

08,09,04

## Ультрафиолетовая люминесценция кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ при селективном возбуждении в области $4d \rightarrow 4f$ -переходов

© И.Н. Огородников<sup>1</sup>, И.Н. Седунова<sup>1</sup>, В.Ю. Иванов<sup>1</sup>, Л.И. Исаенко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Уральский федеральный университет,  
Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Институт геологии и минералогии СО РАН,  
Новосибирск, Россия

E-mail: igor.ogorodnikov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 6 марта 2012 г.)

Впервые выполнено исследование УФ-люминесценции с субнаносекундным временным разрешением кристаллов  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$  при селективном возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением в области остовных  $4d \rightarrow 4f$ -переходов при 7 и 293 К. Обнаружены интенсивный быстрый компонент кинетики затухания люминесценции субнаносекундного диапазона, обусловленный высокой локальной плотностью электронных возбуждений и Оже-процессам релаксации остовой дырки; модуляция спектра возбуждения люминесценции полосой поглощения „гигантского резонанса“  $4d-4f$ -фотоионизации в области энергий 135–160 eV; новая широкая полоса люминесценции при 4.44 eV, обусловленная прямой излучательной рекомбинацией между генетически связанными электроном на состояниях дна зоны проводимости и дыркой на основном  $4f$ -состоянии иона  $\text{Ce}^{3+}$ .

Работа частично поддержана Междисциплинарным интеграционным проектом № 34 и Программой поддержки научных исследований аспирантов и молодых ученых Уральского федерального университета.

### 1. Введение

В современных сцинтилляционных детекторах ионизирующего излучения на основе неорганических кристаллов в качестве оптически активной примеси часто используются ионы  $\text{Ce}^{3+}$ . Ион  $\text{Ce}^{3+}$  имеет замкнутую оболочку, соответствующую конфигурации атома Хе, и один дополнительный оптически активный электрон в основном состоянии на  $4f$ -оболочке, которая экранирована от внешнего окружения заполненными  $5s^2$  и  $5p^6$  оболочками [Хе]-остова. Самое низкоэнергетическое электронное возбуждение в такой конфигурации соответствует  $4f \rightarrow 5d$ -переходу в ультрафиолетовой (УФ) области спектра. В возбужденной  $5d$ -конфигурации экранирование отсутствует и  $5d$ -электрон испытывает сильное влияние кристаллического поля. В кристаллической матрице ион  $\text{Ce}^{3+}$  является эффективным центром рекомбинации зонных электронов и дырок, заключительной стадией которой являются излучательные диполь-разрешенные  $5d \rightarrow 4f$ -переходы в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , проявляющиеся в виде быстрозатухающего (17–60 ns) сцинтилляционного импульса [1,2].

Одной из ключевых проблем при использовании оптических элементов, активированных редкоземельными ионами, является недостаточно высокая эффективность прямого  $4f \rightarrow 4f$ -возбуждения иона-активатора. В этой связи в последние годы активно проводится поиск альтернативных каналов возбуждения люминесценции [2,3].

В 1998 г. был разработан перспективный сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов на основе широкозонных оптических кристаллов ортобората лития–гадолиния  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$  (LGBO), легированных иона-

ми  $\text{Ce}^{3+}$  [4]. Интерес к матрице LGBO обусловлен тем, что в ее состав входят элементы, имеющие стабильные изотопы  $^{10}\text{B}$  и  $^6\text{Li}$  с большими сечениями захвата тепловых нейтронов и большим количеством выделяющейся энергии на поглощенный нейтрон (суммарная энергия около 2.8 MeV) [5,6]. В отличие от других боратов лития (например  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [7,8] и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [9]) кристаллы LGBO имеют, во-первых, высокую изоморфную емкость для возбуждения трехвалентных редкоземельных ионов в качестве примесей замещения в позиции матричных ионов  $\text{Gd}^{3+}$ , во-вторых, эффективный канал передачи этим примесям энергии электронных возбуждений от матрицы [10–15]. Кроме того, кристаллы LGBO обладают интенсивной собственной люминесценцией в ультрафиолетовой области спектра, обусловленной излучательными переходами в матричном ионе  $\text{Gd}^{3+}$  [10,16,17].

Собственная люминесценция кристалла LGBO и люминесценция примесей  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$  в этих кристаллах подробно исследованы при различных видах возбуждения в широком интервале температур от 7 до 500 К. Данные виды люминесценции LGBO изучали как при селективном фотовозбуждении в УФ [10–13,18] и вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) [16] областях спектра, так и при возбуждении электронным пучком [19] и нефилтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника [20–22]. Было установлено, что в УФ-области данная люминесценция возбуждается фотонами с энергией, соответствующей самым низкоэнергетическим возбужденным состояниям матричных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  и примесных ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Eu}^{3+}$ . Наибольшая эффективность возбуждения люминесценции наблюдается при возбуждении в области широких полос поглощения с

переносом заряда O–Eu и O–Gd, расположенных в ВУФ-области спектра в полосе прозрачности кристалла LGBO. Однако при возбуждении в области фундаментального поглощения LGBO не было обнаружено селективных полос возбуждения данных видов люминесценции во всей исследованной области энергий вплоть до 40 eV [16,17]. В то же время для кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  была обнаружена интенсивная УФ-люминесценция при селективном возбуждении в области остовных переходов [23].

Целью настоящей работы явилось исследование УФ-люминесценции с субнаносекундным временным разрешением кристаллов  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}$  при селективном возбуждении ультрамягким рентгеновским излучением в области остовных  $4d \rightarrow 4f$ -переходов при 7 и 293 К.

## 2. Детали эксперимента

Кристаллы ортобората лития–гадолиния, легированные примесью ионов  $\text{Ce}^{3+}$ , были выращены методом Чохральского в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск). Детали выращивания описаны в [18]. В работе исследованы образцы  $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3 : \text{Ce}^{3+}$  (LGBO:Ce) высокого оптического качества с содержанием примеси церия 0.5 wt.%.

Времяразрешенные спектры фотолюминесценции (ФЛ) в спектральной области 2.5–8.3 eV, времяразрешенные спектры возбуждения ФЛ (120–220 eV) и кинетика затухания ФЛ были измерены при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением на канале BW3 лаборатории HASYLAB, DESY. Для возбуждения использовали ондуляторное излучение и монохроматор Zeiss SX700, обеспечивающие поток фотонов  $I_{\text{max}} \leq 5 \cdot 10^{12} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$  в области энергий от 40 до 2000 eV [24]. Типичное спектральное разрешение монохроматора Zeiss SX700 было 50 meV в областях  $K$ -края поглощения лития и бора. Спектры возбуждения нормировали на величину потока падающих фотонов при помощи фотодиода AXUV-100 (International Radiation Detector Inc). Люминесценцию регистрировали с использованием вакуумного монохроматора (0.4 м, схема Сейя–Намиока) и микроканального фотоумножителя (MCP 1645 U-09, Hamamatsu). Измерения проводили при температуре 7 К с использованием продувного гелиевого криостата, обеспечивающего вакуум не хуже  $7 \cdot 10^{-10}$  Торг. Времяразрешенные спектры регистрировали во временном окне (TW) шириной  $\Delta t$ , задержанном относительно возбуждающего импульса синхротронного излучения на время  $\delta t$ . В настоящей работе проводили регистрацию в двух независимых окнах с параметрами:  $\delta t_1 = 0.2 \text{ ns}$ ,  $\Delta t_1 = 3.1$  (7 К) и  $5.2 \text{ ns}$  (293 К) (TW1);  $\delta t_2 = 23.5 \text{ ns}$ ,  $\Delta t_2 = 41.2 \text{ ns}$  (TW2). Одновременно с этим осуществляли регистрацию спектров без временного разрешения (времяинтегрированные спектры). Спектры ФЛ приведены без коррекции на спектральную чувствительность тракта

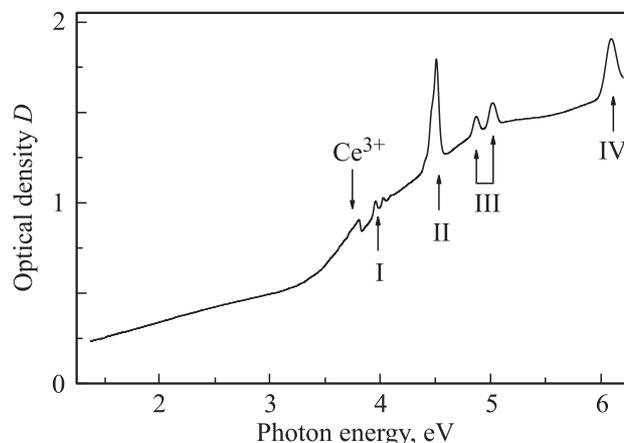
регистрации. Эффективное временное разрешение системы регистрации составляло около 250 ps (FWHM).

Измерения в диапазоне температур 90–500 К при возбуждении лабораторным источником выполнены в лаборатории физики твердого тела Уральского федерального университета (г. Екатеринбург). В канале возбуждения люминесценции использовали лабораторный источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой типа БСВ-2 (Cu-антикатод,  $U_a = 40 \text{ kV}$ ,  $I_a = 15 \text{ mA}$ ). Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) в области от 1.5 до 6 eV и кривые температурной зависимости интенсивности люминесценции регистрировали с помощью монохроматора типа МДР-23 (решетка 1200 линий на миллиметр, обратная линейная дисперсия  $1 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$ ) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Измерения выполнены в вакууме  $10^{-6}$  Торг. В качестве камеры образца использовали малоинерционный вакуумный криостат с кварцевыми окнами, позволяющий регулировать температуру образца в диапазоне от 80 до 500 К с помощью микропроцессорного терморегулятора.

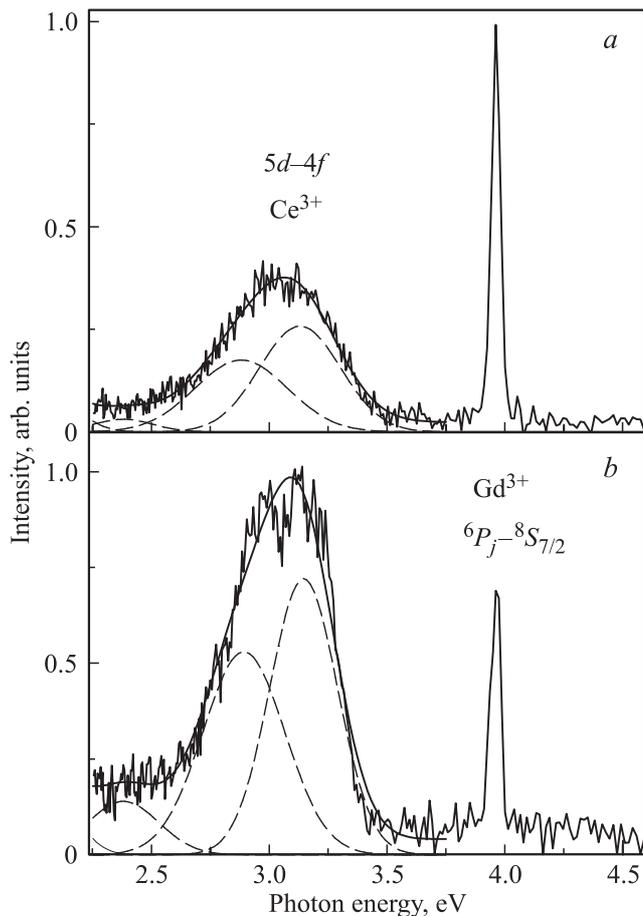
Спектры оптического поглощения при 293 К измеряли с помощью спектрофотометра 9423UVA1002E Helios Alpha ( $\lambda = 190\text{--}1000 \text{ nm}$ ,  $D \equiv \ln I_0/I$  до 6), оснащенного программным обеспечением Vision32.

## 3. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведен спектр оптического поглощения необлученного кристалла LGBO:Ce, измеренный при температуре 293 К. В области 1.2–3.3 eV не наблюдается значительного поглощения и оптическое пропускание кристалла составляет не менее 80%. В области 3.3–6.2 eV наблюдается широкая интенсивная полоса поглощения, на фоне которой проявляется структура из сравнительно узких линий, соответствующих  $4f \rightarrow 4f$ -переходам в матричном ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . На рис. 1 римскими



**Рис. 1.** Спектр оптического поглощения кристалла LGBO:Ce при 293 К. Римскими цифрами обозначены оптические переходы в ионе  $\text{Gd}^{3+}$  с основного уровня  $^8S_{7/2}$  на возбужденные состояния  $^6P_j$  — (I),  $^6I_j$  — (II),  $^6D_j$  — (III) и  $^6G_j$  — (IV).

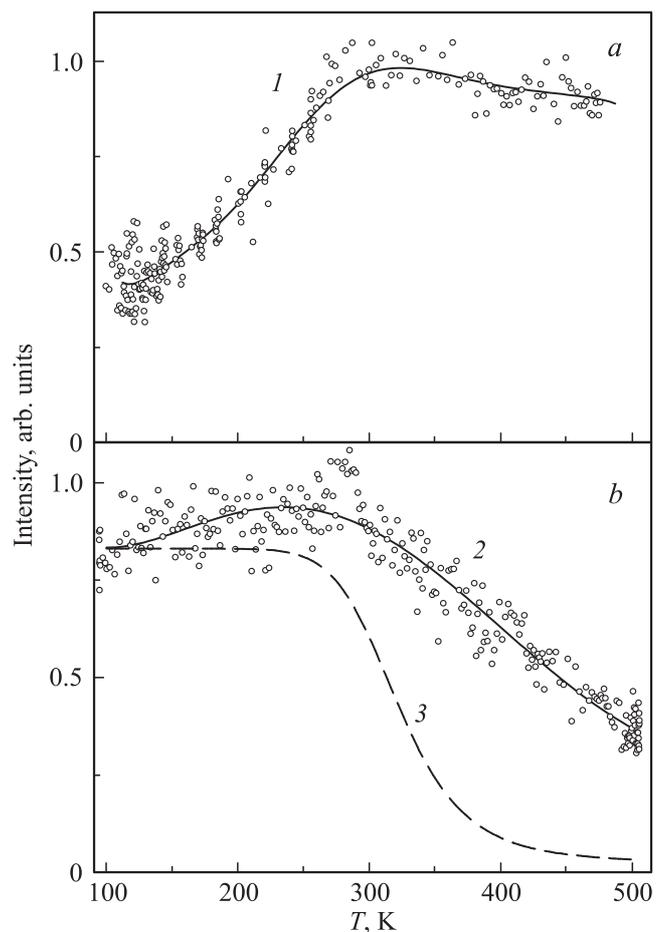


**Рис. 2.** Нормированные спектры стационарной рентгенолюминесценции кристалла LGBO:Ce при 293 — (a) и 90 К — (b). Для области 2.2–3.7 eV сплошными гладкими кривыми показаны результаты аппроксимации, штриховые линии соответствуют элементарным полосам гауссовой формы.

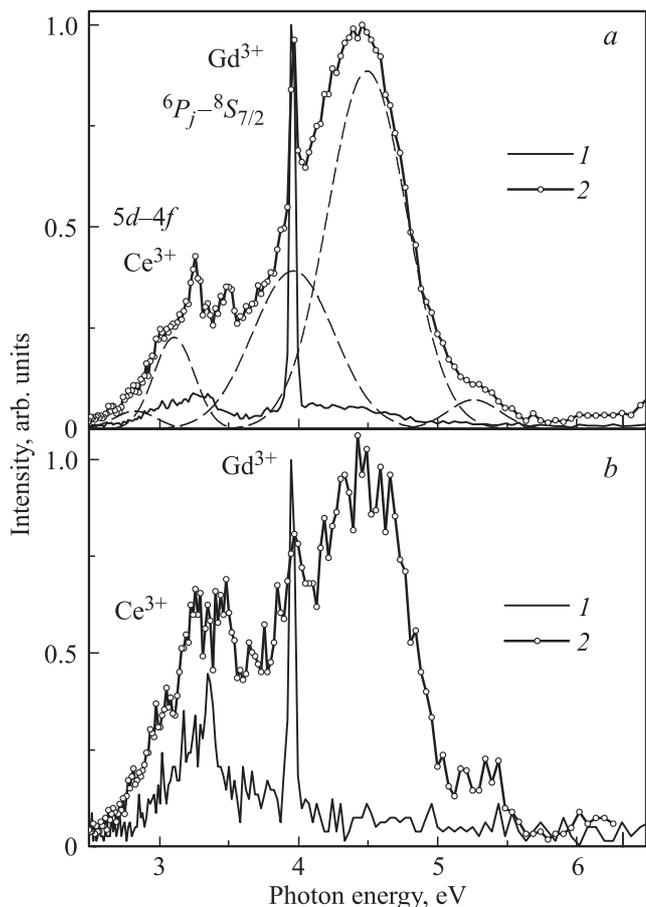
цифрами обозначены идентифицированные переходы из основного состояния  $^8S_{7/2}$  иона  $Gd^{3+}$  на его возбужденные состояния  $^6P_j$  — (I),  $^6I_j$  — (II),  $^6D_j$  — (III) и  $^6G_j$  — (IV). Слабая узкая линия при 3.6 eV может быть сопоставлена с  $4f \rightarrow 5d$ -переходами в ионе  $Ce^{3+}$ . Идентификация оптических переходов в ионах  $Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  осуществлена на основе расширенной диаграммы Дж. Дике [25].

На рис. 2 представлены спектры стационарной РЛ кристалла LGBO:Ce, измеренные при 293 и 90 К при возбуждении нефилтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника. Для области 2.2–3.7 eV показаны результаты аппроксимации спектра суммой элементарных полос гауссовой формы. Сопоставление этих спектров и результатов их декомпозиции с полученными ранее данными по фотолюминесценции LGBO:Ce [18] свидетельствует об идентичности спектров стационарной РЛ и фотолюминесценции. На основании данных [18] можно идентифицировать полосы стационарной РЛ (рис. 2) следующим образом: широкая неэлементарная полоса в области 2.5–3.5 eV обуслов-

лена  $5d \rightarrow 4f$ -излучательными переходами в ионе  $Ce^{3+}$ , а узкий пик при 3.97 eV соответствует  $^6P_j \rightarrow ^8S_{7/2}$  переходам в ионе  $Gd^{3+}$ . При 90 К интенсивности полос стационарной РЛ сопоставимы, но их температурное поведение различно. На рис. 3 приведены температурные зависимости интенсивностей стационарной РЛ в полосах свечения  $Ce^{3+}$  и  $Gd^{3+}$  и результаты аппроксимации экспериментальных данных полиномами четвертой степени. На температурных зависимостях можно выделить два характерных участка: 100–250 К и 350–500 К. Интенсивность люминесценции  $Gd^{3+}$  монотонно возрастает более чем в два раза на первом участке и незначительно (5–7%) спадает на втором. Температурная зависимость примесного свечения антибатна: на первом участке интенсивность люминесценции  $Ce^{3+}$  незначительно (5–7%) возрастает, а на втором участке испытывает температурное тушение, рис. 3. Для сравнения на рис. 3 приведена также температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции в полосе при 3.0 eV, измеренная для того же самого кристалла



**Рис. 3.** Температурные зависимости интенсивностей стационарной рентгенолюминесценции — (1, 2) и фотолюминесценции ( $h\nu = 3.6$  eV) — (3) кристалла LGBO:Ce, измеренные в полосах при 3.97 — (a) и 3.0 eV — (b). Светлыми точками показаны экспериментальные данные, гладкие линии — результат аппроксимации.



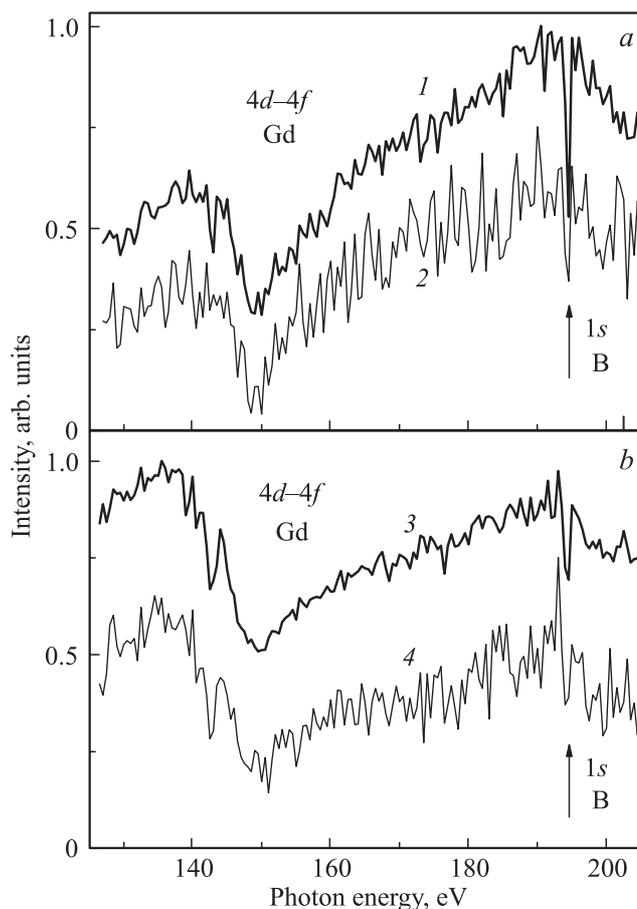
**Рис. 4.** Нормированные спектры люминесценции кристалла  $\text{LGBO}:\text{Ce}$  при 7 — (1) и 293 К — (2), измеренные во временных окнах TW1 — (a) и TW2 — (b) при селективном возбуждении фотонами с энергией 130 eV. Штриховыми линиями показаны выделенные элементарные полосы гауссовой формы.

$\text{LGBO}:\text{Ce}$  при энергии возбуждения 3.6 eV. Данная зависимость подчиняется закону Мотта с энергией активации 0.32 eV и безразмерным предэкспоненциальным множителем  $2.8 \cdot 10^5$ .

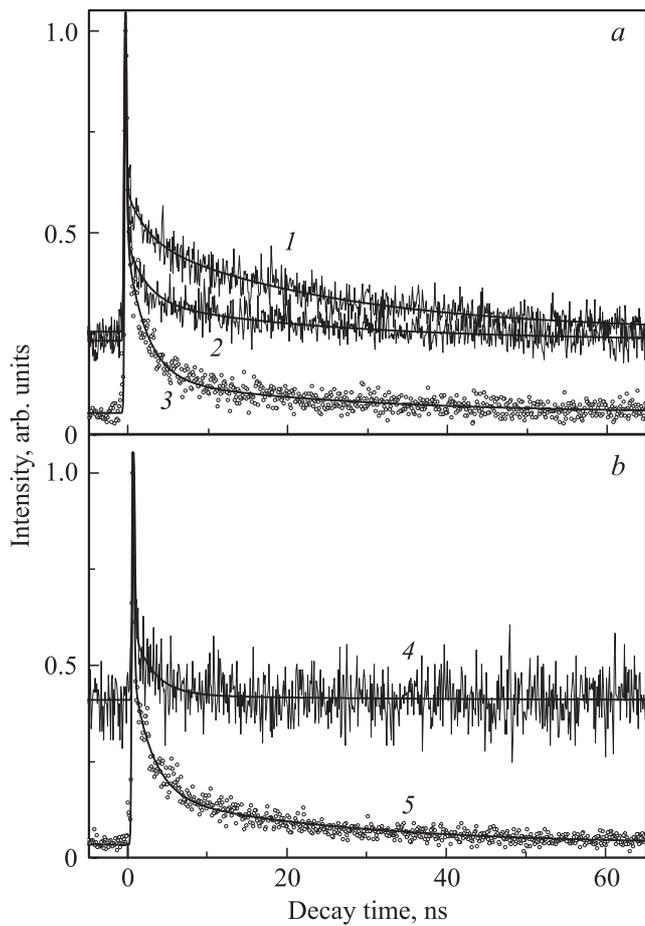
На рис. 4–6 представлены результаты изучения люминесценции в диапазоне 2.5–6.8 eV для кристаллов  $\text{LGBO}:\text{Ce}$  при селективном возбуждении фотонами в области ультрамягкого рентгеновского излучения 120–220 eV, соответствующей  $4d \rightarrow 4f$ -переходам в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . Измерения проводили при двух фиксированных температурах 7 и 293 К. При изучении спектров в каждом случае измеряли времяразрешенные спектры во временных окнах TW1 и TW2, а также времяинтегрированный спектр без временного разрешения П. Спектры TW1 и П во всех случаях совпадали друг с другом, поскольку в кинетике затухания люминесценции доминирует быстрый компонент. В этой связи на рис. 4 и 5 приведены только времяразрешенные спектры.

На рис. 4 показаны времяразрешенные спектры люминесценции при возбуждении фотонами с энергией

$h\nu = 130 \text{ eV}$ . В спектрах люминесценции можно выделить широкую неэлементарную полосу при 2.5–3.5 eV, сопоставимую с  $5d \rightarrow 4f$ -излучательными переходами в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , и узкий интенсивный пик при 3.97 eV. Однако соотношение интенсивностей этих полос отличается от такового для спектров стационарной рентгенолюминесценции, рис. 2. При 7 К доминирует люминесценция  $\text{Gd}^{3+}$ : соотношение интенсивностей полос свечения  $\text{Gd}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{3+}$  составляет 11.2 для временного окна TW1 и 1.8 — для TW2. При нагреве до 293 К эти соотношения уменьшаются в 4.5 и 1.2 раз соответственно. Соотношение интенсивностей, зарегистрированных во временных окнах TW1 и TW2, при нагреве уменьшается в 1.3 (полоса  $\text{Ce}^{3+}$ ) и 4.5 раз (полоса  $\text{Gd}^{3+}$ ). Помимо этого в спектре люминесценции наблюдается широкая полоса люминесценции при 4.44 eV (FWHM = 0.91 eV). При 7 К ее интенсивность невелика, но при 293 К она доминирует в спектре свечения. Отметим, что в спектрах стационарной РЛ подобная полоса не наблюдается (рис. 2). В табл. 1 представлены результаты декомпозиции времяразрешенного спектра



**Рис. 5.** Нормированные спектры возбуждения люминесценции кристалла  $\text{LGBO}:\text{Ce}$  при 7 К, измеренные во временных окнах TW1 — (1, 3) и TW2 — (2, 4) при регистрации в полосах при 3.3 — (a) и 3.97 eV — (b). Кривые (2) и (4) для наглядности показаны со смещением на 0.25 вниз по оси ординат.



**Рис. 6.** Кривые кинетики затухания люминесценции кристалла LGBO:Ce при  $h\nu = 130$  eV,  $T = 293$  — (a) и 7 K — (b), измеренные в полосах свечения при 4.43 — (1), 3.97 — (2, 4) и 3.35 eV — (3, 5). Результаты аппроксимации показаны сплошными гладкими кривыми.

ФЛ LGBO:Ce при  $T = 293$  K, зарегистрированного во временном окне TW1, при возбуждении фотонами с энергией 130 eV. Из табл. 1 следует, что широкая наблюдаемая полоса ФЛ при 4.44 eV является неэлементарной, состоит из двух элементарных полос при 3.97 и 4.5 eV с суммарным вкладом в общую светосумму около 81.4%.

На рис. 5 приведены спектры возбуждения низкотемпературной люминесценции с временным разрешением для кристалла LGBO:Ce при регистрации в полосах при 3.3 и 3.97 eV. При изменении энергии возбуждающих фотонов  $h\nu$  от 125 eV интенсивность люминесценции монотонно возрастает и достигает пологого максимума в области 138–142 eV. Далее наблюдается узкий „провал“ при 143 eV, значительное понижение интенсивности в области 145–160 eV с минимумом при 148–150 eV и последующее плавное повышение интенсивности люминесценции в области 165–194 eV. При 194.5 eV наблюдается узкий „провал“, который по энергетическому положению сопоставим с возбуждением электрона с остоваго 1s-уровня атома бора в зону проводимости (ЗП) кристалла, наблюдавшегося ранее в кристаллах

боратов лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  [23,26] и  $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  [9]. Основное отличие в профилях наблюдаемых спектров заключается в соотношении интенсивностей люминесценции на границах широкого „провала“ в области 145–160 eV. Для спектра возбуждения полосы свечения  $\text{Ce}^{3+}$  интенсивности на границах „провала“ практически совпадают, а для полосы свечения  $\text{Gd}^{3+}$  интенсивность при 160 eV примерно вдвое ниже таковой для энергии 145 eV, рис. 5.

На рис. 6 представлены нормированные кривые кинетики затухания люминесценции кристалла LGBO:Ce при  $h\nu = 130$  eV,  $T = 293$  и 7 K, измеренные в полосах свечения при 4.43, 3.97 и 3.35 eV. Кинетика не описывается линейными зависимостями ни в полулогарифмических, ни в двойных логарифмических координатах. При количественном анализе экспериментальных данных использовали методику интеграла свертки импульса возбуждения гауссовой формы ( $\sigma = 100$  ps) и экспоненциального компонента кинетики затухания люминесценции. В табл. 2 приведены результаты наилучшей аппроксимации, которые получены при использовании трех быстрых экспоненциальных компонентов с постоянными времени 0.1, 2.5 и 25 ns и постоянного уровня — пьедестала, учитывающего суммарный вклад инерцион-

**Таблица 1.** Параметры элементарных полос времяразрешенного спектра ФЛ LGBO:Ce, зарегистрированного во временном окне TW1, при  $T = 293$  K и  $h\nu = 130$  eV

$E_m$ , eV	$\Delta E$ , eV	$A$ , arb.units	$S$ , %
2.83	0.36	4.5	1.5
3.11	0.34	22.7	7.3
3.26	0.11	19.2	2.0
3.46	0.25	20.5	4.8
3.97	0.69	39.2	25.6
4.50	0.67	88.6	55.8
5.26	0.44	7.3	3.0

Примечание.  $E_m$  — положение максимума;  $\Delta E$  — ширина на полувысоте;  $A$  — амплитуда, нормированная на 100 условных единиц в наблюдаемом максимуме спектра;  $S$  — вклад элементарной полосы в общую светосумму.

**Таблица 2.** Параметры кинетики затухания люминесценции LGBO:Ce при  $h\nu = 130$  eV

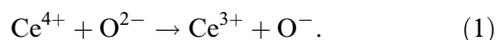
Параметр	Полоса люминесценции, eV				
	3.35	3.97	3.35	3.97	4.43
$T$ , K	7	7	293	293	293
$I_0$	3.3	50.6	5.0	24.6	42.9
$I_1$	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
$I_2$	15.0	10.5	17.0	9.0	10.9
$I_3$	6.1	8.6	4.3	5.2	20.0

Примечание. Амплитуды компонентов затухания кинетики нормированы на 100 условных единиц для амплитуды первого компонента;  $I_0$  — амплитуда пьедестала;  $I_1, I_2, I_3$  — амплитуды экспоненциальных компонентов с постоянными времени 0.1, 2.5 и 25 ns соответственно;  $T$  — температура кристалла.

ных компонентов затухания микро- и миллисекундного диапазона.

#### 4. Обсуждение результатов

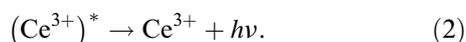
4.1 Оптические переходы и рекомбинационные процессы. При выращивании легированных кристаллов LGBO примесные ионы церия замещают ионы  $\text{Gd}^{3+}$  в регулярных позициях восьмерной координации. При этом возможны два различных зарядовых состояния примесного иона. В первом случае ион  $\text{Ce}^{3+}$  замещает матричный ион  $\text{Gd}^{3+}$  в регулярной позиции в бездефектной области кристалла. Во втором случае ион  $\text{Ce}^{4+}$  замещает матричный ион  $\text{Gd}^{3+}$  в регулярной позиции в окрестности зарядокомпенсирующего дефекта, например, вакансии лития [27]. Соотношение концентраций ионов  $\text{Ce}^{3+}$  и  $\text{Ce}^{4+}$  зависит от условий выращивания и термической обработки. В отдельных случаях доля ионов  $\text{Ce}^{4+}$  может достигать 3/4 от общего содержания примеси церия в кристалле [27,28]. При сравнительно невысокой концентрации ионов  $\text{Ce}^{3+}$  оптические переходы в нем между состояниями  $4f \rightarrow 5d$  не могут дать заметного вклада в оптическое поглощение кристалла в видимой и УФ-областях спектра. Широкую интенсивную полосу поглощения в области 3.3–6.2 eV (рис. 1) следует отнести к фотоиндуцированным оптическим переходам с переносом заряда с  $2p$ -орбитали кислорода на незаполненную  $4f$ -орбиталь иона  $\text{Ce}^{4+}$  по схеме



Отличие формы этой полосы от гауссовой связано с тем, что активатор встраивается в кристаллографическую позицию Gd, координированного 8 атомами кислорода. Расстояние Gd–O варьируется в диапазоне 0.2351–0.2556 nm. Полоса поглощения, связанная с переносом заряда, должна представлять, в пределе, суперпозицию 8 гауссианов, а ее интенсивность будет определяться концентрацией ионов  $\text{Ce}^{4+}$ . Подобные переходы с участием иона  $\text{Ce}^{4+}$  наблюдали ранее во многих кристаллах, например [29]. В кристаллах LGBO имеет место также интенсивная полоса оптического поглощения с переносом заряда Gd–O, однако она расположена в области энергий 6.5–8.5 eV и не дает вклада в поглощение кристалла в области 3.3–6.3 eV [16].

Из рис. 1 следует вывод о значительной концентрации ионов  $\text{Ce}^{4+}$  в исследуемых кристаллах LGBO:Ce, однако их возможное участие в люминесценции в общем случае весьма проблематично. Обсудим это подробнее.

Доминирующими излучательными переходами в кристаллах, содержащих ионы  $\text{Ce}^{3+}$ , являются  $5d \rightarrow 4f$ -переходы в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Заключительная стадия излучательного процесса при этом описывается схемой



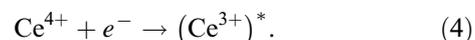
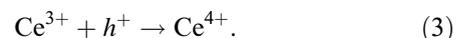
При внутрицентровом возбуждении фотолюминесценции ионов  $\text{Ce}^{3+}$  эта схема является единственно возмож-

ной. В кристалле LGBO:Ce эта схема обуславливает эффективную передачу энергии электронных возбуждений от матричных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  к примесным ионам  $\text{Ce}^{3+}$ , поскольку спектр свечения иона  $\text{Gd}^{3+}$  при 3.97 eV совпадает с полосой оптического поглощения иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Поэтому в спектре стационарной РЛ наряду с собственным свечением  $\text{Gd}^{3+}$  наблюдаются интенсивные полосы примесного свечения иона  $\text{Ce}^{3+}$ , рис. 2. Излучательный переход происходит по схеме (2) после возбуждения иона  $\text{Ce}^{3+}$  квантом света с энергией 3.97 eV, испущенного ионом  $\text{Gd}^{3+}$ . Отметим, что в кристалле LGBO имеют место две конфигурации (Ce1 и Ce2) примесных центров на основе иона  $\text{Ce}^{3+}$ , несколько различающиеся по своим спектральным характеристикам, поэтому спектр примесного свечения обусловлен суперпозицией люминесценции двух центров Ce1 и Ce2 [18].

4.2 Температурная зависимость люминесценции. Температурная зависимость люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$  определяется несколькими факторами. Во-первых, при температуре выше 250 K происходит внутрицентровое температурное тушение люминесценции, происходящее по закону Мотта с энергией активации 0.32 eV (кривая 3 на рис. 3). При энергии возбуждения 3.6 eV реализуется только схема (2) и температурное тушение приводит к „укорочению“ постоянной времени затухания и уменьшению интенсивности люминесценции [18].

При энергии возбуждения выше 4.0 eV происходит возбуждение  $4f \rightarrow 4f$ -переходов в матричных ионах  $\text{Gd}^{3+}$  и реализуется эффективный канал переноса энергии электронных возбуждений от  $\text{Gd}^{3+}$  к  $\text{Ce}^{3+}$  [10,16]. В области температур 90–250 K интенсивность люминесценции в полосе свечения  $\text{Ce}^{3+}$  возрастает симбатно возрастанию интенсивности люминесценции в полосе свечения  $\text{Gd}^{3+}$  [18]. Для собственного свечения LGBO, обусловленного  $4f \rightarrow 4f$ -переходами в ионе гадолиния, природа этого явления связана с мультифононными безызлучательными переходами между возбужденными состояниями  ${}^6I_j \rightarrow {}^6P_j$  иона  $\text{Gd}^{3+}$  и детально изучалась нами ранее [20–22]. Такие же процессы происходят при возбуждении зона–зона [21] и проявляются в температурной зависимости стационарной РЛ (кривая 2 на рис. 3). В области 90–250 K интенсивность РЛ в полосе свечения  $\text{Ce}^{3+}$  возрастает симбатно возрастанию интенсивности люминесценции в полосе свечения  $\text{Gd}^{3+}$ , рис. 3.

Однако при возбуждении зона–зона возможны два взаимосвязанных механизма рекомбинации зонных электронов и дырок с участием ионов церия [30]. В первом случае  $4f$ -электрон иона  $\text{Ce}^{3+}$  рекомбинирует с дыркой, находящейся в валентной зоне (ВЗ).



Процесс (3) является безызлучательным и может быть представлен как захват дырки из ВЗ на локальный

уровень дырочного центра захвата, в качестве которого в данном случае выступает ион  $\text{Ce}^{3+}$ . Результатом этого процесса является образование иона  $\text{Ce}^{4+}$ , который на следующей стадии (4) может захватить электрон из ЗП. Захваченный электрон релаксирует в метастабильное  $5d$ -состояние, соответствующее нижнему возбужденному уровню иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Далее реализуется излучательный  $5d \rightarrow 4f$ -переход по схеме (2). При наличии дополнительных центров захвата электронов между стадиями (3) и (4) может быть временной промежуток, обусловленный процессом делокализации электронов с дополнительных центров захвата.

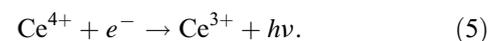
Время жизни электрона на  $5d^1$ -состоянии лимитирует скорость протекания данного процесса рекомбинации зонных электронов и дырок. В области температур выше 250 К время жизни на возбужденном состоянии  $\text{Ce}^{3+}$  начинает уменьшаться вследствие безызлучательного процесса температурного тушения внутрицентральной люминесценции. Однако это уменьшение времени жизни приводит к соответствующему увеличению скорости протекания рекомбинационного процесса по схемам (3) и (4). В итоге происходит возрастание потока носителей заряда через примесный центр рекомбинации, что объясняет наблюдаемое замедление температурного тушения стационарной РЛ по сравнению с внутрицентровым температурным тушением фотолюминесценции в кристалле LGBO:Ce (рис. 3). При стационарном возбуждении рекомбинационный процесс, протекающий по схемам (3) и (4), конкурирует с процессом возбуждения собственной люминесценции LGBO, обусловленной излучательными переходами в матричном ионе  $\text{Gd}^{3+}$ . Поэтому возрастание потока носителей заряда через примесный центр рекомбинации при температуре выше 250 К приводит к соответствующему уменьшению интенсивности стационарной РЛ в полосе свечения  $\text{Gd}^{3+}$ , рис. 3. Известно [16,20–22], что при увеличении концентрации примеси в LGBO интенсивность собственного свечения быстро уменьшается. Это однозначно свидетельствует о заметной конкуренции между каналами возбуждения собственной и примесной люминесценции в LGBO. Отметим, что подобное соотношение между температурными зависимостями стационарной РЛ и фотолюминесценции наблюдали ранее в некоторых других матрицах, легированных примесью церия, например в  $\text{Lu}_{2(1-x)}\text{Y}_{2x}\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$  [31].

Еще одним процессом, влияющим на температурную зависимость люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ , является термостимулированная делокализация электрона с возбужденного  $5d$ -уровня  $\text{Ce}^{3+}$  в ЗП. Действительно, в рамках полуэмпирической модели [32] основное  $4f^1$ -состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$  в кристалле LGBO ожидается в запрещенной зоне примерно на 3.6 eV выше потолка ВЗ. Минимальная энергия перехода  $4f^1 \rightarrow 5d^1$  в кристалле LGBO составляет 3.60 eV [21], что дает оценку положения нижнего  $5d^1$ -состояния на 7.2 eV выше потолка ВЗ. Ширина запрещенной зоны кристалла LGBO по нашим оценкам

составляет  $E_g \approx 8.8\text{--}9\text{ eV}$  [16,17], поэтому нижнее  $5d^1$ -состояние иона  $\text{Ce}^{3+}$  расположено на 1.6–1.8 eV ниже дна ЗП-кристалла LGBO. Из приведенной оценки видно, что термостимулированная делокализация электрона с самого нижнего  $5d^1$ -состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  в ЗП является маловероятной и экспериментальное значение энергии активации тушения 0.32 eV действительно соответствует внутрицентровому механизму тушения люминесценции  $\text{Ce}^{3+}$ .

Однако в низкосимметричном кристаллическом поле состояния  $5d$   $\text{Ce}^{3+}$  расщепляются и помимо самого нижнего возбужденного  $5d$ -состояния наблюдается ряд высоковозбужденных состояний. Так, помимо полосы возбуждения при 3.6 eV, соответствующей оптическому переходу  $4f \rightarrow 5d^1$ , для фотолюминесценции кристалла LGBO:Ce ранее были экспериментально обнаружены полосы возбуждения при 4.0, 4.5 и 4.8 eV [21], которые могут быть сопоставлены с переходами на уровни  $5d^2\text{--}5d^4$ . При оптических переходах на эти высоковозбужденные состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$  дальнейший термостимулированный перенос электрона на состояния дна ЗП-кристалла представляется достаточно вероятным. Для электронной структуры иона  $\text{Ce}^{3+}$  характерна быстрая ( $\tau < 1\text{ ns}$ ) безызлучательная релаксация электрона с любого высоковозбужденного уровня на самое нижнее возбужденное состояние  $5d^1$  с дальнейшей реализацией схемы (2). Поэтому спектр свечения  $\text{Ce}^{3+}$  остается неизменным независимо от того, на какой возбужденный уровень был осуществлен оптический переход [21].

4.3. Полоса люминесценции при 4.44 eV. При автоионизации электрона с возбужденных  $5d$ -уровней примесного иона  $\text{Ce}^{3+}$  на состояния дна ЗП-электрон остается локализованным в потенциальном поле дырки, находящейся на исходном ионе церия, с которой возможна прямая излучательная диполь-разрешенная рекомбинация по схеме



Из приведенного выше обсуждения следуют предполагаемые свойства данного свечения. Во-первых, спектральный состав излучения, возникающего по схеме (5), должен отличаться от спектра люминесценции, возникающей при  $5d^1 \rightarrow 4f$ -переходах в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Во-вторых, кинетика затухания этого свечения должна быть очень быстрой, поскольку переходы диполь-разрешенные. В-третьих, условия возбуждения данной люминесценции весьма критичны. Данная люминесценция может возбуждаться только в весьма узком интервале энергий возбуждающих фотонов: при меньших энергиях не реализуется переход электрона примесного центра на состояния дна ЗП, а при больших энергиях электрон в ЗП получает достаточно большую кинетическую энергию, чтобы преодолеть потенциальный барьер примесного центра. Температурная зависимость этой люминесценции должна зависеть от того, как расположены возбужденные состояния  $\text{Ce}^{3+}$  по отношению к

состояниям дна ЗП. Если состояния примесного иона расположены несколько ниже дна ЗП, то при низких температурах возбуждение данного свечения может быть неэффективным и тогда эффективность возбуждения будет возрастать при повышении температуры. При дальнейшем повышении температуры эффективность возбуждения будет вновь понижаться вследствие термостимулированной делокализации электрона в ЗП.

Быстрая люминесценция ( $\tau = 10 \text{ ns}$ ) с подобными свойствами была ранее экспериментально обнаружена в кристаллах  $\text{Cs}_3\text{LuCl}_6 : \text{Ce}^{3+}$  (полоса люминесценции при  $4.41 \text{ eV}$  ( $\text{FWHM} = 0.46 \text{ eV}$ ), узкая полоса возбуждения в области  $5.8\text{--}6.2 \text{ eV}$ ) [33]. Однако в кристаллах  $\text{LGBO} : \text{Ce}$  при возбуждении УФ- и ВУФ-фотонами подобное свечение не наблюдается, поскольку полосы собственного поглощения кристалла при  $4.5$  и  $6.2 \text{ eV}$ , обусловленные оптическими переходами  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6I_j$  и  ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6G_j$  в матричных ионах  $\text{Gd}^{3+}$ , совпадают по энергетическому положению с ожидаемыми полосами свечения и возбуждения предполагаемой рекомбинационной люминесценции.

Новую широкую полосу люминесценции при  $4.44 \text{ eV}$  (рис. 4), обнаруженную при селективном возбуждении в области  $4d \rightarrow 4f$ -переходов в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ , следует, по нашему мнению, отнести к ожидаемой рекомбинационной люминесценции по схеме (5). Действительно, близкий по энергии  ${}^6I_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$  излучательный переход в ионе  $\text{Gd}^{3+}$  проявился бы в виде узкого пика, характерного для  ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$  переходов в полосе при  $3.97 \text{ eV}$ . Значительная ширина полосы при  $4.44 \text{ eV}$  свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии, типичном для  $5d$ -состояний  $\text{Ce}^{3+}$ .

4.4. Возбуждение в области  $4d \rightarrow 4f$ -переходов. Поглощение рентгеновского фотона  $h\nu$  кристаллом сопровождается возбуждением одного электрона в ЗП и образованием дырки в остоной оболочке. Если энергия возбуждающего фотона превышает энергию остоного уровня ( $E_c$ ) в кристалле, то возбуждение этого уровня происходит со значительно большей вероятностью, чем возможное возбуждение электрона ВЗ. Процесс ограничен пространственной областью одного иона. Первичный электрон приобретает энергию  $E = h\nu - E_c$ , потери которой происходят за счет неупругого рассеяния на электронах ВЗ и остоных оболочек кристалла. Создаваемая при возбуждении остоного уровня дырка релаксирует по механизму Оже, который реализуется на одном ионе. В процессе Оже-каскада создаются также вторичные электроны, длина пробега которых составляет менее  $1 \text{ nm}$ , поэтому при релаксации остоной дырки возможно создание локальной области с высокой плотностью вторичных электронных возбуждений. За время  $10^{-16}\text{--}10^{-15} \text{ s}$  в этой области происходит релаксация энергии горячих электронов до уровня  $E_g$  в результате создания вторичных электронно-дырочных пар. Основным каналом дальнейшей релаксации таких электронов является взаимодействие с оптическими фононами, обеспечивающее термализацию

во временном интервале  $10^{-13}\text{--}10^{-12} \text{ s}$ . Электроны с кинетической энергией меньше  $E_g$  могут терять энергию также при рассеянии на электронах, расположенных на примесных уровнях внутри запрещенной зоны, в результате ударного возбуждения примесного центра. При концентрации примеси более  $1\%$  ударное возбуждение становится весьма вероятным. При больших концентрациях примеси вероятность этого процесса может быть на один-два порядка выше вероятности электрон-фононного рассеяния.

Наши результаты (рис. 4 и 5) свидетельствуют, что при возбуждении кристалла  $\text{LGBO}$  в области остоных переходов спектры люминесценции наряду с полосами свечения матричных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  содержат полосы примесного свечения  $\text{Ce}^{3+}$ . Выше порога начала переходов  $4d \rightarrow 4f$  в ионе  $\text{Gd}^{3+}$  в кристалле происходит эффективное возбуждение собственных и примесных полос люминесценции, интенсивность которых возрастает примерно на протяжении  $25 \text{ eV}$  при повышении энергии возбуждения, рис. 4. Далее характер спектра возбуждения изменяется и наблюдается широкий „провал“ с минимумом при  $148\text{--}150 \text{ eV}$ . Это обусловлено тем, что при энергии примерно на  $25 \text{ eV}$  выше края поглощения  $4d$ -оболочек всех атомов с конфигурацией, подобной атому  $\text{Xe}$ , наблюдается интенсивный широкий пик — т.н. „гигантский резонанс“ в спектре поглощения  $\mu(E)$ , общий ход которого мало зависит от окружения поглощающего атома [34].

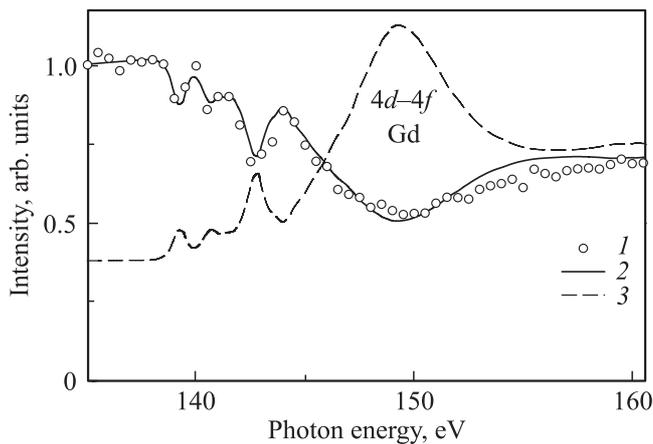
Влияние полосы „гигантского резонанса“ на спектр возбуждения люминесценции можно оценить из простых модельных представлений. Квантовый выход люминесценции при возбуждении кристалла фотонами с энергией  $E$  определяется формулой [35]

$$\eta(E) = \eta_0 \frac{1 - R(E)}{1 + \mu(E)L}, \quad (6)$$

где  $\eta_0$  — количество квантов люминесценции, образующихся в объеме в результате поглощения одного возбуждающего фотона,  $R$  — спектр отражения,  $L$  — длина диффузии электронных возбуждений. В рассматриваемой области энергий коэффициентом отражения можно пренебречь, тогда зависимость интенсивности люминесценции от энергии возбуждающих фотонов

$$I(E) = \frac{A}{1 + \mu(E)L}, \quad (7)$$

где  $A$  — масштабный множитель. Нам не известны экспериментальные данные по фотопоглощению кристаллов  $\text{LGBO}$  в области  $100\text{--}200 \text{ eV}$ , поэтому в качестве приближенной оценки мы использовали данные по фотопоглощению  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  [36]. На рис. 7 представлены результаты аппроксимации участка  $135\text{--}160 \text{ eV}$  экспериментальных спектров возбуждения люминесценции, приведенных на рис. 5. Аппроксимация была проведена для спектров возбуждения обеих полос люминесценции, приведенных на рис. 5, однако оценочный характер



**Рис. 7.** Фрагмент спектра возбуждения люминесценции при 3.97 eV кристалла LGBO:Ce при 7 K — (1, 2) и спектр поглощения атома гадолиния, построенный по данным [36] — (3). Светлыми точками показаны экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации по формуле (7).

аппроксимации не позволил выявить количественных различий между этими спектрами. Поэтому на рис. 7 приведен результат только для спектра возбуждения полосы люминесценции при 3.97 eV. Несмотря на приближенный характер оценки, из рис. 5 видно, что расчетная кривая в области 135–160 eV вполне удовлетворительно передает структуру экспериментального спектра возбуждения люминесценции.

В области энергий 160–194 eV спектры возбуждения менее структурированы. Общая интенсивность люминесценции медленно и монотонно повышается при увеличении энергии возбуждения от 160 до 194 eV, рис. 5. Подобный характер энергетической зависимости радиолюминесценции является типичным для кристаллов-сцинтилляторов и традиционно объясняется в рамках модельных представлений, учитывающих зависимость распределения первичных и вторичных электронных возбуждений от энергии возбуждения [37]. При 194.5 eV наблюдается узкая линия, обусловленная электронными переходами с  $1s$  В уровня на состояния дна ЗП.

**4.5. Кинетика затухания люминесценции.** Кинетика затухания люминесценции LGBO при селективном возбуждении в УФ-области спектра является экспоненциальной [16]. При возбуждении фотонами с энергией 130 eV профиль кинетики (рис. 6, табл. 2) существенно отличается от экспоненциального закона затухания. Причем это отличие нельзя объяснить влиянием выхода фотоэлектронной эмиссии. На наш взгляд, ускорение кинетики на начальной стадии затухания явным образом указывает на процесс тушения. Современные модельные представления, учитывающие неоднородное пространственное распределение вторичных электронных возбуждений и Оже-процессы, позволяют в некоторых случаях количественно описать подобную кинетику затухания люминесценции [37].

Однако конкретное наполнение этих модельных представлений существенно зависит от специфики конкретной кристаллической системы. Так, при Оже-релаксации основной  $4d$ -дырки возможно создание локальной области с высокой плотностью вторичных электронных возбуждений и короткоживущих многозарядных ионов, при высокой концентрации соответствующих ионов возможно создание короткоживущих парных возбуждений двух ионов, расположенных по соседству, и многие другие эффекты [3,38–40]. Разработка модели для количественного описания процесса тушения кинетики затухания люминесценции LGBO:Ce при возбуждении в области  $4d \rightarrow 4f$ -переходов требует дальнейших детальных исследований. На данном этапе можно лишь высказать некоторые качественные предположения о природе этого явления в кристаллах LGBO:Ce.

Одним из результатов  $4d \rightarrow 4f$ -переходов в ионе гадолиния является возбуждение  $4f$ -состояния этого иона. Наличие остоной дырки на исходном возбужденном ионе не препятствует миграции электронных возбуждений (экситонов) по цепочке ионов  $Gd^{3+}$ , поскольку эта миграция происходит без переноса заряда. Конечная релаксация энергии электронных возбуждений при этом будет происходить вдали от исходного иона по тому же механизму, который реализуется при прямом возбуждении  $4f \rightarrow 4f$ -переходов. А именно, излучательный переход  ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$  обуславливает свечение при 3.97 eV с кинетикой затухания миллисекундного диапазона, передача энергии электронного возбуждения от цепочки ионов  $Gd^{3+}$  иону  $Ce^{3+}$  приводит к излучательным  $5d \rightarrow 4f$ -переходам в ионе  $Ce^{3+}$ , но с кинетикой затухания также миллисекундного диапазона [16]. Это объясняет наличие пьедестала  $I_0$  в кинетике затухания при 3.0 и 3.97 eV, рис. 6, табл. 2. Относительно малая величина пьедестала говорит о том, что лишь малая доля ионов  $Ce^{3+}$  получает возбуждение через цепочки матричных ионов  $Gd^{3+}$ .

Кинетика затухания люминесценции в полосе при 4.44 eV, напротив, характеризуется значительной величиной пьедестала, табл. 2. Это может косвенным образом указывать на передачу энергии электронного возбуждения иону  $Ce^{3+}$  через высоковозбужденное состояние  ${}^6G_j$  иона  $Gd^{3+}$ . Энергетическое положение  ${}^6G_j$ -уровня в ионе  $Gd^{3+}$  совпадает с ожидаемой полосой возбуждения люминесценции при 4.44 eV, происходящей по схеме (5). Несмотря на то, что в кристалле LGBO при фотовозбуждении УФ-фотонами излучательные переходы  ${}^6G_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$  иона  $Gd^{3+}$  до сих пор не обнаружены, нельзя исключить возможность передачи энергии при возбуждении этих уровней на  $5d$ -состояния соседнего иона  $Ce^{3+}$  в областях с высокой плотностью электронных возбуждений. Отметим, что излучательные переходы с высоковозбужденных состояний  ${}^6G_j$ ,  ${}^6D_j$  и  ${}^6I_j$  иона  $Gd^{3+}$  обнаружены во фторидах и некоторых оксидах, например  $YVO_3:Gd$  и  $GdPO_4$  [41]. Перенос энергии возбуждений к иону  $Ce^{3+}$  через высоковозбужденные  ${}^6I_j$ -состояния иона  $Gd^{3+}$

наблюдали ранее в кристаллах  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$  при возбуждении гамма-излучением, создающим высокую плотность электронных возбуждений в кристалле [42].

Компоненты кинетики затухания с постоянными времени 2.5 и 25 ns следует отнести к  $5d \rightarrow 4f$ -переходам в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ . Действительно, в кристалле  $\text{LGBO} : \text{Ce}$  ранее были обнаружены примесные центры Ce1 и Ce2, представляющие собой ион  $\text{Ce}^{3+}$ , заместивший матричный ион  $\text{Gd}^{3+}$  в регулярной позиции [18]. В первом случае ион  $\text{Ce}^{3+}$  ассоциирован с дефектом в первой координационной сфере, а во втором случае ион  $\text{Ce}^{3+}$  расположен в бездефектной области кристалла. Компонент кинетики затухания с  $\tau = 25$  ns обусловлен излучательным  $5d \rightarrow 4f$ -переходом в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , расположенном в невозмущенной области кристалла, что соответствует примесному центру Ce2. Кинетика затухания с  $\tau = 2.5$  ns относится к таким же переходам в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , ассоциированном с дефектом, что соответствует примесному центру Ce1. Для сравнения отметим, что в кристаллах  $\text{Gd}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$  обнаружены аналогичные примесные центры на основе иона  $\text{Ce}^{3+}$  с постоянными времени затухания люминесценции 22 и 6 ns [42]. Существование двух типов примесных центров Ce1 и Ce2 объясняет и наличие двух компонентов в кинетике затухания в полосе при 4.44 eV. Действительно, если появление компонента затухания с  $\tau = 2.5$  ns обусловлено наличием ассоциированного дефекта в окрестности иона  $\text{Ce}^{3+}$ , то очевидно, что этот дефект будет оказывать аналогичное влияние и на излучательные переходы по схеме (5) в этих центрах, обуславливающих люминесценцию при 4.44 eV. Помимо этого, излучательные переходы по схеме (5) в этих центрах также должны несколько различаться по спектру, что объясняет, в частности, большую ширину полосы при 4.44 eV. Появление этих компонентов в кинетике затухания свечения  $\text{Gd}^{3+}$  по нашему мнению обусловлено суперпозицией полос при 4.44 eV и 3.97 eV. При 7 K вклад этих компонентов в кинетику затухания люминесценции при 3.97 eV понижается вследствие уменьшения относительной интенсивности полосы при 4.44 eV.

При регистрации во временном окне TW1 времяразрешенный спектр люминесценции определяется, в основном, вкладом самого быстрого компонента кинетики затухания ( $\tau = 0.1$  ns), постоянная времени которого сопоставима с длительностью импульса возбуждения, табл. 2. В то же время этот компонент не дает вклада во времяразрешенные спектры, записанные во временном окне TW2. Отсутствие принципиальных различий в профилях времяразрешенных спектров TW1 и TW2 свидетельствует, что эти спектры обусловлены одними и теми же центрами свечения, а самый быстрый компонент на самом деле не является элементарным компонентом, а представляет собой суперпозицию вкладов всех быстрых компонентов кинетики затухания, которые не могли быть выделены в наших измерениях ввиду инструментальных ограничений. Разработка модельных представлений о природе сверхбыстрых компонентов

кинетики затухания люминесценции  $\text{LGBO} : \text{Ce}$  требует проведения дальнейших детальных исследований.

## 5. Заключение

Таким образом, впервые выполнено исследование ультрафиолетовой люминесценции с субнаносекундным временным разрешением кристаллов  $\text{LGBO} : \text{Ce}$  при селективном возбуждении в области остовных  $4d \rightarrow 4f$ -переходов при 7 и 293 K. Наиболее важные результаты заключаются в следующем.

1. Излучательные  ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$  переходы в матричных ионах  $\text{Gd}^{3+}$  обуславливают собственную люминесценцию кристалла  $\text{LGBO}$ , проявляющуюся в виде узкого пика при 3.97 eV. Люминесценция проявляется при различных видах возбуждения: прямое фотовозбуждение  $4f \rightarrow 4f$ -переходов в ионе  $\text{Gd}^{3+}$ , возбуждение в полосу поглощения с переносом заряда O–Gd, возбуждение переходов зона–зона. Отличительные характеристики люминесценции: эффективный транспорт энергии электронных возбуждений по цепочкам ионов  $\text{Gd}^{3+}$  при температуре выше 40 K, слабая температурная зависимость и медленная кинетика затухания вследствие слабого взаимодействия  $4f$ -электронов с внешним окружением.

2. Люминесценция при 3.97 eV эффективно возбуждается ультрамягким рентгеновским излучением в области энергий остовных  $4d \rightarrow 4f$ -переходов. В дополнение к перечисленным выше свойствам в кинетике собственной люминесценции  $\text{LGBO}$  появляется интенсивный быстрый компонент субнаносекундного диапазона, обусловленный высокой локальной плотностью электронных возбуждений и Оже-процессам релаксации остовой дырки. В области энергий 135–160 eV спектр возбуждения люминесценции обусловлен ее модуляцией полосой поглощения „гигантского резонанса“  $4d-4f$ -фотоионизации.

3. При замещении матричных ионов  $\text{Gd}^{3+}$  примесью церия в решетке  $\text{LGBO}$  возможно формирование оптически активных центров трех типов. Ион  $\text{Ce}^{4+}$ , ассоциированный с зарядокомпенсирующим дефектом, обуславливает широкую полосу оптического поглощения, обусловленного переходами между состояниями иона и валентной зоны кристалла. Люминесцентно активные центры Ce1 и Ce2 в виде иона  $\text{Ce}^{3+}$ , который либо ассоциирован с дефектом, либо расположен в бездефектной области кристалла. Широкая неэлементарная полоса люминесценции в области при 2.5–3.5 eV является суперпозицией люминесценции центров Ce1 и Ce2 и проявляется при прямом фотовозбуждении  $4f \rightarrow 5d$ -переходов в ионе  $\text{Ce}^{3+}$ , при рекомбинационных процессах с участием иона  $\text{Ce}^{3+}$  и при передаче энергии от возбужденных состояний иона  $\text{Gd}^{3+}$ .

4. Примесная люминесценция эффективно возбуждается ультрамягким рентгеновским излучением в области  $4d \rightarrow 4f$ -переходов. В кинетике собственной люминесценции  $\text{LGBO} : \text{Ce}$  появляется интенсивный быстрый

компонент субнаносекундного диапазона, сходный с таковым для собственной люминесценции LGBO. В дополнение к этому появляется новая широкая полоса люминесценции при 4.44 eV, обусловленная прямой излучательной рекомбинацией между генетически связанными электроном на состояниях дна зоны проводимости и дыркой на основном  $4f$ -состоянии иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Одним из каналов возбуждения этого свечения является перенос энергии с высоковозбужденного  ${}^6G_j$ -состояния иона  $\text{Gd}^{3+}$  на высоковозбужденные состояния иона  $\text{Ce}^{3+}$ . Температурная зависимость этого свечения обусловлена термостимулированным процессом перехода электрона с высоковозбужденных  $5d$ -состояний иона  $\text{Ce}^{3+}$  на состояния дна зоны проводимости кристалла.

5. Сокращение времени жизни электронного возбуждения на  $5d^1$ -уровне иона  $\text{Ce}^{3+}$  в области термического тушения примесной люминесценции ( $T > 250$  K) ведет к сокращению времени протекания взаимосвязанных процессов „захват дырки на ионе  $\text{Ce}^{3+}$ —рекомбинация электрона с захваченной дыркой“. Это обуславливает перераспределение потока рекомбинирующих электронов и дырок в пользу примесного центра рекомбинации, что соответствующим образом сказывается на интенсивности собственной люминесценции LGBO:Ce в области температур 250–500 K.

Авторы признательны С.А. Журкову за помощь в подготовке объектов исследования, М. Кирму (M. Kirm) и С. Виельхауэру (S. Vielhauer) — за помощь в проведении измерений на канале BW3.

## Список литературы

- [1] C.W.E. van Eijk. Nucl.Tracks Radiat. Meas. **21**, 5 (1993).
- [2] A. Belsky, J.C. Krupa. Displays **19**, 185 (1999).
- [3] M. Godlewski, A.J. Zakrzewski, V.Y. Ivanov. J. Alloys Compd. **300–301**, 23 (2000).
- [4] J.B. Czirr. Low-energy neutron detector based upon lithium lanthanide borate scintillators. United States Patent 5734166 (31.03.1998).
- [5] J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray, P.J. Seddon. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **424**, 15 (1999).
- [6] V.V. Chernikov, M.F. Dubovik, V.P. Gavriluk, B.V. Grinyov, L.A. Grin', T.I. Korshikova, A.N. Shekhovtsov, E.P. Sysoeva, A.V. Tolmachev, O.V. Zelenskaya. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **498**, 424 (2003).
- [7] И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.Ю. Кузнецов, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. Письма в ЖТФ **19**, 13, 77 (1993).
- [8] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.Ю. Кузнецов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. Письма в ЖТФ **19**, 2, 14 (1993).
- [9] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. ФТТ **41**, 57 (1999).
- [10] C.T. Garapon, B. Jacquier, J.P. Chaminade, C. Fouassier. J. Lumin. **34**, 211 (1985).
- [11] C.T. Garapon, B. Jacquier, Y. Salem, R. Moncorge. J. de Phys. Colloque **46**, C7-141 (1985).
- [12] M. Buijs, J.I. Vree, G. Blasse. Chem. Phys. Lett. **137**, 381 (1987).
- [13] J. Sablayrolles, V. Jubera, J.-P. Chaminade, I. Manek-Hönniger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin. Opt. Mater. **27**, 1681 (2005).
- [14] R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev. J. Cryst. Growth **276**, 485 (2005).
- [15] R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer. J. Alloys Compd. **429**, 77 (2007).
- [16] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.И. Омельков, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. Опт. и спектр. **102**, 66 (2007).
- [17] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. ФТТ **50**, 1620 (2008).
- [18] И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, Л.И. Исаенко, С.А. Журков. ФТТ **54**, 457 (2012).
- [19] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий, В.Ю. Яковлев. ФТТ **51**, 1097 (2009).
- [20] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. ФТТ **53**, 247 (2011).
- [21] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. Опт. и спектр. **110**, 296 (2011).
- [22] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. Опт. и спектр. **111**, 473 (2011).
- [23] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм. ФТТ **46**, 820 (2004).
- [24] C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Björneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Möller. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **337**, 603 (1994).
- [25] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä. J. Lumin. **87**, 1002 (2000).
- [26] А.Ю. Кузнецов, М.В. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов, В.А. Маслов. ФТТ **36**, 845 (1994).
- [27] Р.П. Явецкий, А.В. Толмачев. Письма в ЖТФ **30**, 23, 8 (2004).
- [28] F. Yang, S.K. Pan, D.Z. Ding, G.H. Ren. Cryst. Res. Tech. **44**, 141 (2009).
- [29] F. Yang, S.K. Pan, D.Z. Ding, X.F. Chen, S. Lu, W.D. Zhang, G.H. Ren. J. Alloys Compd. **484**, 837 (2009).
- [30] W.W. Moses, S.E. Derenzo, M.J. Weber, A.K. Ray-Chaudhuri, F. Cerrina. J. Lumin. **59**, 89 (1994).
- [31] H. Feng, V. Jary, E. Mihokova, D. Ding, M. Nikl, G. Ren, H. Li, S. Pan, A. Beitlerova, R. Kucerkova. J. Appl. Phys. **108**, 033519(6) (2010).
- [32] P. Dorenbos. J. Lumin. **122–123**, 315 (2007).
- [33] P. Dorenbos, E.V.D. van Loef, C.W.E. van Eijk, K.W. Krämer, H.U. Güdel. Phys. Rev. B **68**, 125108(6) (2003).
- [34] K. Ichikawa, O. Aita, K. Aoki. Phys. Rev. B **45**, 3221 (1992).
- [35] A. Moewes, C. Kunz, J. Voss. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **373**, 299 (1996).
- [36] J. Tang, G. Xing, H. Yuan, W. Cao, L. Jing, X. Gao, L. Qu, Y. Cheng, C. Ye, Y. Zhao, Z. Chai, K. Ibrahim, H. Q. R. Su. J. Phys. Chem. B **109**, 8779 (2005).
- [37] V.V. Mikhailin. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **448**, 461 (2000).
- [38] J. Sytsma, W. van Schaik, G. Blasse. J. Phys. Chem. Solids **52**, 419 (1991).
- [39] J.M. Langer, L.V. Hong. J. Phys. C **17**, L923 (1984).
- [40] A.N. Belsky, S. Klimov, E.I. Zinin, P. Martin, C. Pedrini, A.V. Gektin. Radiat. Eff. Defect. Solid. **136**, 145 (1995).
- [41] L.H. Brixner, G. Blasse. Chem. Phys. Lett. **157**, 283 (1989).
- [42] S. Shimizu, H. Ishibashi, A. Ejiri, S. Kubota. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A **486**, 490 (2002).