

Дефекты и перенос энергии в $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированном ионами Pr^{3+} © Е.С. Трофимова^{1,2†}, В.А. Пустоваров¹, А.Ф. Зацепин¹¹ Уральский федеральный университет,
620002 Екатеринбург, Россия² Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцына МГУ,
119991 Москва, Россия

† e-mail: trofimova.e.s@yandex.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

В окончательной редакции 27.06.2022 г.

Принята к публикации 07.07.2022 г.

Рассмотрены люминесцентные свойства кристаллических порошков $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, легированных ионами Pr^{3+} , при возбуждении в ультрафиолетовой области спектра в диапазоне температур 5–320 К. В спектрах фотолюминесценции наблюдаются интенсивное свечение, соответствующее излучательным межконфигурационным $5d \rightarrow 4f$ -электронным переходам, слабые узкие линии внутриконтинуальных $4f \rightarrow 4f$ -переходов, а также эмиссия двух типов дефектов кристаллической структуры. При импульсном электронном возбуждении изучены временные характеристики эмиссии, связанной с примесным центром и дефектами, температурная зависимость выхода люминесценции. Обсуждены процессы переноса энергии между дефектами и примесным центром.

Ключевые слова: $5d \rightarrow 4f$ -люминесценция, перенос энергии, кинетика затухания, ион Pr^{3+} .

DOI: 10.21883/OS.2022.10.53617.3624-22

Введение

Люминесцентные материалы, имеющие наносекундное время затухания люминесценции, привлекают внимание исследователей как потенциальные материалы для новых быстрых сцинтилляторов. Короткое время затухания люминесценции важно для обеспечения возможности регистрации быстрых процессов и увеличения пространственного разрешения детекторов ионизирующих излучений. Такие сцинтилляторы находят применение в качестве детекторов излучений в различных областях применения медицинской техники, промышленных средств радиационного контроля. Одно из направлений исследований новых сцинтилляционных материалов рассматривает вещества, легированные ионами редкоземельных металлов, а именно ионы, показывающие межконфигурационную $5d \rightarrow 4f$ -люминесценцию, так как такие электронные переходы характеризуются короткими временами затухания люминесценции. Для ближнего ультрафиолетового и видимого диапазонов наиболее выгодно использование ионов Ce^{3+} или Pr^{3+} . В диэлектрических широкощелевых кристаллах ионы Pr^{3+} показывают время затухания люминесценции в два-три раза короче, чем в тех же матрицах, легированных ионами Ce^{3+} . Так, например, в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Pr}^{3+}$ время затухания люминесценции Pr^{3+} составляет примерно 20 ns [1], тогда как аналогичное время в $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ близко к 60 ns [2]. За счет этого свойства ионы Pr^{3+} привлекают все больше внимания исследователей как легирующая добавка для быстрых сцинтилляторов. Наиболее известны и достаточно полно изучены кристаллы, легированные

ионами Pr^{3+} , такие как $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Y_2SiO_5 , Lu_2SiO_5 [3].

Среди семейств матриц для новых сцинтилляционных материалов можно выделить фосфаты за счет их отличных химических и физических свойств, отсутствия гигроскопичности и наличия широкой запрещенной зоны энергий. Опубликовано достаточное число работ, посвященных различным фосфатам, легированным ионами Pr^{3+} , рассматриваемых с точки зрения их применимости в качестве сцинтилляционных материалов: LuPO_4 [4], $\text{Sr}_3\text{La}(\text{PO}_4)_3$ [5], $\text{K}_3\text{Lu}(\text{PO}_4)_2$ [6], KLuP_2O_7 [7], LiSrPO_4 [8] и другие.

В настоящей работе рассматриваются люминесцентные свойства микрокристаллического порошка $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$, который ранее показал свою потенциальную применимость в качестве быстрого сцинтиллятора [9]. Материал обладает свойствами, представляющими интерес в данном аспекте: относительно высокий эффективный атомный номер ($Z_{\text{ef}} \approx 39$), высокая химическая стабильность, радиационная стойкость, широкая запрещенная зона (по аналогии с двойными фосфатами редкоземельных ионов $E_g = 7.3\text{--}9.5\text{ eV}$ [10]). Также известна работа, рассматривающая $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Ce}^{3+}$ в качестве эффективного конвертора энергии [11].

В предыдущих исследованиях [9] было обнаружено присутствие в спектрах люминесценции $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$ эмиссии, связанной с дефектами кристаллической структуры $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$. Такие дефекты формируют конкурирующие каналы захвата носителей заряда, каналы их излучательной релаксации или безызлучательной рекомбинации. Целью настоящей работы является исследование спектроскопических

проявлений данных дефектов, их влияние на процессы релаксации электронных возбуждений ионов Pr^{3+} и особенности процессов переноса энергии между дефектами и примесным центром.

Объекты и методы

Объектами исследования были номинально чистые кристаллические порошки $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ (SLuP) и SLuP, легированные ионами Pr^{3+} в концентрации 1 mol.твердофазного синтеза при участии Dr. Qiufeng Shi (Taiyuan University of Technology, China). Объекты были аттестованы методом рентгеновской дифракции. Полученные данные соотносятся с имеющимися данными базы ICSD для $\text{Sr}_9\text{In}(\text{PO}_4)_7$ (ICSD #59-722). Анализ показал, что объект характеризуется моноклинной фазой, пространственной группой $I2/a$, а легирование ионами Pr^{3+} в концентрации 1 mol.% не вносит значимых изменений в кристаллическую структуру [9]. Эти данные соответствуют описанию кристаллической структуры семейства соединений вида $\text{Sr}_9\text{A}(\text{PO}_4)_7$ ($\text{A} = \text{Sc}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Ga}, \text{In}$), которая была подробно изучена в работе [12]. В этой кристаллической структуре ионы Pr^{3+} могут занимать как позиции ионов Sr^{2+} (преимущественно), так и позиции ионов Lu^{3+} по аналогии с данными, полученными для ионов Ce^{3+} , Eu^{3+} в этой матрице [11].

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) были исследованы с применением спектрометра Horiba iXR320, укомплектованного охлаждаемой CCD-камерой и безозоновой ксеноновой лампой. Дополнительно в дальней ультрафиолетовой области спектры возбуждения ФЛ были измерены с применением газоразрядной дейтериевой лампы мощностью 400 W (DDS-400), двух призмных монохроматоров типа ДМП-4 и фотоэлектронного умножителя R6358-10 (Hamamatsu). Спектры возбуждения ФЛ нормированы на равное число возбуждающих фотонов с применением желтого люмогена, который имеет постоянный квантовый выход в используемом спектральном диапазоне.

Кинетики импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) при комнатной температуре были измерены с использованием импульсного электронного ускорителя МИРА-2Д с электронной трубкой ИМА-2-150Е ($E = 150 \text{ keV}$, $\text{FWHM} \sim 25 \text{ ns}$) в Уральском федеральном университете. Спектры ИКЛ при температурах 5 и 295 К были измерены в Университете Тарту (Эстония) с использованием импульсного электронного ускорителя типа Радан-330 А ($E = 120 \text{ keV}$, $\text{FWHM} = 200 \text{ ps}$, частота 5 Hz) как источника возбуждения и монохроматора 0.3 m Andor Shamrock 303i с детектором MCP-PMT в качестве системы регистрации. Использовался метод „временных окон“. Спектры ИКЛ были измерены в „быстром“ (0–32 ns) и „полном“ (0–2 ms) временных окнах.

Спектры рентгенолюминесценции (РЛ) были измерены с применением аппарата УРС-55А (рентгеновская трубка БСВ-2, 30 kV, 10 mA, Cu-анод), монохроматора

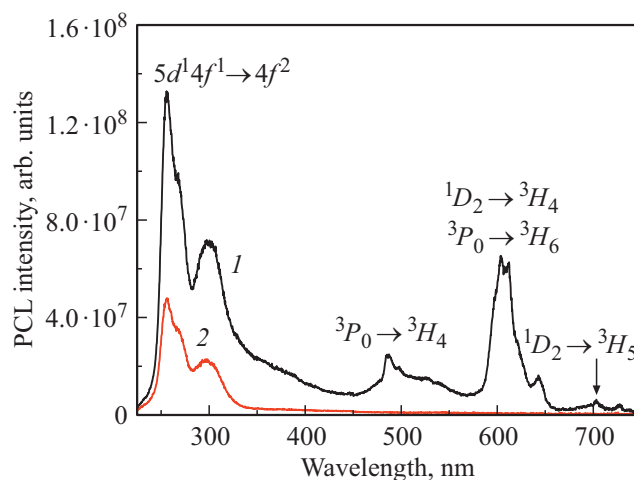


Рис. 1. Спектры ИКЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные в „полном“ (0–2 ms, 1) и „быстром“ (0–32 ns, 2) временных окнах, $T = 295 \text{ K}$.

ЛОМО МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Кривые термовысвечивания записывались через монохроматор в диапазоне температур 88–350 К после облучения рентгеновскими лучами при температуре $T = 88 \text{ K}$ со скоростью нагрева образца 0.33 K/s.

Результаты и обсуждение

На рис. 1 представлены спектры ИКЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные в „быстром“ (0–32 ns) и „полном“ (0–2 ms) временных окнах при комнатной температуре. Временное разрешение позволяет выделить в спектре полосы, соответствующие быстрым межконфигурационным $5d \rightarrow 4f$ -переходам в ионах Pr^{3+} . Наблюдаются три типа спектральных полос и линий. Во-первых, это коротковолновые полосы, связанные с $5d \rightarrow 4f$ -переходами, а именно излучательные межконфигурационные переходы из состояний смешанной $5d^1 4f^1$ -электронной конфигурации в мультиплеты 3H_J и 3F_J основного состояния ионов Pr^{3+} . Они имеют быструю наносекундную кинетику затухания, поэтому доминируют в спектрах, измеренных в „быстром“ временном окне. Более подробно это будет обсуждаться ниже при рассмотрении кинетики затухания люминесценции SLuP:Pr³⁺. Во-вторых, в спектре ИКЛ, записанном в „полном“ временном окне, дополнительно наблюдаются линии, связанные с внутриконтфигурационными $4f \rightarrow 4f$ -переходами в ионе Pr^{3+} . В-третьих, наблюдается ряд полос, энергетическое положение которых не позволяет связать их с люминесценцией ионов Pr^{3+} , их максимумы расположены в районе ~ 350 и $\sim 500 \text{ nm}$. Эти полосы потенциально могут относиться к свечению дефектов или автолокализированных экситонов (АЛЭ).

Для получения данных о переносе энергии были измерены спектры возбуждения ФЛ (рис. 2). В этих спектрах, измеренных для разных линий и полос эмис-

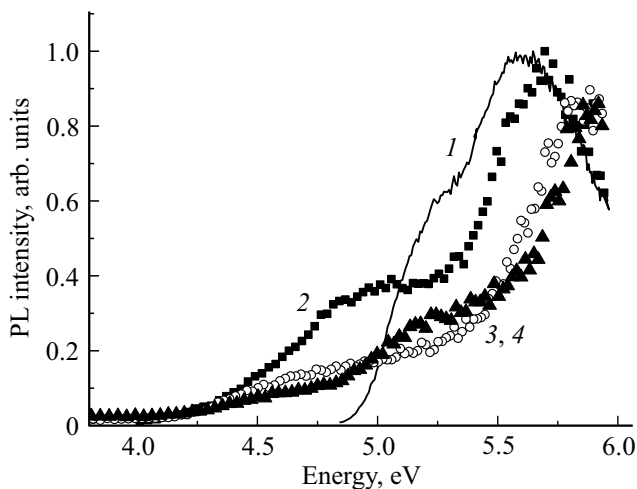


Рис. 2. Спектры возбуждения ФЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные для $5d \rightarrow 4f$ (265 nm, 1)- и $4f \rightarrow 4f$ -переходов (600 nm, 2) и для эмиссии дефектов (400, 500 nm, 3, 4), $T = 295$ K.

сии, можно выделить четыре основные группы. Во-первых, это полосы с центрами на 5.2 и 5.6 eV, которые можно отнести к внутрицентровому возбуждению ионов Pr³⁺. Переходы с такой энергией в первую очередь ответственны за возбуждение излучательных $5d \rightarrow 4f$ -переходов иона Pr³⁺, но участвуют также в возбуждении $4f \rightarrow 4f$ -переходов и эмиссии в области 400 и 500 nm, которые, пока предположительно, связаны с дефектами кристаллической структуры. Во-вторых, выделяются полосы с центрами при 4.6 и 5.0 eV, которые присутствуют в спектрах возбуждения $4f \rightarrow 4f$ -переходов и полос эмиссии дефектов. Эти полосы не связаны с переходами в ионе Pr³⁺, но могут быть отнесены к внутрицентровому возбуждению эмиссии дефектов. Тогда наличие этих полос в спектрах возбуждения ФЛ как дефектов, так и $4f \rightarrow 4f$ -переходов свидетельствует о протекании процессов переноса энергии между дефектами и ионами Pr³⁺. Необходимо отметить, что перенос энергии осуществляется в обоих направлениях, т. е. возбуждение люминесценции Pr³⁺ ($4f \rightarrow 4f$ -переходы) наблюдается при внутрицентровом возбуждении дефектов, а возбуждение дефекта возможно при внутрицентровом возбуждении ионов Pr³⁺.

При изучении спектров возбуждения ФЛ важно также оценить величину стоксова сдвига в материале. Эта величина является одним из ключевых факторов, определяющих условия проявления быстрой $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции ионов Pr³⁺ в твердых телах. Эти условия были обобщены в работе [13]: во-первых, величина стоксова сдвига не должна превышать значения 3000 cm^{-1} ($\sim 0.37 \text{ eV}$), во-вторых, первый (нижний) по энергии переход $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ в спектрах возбуждения ФЛ (или в спектрах поглощения) должен находиться по энергии ниже уровня 1S_0 . В SLuP:Pr³⁺ стоксов сдвиг составляет $\sim 4600 \text{ cm}^{-1}$ (0.6 eV), а полоса $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$ в спектрах возбуждения ФЛ ограничи-

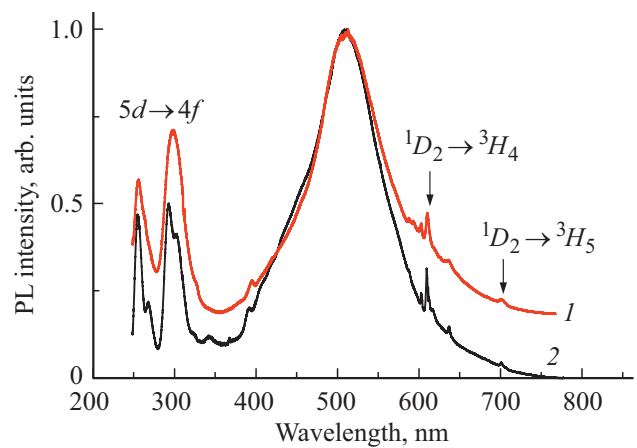


Рис. 3. Спектры ФЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 235 \text{ nm}$ при температуре 295 (1) и 5 K (2).

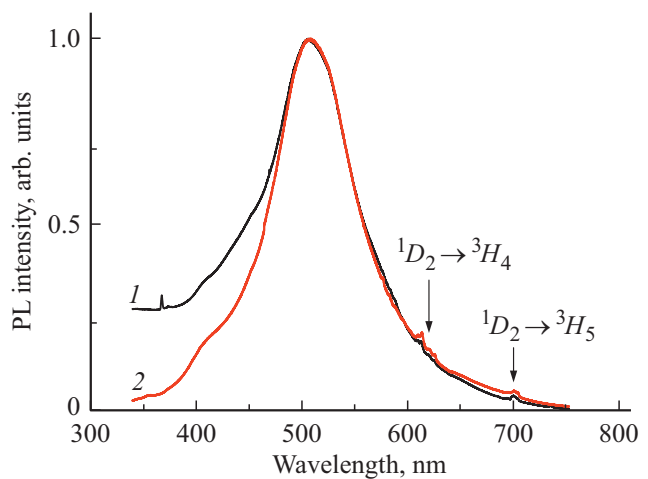


Рис. 4. Нормированные спектры ФЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 270 \text{ nm}$ при температуре 5 (1) и 295 K (2).

вается в области низких энергий приблизительно в районе 45000 cm^{-1} , тогда как уровень 1S_0 расположен в области 47000 cm^{-1} (по данным, полученным для Ca₉Lu(PO₄)₇ [14]). Таким образом, условия, обеспечивающие преимущественное проявление в спектрах люминесценции полос, соответствующих быстрым межконфигурационным $5d \rightarrow 4f$ -переходам SLuP:Pr³⁺, частично соблюдены. Стоит отметить, что выполнение всех перечисленных условий одновременно не обязательно, так как, например, в LaPO₄ стоксов сдвиг люминесценции Pr³⁺ близок к 5000 cm^{-1} , при этом в спектрах его люминесценции преобладают именно быстрые межконфигурационные переходы Pr³⁺ [15].

На рис. 3, а, б представлены спектры ФЛ SLuP:Pr³⁺ при возбуждении фотонами с длиной волны $\lambda_{\text{exc}} = 235 \text{ nm}$. Эта длина волны соответствует внутрицентровому возбуждению ионов Pr³⁺ (переход $4f^2 \rightarrow 4f^1 5d^1$). При данном возбуждении в спектре ФЛ проявляются полосы $5d \rightarrow 4f$ -

переходов (как в основное состояние, так и на более высокие энергетические уровни $4f$ -конфигурации в более длинноволновой области), линии внутриконфигурационных $4f \rightarrow 4f$ -переходов (отмечены на рисунке), а также интенсивная широкая неэлементарная полоса в области 400–600 nm. В ее составе можно выделить несколько полос, что позволяет сделать предположение о существовании нескольких типов дефектов, порождающих эмиссию в этой спектральной области. Следует подчеркнуть, что в ранее исследованных образцах SLuP, легированных ионами Pr^{3+} с более высокой концентрацией (5 mol.%), относительная интенсивность полос, связанных со свечением ионов Pr^{3+} , была выше по сравнению с подобным свечением дефектов [9]. Это указывает на то, что концентрация дефектов не определяется введением примесных ионов Pr^{3+} в кристаллическую решетку SLuP.

Необходимо отметить два свойства люминесценции, связанной с дефектами в данном объекте. Во-первых, интенсивность ФЛ и ИКЛ в области 400–600 nm растет при уменьшении температуры (далее будет рассмотрена температурная зависимость выхода люминесценции в этой области). Во-вторых, так как рассматриваемое свечение проявляется в спектре ФЛ при внутрицентровом возбуждении иона Pr^{3+} , имеет место перенос энергии примесный центр \rightarrow дефект.

Для дополнительного подтверждения гипотезы о протекании процессов переноса энергии от дефекта примесным ионам были измерены спектры ФЛ SLuP:Pr³⁺ при возбуждении $\lambda_{\text{exc}} = 270$ nm (предположительно это внутрицентровое возбуждение дефектов). Полученные спектры изображены на рис. 4. Действительно, при таком возбуждении в спектре ФЛ помимо широкой полосы, содержащей полосы эмиссии дефектов, присутствуют линии, соответствующие $4f \rightarrow 4f$ -переходам иона Pr^{3+} (отмечены на рисунке). Важно также заметить, что при низкой температуре ($T = 5$ K) интенсивность люминесценции дефектов возрастает, а также появляется новая полоса в области длин волн короче 400 nm. Подобная полоса наблюдалась и в спектрах ИКЛ, представленных выше (рис. 1).

На рис. 5 изображена температурная зависимость выхода ФЛ SLuP:Pr³⁺, измеренная при длине волны излучения $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm (эмиссия дефекта). Из полученных данных можно сделать два вывода. Во-первых, температурное тушение люминесценции, связанной с дефектом, начинается в относительно высоких температурах (выше 130 K). Во-вторых, полученная зависимость хорошо аппроксимируется известной формулой Мотта, традиционно используемой для описания процесса внутрицентрового тушения:

$$I = \frac{I_0}{1 + A \exp(-E_A/kT)}, \quad (1)$$

где A — нормировочный множитель, равный отношению вероятностей безызлучательных и излучательных

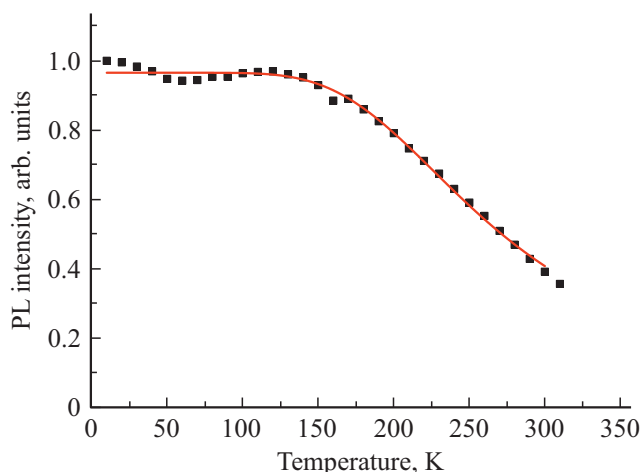


Рис. 5. Температурная зависимость выхода ФЛ SLuP:Pr³⁺ на длине волны $\lambda_{\text{em}} = 500$ nm (дефект). Сплошной линией изображена кривая аппроксимации по формуле Мотта (1).

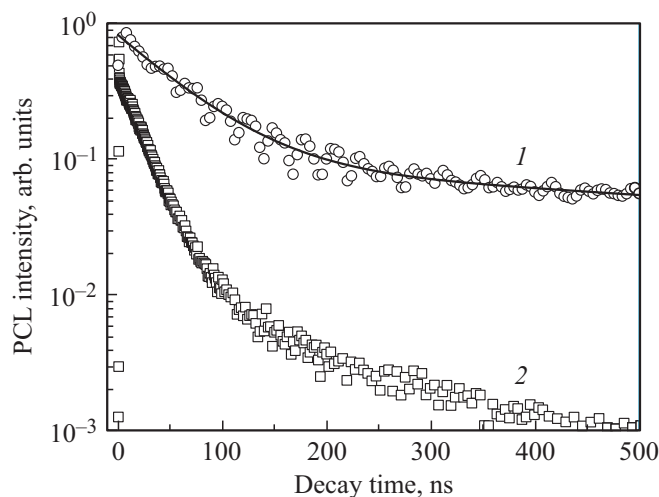


Рис. 6. Кинетики затухания ИКЛ SLuP:Pr³⁺ для полос эмиссии 270 nm ($5d \rightarrow 4f$ -переходы) (2) и 500 nm (дефект) (1), $T = 295$ K.

переходов; E_A — энергия активации температурного тушения; k — постоянная Больцмана. Расчетное значение энергии активации температурного тушения E_A составило 0.095 eV, а значение отношения вероятности безызлучательных и излучательных переходов A порядка 50. Удовлетворительная аппроксимация этой зависимости и низкие значения E_A и A свидетельствуют, что процессы температурного тушения наиболее вероятно происходят внутри центра и не связаны с переносом энергии на другие центры.

На рис. 6 показаны кинетики затухания ИКЛ SLuP:Pr³⁺, измеренные при комнатной температуре как для люминесценции Pr^{3+} ($\lambda_{\text{em}} = 265$ nm, $5d \rightarrow 4f$ -переходы), так и для дефекта в области 500 nm. Обе кинетики затухания ИКЛ могут быть удовлетворительно

аппроксимированы двухэкспоненциальным законом:

$$I = I_1 \exp\left(\frac{-t}{\tau_1}\right) + I_2 \exp\left(\frac{-t}{\tau_2}\right) + I_0, \quad (2)$$

где τ_1, τ_2 — постоянные затухания, I_0 характеризует вклад медленных компонент микро-миллисекундного диапазонов. Для $5d \rightarrow 4f$ -перехода в ионе Pr^{3+} рассчитанные времена затухания ИКЛ составили $\tau_1 = 10$ ns и $\tau_2 = 51$ ns, для ИКЛ дефекта $\tau_1 = 47$ ns, $\tau_2 = 180$ ns, доля медленных компонент не превышает 3%. Хотя вклад компоненты $\tau_2 = 51$ ns составляет менее 10^{-2} , наличие такой относительно „медленной“ компоненты в кинетике затухания люминесценции, связанной с $5d \rightarrow 4f$ -переходами в ионе Pr^{3+} , говорит о протекании замедленных процессов рекомбинации носителей заряда и наличии „мелких“ центров захвата носителей заряда.

В то же время наносекундное время жизни возбужденного состояния дефекта, по всей видимости, обусловлено температурным тушением его внутрицентральной люминесценции, что следует из температурной зависимости выхода ФЛ (рис. 5). Однако нельзя исключить наличие более сложной структуры энергетических состояний дефекта. Так как исследуемые кристаллы содержат элементы кристаллической структуры — комплексы $(\text{PO}_4)^{3-}$, которые являются структурными аналогами кварца, можно выдвинуть некоторые предположения о природе собственных дефектов, основываясь на данных по дефектам кристаллической структуры SiO_2 [16] или AlPO_4 [17]. Наиболее вероятно такими дефектами могут быть кислород-дефицитные центры (oxygen-deficient centers — ODC), а именно трехкоординированный атом фосфора (аналог E' -центров в SiO_2). Такой центр образуется при локализации дырки в кислородной вакансии и будет представлять собой ион-радикал $(\text{PO}_3)^{2-}$. Эти центры в кварце обнаружены с применением метода электронного парамагнитного резонанса (ЭПР), но их люминесценция в SiO_2 не наблюдается [16]. Однако различие в распределении электронной плотности в связях Si—O—Si для SiO_2 и M—O—P (M = Sr, Lu) для SLuP может привести к изменению адиабатических потенциалов центра люминесценции. В этом случае наносекундные компоненты кинетики затухания ИКЛ дефекта будут формироваться разрешенными переходами с синглетных состояний на основное состояние ODC-центра люминесценции $S_2 \rightarrow S_0$ и $S_1 \rightarrow S_0$, а свечение микросекундного диапазона соответствовать запрещенному переходу с триплетного состояния $T_1 \rightarrow S_0$ [17]. Однако заметим, что наличие ион-радикалов типа $(\text{PO}_3)^{2-}$ в исследуемых кристаллах требует доказательств методом ЭПР.

Для изучения вопроса о происхождении дефектов, о возможности проявления свечения АЛЭ были измерены спектры РЛ номинально чистого $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ при комнатной температуре и $T = 88$ К (рис. 7). При комнатной температуре в спектрах РЛ можно явно выделить, как минимум, две полосы с максимумами при 330 и 500 nm. Необходимо отметить, что те же полосы эмиссии, которые наблюдаются здесь в спектрах РЛ матрицы SLuP ,

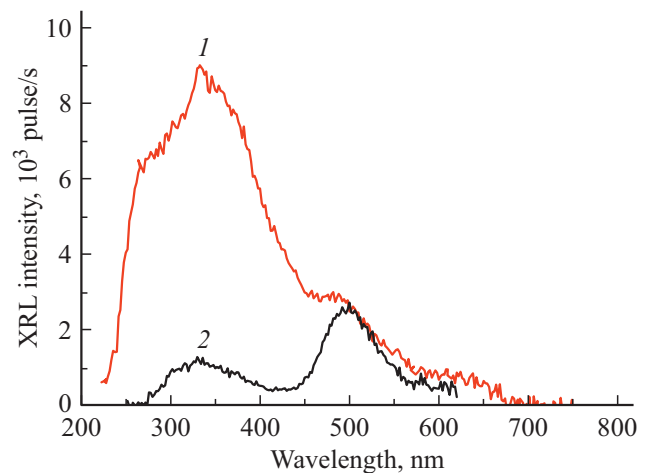


Рис. 7. Спектры РЛ номинально чистого SLuP , измеренные при температурах 88 (1) и 295 К (2).

наблюдались и в спектрах ИКЛ $\text{SLuP}:\text{Pr}^{3+}$ (рис. 1), что указывает на их одинаковую природу. Иными словами, люминесценция в этих спектральных областях связана с люминесценцией дефектов кристаллической решетки SLuP и не связана с возможными дефектами, образующимися в кристаллической решетке при введении ионов Pr^{3+} .

При низкой температуре выход РЛ в ультрафиолетовой области резко возрастает, в спектре доминирует полоса 350 nm, наблюдается коротковолновое плечо в районе 290 nm. Потенциально люминесценция в этой области спектра может быть связана с проявлением АЛЭ. Имеются литературные данные о люминесценции АЛЭ в некоторых фосфатах: например, в YPO_4 эмиссия АЛЭ в спектре ФЛ находится в области $\sim 23800 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 450 \text{ nm}$) [18], в $\text{LiY}(\text{PO}_4)_3$ — в области $\sim 22600 \text{ cm}^{-1}$ ($\sim 470 \text{ nm}$) [19], в LiMgPO_4 — в области $\sim 350 \text{ nm}$ [20], в AlPO_4 полоса эмиссии АЛЭ имеет максимум при 2.95 eV (420 nm) [17]. Однако для интерпретации полосы 350 nm, как эмиссии АЛЭ в исследуемом широкощелевом $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$, требуется измерение спектров возбуждения ФЛ вплоть до области края фундаментального поглощения и межзонных переходов в вакуумной ультрафиолетовой области. Литературные данные по оценке значения минимальной энергии межзонных переходов E_g отсутствуют. Однако в комплексных двойных фосфатах, содержащих ионы лантанидов, таких как REPO_4 , $\text{A}_3\text{RE}(\text{PO}_4)_2$ (RE — редкоземельный ион, А — ион щелочного металла) [12], или в родственном соединении $\text{Ca}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$ [21] минимальная энергия межзонных переходов оценивается как $E_g = 7.3\text{--}9.5 \text{ eV}$. Поэтому имеющихся экспериментальных и литературных данных пока недостаточно, чтобы сделать вывод о связи полосы в области 350 nm в спектрах РЛ или ИКЛ с эмиссией АЛЭ в матрице $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7$.

Помимо люминесценции дефектов альтернативным конкурирующим каналом, определяющим выход реком-

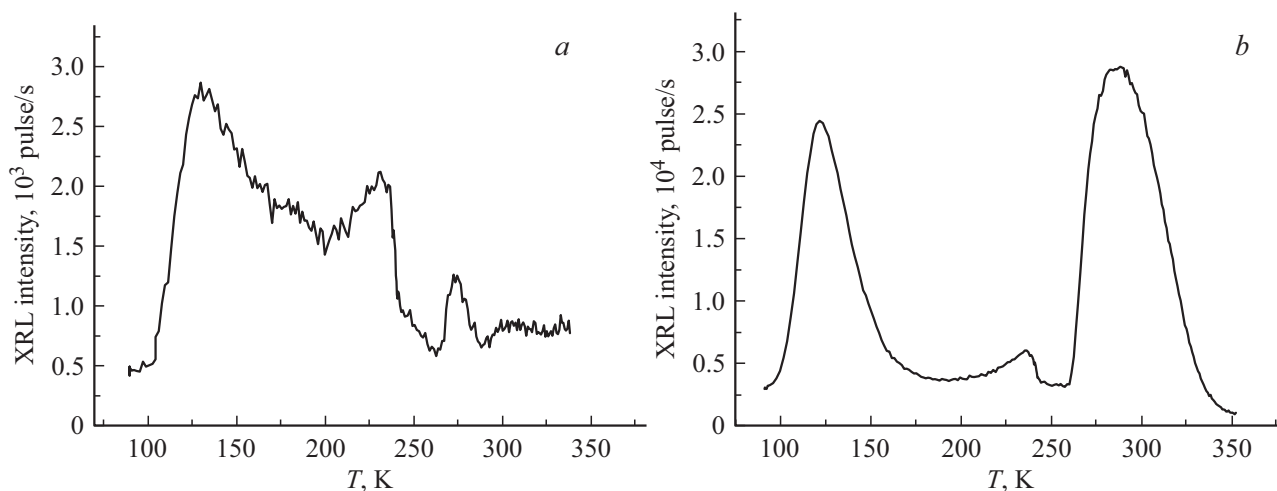


Рис. 8. Кривые термовысвечивания SLuP ($\lambda_{\text{em}} = 350 \text{ nm}$) (a) и SLuP:Pr³⁺ ($\lambda_{\text{em}} = 265 \text{ nm}$) (b), облученных рентгеновским излучением при $T = 88 \text{ K}$.

бинационной радиолоуминесценции примесных центров в широкощелевых диэлектриках, является захват носителей заряда на ловушках. Эффективность такого процесса может успешно контролироваться исследованием термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Этот метод позволяет рассчитать параметры ловушек носителей заряда. На рис. 8 изображены кривые термовысвечивания SLuP и SLuP:Pr³⁺ после их облучения рентгеновскими лучами при температуре $T = 88 \text{ K}$ при наблюдении ТСЛ на длинах волн, соответствующих центрам эмиссии 350 nm в SLuP и $5d \rightarrow 4f$ -переходам (265 nm) в ионе Pr³⁺ в SLuP:Pr³⁺. На кривых термовысвечивания обоих объектов выделяются пики ТСЛ практически в одинаковых температурных областях, основные пики ТСЛ лежат в области 124 и 286 K . Высокий выход ТСЛ в SLuP:Pr³⁺ указывает, что наблюдается эффективный захват носителей заряда на ловушки и рекомбинация делокализованных носителей заряда на примесном Pr³⁺-центре. Параметры центров захвата (порядок кинетики процесса, энергия активации, частотный фактор) были рассчитаны по методике, описанной в работе [22]. Методика расчета основана на использовании кинетики общего порядка. Для основных пиков ТСЛ 124 и 286 K результаты расчета энергии активации в SLuP:Pr³⁺ дают значения 0.12 и 0.8 eV соответственно, а форма пиков описывается кинетикой второго порядка, что говорит о высокой вероятности повторного захвата делокализованных носителей заряда на ловушки. Для кинетики второго порядка частотный фактор не рассчитывался.

Выводы

В настоящей работе исследованы спектроскопические свойства ионов Pr³⁺ и дефектов кристаллической структуры в микропорошках $\text{Sr}_9\text{Lu}(\text{PO}_4)_7:\text{Pr}^{3+}$. Используются люминесцентные методы при возбуждении объектов фотонами ультрафиолетового диапазона, рентгеновскими

лучами и импульсным электронным пучком, в также методы низкотемпературной термоактивационной спектроскопии. Кристаллы, легированные ионами Pr³⁺ при концентрации $1 \text{ mol.}\%$, показывают интенсивную люминесценцию, связанную с быстрыми межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ -переходами в ионе Pr³⁺ в ультрафиолетовом диапазоне. Помимо этого, в спектрах люминесценции наблюдаются слабые узкие линии внутрiconфигурационных $4f \rightarrow 4f$ -переходов, а также эмиссия двух типов дефектов кристаллической структуры. Изучены временные характеристики ИКЛ примесного центра и дефектов, а также процессы переноса энергии между дефектами и примесным центром. Перенос энергии наблюдается в обоих направлениях. Предположительно природа собственных дефектов, образующихся при синтезе кристаллов, связана с наличием кислород-дефицитных центров (ODC). Термолуминесцентные исследования показывают высокую концентрацию центров захвата носителей заряда, формирующих альтернативный канал для рекомбинационной люминесценции примесного центра. Полученные данные дополняют имеющиеся в литературе сведения о спектроскопии примесного Pr³⁺-иона, процессах переноса энергии и о собственных дефектах в кристаллической решетке фосфатов.

Хотя наличие дефектов, как центров излучательной рекомбинации носителей заряда, а также высокая концентрация центров захвата носителей заряда ограничивают выход люминесценции примесного центра, относительно высокая интенсивность и короткие времена затухания излучательных $5d \rightarrow 4f$ -переходов в ионах Pr³⁺ являются положительными качествами SLuP:Pr³⁺ с точки зрения пригодности для применения как сцинтиляционного материала.

Дальнейшие исследования эффективности возбуждения примесного центра должны включать изучение спектров возбуждения люминесценции в области межзонных переходов в вакуумной ультрафиолетовой области, в том

числе с применением синхротронного излучения. Для подавления влияния дефектов кристаллической структуры и ловушек носителей заряда на выход рекомбинационной люминесценции Pr^{3+} -центра может оказаться полезным изучение люминесцентных свойств SLuP:Pr^{3+} при солегировании ионами щелочно-земельных металлов, как это наблюдалось для других фосфатов [23].

Благодарности

Авторы благодарят Dr. Qiufeng Shi (College of Physics and Optoelectronics, Taiyuan University of Technology, China) за предоставление образцов.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (базовая часть государственного задания (проект № FEUZ-2020-0060) и Программа стратегического академического лидерства „Приоритет-2030“), а также Российского научного фонда (проект № 21-12-00392).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] W. Chewpraditkul, L. Swiderski, M. Moszynski, T. Szczesniak, A. Syntfeld-Kazuch, C. Wanarak, P. Limsuwan. *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **56** (6), 3800 (2009). DOI: 10.1109/TNS.2009.2033994
- [2] H. Ogino, A. Yoshikawa, M. Nikl, K. Kamada, T. Fukuda. *J. Cryst. Growth.*, **292** (2), 239 (2006). DOI: 10.1016/j.jcrysgr.2006.04.021
- [3] J. Pejchal, M. Nikl, E. Mihókov, J.A. Mare, A. Yoshikawa, H. Ogino, K.M. Schillemat, A. Krasnikov, A. Vedda, K. Nejezchleb, V. Múčka. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **42**, 055117 (2009). DOI: 10.1088/0022-3727/42/5/055117
- [4] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovski. *Rad. Meas.*, **45**, 307 (2010). DOI: 10.1016/j.radmeas.2009.12.019
- [5] K. Ivanovskikh, A. Meijerink, C. Ronda, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli. *Opt. Mat.*, **34**, 419 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.04.032
- [6] K.V. Ivanovskikh, V.A. Pustovarov, S. Omelkov, M. Kirm, F. Piccinelli, M. Bettinelli. *J. Lumin.*, **230**, 117749 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2020.117749
- [7] V.A. Pustovarov, K.V. Ivanovskikh, S.A. Kiselev, E.S. Trofimova, S. Omelkov, M. Bettinelli. *Opt. Mat.*, **108**, 110234 (2020). DOI: 10.1016/j.optmat.2020.110234
- [8] E. Trofimova, S. Omelkov, I. Romet, M. Kirm, V. Pustovarov, F. Piccinelli. *J. Lumin.*, **240**, 118455 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118455
- [9] E.S. Trofimova, V.A. Pustovarov, Q. Shi. *AIP Conf. Proc.*, **2174**, 020178 (2019). DOI: 10.1063/1.5134329
- [10] L. Schwarz, B. Finke, M. Kloss, A. Rohmann, U. Sasum, D. Haberland. *J. Lumin.*, **72–74**, 257 (1997). DOI: 10.1016/S0022-2313(97)00091-4
- [11] Y. Geng, Q. Shi, F. You, K.V. Ivanovskikh, I.I. Leonidov, P. Huang, L. Wang, Y. Tian, Y. Huang, C. Cui. *Mater. Res. Bull.*, **116**, 106 (2019). DOI: 10.1016/j.materresbull.2019.04.014
- [12] A.A. Belik, F. Izumi, T. Ikeda, M. Okui, A.P. Malakho, V.A. Morozov, B.I. Lazoryak. *J. Solid State Chem.*, **168** (1), 237 (2002). DOI: 10.1006/jssc.2002.9716
- [13] A.M. Srivastava. *J. Lumin.*, **169**, 445 (2016). DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.07.001
- [14] C.-G. Ma, M. Trevisani, F. Piccinelli, K.V. Ivanovskikh, M. Bettinelli, M.G. Brik. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **25** (16), 165503 (2013). DOI: 10.1088/0953-8984/25/16/165503
- [15] A.M. Srivastava, A.A. Setlur, H.A. Comanzom, W.W. Beers, U. Happek, P. Schmidt. *Opt. Mat.*, **33** (3), 292 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2010.08.026
- [16] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. *Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO_2* (Зинатне, Рига, 1985).
- [17] V.A. Pustovarov, A.F. Zatsepin, V.S. Cheremnykh, A.A. Syrtsov, S.O. Cholakh. *Radiation Effects and Defects in Solids.*, **157**, 751 (2002). DOI: 10.1080/10420150215800
- [18] V.N. Makhov, N.Y. Kirikova, M. Kirm, J.C. Krupa, P. Liblik, A. Lushchik, C. Lushchik, E. Negodin, G. Zimmerer. *Nucl. Instr. Methods Phys. Res. A*, **486**, 437 (2002). DOI: 10.1016/S0168-9002(02)00749-0
- [19] T. Shalapska, G. Stryganyuk, A. Gektin, P. Demchenko, A. Voloshinoskii, P. Dorenbos. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **22**, 485503 (2010). DOI: 10.1088/0953-8984/22/48/485503
- [20] W. Gieszczyk, P. Bliski, A. Mrozik, M. Kłosowski, B. Marczevska, A. Sas-Bieniarz, M. Perzanowski, T. Zorenko, Y. Zorenko. *Materials*, **13** (9), 2032 (2020). DOI: 10.3390/ma13092032
- [21] M. Trevisani, K.V. Ivanovskikh, F. Piccinelli, A. Speghini, M. Bettinelli. *J. Phys.: Condens. Matter.*, **24**, 385502 (2012). DOI: 10.1088/0953-8984/24/38/385502
- [22] G. Kitis, J.M. Gomez-Ros, J.W.N. Tuyn. *J. Phys. D*, **31**, 2636 (1998). DOI: 10.1088/0022-3727/31/19/037
- [23] E. Trofimova, S. Omelkov, I. Romet, M. Kirm, V. Pustovarov, F. Piccinelli. *J. Lumin.*, **240**, 118455 (2021). DOI: 10.1016/j.jlumin.2021.118455