

Люминесценция боратов с катионами иттрия и лютетия

© Д.А. Спасский¹, В.С. Левушкина², В.В. Михайлин^{1,2}, Б.И. Заднепровский³, М.С. Третьякова³

¹ Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобельцина Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

³ Центральный научно-исследовательский институт химии и механики, Москва, Россия

E-mail: bestpum@mail.ru

(Поступила в Редакцию 9 апреля 2012 г.)

Изучены люминесцентные свойства боратов иттрия и лютетия, а также твердого раствора $Y_{0.35}Lu_{0.65}BO_3$ при возбуждении синхротронным излучением рентгеновского и ультрафиолетового (УФ)-диапазонов. Показано существование полосы собственной люминесценции в УФ-области спектра 260–270 nm, которая связана со свечением автолокализованных экситонов (АЛЭ). Для этой полосы обнаружена зависимость кинетических характеристик от плотности возбуждающего синхротронного излучения. В длинноволновой области наблюдается ряд полос люминесценции, которые связаны с дефектами кристаллической структуры боратов. Показано, что перенос энергии на примесные центры имеет рекомбинационный характер, а также может происходить через ударную ионизацию дефектов. Для твердого раствора обнаружено увеличение эффективности возбуждения люминесценции дефектов при межзонном возбуждении, что может быть связано с ограничением разлета компонент электрон-дырочной пары в результате нарушения ближнего порядка структуры раствора.

Работа проводилась при финансовой поддержке государственного контракта № 02.740.11.0546 в рамках ФЦП „Научные и научно-педагогические кадры инновационной России“, гранта РФФИ 11-02-01506-а и проекта БМБФ RUS 10/037.

1. Введение

Соединения боратов, активированные ионами редкоземельных элементов, являются эффективными преобразователями высокоэнергетического излучения в видимый свет. Ряд боратов уже используется в плазменных дисплеях, люминесцентных лампах, а также в сцинтилляционных детекторах. Так, борат лютетия, активированный ионами церия, является перспективным материалом для сцинтилляционных детекторов, а борат иттрия-гадолиния, активированный ионами европия, широко используется в качестве фосфора в плазменных дисплеях.

Несмотря на то что бораты демонстрируют высокоинтенсивную люминесценцию в результате легирования редкоземельными ионами, собственная люминесценция также представляет интерес для исследования. Для ряда оксидов было показано, что наличие и интенсивность собственной люминесценции оказывает влияние на эффективность переноса энергии возбуждения на примесные центры люминесценции, связанные с ионами церия. Например, для кристаллов ортосиликата и пиросиликата лютетия, активированных ионами церия, было показано, что температурное тушение собственной люминесценции приводит к одновременному усилению цериевой люминесценции [1,2]. Для $ScBO_3:Ce$ установлено, что полосы поглощения примеси церия перекрываются с собственной люминесценцией бората [3]. В результа-

те происходит тушение собственной люминесценции и изменяется время высвечивания люминесценции, что связывается с процессом переноса энергии возбуждения от регулярной решетки кристалла на центры примесного свечения. В работе [4] предполагается, что наличие и интенсивность собственного свечения в ряде случаев позволяет оценить выход сцинтилляций, так как центры собственного свечения являются промежуточными состояниями при переносе энергии к центрам свечения церия. Таким образом, исследование свойств собственной люминесценции в ряду боратов представляет интерес для разработки новых сцинтилляционных материалов.

В неактивированных боратах обычно наблюдается ряд полос люминесценции при возбуждении в УФ-, вакуумном УФ-(ВУФ)- и рентгеновском диапазонах [5–8]. Одна или несколько полос собственной люминесценции наблюдается в УФ-области, тогда как в длинноволновой области наблюдаемые полосы приписываются свечению дефектов. Собственная люминесценция, как правило, приписывается свечению автолокализованных экситонов. В литературе также приводятся данные по люминесценции неактивированных боратов иттрия и лютетия. Так, в [9] показано, что в неактивированном YBO_3 при 80 К наблюдается люминесценция с максимумом 4.7 eV, а также слабая полоса свечения в видимом диапазоне (2–3 eV). В работе предполагается, что центром УФ-свечения является внутрианионный экситон на BO_4^{5-} комплексе. Рентгенолюминесценция беспри-

месного LuVO_3 исследовалась в [10] при комнатной температуре. Наблюдалась широкая полоса с максимумом 360 nm (3.44 eV). Авторами было высказано предположение, что данная полоса является собственной, хотя определенного вывода о природе центра свечения сделано не было. Для $\text{LuVO}_3:\text{Ce}$ при рентгеновском возбуждении, помимо свечения Ce^{3+} , наблюдалась слабая полоса люминесценции в области 200–350 nm, приписанная свечению АЛЭ [11]. Таким образом, насколько нам известно, люминесцентные свойства неактивированных боратов иттрия и лютеция мало изучены, а представленные в литературе результаты противоречивы.

В настоящей работе проведено исследование люминесцентных свойств номинально беспримесных боратов с катионами иттрия YVO_3 и лютеция LuVO_3 , а также для твердого раствора боратов $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{VO}_3$.

2. Техника эксперимента

Бораты иттрия и лютеция являются диэлектриками с шириной запрещенной зоны, превышающей 6 eV, поэтому для возбуждения собственной люминесценции необходимо использование источников возбуждения, обладающих интенсивным излучением в области вакуумного ультрафиолета. Синхротронное излучение (СИ) является наиболее удобным источником возбуждения для исследования люминесцентных свойств широкозонных диэлектриков благодаря высокоинтенсивному непрерывному излучению в широкой области спектра от ИК до рентгеновского диапазона, а также своей временной структуре.

Измерения люминесцентных характеристик боратов проводились с использованием синхротронного излучения ВУФ- и рентгеновского диапазонов на накопителе DORIS III в научном центре DESY (г. Гамбург). Спектрально-кинетические характеристики люминесценции при возбуждении в области 3.7–25 eV были измерены на установке SUPERLUMI, расположенной в канале синхротронного излучения I [12]. Измерения люминесценции проводились с использованием монохроматора ARC „Spectra Pro 300i“, работающего в режиме спектрографа и CCD детектора (Princeton Instruments). Спектральная область измерений люминесценции составляла от 200 до 1000 nm. Полученные спектры нормированы на функцию спектральной чувствительности системы регистрации. Для разложения спектров люминесценции на составляющие гауссианы спектры были переведены из нанометрового диапазона в энергетический. При переводе значения интенсивности умножались на значение квадрата соответствующей длины волны с тем, чтобы площадь под кривой оставалась постоянной.

Измерения при возбуждении в области мягкого рентгена проводились на установке, расположенной в канале BW3 ондуляторного излучения накопителя DORIS III. Плотность потока фотонов возбуждения на образце достигает $10^{12} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$ [13]. Вторичный монохроматор установки оптимизирован на УФ-область, угол разворота

дифракционной решетки монохроматора позволяет проводить измерения спектров люминесценции в области 110–500 nm. Разрешенные по времени спектры люминесценции регистрировались с использованием метода коррелированного счета одиночных фотонов. Люминесценция измерялась в „быстрых“ и „медленных“ временных воротах, которые составляли от 0 до 6.5 ns и от 40 до 80 ns относительно максимума импульса возбуждения синхротронного излучения. Плотность потока СИ на образце регулировалась путем изменения ширины щели ондулятора и контролировалась по величине тока золотой сеточки, установленной на пути СИ. Спектры люминесценции не нормировались на функцию аппаратной чувствительности системы регистрации установки на BW3. Измерения проводились в диапазоне температур от 10 до 300 K.

Образцы YVO_3 , $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ и LuVO_3 были синтезированы с использованием золь-гелевой технологии. Внешняя морфология кристаллических частиц практически одинакова для всех исследованных образцов. По данным анализа гранулометрического состава полученных порошков на лазерном дифракционном анализаторе Shimadzu SALD-2201 преимущественный размер частиц всех составов находится вблизи 500 nm. Согласно рентгенодифракционным данным, YVO_3 кристаллизуется в структурном типе ватерита. С появлением в образцах катиона лютеция происходит закономерный переход от монофазового состава к характерному для LuVO_3 присутствию двух фаз, изоструктурных фазам ватерита и кальцита. Относительная доля фазы кальцита в образцах относительно невелика и по данным анализа составляет 5% в LuVO_3 и до 14% в $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$.

3. Результаты и обсуждение

3.1. Люминесценция при высокоэнергетическом возбуждении. При энергии возбуждения 130 eV при $T = 300 \text{ K}$ для боратов наблюдается широкая полоса люминесценции с максимумом в УФ-области (рис. 1, а). Узкий пик люминесценции 313 nm связан с наличием в образцах неконтролируемой примеси Gd^{3+} . Положение максимума широкой полосы люминесценции зависит от образца и составляет 290 nm для YVO_3 и 275 nm для LuVO_3 и твердого раствора. Использование времяразрешенной спектроскопии позволило определить, что полоса люминесценции является неэлементарной — положение пика зависит от временной задержки измерения спектра люминесценции после импульса СИ (см. вставку на рис. 1, а). Разность спектров люминесценции, измеренных в быстрых и медленных временных воротах, представляет элементарную полосу с максимумом 4.75 eV. Параметры полос, полученных из разности спектров для каждого из образцов, представлены в таблице. Смещение максимума неэлементарной полосы от 290 nm в YVO_3 до 275 nm в LuVO_3 и $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ связано с увеличением относительного вклада коротковолновой полосы в спектр люминесценции.

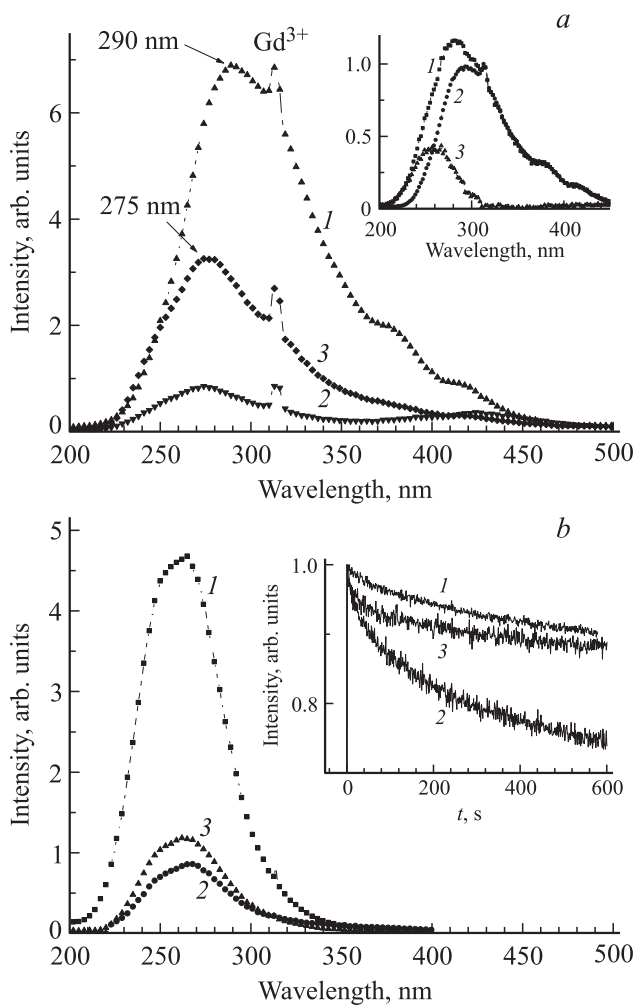


Рис. 1. Спектры люминесценции YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3) при $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$ при $T = 300 \text{ K}$ (a) и $T = 10 \text{ K}$ (b). На вставках: a — времяразрешенный спектр люминесценции YBO_3 , измеренный в „быстром“ 0–6.4 ns (1) и „медленном“ временном окне 40–80 ns (2), а также разность этих спектров (3), $T = 300 \text{ K}$. b — Деградация интенсивности люминесценции в YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3), $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{em}} = 260 \text{ nm}$, $T = 10 \text{ K}$.

Кинетика затухания люминесценции была измерена при $T = 300 \text{ K}$ и состоит из быстрой компоненты со временем затухания порядка 10^{-8} s и медленной компоненты, которая формирует пьедестал (рис. 2). Время затухания быстрой компоненты увеличивается при переходе от бората иттрия к борату лютетия. Изменение потока фотонов СИ на образце также приводит к изменению времени затухания люминесценции. При уменьшении потока фотонов на один порядок время затухания люминесценции увеличивается. В таблице приведены времена затухания люминесценции боратов, полученные из кинетик затухания люминесценции при разной плотности возбуждения. Профиль спектров люминесценции при изменении плотности падающих на образец фотонов не изменяется. Медленная компонента

затухания, видимо, является характеристикой длинноволновой полосы с максимумом в области 290 nm. Действительно, наибольший уровень пьедестала для быстрой компоненты кинетики наблюдается для образца YBO_3 , в котором длинноволновая полоса имеет наибольший относительный вклад. Вероятно, из-за существенного вклада пьедестала в кинетику затухания свечения для образца YBO_3 не наблюдалось изменения времени затухания быстрой компоненты от плотности возбуждающего излучения.

При понижении температуры до 10 K спектр люминесценции смещается в коротковолновую область, и люминесценция представлена одной полосой (рис. 1, b). Профиль полосы не зависит от временной задержки

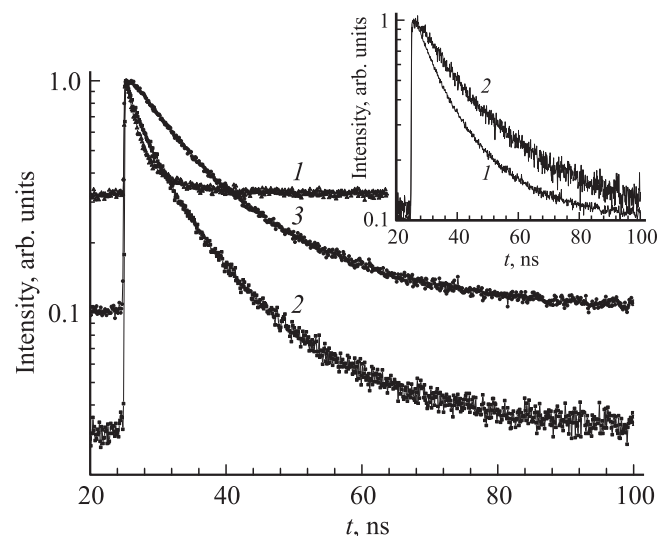


Рис. 2. Кинетика затухания люминесценции YBO_3 (1), $\text{Y}_{0.35}\text{Lu}_{0.65}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3) при $E_{\text{ex}} = 130 \text{ eV}$, $\lambda_{\text{em}} = 270 \text{ nm}$, $T = 300 \text{ K}$. На вставке — кинетика затухания люминесценции LuBO_3 при потоке фотонов на образце $\sim 10^{12} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$ (1) и $10^{11} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$ (2).

Времена затухания люминесценции АЛЭ τ и параметры полос свечения АЛЭ

Соединение	τ , ns	Положение максимума полосы АЛЭ, eV*	FWHM, eV
YBO_3	2.58	4.75 (RT, X-ray)	0.80
		4.71 (LHT, X-ray)	0.82
		4.61 (LHT, UV)	0.89
$\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$	7.14 (8.72)**	4.61 (RT, X-ray)	0.82
		4.67 (LHT, X-ray)	0.79
		4.52 (LHT, UV)	0.92
LuBO_3	11.09 (17.89)	4.65 (RT, X-ray)	0.81
		4.63 (LHT, X-ray)	0.83
		4.48 (LHT, UV)	0.95

* В скобках указаны температура измерений: RT = 300 K или LHT = 10 K, а также тип возбуждения: X-ray — излучение рентгеновского диапазона, UV — излучение УФ-диапазона.

** Значение, представленное в скобках, получено при уменьшении плотности возбуждения в 10 раз.

измерений после импульса СИ. Положение максимума этой полосы хорошо согласуется с полосой, полученной из разности быстрой и медленной компонент при $T = 300$ К (вставка на рис. 1, *a*). Интенсивность люминесценции при 10 К увеличивается приблизительно в десять раз по сравнению с 300 К. При этом наблюдается постепенное уменьшение интенсивности люминесценции при продолжительном облучении образца мягким рентгеном (см. вставку на рис. 1, *b*). Наиболее выраженная деградация происходит у твердого раствора. За время облучения 600 с интенсивность люминесценции уменьшается на 25%.

3.2. Люминесценция при возбуждении в УФ- и ВУФ-диапазонах. Использование синхротронного излучения УФ- и ВУФ-диапазонов позволяет селективно возбуждать полосы люминесценции, обусловленные различными центрами свечения. Спектры люминесценции боратов при таком возбуждении представлены на рис. 3.

При низкой температуре $T = 10$ К в каждом из образцов наблюдались как минимум две полосы люминесценции с максимумами в УФ- и видимой областях спектра (рис. 3). Максимум УФ-полосы в YVO_3 расположен при 264 нм. При замещении катиона иттрия лютецием максимум полосы люминесценции смещается в длинноволновую область до 270 нм. Полоса УФ-люминесценции может быть аппроксимирована с использованием одного гауссиана, параметры аппроксимации для каждого из образцов приведены в таблице. При замещении иттрия лютецием интенсивность УФ-люминесценции постепенно уменьшается при возбуждении в максимуме низкоэнергетического пика.

Спектры возбуждения УФ-люминесценции представлены на рис. 4, *a*. Спектры нормированы на интенсивность первого пика. В области края фундаментального поглощения (ФП) 7.5–7.8 эВ наблюдается пороговый рост интенсивности с последующим выраженным пиком. Максимумы пиков для боратов лютеция и иттрия лютеция совпадают — 8.35 эВ. В борате иттрия положение первого пика смещено в низкоэнергетическую область и составляет 7.7 эВ, при этом пик заметно сужается. При увеличении энергии возбуждения до 14.0 эВ интенсивность спектров возбуждения постепенно спадает без ярко выраженных структурных особенностей. В области энергий выше 17 эВ интенсивность спектров возбуждения снова начинает расти.

Максимум длинноволновой полосы люминесценции расположен в видимой области и, в зависимости от образца, смещается от 425 до 450 нм (см. рис. 3, *b*). Для образца $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ наблюдается также дополнительная широкая полоса люминесценции с максимумом, смещенным в коротковолновую область до 350 нм, а также ряд узких полос свечения в области длин волн 590–620 нм, которые могут быть связаны со свечением неконтролируемой примеси европия.

Спектры возбуждения для полос длинноволновой люминесценции представлены на рис. 4, *b*. Спектры

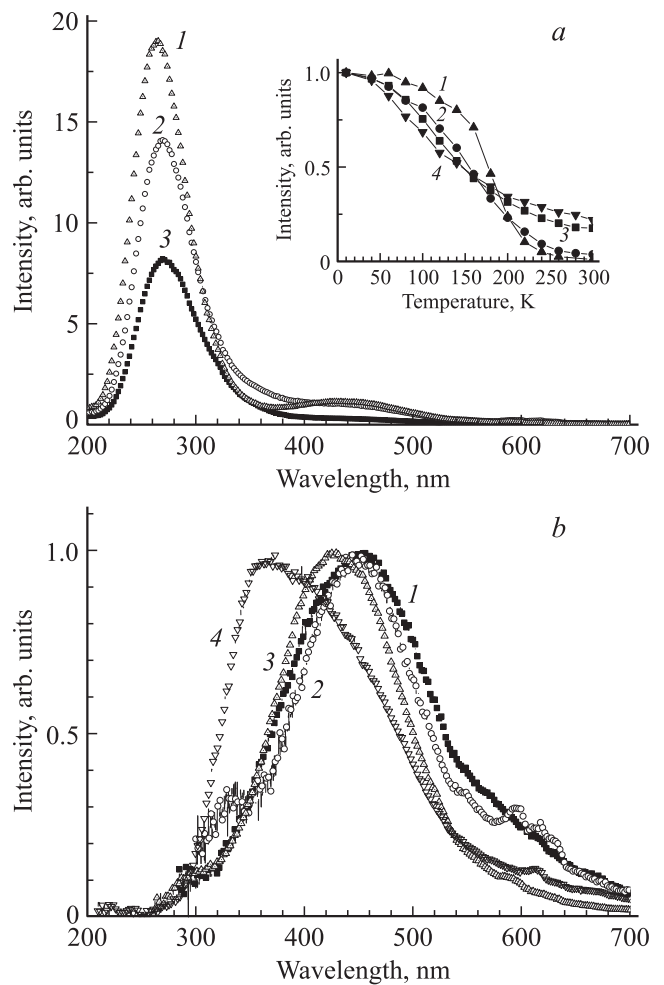


Рис. 3. *a* — Спектры УФ-люминесценции для YVO_3 (1), $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ (2) и $LuVO_3$ (3), $T = 10$ К, $E_{ex} = 8.3$ эВ для $LuVO_3$ и $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$; $E_{ex} = 7.75$ эВ для YVO_3 . На вставке — температурная зависимость интенсивности собственной люминесценции боратов для YVO_3 (1), $E_{ex} = 7.75$ эВ; $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ (2), $E_{ex} = 8.4$ эВ; $LuVO_3$ (3), $E_{ex} = 8.4$ эВ и люминесценции, связанной с дефектами кристаллической структуры для $LuVO_3$ (4), $E_{ex} = 6.5$ эВ. Спектры нормированы по интенсивности к единице. *b* — Спектры люминесценции видимого диапазона для YVO_3 (1), $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ (2 и 4) и $LuVO_3$ (3), $T = 10$ К. $E_{ex} = 6.5$ эВ для $LuVO_3$; $E_{ex} = 5.2$ эВ для $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ (2) и $E_{ex} = 6.5$ эВ (4); $E_{ex} = 5.9$ эВ для YVO_3 . Спектры нормированы по интенсивности к единице.

возбуждения для разных образцов измерены в аналогичных условиях эксперимента, поэтому они несут информацию об относительной интенсивности люминесценции образцов. Длинноволновая люминесценция наиболее эффективно возбуждается в области прозрачности боратов. В области энергий 4.5–8.1 эВ наблюдается широкий элементарный пик с плечами на высокоэнергетическом и низкоэнергетическом спадах с энергией 5.2 и 7.3 эВ. Максимум широкого пика наблюдается в области 5.7–6.6 эВ, его положение зависит от соединения. Спектры возбуждения полос

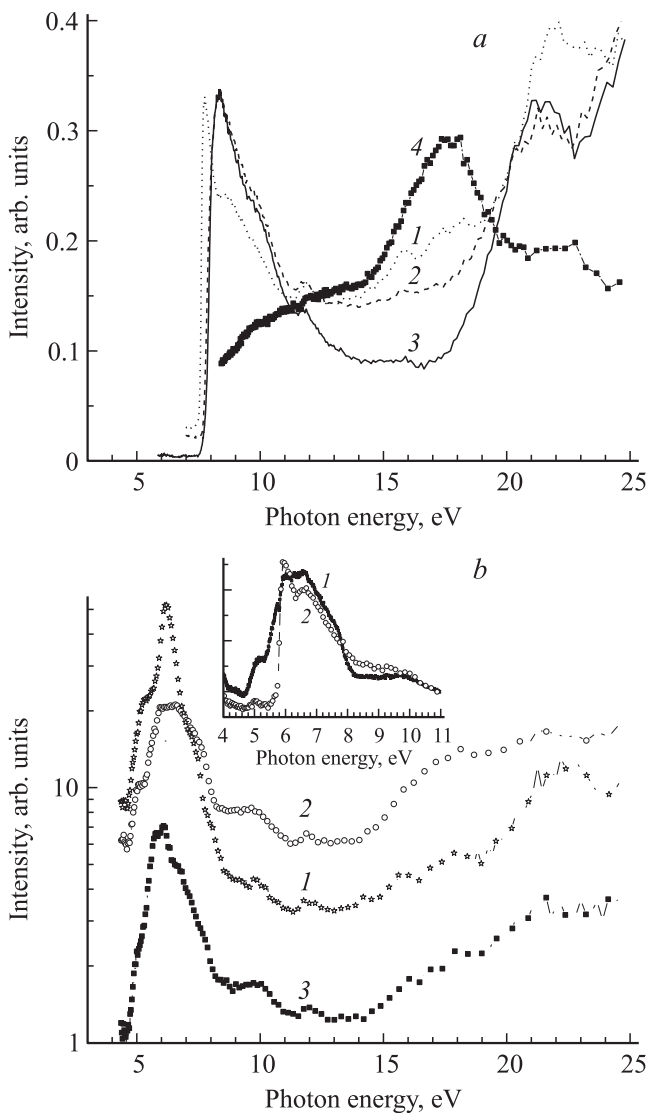


Рис. 4. *a* — Спектры возбуждения люминесценции для YBO_3 (1), $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3), измеренные в полосе собственного свечения $\lambda_{\text{em}} = 270 \text{ nm}$, $T = 10 \text{ K}$. Кривая 4 представляет отношение спектров возбуждения люминесценции для длин волн $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$ и 270 nm для $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$. *b* — Спектры возбуждения люминесценции, связанной с дефектами кристаллической решетки для YBO_3 (1), $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$ (2) и LuBO_3 (3) для полосы $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$, $T = 10 \text{ K}$. На вставке: спектры возбуждения люминесценции $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$, измеренные для $\lambda_{\text{em}} = 450 \text{ nm}$ (1) и $\lambda_{\text{em}} = 350 \text{ nm}$ (2).

люминесценции 430 и 350 nm образца $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$ практически совпадают. Это можно связать с сильным спектральным перекрытием полос люминесценции, в результате чего спектры возбуждения двух полос дают вклад друг в друга. Однако для длинноволновой полосы в спектре возбуждения присутствует дополнительный пик 5.2 eV, отсутствующий в спектре возбуждения полосы 350 nm. Именно при возбуждении в этом пике возможно селективное возбуждение полосы люминесценции 450 nm.

Относительная интенсивность люминесценции видимого диапазона последовательно убывает в ряду YBO_3 , $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$, LuBO_3 при возбуждении люминесценции в первом пике спектра возбуждения (5.7–6.6 eV). Интенсивность люминесценции существенно уменьшается при возбуждении в области края ФП. Рост интенсивности в спектре возбуждения начинается только от 14 eV. Отметим, что при возбуждении в области ФП относительная интенсивность длинноволновой люминесценции наибольшая у твердого раствора.

Люминесценция всех трех образцов подвержена температурному тушению при нагревании от 10 до 300 K (см. вставку на рис. 3, *a*). Температура, при которой интенсивность люминесценции уменьшается в два раза для LuBO_3 — 146 K, для $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$ — 154 K и для LuBO_3 — 176 K. Ход кривой тушения в LuBO_3 и твердом растворе более пологий, чем в YBO_3 . В результате при $T = 300 \text{ K}$ УФ-люминесценция в YBO_3 , в отличие от LuBO_3 и $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{BO}_3$, полностью потушена. Люминесценция видимого диапазона также испытывает температурное тушение, как видно на примере LuBO_3 . Ход этой кривой практически повторяет таковой для УФ-люминесценции.

Отметим основные отличия спектров люминесценции и возбуждения люминесценции боратов, возникающие при нагревании образцов от 10 до 300 K.

Вместо УФ-полосы 264 nm в YBO_3 при 300 K наблюдается дополнительная полоса люминесценции с максимумом 290 nm (см. вставку на рис. 5). Спектр возбуждения этой полосы представлен на рис. 5 и существенно отличается от спектра возбуждения УФ-полосы 264 nm (рис. 4, *a*). Полоса люминесценции 290 nm возбуждается в области прозрачности бората иттрия, причем пики возбуждения антибатны пикам, которые наблюдаются в спектре возбуждения длинноволновой полосы люминесценции 450 nm ($T = 300 \text{ K}$). В области ФП спектры

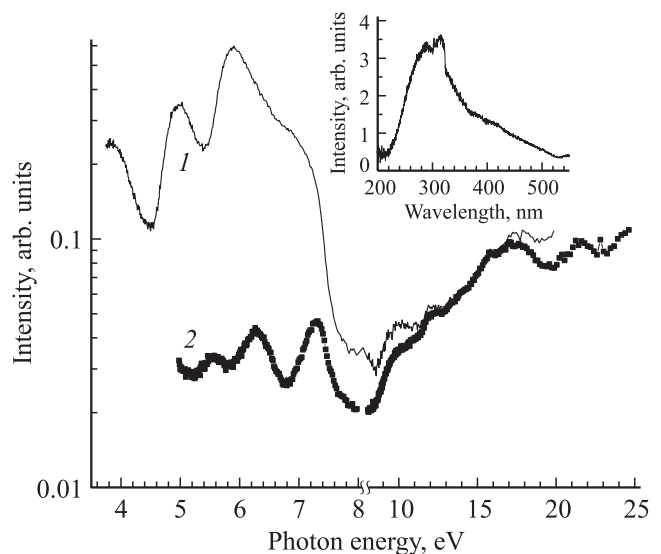


Рис. 5. Спектры возбуждения люминесценции YBO_3 при $T = 300 \text{ K}$ для $\lambda_{\text{em}} = 430 \text{ nm}$ (1) и $\lambda_{\text{em}} = 290 \text{ nm}$ (2). На вставке: спектр люминесценции при $E_{\text{ex}} = 9 \text{ eV}$.

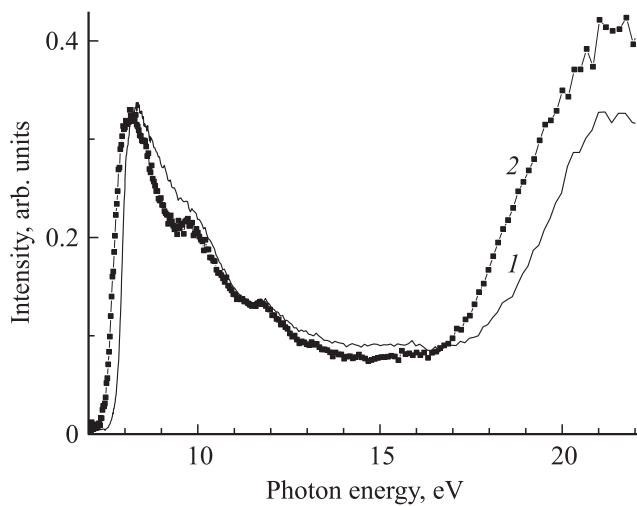


Рис. 6. Спектры возбуждения УФ-люминесценции ($\lambda_{\text{эм}} = 270 \text{ nm}$) при $T = 10 \text{ K}$ (кривая 1) и $T = 300 \text{ K}$ (кривая 2) в LuBO_3 . Спектры нормированы на интенсивность первого пика возбуждения.

возбуждения этих двух полос совпадают, их интенсивность постепенно растет по мере увеличения энергии возбуждения.

Другое отличие при повышении температуры до 300 K можно отметить в спектрах возбуждения УФ-люминесценции бората лютеция и твердого раствора. Наблюдается смещение порога возбуждения в область низких энергий на $0.2\text{--}0.3 \text{ eV}$ в области края ФП и на $\sim 1.0 \text{ eV}$ в области роста интенсивности при энергиях возбуждения (E_{ex}) выше 17 eV (рис. 6).

3.3. Обсуждение результатов. Результаты эксперимента показывают, что в УФ-области спектра в боратах иттрия и лютеция, а также в твердом растворе при $T = 300 \text{ K}$ присутствуют две перекрывающиеся полосы люминесценции с максимумами при $260\text{--}270 \text{ nm}$ и 290 nm . Первая полоса обладает быстрой кинетикой затухания и эта полоса становится доминирующей при охлаждении образца до 10 K . Мы полагаем, что именно эта полоса является собственной люминесценцией боратов иттрия и лютеция и вызвана свечением АЛЭ. В пользу этого предположения свидетельствуют следующие экспериментальные данные.

Значение низкоэнергетического порога возбуждения люминесценции — 7.5 eV удовлетворительно согласуется с существующими оценками величины ширины запрещенной зоны в борате иттрия $7.0\text{--}7.1 \text{ eV}$ [14,15]. Перенос энергии на центры собственной люминесценции начинается в области края ФП, который в оксидах обычно описывается правилом Урбаха [16]. Из правила следует, что при увеличении температуры край ФП смещается в низкоэнергетическую область за счет роста величины электрон-фононного взаимодействия. Низкоэнергетический порог в спектре возбуждения УФ-люминесценции также сдвигается с увеличением температуры в область высоких энергий (рис. 6), следуя за смещением края

ФП. Величина сдвига 0.2 eV характерна для спектров возбуждения собственной люминесценции в сложных оксидах, см. например [17].

Смещение края ФП с температурой также проявляется и в смещении порога роста интенсивности в спектре возбуждения УФ-люминесценции при $E_{\text{ex}} > 17 \text{ eV}$. Наблюдающийся рост связан с эффектом размножения электронных возбуждений, когда энергии возбужденного электрона (или дырки) достаточно для создания еще одной электрон-дырочной пары. Возбуждение дополнительной $e\text{--}h$ пары происходит через Оже-релаксацию первичного возбужденного электрона или дырки. Порог роста интенсивности в области фотонного умножения смещается в низкоэнергетическую область на 1 eV при изменении температуры от 10 до 300 K , что превышает смещение спектра в области края ФП — 0.2 eV . Это связано с увеличением вероятности релаксации высокоэнергетических электронов через взаимодействие с фононами при увеличении температуры. В результате такого взаимодействия с фононами высокоэнергетические электроны в зоне проводимости теряют энергию и опускаются ниже порога размножения электронных возбуждений.

Таким образом, УФ-люминесценция возбуждается на краю ФП и не возбуждается в области прозрачности кристалла, что также характерно именно для собственной люминесценции.

Собственная люминесценция сложных оксидов часто представляет собой свечение АЛЭ. Результаты, полученные из спектров возбуждения люминесценции и кинетик затухания, свидетельствуют в пользу этого механизма люминесценции в боратах иттрия и лютеция.

Поведение спектра возбуждения в области ФП, а именно уменьшение интенсивности после первого пика, является характерным для экситонного типа передачи энергии центру собственной люминесценции. Интенсивность люминесценции АЛЭ наиболее высока в области прямого создания экситонов. Положение первого пика в спектре возбуждения УФ-люминесценции при 7.75 eV , по-видимому, соответствует прямому созданию экситонов в YBO_3 . Как будет показано ниже, положение максимума этого пика не превышает ширину запрещенной зоны (E_g). С ростом энергии возбуждения в кристалле начинают создаваться разделенные электрон-дырочные пары. Среднее расстояние между компонентами пары увеличивается с ростом энергии возбуждения. При этом вероятность для разделенных дырок и электронов связаться в экситон уменьшается, что приводит к уменьшению интенсивности в спектрах возбуждения люминесценции боратов.

Кинетика затухания УФ-люминесценции зависит от плотности падающих фотонов рентгеновского диапазона. При увеличении плотности синхротронного излучения на один порядок (от 10^{11} до $10^{12} \text{ ph} \cdot \text{s}^{-1}$) наблюдается ускорение начального этапа затухания люминесценции. Аналогичные эффекты ускорения кинетики затухания АЛЭ наблюдались ранее в широкозонных диэлектриках,

в частности, в других сложных оксидах — вольфрамате кадмия при возбуждении высшими гармониками титан-сапфирового лазера [18], а также в вольфраматах цинка и свинца при возбуждении четвертой гармоникой лазера YAG:Nd высокой мощности [19,20]. Эффект связан с тем, что при высокой плотности возбуждающего излучения концентрация экситонов на начальном этапе релаксации настолько велика, что расстояние между ними не превышает радиус диполь-дипольного взаимодействия. Возникающее при этом взаимодействие между экситонами приводит к безызлучательной релаксации одного из них и передаче энергии другому посредством Оже-процесса. В результате безызлучательного тушения части экситонов на начальном этапе релаксации энергии происходит ускорение кинетики затухания и ее отклонение от экспоненциального закона. В вольфрамате кадмия была проведена оценка расстояния, на котором должны находиться экситоны, чтобы такой процесс стал возможен, эта величина составила около 2.1 nm. Изменение времени затухания люминесценции при изменении плотности возбуждения характерно именно для люминесценции экситонов. Наблюдение такого эффекта в боратах является дополнительным подтверждением предположения об экситонной природе УФ-полосы люминесценции. Отметим, что нами также проводилось изучение зависимости поведения кинетики затухания люминесценции Ce^{3+} в боратах иттрия и лютеция от плотности падающего СИ. Изменений в кинетике затухания в этом случае нами не наблюдалось, так как люминесценция церия носит рекомбинационный, а не экситонный характер. Отметим также, что времена затухания свечения АЛЭ составляют несколько ns, что свидетельствует о синглетном характере экситонов в исследованных боратах.

Вопрос о том, где происходит автолокализация экситонов, требует привлечения информации о кристаллической структуре и структуре энергетических зон. Бораты принадлежат к классу тройных оксидов, которые содержат анионные группы с сильной внутриатомной ковалентной связью. Для кристаллической структуры ватерита характерны треугольники из тетраэдров VO_4 , которые связаны вершинами, так что находящиеся в вершинах тетраэдров атомы кислорода участвуют в формировании сразу двух комплексов VO_4 . Таким образом, логично предположить, что природа УФ-полосы связана со свечением экситонов, автолокализованных на комплексах VO_4^{5-} . Ранее для целого ряда боратов было показано, что автолокализация экситонов происходит именно на оксианионном комплексе [21–23]. Важным аргументом в пользу такого вывода служили данные расчетов структуры энергетических зон, согласно которым дно зоны проводимости и потолок валентной зоны, как правило, формируются из электронных состояний этого комплекса.

Расчет структуры энергетических зон боратов иттрия и лютеция проводился в работах [14,24]. Валентная зона YVO_3 разделена на одну широкую и две узкие подзоны. Верхняя часть валентной зоны состоит

преимущественно из $2p$ -состояний кислорода, которые слабо гибридизированы с состояниями бора. На дне зоны проводимости YVO_3 находится узкая отщепленная подзона, сформированная в основном $4d$ -состояниями Y. Выше по энергиям расположена основная часть зоны проводимости, которая сформирована электронными состояниями иттрия с некоторым вкладом электронных состояний бора. С возрастанием энергии гибридизация электронных состояний иттрия и бора возрастает.

Для бората лютеция, кристаллизующегося в структурном типе ватерита, в глубине валентной зоны появляются $4f$ -состояния лютеция. Вблизи дна зоны проводимости доминируют электронные состояния $5d$ Lu, которые, однако, не формируют отщепленную подзону. Несвязывающие состояния бора появляются в зоне проводимости при энергиях выше 10 eV. Таким образом, электронные состояния бора не принимают заметного участия в формировании как дна зоны проводимости, так и потолка валентной зоны. Поэтому можно предположить, что дырочная компонента экситона в боратах иттрия и лютеция локализована на состояниях $2p$ O, тогда как электронная — на d -состояниях катиона. Отметим, что d -состояния иттрия на дне зоны проводимости в большей степени локализованы по сравнению с состояниями лютеция и формируют узкую отщепленную подзону на дне зоны проводимости. Именно с этим отличием может быть связан более узкий профиль первого пика в спектре возбуждения люминесценции АЛЭ в YVO_3 по сравнению с LuVO_3 . С наличием локализованной подзоны в YVO_3 также может быть связана более интенсивная люминесценция АЛЭ в YVO_3 по сравнению с LuVO_3 при возбуждении в области прямого создания экситонов, а также более быстрые времена затухания люминесценции. Для твердого раствора характерны промежуточные значения как для интенсивности свечения АЛЭ, так и для времени затухания люминесценции, что, видимо, связано с постепенным изменением этих величин при замене катиона иттрия лютецием. Отметим, что при рентгеновском возбуждении интенсивность свечения АЛЭ в твердом растворе ниже, чем в LuVO_3 , что вызвано более выраженной деградацией люминесценции твердого раствора под облучением (см. рис. 1, b). Более выраженная деградация люминесценции в твердом растворе вызвана появлением дефектов кристаллической структуры и может быть связана с наличием в нем относительно высокой концентрации фазы кальцита.

С использованием времязрешенной спектроскопии при рентгеновском возбуждении показано, что при комнатной температуре полоса УФ-люминесценции изученных боратов является неэлементарной. Кроме полосы свечения АЛЭ присутствует дополнительная полоса ~ 290 nm с медленной кинетикой затухания ($\tau > 10^{-6}$ s).

Проведем анализ спектра возбуждения полосы 290 nm для YVO_3 , где люминесценция АЛЭ при 300 K полностью потушена. В отличие от свечения АЛЭ эта полоса люминесценции эффективно возбуждается в области

прозрачности боратов, в спектре возбуждения наблюдаются пики с энергией 5.55, 6.25 и 7.3 eV. Это позволяет предположить, что полоса вызвана излучательными переходами на дефектах кристаллической структуры. Интенсивность люминесценции существенно уменьшается, когда энергия возбуждения достигает края ФП. В этой области происходит прямое создание экситонов, которые обеспечивают перенос энергии к конкурирующей полосе свечения АЛЭ (потушенной в YVO_3 при 300 К). Дальнейший рост энергии возбуждения приводит к постепенному увеличению интенсивности люминесценции при возбуждении $E_{ex} > 8.3$ eV. Такое поведение спектра возбуждения характерно для рекомбинационного типа переноса энергии на центр свечения, когда происходит последовательный захват носителей заряда на центр свечения [25]. Таким образом, рост интенсивности свечения при $E_{ex} > 8.3$ eV свидетельствует о появлении свободных носителей заряда, а это значение является оценкой ширины запрещенной зоны YVO_3 . Отметим, что данная оценка существенно превышает оценки, сделанные ранее — 7.0–7.1 eV [14,15]. При этом в работе [14] значение ширины запрещенной зоны получено из результатов теоретических расчетов структуры энергетических зон, которые, как правило, дают заниженные значения E_g .

Проведение анализа спектров возбуждения полосы 290 nm в борате лютетия и твердом растворе затруднительно из-за значительного вклада спектра возбуждения свечения АЛЭ. Действительно, относительный вклад свечения АЛЭ в УФ-люминесценцию заметно увеличивается в $LuVO_3$ и $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ при рентгеновском возбуждении при 300 К (рис. 1, а). Такое поведение согласуется с температурной зависимостью АЛЭ при УФ-возбуждении, из которой следует, что свечение АЛЭ в борате иттрия наиболее подвержено температурному тушению. Это не позволяет корректно определить ширину запрещенной зоны бората лютетия, однако, схожее поведение спектров возбуждения АЛЭ позволяет предположить, что E_g в борате лютетия и твердом растворе не будет сильно отличаться от значения, полученного для YVO_3 . Отметим, что ранее мы оценивали значение ширины запрещенной зоны для $LuVO_3:Ce$ как $E_g > 7.75$ eV [26]. Полученные в настоящей работе результаты не противоречат такой оценке.

Люминесценция видимого спектрального диапазона также возбуждается в области прозрачности и может быть приписана свечению на дефектах кристаллической структуры, аналогично полосе 290 nm. По представленным данным сложно делать однозначные выводы о природе дефектов, отвечающих за полосы в области 290 nm и в видимом диапазоне. Можно предположить, что природа дефектов, отвечающих за эти полосы, разная. Это следует из антибатного поведения спектров возбуждения этих полос люминесценции в области прозрачности YVO_3 . Другой особенностью спектра возбуждения люминесценции видимого диапазона является его поведение в области ФП при низких температурах (рис. 4, б). Отметим выраженный рост интенсивности

люминесценции уже при $E_{ex} > 14$ eV. Рост наблюдается при энергиях, существенно превышающих E_g , однако, низкоэнергетический порог роста расположен ниже порога размножения электронных возбуждений — 17 eV, полученного при анализе спектра возбуждения люминесценции АЛЭ. Согласно [27], процесс размножения электронных возбуждений может происходить за счет Оже-релаксации высокоэнергетического электрона (или дырки) с созданием вторичной электрон-дырочной пары, или вторичного экситона, или возбужденного центра, связанного с дефектами кристаллической структуры. Энергии возбуждения, при которой начинается рост — 14 eV, достаточно только для третьего из перечисленных процессов. Таким образом, рост в спектре возбуждения люминесценции видимого диапазона связан с размножением электронных возбуждений через резонансную передачу энергии дефектам от высокоэнергетических электронов (ударная ионизация дефектов). Отношение спектров возбуждения люминесценции дефектов и АЛЭ представлено на рис. 4, а (кривая 4). Такое сравнение спектров возбуждения позволяет разделить процессы размножения электронных возбуждений, вызванные разными механизмами, а также избавиться от искажений спектров возбуждения, связанных с приповерхностными потерями и потерями на отражение [27,28]. Отношение спектров возбуждения длинноволновой полосы и АЛЭ представляет собой гладкую кривую без выраженных особенностей, присущих спектрам возбуждения люминесценции. Рост интенсивности начинается при 14 eV, когда становится возможным размножение через ударную ионизацию дефектов. Максимальной относительной эффективности этот процесс достигает при 17.5 eV. Размножение электронных возбуждений также становится возможным за счет создания вторичных электрон-дырочных пар. Это проявляется в постепенном уменьшении интенсивности в области 18–21 eV.

В твердом растворе возможно возникновение дополнительных дефектов по сравнению с YVO_3 и $LuVO_3$. Действительно, в $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ появляется дополнительная полоса люминесценции в области 350 nm, что свидетельствует о наличии дополнительных дефектов кристаллической структуры твердого раствора.

Интенсивность полосы видимого диапазона уменьшается в ряду YVO_3 , $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$, $LuVO_3$ при прямом возбуждении дефектов, аналогично уменьшению интенсивности люминесценции АЛЭ. Однако при межзонном возбуждении интенсивность полосы видимого диапазона в $Lu_{0.65}Y_{0.35}VO_3$ заметно выше, чем в YVO_3 и $LuVO_3$ (см. рис. 4, б). Таким образом, в твердом растворе относительно высока вероятность захвата на центры рекомбинационной люминесценции разделенных электронов и дырок, созданных при межзонном возбуждении. Это может быть связано с проявлением эффекта нарушения ближнего порядка структуры твердого раствора. В твердых растворах могут образовываться кластеры с преимущественной концентрацией одного из катионов — иттрия или лютетия, что приводит к появлению потенциального барьера на границах кластера и ограничивает

расстояние разлета между носителями заряда. Как следствие, может наблюдаться увеличение интенсивности люминесценции именно при межзонном возбуждении. Эффект нарушения ближнего порядка твердого раствора был зарегистрирован ранее для перовскитов и проявлялся как в увеличении интенсивности люминесценции при межзонном возбуждении, так и в увеличении светового выхода сцинтилляций [29]. Проявление такого эффекта в твердых растворах $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ позволяет рассматривать их в качестве потенциальных матриц для сцинтилляционных материалов, которые могут обладать повышенным световым выходом по сравнению с боратами иттрия и лютеция.

4. Выводы

Проведено исследование люминесцентных свойств боратов иттрия, лютеция и твердого раствора $\text{Lu}_{0.65}\text{Y}_{0.35}\text{VO}_3$ с использованием синхротронного излучения ВУФ- и рентгеновского диапазонов. Показано, что УФ-люминесценция в области 260 nm связана со свечением АЛЭ, электронная компонента которого локализуется на d-состояниях катиона. Сделана оценка ширины запрещенной зоны YVO_3 — 8.3 eV. Установлено, что УФ-полоса люминесценции 290 nm, а также полосы свечения видимого диапазона связаны с разными центрами, сформированными на дефектах кристаллической структуры. Сделан вывод о проявлении эффекта нарушения ближнего порядка структуры твердого раствора, что позволяет рассматривать $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{VO}_3$ в качестве потенциальных матриц для сцинтилляционных материалов.

Авторы выражают благодарность А. Котлову за помощь в проведении экспериментов на установке SUPERLUMI.

Список литературы

- [1] L. Pícol, B. Viana, A. Kahn-Harari, A. Galtayries, A. Bessiere, P. Dorenbos. *J. Appl. Phys.* **95**, 12, 7731 (2004).
- [2] D.W. Cooke, B.L. Bennett, R.E. Muenchausen, J.-K. Lee, M.A. Nastasi. *J. Lumin.* **106**, 125 (2004).
- [3] S.P. Feofilov, Y. Zhou, J.Y. Jeong, D.A. Keszler, R.S. Meltzer. *J. Lumin.* **125**, 80 (2007).
- [4] M.V. Korzhik, W.P. Trower. *Appl. Phys. Lett.* **66**, 18, 2327 (1995).
- [5] М.В. Коржик. Физика сцинтилляторов на основе кислородных монокристаллов. БГУ, Минск (2003). 263 с.
- [6] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. *ФТТ* **41**, 223 (1999).
- [7] I.V. Berezovskaya, N.P. Efrushina, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk, P.V. Pir, V.P. Dotsenko. *Rad. Meas.* **42**, 878 (2007).
- [8] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм. *ФТТ* **46**, 820 (2004).
- [9] Л.В. Иваненко. Синтез и исследование ортоборатов иттрия и РЗЭ, активированных европием (III) для плазменных дисплеев. Канд. дис. Ставрополь (2004). 145 с.
- [10] C. Duan, J. Yuan, J. Zhao. *J. Solid State Chem.* **178**, 3698 (2005).
- [11] C. Mansuy, J.M. Nedelec, C. Dujardin, R. Mahiou. *J. Sol-Gel Sci. Tech.* **32**, 253 (2004).
- [12] G. Zimmerer. *Rad. Meas.* **42**, 859 (2007).
- [13] C. Larsson, A. Beutler, O. Bjorneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Moller. *Nucl. Instr. Meth.* **A 337**, 603 (1994).
- [14] K.C. Mishra, B.G. DeBoer, P.C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert, K.H. Johnson. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**, 1772 (1998).
- [15] M. Balcerzyk, Z. Gontarz, M. Moszynski, M. Kapusta. *J. Lumin.* **87–89**, 963 (2000).
- [16] K.S. Song, R.T. Williams. *Self-trapped excitons*. Springer (1996). P. 25
- [17] О.В. Ржевская, Д.А. Спасский, В.Н. Колобанов, В.В. Михайлин, Л.Л. Нагорная, И.А. Тупицина, Б.И. Заднепровский. *Опт. и спектр.* **104**, 407 (2008).
- [18] M. Kirm, V. Nagirnyi, E. Feldbach, M. De Grazia, B. Carre, H. Merdji, S. Guizard, G. Geoffroy, J. Gaudin, N. Fedorov, P. Martin, A. Vasilev, A. Belsky. *Phys. Rev. B* **79**, 233 103 (2009).
- [19] M. Itoh, M. Horimoto, M. Fujita. *J. Phys.: Cond. Matter* **15**, 193 (2003).
- [20] M. Itoh, T. Katagiri, T. Aoki, M. Fujita. *Rad. Meas.* **42**, 545 (2007).
- [21] V.P. Dotsenko, I.V. Berezovskaya, N.P. Efrushina, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk. *Opt. Mater.* **31**, 1428 (2009).
- [22] I.V. Berezovskaya, N.P. Efrushina, A.S. Voloshinovskii, G.B. Stryganyuk, P.V. Pir, V.P. Dotsenko. *Rad. Meas.* **42**, 878 (2007).
- [23] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. *ФТТ* **41**, 223 (1999).
- [24] P.C. Schmidt, J. Sticht, V. Eyert, K.C. Mishra. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **560**, 323 (1999).
- [25] В.В. Михайлин, А.Н. Васильев. Введение в спектроскопию твердого тела. МГУ, М. (1987). С. 281.
- [26] V.V. Mikhailin, D.A. Spassky, V.N. Kolobanov, A.A. Meotishvili, D.G. Permenov, B.I. Zadneprovskii. *Rad. Meas.* **45**, 307 (2010).
- [27] Ch. Lushchik, A. Lushchik, M. Kirm. *Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*. Moscow (1999). P. 33.
- [28] E. Feldbach, R. Kink, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, A. Lohmus, A. Maaros, I. Martinson. *Chem. Phys. Lett.* **241**, 597 (1995).
- [29] A.N. Belsky, C. Dujardin, C. Pedrini, A. Petrosyan, W. Blanc, J.C. Gacon, E. Aufray, P. Lecoq. *Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Moscow (1999). P. 363.