^{3+} при разработке новых сцинтилляционных материалов для счета фотонов с временной корреляцией или для работы при высоких скоростях счета.

Поиск новых материалов, обладающих эффективной $5d \rightarrow 4f$ -люминесценцией ионов Pr^{3+} , привел нас к синтезу и спектроскопическому исследованию комплексных фосфатов лютетия KLuP_2O_7 и $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$, легированных Pr^{3+} ионами. Как показано в работах [7,8], эти материалы оказались перспективными для применений в качестве быстрых сцинтилляторов.

В настоящей работе с применением комплекса различных методик в широком спектральном диапазоне изучены люминесцентные характеристики образцов комплексных силикатов $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, легированных ионами Pr^{3+} . Показано, что наблюдаемая в УФ-диапазоне $5d \rightarrow 4f$ -люминесценция может быть перспективна для сцинтилляционных применений.

2. Синтез и кристаллическая структура $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$

Поликристаллические образцы $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$, легированные ионами Pr^{3+} (1%), были синтезированы твердофаз-

ным методом в лаборатории люминесцентных материалов (University of Verona, Italy). Контроль чистоты фазы осуществлялся методом рентгеновской дифракции.

Силикаты $K_3LuSi_2O_7$ имеют гексагональную кристаллическую решетку, характеризуются пространственной группой $P6_3$ с параметрами $a = 5.71160(10) \text{ \AA}$ и $c = 13.8883(6) \text{ \AA}$ [10]. Измеренный XRD спектр совпадает со стандартным XRD спектром для соединения $K_3LuSi_2O_7$ согласно данным Международного центра дифракционных данных (ICDD 00-053-1238). Это подтверждает, что в синтезированном соединении ион Lu^{3+} замещен ионом Pt^{3+} без изменения кристаллической структуры $K_3LuSi_2O_7$, в результате чего сохраняется одна кристаллическая фаза [10].

3. Методика эксперимента

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном ультрафиолетовом (ВУФ) диапазоне, и соответствующие им спектры ФЛ регистрировались при возбуждении синхротронным излучением в диапазоне 3.5–9.5 eV на канале 4B8 Пекинского центра синхротронного излучения (Beijing Synchrotron Radiation Facility, China). Использовался монохроматор Acton SP308 (спектральное разрешение 0.2 nm), оснащенный устройством счета фотонов Hamamatsu H6241.

Спектры ФЛ и возбуждения ФЛ в УФ-диапазоне (3.5–5.8 eV) измерялись на кафедре Экспериментальной физики Уральского федерального университета. Установка состояла из 400 W дейтериевой лампы, двух двойных призмных монохроматоров типа ДМР-4 и фотоумножителя Hamamatsu R6358-10. Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) измерялись с применением аппарата УРС-55А (Cu, 30 kV, 10 mA), монохроматора типа МДР-23 и фотоумножителя ФЭУ-106 в качестве детектора.

Измерения кинетики затухания и спектров рентгенолюминесценции (РЛ) при возбуждении рентгеновским синхротронным излучением ($E = 3-60 \text{ keV}$) выполнены на станции люминесцентной спектроскопии с временным разрешением на канале № 6 накопителя ВЭПП-3 Института ядерной физики СО РАН (Россия). Для регистрации РЛ использовался стробоскопический метод электронно-оптической хронографии с субнаносекундным временным разрешением. Система детектирования включала монохроматор SOL Instruments MS2004, оснащенный сверхскоростным LI-602 диссектором [11].

Спектры импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) и кинетика затухания ИКЛ регистрировались с применением импульсного электронного ускорителя типа Radan-330A (максимальная энергия электронов $E = 120 \text{ keV}$, FWHM = 200 ps, частота 5 Hz) в Институте физики, Университет г. Тарту (Эстония). Для регистрации использовался монохроматор 0.3 m Andor

Shamrock 303i, оснащенный детектором MCP-PMT или охлаждаемой CCD-камерой [9].

Все представленные спектры ФЛ, РЛ, ИКЛ скорректированы на спектральную чувствительность систем регистрации. Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число падающих на образец фотонов с применением салицилата натрия или желтого люмогена, имеющих постоянный квантовый выход в исследуемом спектральном диапазоне.

4. Результаты и обсуждение

4.1. УФ-ВУФ внутрицентровая люминесцентная спектроскопия

На рис. 1 представлен спектр ФЛ, измеренный при $T = 295 \text{ K}$ при возбуждении синхротронным излучением $\lambda_{\text{exc}} = 6.0 \text{ eV}$ (206 nm). Широкие УФ-полосы излучения с максимумами 4.37 (284 nm) и 3.76 eV (330 nm) соответствуют межконфигурационным переходам с нижайшего возбужденного $4f^15d^1$ -состояния иона Pt^{3+} на 3H_J и 3F_J мультиплеты основной $4f^2$ -электронной конфигурации ($4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$). Неразрешенные линии в диапазоне 1.91–2.14 eV (580–650 nm) на основе известной диаграммы Дике отнесены к $^1D_2 \rightarrow ^3H_4$, $^3P_0 \rightarrow ^3H_6$ и $^3P_0 \rightarrow ^3F_2$ внутриконфигурационным $4f^2 \rightarrow 4f^2$ -переходам.

С целью понимания структуры состояний смешанной $4f^15d^1$ -конфигурации иона Pt^{3+} в $K_3LuSi_2O_7$ и процессов, ответственных за перенос энергии собственных электронных возбуждений к примесному центру, были изучены спектры возбуждения ФЛ для $5d \rightarrow 4f$ - и $4f \rightarrow 4f$ -переходов, (рис. 2). Две полосы спектра возбуждения ФЛ центрированы вблизи 6.4 (193 nm) и 5.1 eV (242 nm). Следует отметить, что спектры возбуждения

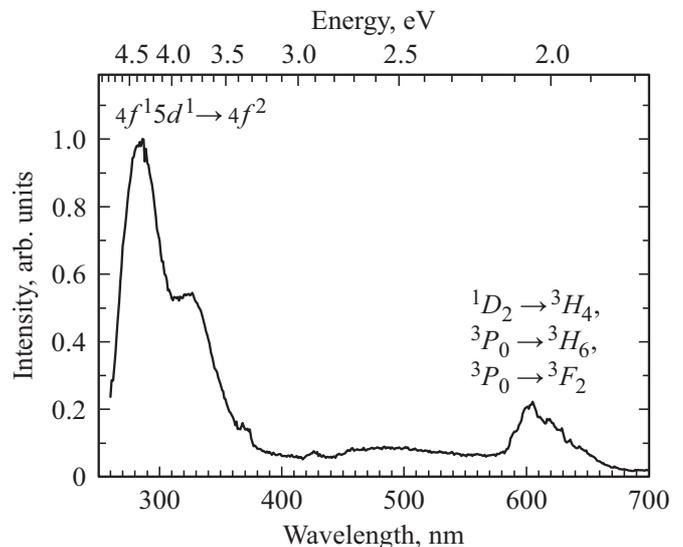


Рис. 1. Спектр ФЛ при возбуждении синхротронным излучением, $\lambda_{\text{exc}} = 206 \text{ nm}$, $T = 295 \text{ K}$.

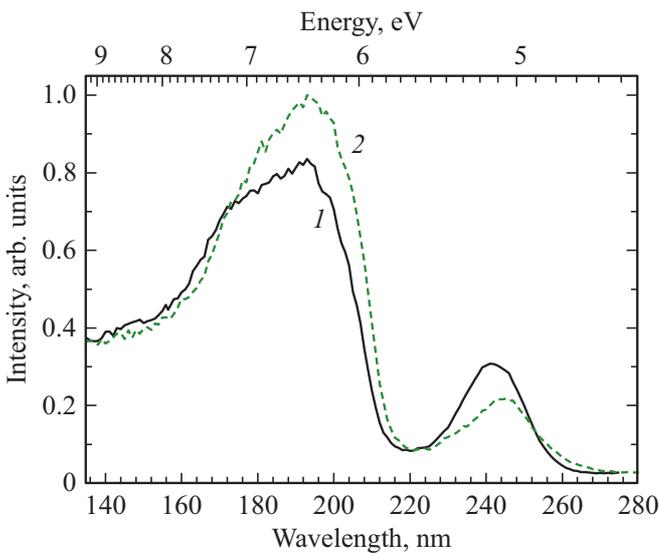


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ при возбуждении УФ–ВУФ синхротронным излучением при $T = 295$ К: $d-f$ -излучение $\lambda_{\text{emis}} = 284$ нм (1); $f-f$ -излучение $\lambda_{\text{emis}} = 605$ нм (2).

ФЛ, а также кинетики затухания люминесценции ИКЛ (это будет показано ниже) для обеих полос излучения 284 и 330 нм идентичны. Это указывает на то, что они обе соответствуют $5d \rightarrow 4f$ -излучательным переходам.

Спектр ФЛ, измеренный при $T = 295$ К при УФ-возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 244$ нм, что соответствует внутрицентровым $f \rightarrow d$ -переходам в ионе Pr^{3+} (рис. 3, кривая 1), аналогичен спектру ФЛ, который наблюдается при возбуждении синхротронным излучением (рис. 1). В спектре ФЛ, измеренном при $T = 90$ К, $d-f$ -полосы перекрывают тот же спектральный диапазон, но сужаются. В спектрах возбуждения как $5d \rightarrow 4f$ -, так и $4f \rightarrow 4f$ -люминесценции (рис. 4) наблюдается полоса с максимумом 5.1 eV (242 нм), что согласуется со спектром ФЛ при возбуждении синхротронным излучением (рис. 2). На основе этих данных и с учетом кинетических измерений, представленных ниже, следует полагать, что полоса от 4.8 до 5.5 eV в спектрах возбуждения ФЛ соответствует зоне состояний смешанной $4f^1 5d^1$ -конфигурации иона Pr^{3+} в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$. Подъем в спектре возбуждения ФЛ выше 5.9 eV (рис. 2) связан с началом длинноволнового края фундаментального поглощения. Данные по значению ширины запрещенной зоны (энергии E_g) в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$ отсутствуют, однако, заметим, что для подобных оксиортосиликатов (A_2SiO_5 , где $\text{A} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{Gd}, \text{Lu}$) [12] или пиросиликатов $\text{A}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ [13] положение ДКФП как раз соответствует области энергий 6.3–6.6 eV. Из этого следует, что при селективном создании экситонных состояний или зонных носителей заряда в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$ наблюдается эффективный перенос энергии электронных возбуждений к примесным Pr^{3+} центрам, то есть реализуется, в частности, эффективный рекомбинационный механизм

возбуждения примесной люминесценции, проявление которого рассмотрим ниже в разделе 4.2.

Далее, как и ожидалось, спектры возбуждения $4f \rightarrow 4f$ -эмиссии не показывают особенность около ~ 5.8 eV (рис. 2, 4), что указывало бы на заселение верхнего 1S_0 возбужденного уровня иона Pr^{3+} и проявление излучательных переходов с этого состояния. Кроме того, в представленных спектрах ФЛ не наблюдаются $4f \rightarrow 4f$ -линии, энергия которых превышала бы энергию перехода $^3P_0 \rightarrow ^3H_4$. Таким образом, можно заключить, что состояние 1S_0 находится выше зоны смешанной $4f^1 5d^1$ -конфигурации, и каскадное излучение в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$: Pr^{3+} не наблюдается.

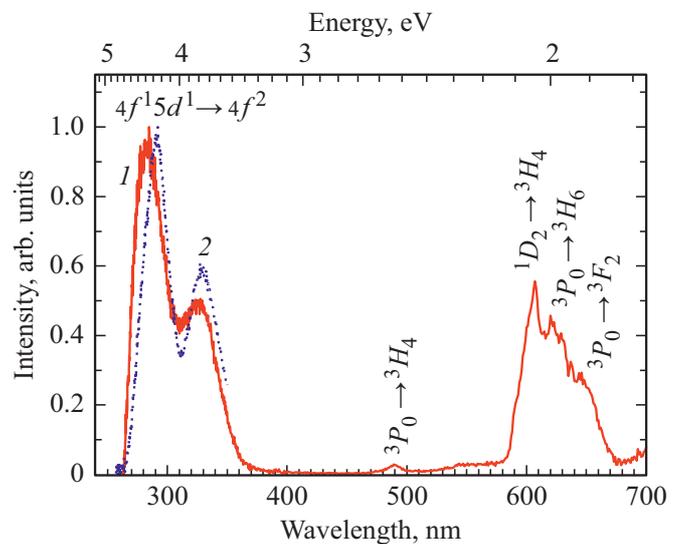


Рис. 3. Спектр ФЛ при УФ $f-d$ -внутрицентровом возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 244$ нм при $T = 295$ (1) и 90 К (2).

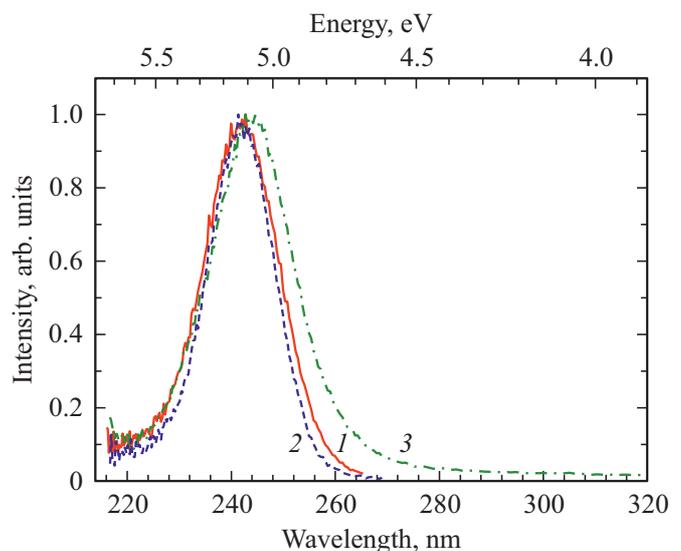


Рис. 4. Спектры возбуждения $d-f$ -эмиссии $\lambda_{\text{emis}} = 284$ нм, $T = 295$ (1) и 90 К (2) и $f-f$ -эмиссии $\lambda_{\text{emis}} = 605$ нм, $T = 295$ К (3).

4.2. РЛ и ИКЛ спектроскопия (люминесцентная спектроскопия при создании зонных носителей заряда)

На рис. 5 показаны времяразрешенные спектры ИКЛ, измеренные в двух независимых временных окнах: „быстром“ и „медленном“, собирающих сигнал в течение 32 ns и 2 μ s после возбуждающего импульса. Полосы $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии проявляются в „быстром“ временном окне, в то время как в „медленном“ спектре преобладают линии $4f \rightarrow 4f$ -эмиссии. Эти спектры показывают, что $5d \rightarrow 4f$ ИКЛ имеет короткое время затухания, что подтверждается ниже измерениями кинетики затухания ИКЛ и РЛ.

Рис. 6 показывает спектр РЛ при разных температурах, а на вставке приведена температурная зависимость выхода РЛ для $d-f$ -переходов. Положение полос и линий в спектре РЛ согласуется с таковыми в спектре ИКЛ. Видны полосы $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии в УФ-диапазоне и группа линий, соответствующих указанным на рисунке $4f \rightarrow 4f$ -переходам. Однако следует отметить, что при комнатной температуре выход $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии по отношению к $4f \rightarrow 4f$ -эмиссии при создании зонных носителей заряда при рентгеновском возбуждении (рис. 6) меньше, чем при внутрицентровом фотовозбуждении (рис. 3). Однако картина меняется при понижении температуры до 90 К: выход $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии значительно возрастает, см. вставку на рис. 6. Такая зависимость обычно связана с изменением многофононной релаксации из зоны состояний смешанной $4f^1 5d^1$ -конфигурации на излучательные уровни 3P_0 и 1D_2 , переходы с которых определяют $f-f$ -люминесценцию. В принципе, возможна и другая причина температурного тушения $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии, связанная с частичной ионизацией $4f^1 5d^1$ -состояний, так как начало фундаментального

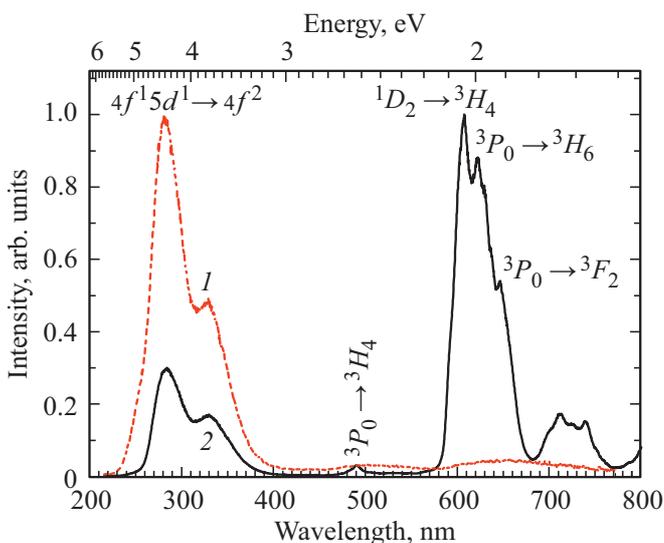


Рис. 5. Времяразрешенные спектры ИКЛ при $T = 295$ К, измеренные в быстром временном окне 0–32 ns (1) и медленном временном окне 0–2 μ s (2).

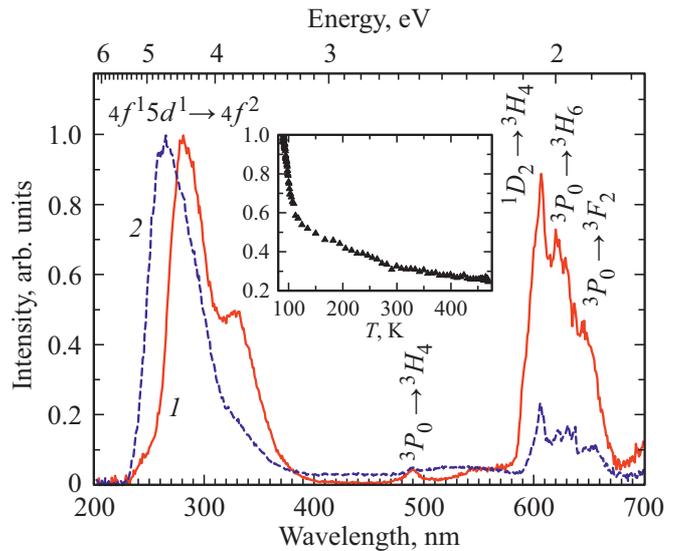


Рис. 6. Спектр РЛ при $T = 295$ (1) и 90 К (2). На вставке показана температурная зависимость выхода РЛ, $\lambda_{\text{emis}} = 284$ nm.

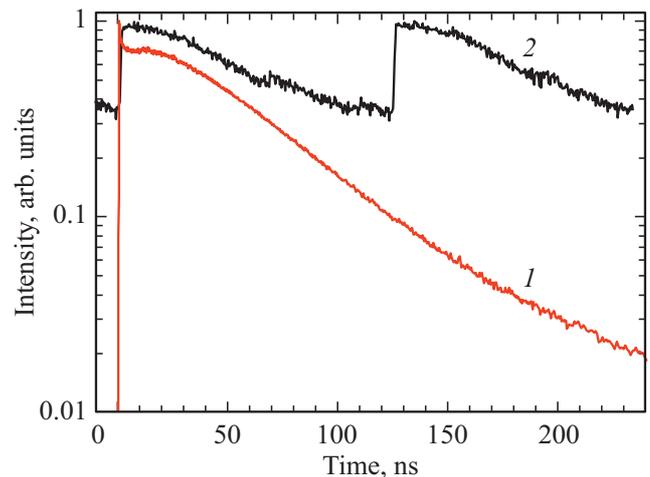


Рис. 7. Кинетика $d-f$ -люминесценции (284 nm) при возбуждении электронным пучком (1) и высокочастотным рентгеновским излучением (2), $T = 295$ К.

поглощения в $\text{K}_3\text{LuSi}_2\text{O}_7$ фактически примыкает к зоне $4f^1 5d^1$ -состояний.

Кинетика затухания $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции при возбуждении импульсным электронным пучком (5 Hz) и высокочастотным (~ 8 MHz) рентгеновским синхротронным излучением представлена на рис. 7. При высокочастотном рентгеновском возбуждении кинетика РЛ $5d \rightarrow 4f$ -переходов содержит стадию разгорания (7–12 ns), неэкспоненциальное затухание ($\tau_{1/2} \sim 60$ ns) и медленную составляющую μ s-диапазона. При возбуждении электронным пучком в кинетике ИКЛ наряду со стадией разгорания преобладает быстрая составляющая затухания ($\tau = 54$ ns), вклад медленной μ s-составляющей составляет менее 0.5%. Самый быстрый компонент кинетики ИКЛ ($\tau < 1$ ns) связан с проявлени-

ем внутризонной люминесценции, типичной для ИКЛ широкозонных оксидов [9]. Кинетики затухания ИКЛ, измеренные для обеих полос излучения 284 и 330 nm, практически идентичны, что подтверждает принадлежность этих полос излучения $5d \rightarrow 4f$ -излучательным переходам.

Наличие стадии разгорания в кинетике РЛ и ИКЛ свидетельствует о промежуточной локализации носителей заряда на центрах захвата до их рекомбинации на примесном центре. Чтобы выявить такие центры захвата нами была изучена термостимулированная люминесценция (ТСЛ). Использовались два варианта записи кривых термовысвечивания. Первый вариант: кривая термовысвечивания записывалась интегрально в спектральной области $5d \rightarrow 4f$ - и $4f \rightarrow 4f$ -переходов в диапазоне температур 90–500 К после облучения образцов рентгеновским излучением при $T = 90$ К. Второй вариант: измерение высокотемпературной ТСЛ (295–900 К) проводили с использованием „солнечно-слепого“ ФЭУ-142 для регистрации ТСЛ в диапазоне 200–350 nm (регистрировалась только $5d \rightarrow 4f$ -эмиссия) после облучения рентгеновским излучением при $T = 295$ К. В обоих случаях сигнал ТСЛ полностью отсутствовал. На основе этого факта, а также наличия стадии разгорания в кинетике РЛ и ИКЛ можно заключить, что в исследуемом материале существует высокая концентрация „мелких“ ловушек с низкой энергией активации. Их проявление в ТСЛ следует ожидать при температурах ниже 90 К.

5. Заключение

Поликристаллические образцы $K_3LuSi_2O_7:Pr^{3+}$ (1%) были синтезированы твердофазным методом и аттестованы методом рентгеновской дифракции. Исследованы люминесцентные характеристики с применением комплекса методик, включающих применение синхротронного излучения УФ/ВУФ и рентгеновского диапазонов, а также методов люминесцентной спектроскопии с временным разрешением. В спектрах ФЛ, РЛ, ИКЛ в УФ-области ярко проявляется излучение ионов Pr^{3+} , связанное с межконфигурационными $4f^15d^1 \rightarrow 4f^2$ -переходами. Внутриконтфигурационные $4f \rightarrow 4f$ -переходы формируют группу линий в видимом и ближнем ИК-диапазоне (480–850 nm). Зона возбужденных состояний смешанной $4f^15d^1$ -конфигурации, определенная из спектров возбуждения ФЛ, находится в диапазоне от 4.8 до 5.5 eV. Рост выхода $5d \rightarrow 4f$ -эмиссии при энергии возбуждающих фотонов выше 5.8 eV показывает, что при селективном создании экситонных состояний или зонных носителей заряда наблюдается эффективный перенос энергии электронных возбуждений к примесным Pr^{3+} -центрам. Относительный выход $5d \rightarrow 4f$ - и $4f \rightarrow 4f$ -излучения зависит от энергии возбуждающих фотонов и температуры. Выход $5d \rightarrow 4f$ -рентгенолюминесценции пятикрат-

но возрастает при понижении температуры от 300 К до 90 К.

При высокочастотном рентгеновском возбуждении кинетика $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции содержит стадию разгорания (7–12 ns), неэкспоненциальное затухание ($\tau_{1/2} \sim 60$ ns) и медленную составляющую μ s-диапазона. При возбуждении электронным пучком (5 Hz) в кинетике ИКЛ наряду со стадией разгорания преобладает быстрая составляющая затухания ($\tau = 54$ ns), вклад медленной μ s-составляющей составляет менее 0.5%. Наличие стадии разгорания как в кинетике РЛ, так и ИКЛ свидетельствует о промежуточной локализации носителей заряда на центрах захвата до их рекомбинации на примесном центре. Однако применение методов термоактивационной спектроскопии не позволило выявить проявление центров захвата в диапазоне температур 90–650 К.

В целом, спектроскопические свойства кристаллов $K_3LuSi_2O_7:Pr^{3+}$ и высокий выход $d-f$ -эмиссии в УФ-диапазоне могут быть перспективны для применения этого материала в качестве быстрого сцинтиллятора.

Авторы выражают благодарность за предоставленное пучковое время на канале синхротронного излучения 4В8 Пекинского центра синхротронного излучения (Beijing Synchrotron Radiation Facility, China). Эксперименты с применением рентгеновского излучения частично выполнены в центре коллективного пользования „Сибирский центр синхротронного и терагерцового излучения“ на базе ВЭПП–3/ВЭПП–4М/NovoFEL ИЯФ СО РАН.

Авторы благодарят Sergey Omelkov (University of Tartu) за помощь в ИКЛ-измерениях и Erica Viviani (University of Verona) за помощь в синтезе образцов.

Список литературы

- [1] A.M. Srivastava. *J. Lumin.* **169**, 445 (2016).
- [2] M. Nikl, H. Ogino, A. Yoshikawa, E. Mihokova, J. Pejchal, A. Beitlerova, A. Novoselov, T. Fukuda. *Chem. Phys. Lett.* **410**, 218 (2005).
- [3] K.V. Ivanovskikh, Q. Shi, M. Bettinelli, V.A. Pustovarov. *Opt. Mater.* **79**, 108 (2018).
- [4] A. Zych, M. de Lange, C. d. M. Donega, A. Meijerink. *J. Appl. Phys.* **112**, 013536 (2012).
- [5] K. Ivanovskikh, A. Meijerink, C. Ronda, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli. *Opt. Mater.* **34**, 419 (2011).
- [6] V.A. Pustovarov. *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Tech.* **9**, 1168 (2015).
- [7] M. Trevisani, K.V. Ivanovskikh, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *J. Lumin.* **152**, 2 (2014).
- [8] M. Trevisani, K. Ivanovskikh, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *Z. Naturforsch.* **69b**, 205 (2014).
- [9] S.I. Omelkov, V. Nagirnyi, E. Feldbach, R. Martinez Turtos, E. Auffray, M. Kirm, P. Lecoq. *J. Lumin.* **191**, 61 (2017).

- [10] I. Vidican, M.D. Smith, H.-C. zur Loye. *J. Solid State Chem.* **170**, 203 (2003).
- [11] V.A. Pustovarov, E.I. Zinin, A.L. Krymov, B.V. Shulgin. *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 3521 (1992).
- [12] V.Yu. Ivanov, V.L. Petrov, V.A. Pustovarov, B.V. Shulgin, V.V. Vorobjov, E.G. Zinevich, E.I. Zinin. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **470**, 358 (2001).
- [13] W.Y. Ching, Lizhi Ouyang, Yong-Nian Xu. *Phys. Rev. B* **67**, 245108 (2003).

Редактор Т.Н. Василевская