

ПРИРОДА И МЕХАНИЗМ ЗАРЯДА ЭЛЕКТРОННЫХ ЛОВУШЕК В КРИСТАЛЛЕ $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$

*Н. В. Знаменский, Э. А. Маньжин, Е. А. Петренко, Т. Г. Юкина**

*Российский научный центр «Курчатовский институт»
123182, Москва, Россия*

*Ю. В. Малюкин**, П. Н. Жмурин, Б. В. Гринев, А. А. Масалов*

*Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины
61001, Харьков, Украина*

А. П. Шпак

*Институт металлофизики Национальной академии наук Украины
03680, Киев, Украина*

Поступила в редакцию 17 февраля 2004 г.

На основании исследования зависимости термолюминесценции от температуры, дозы облучения УФ-квантами, концентрации ионов активатора и затухания рекомбинационного свечения при фотовысвечивании запасенной энергии в кристалле $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ (LSO : Ce) показано, что в возбужденном состоянии часть примесных ионов Ce^{3+} претерпевает ионизацию с выбросом электрона в зону проводимости. Заряд электронных ловушек и обратная рекомбинация электронов с ионами Ce^{4+} являются противоположными процессами, идущими с участием зоны проводимости кристалла LSO : Ce. Транспорт электронов к электронным ловушкам носит диффузионный характер, электроны обладают значительной подвижностью ($D(315 \text{ K}) = 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$) и могут удаляться от донора на расстояния, превышающие постоянную решетки. Управляемое изменение атомной упаковки нанокластеров LSO : Ce однозначно продемонстрировало ключевую роль структуры оксиортосиликатов в образовании электронных ловушек. Принятая ранее двуцентровая модель не применима для описания свойств электронных ловушек и термолюминесценции в кристалле LSO : Ce.

PACS: 42.70.Hj, 78.40.Na, 71.55.Ht

1. ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается значительное повышение интереса к исследованию кристаллов, активированных ионами Ce^{3+} [1–11]. Это обусловлено поиском быстрых сцинтилляторов на $f-d$ -переходах редкоземельных ионов [1–5]. Среди активированных ионами Ce^{3+} материалов кристалл $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ (LSO : Ce), принадлежащий к семейству оксиортосиликатов M_2SiO_5 (M — редкоземельный ион), продемонстрировал наилучшие сцинтилляционные характеристики — эффективность преобразования и время свечения [2, 3]. Однако наряду с этим было обнаружено, что при γ -облучении кристалла

LSO : Ce достаточно эффективно запасается энергия, которая может высвободиться в виде после-свечения, а при нагреве кристалла — в виде термолюминесценции [3, 8, 10, 11]. Эти два явления существенно ограничивают практическое применение кристалла LSO : Ce в системах визуализации изображения [8]. Учитывая перспективность применения Ce^{3+} -активированных оксиортосиликатов, представлялось важным понять механизм аккумуляции энергии и построить адекватную физическую модель. Таковой была двуцентровая модель «ион Ce^{4+} + локализованный электрон e^- », предложенная в [11]. Недавно она подверглась существенной критике [8] и будет основным объектом дискуссии в настоящей работе.

*E-mail: zarja@isssph.kiae.ru

**E-mail: malyukin@isc.kharkov.com

Для описания локализации электрона вблизи возбужденного иона Ce^{3+} был введен в рассмотрение многоямный адиабатический потенциал [11]. Такого вида адиабатический потенциал отражает специфичность протекания релаксационных процессов: 1) вблизи возбужденного иона Ce^{3+} атомы кислорода могут изменить свое равновесное положение и занять энергетически более выгодную конфигурацию с образованием потенциальной ямы; 2) ион Ce^{3+} может отдать свой электрон ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$), который будет захвачен образовавшейся потенциальной ямой (динамической ловушкой). Захваченный ловушкой электрон образует метастабильное состояние, которое является источником послесвечения и термолюминесценции. Последние возникают при обратном процессе рекомбинации электрона с ионом Ce^{4+} [11]. Донором электрона и центром рекомбинации является один и тот же ион церия, что и составляет суть двуцентральной модели [11]. Очень важно подчеркнуть, что согласно [11] возбужденный ион Ce^{3+} является и центром образования электронной ловушки.

Впоследствии оказалось, что послесвечение и термолюминесценция присущи ряду кристаллов оксиортосиликатов M_2SiO_5 ($\text{M} = \text{Lu}, \text{Y}, \text{Yb}, \text{Er}, \text{Gd}$), допированных ионами Ce^{3+} [8]. Только положение основного пика термолюминесценции зависело от типа кристаллической решетки M_2SiO_5 [8]. Дополнительно в [8] был получен принципиально важный, но противоречивый результат: после γ -облучения чистые кристаллы LSO тоже обладали послесвечением и термолюминесценцией. Противоречивость данных работы [8] состояла в том, что в отсутствие ионов Ce^{3+} спектр термолюминесценции кристалла LSO совпадал со спектром термолюминесценции кристалла LSO : Ce. Тем не менее в [8] были сделаны принципиальные утверждения: возбужденный ион Ce^{3+} не является центром образования электронной ловушки; электронные ловушки в кристалле LSO : Ce существуют независимо от ионов Ce^{3+} ; ловушки могут заполняться электронами в результате релаксации созданных γ -облучением электрон-дырочных пар, а не обязательно в результате реакции $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$. В качестве модели электронной ловушки в [8] предлагалось рассматривать несколько конфигурационных состояний регулярного редкоземельного иона в окружении атомов кислорода. Идейно эта модель ловушки очень близка к рассматриваемой в [11]. Выводы работы [8] выглядят неубедительными, так как полностью отсутствует анализ природы доноров электронов и механизма транспорта электронов к ловушкам, хотя очевидно,

что результаты эксперимента [8] поставили под сомнение адекватность двуцентральной модели [11].

В настоящей работе показано, что при оптическом возбуждении в полосу примесного поглощения кристалла LSO : Ce часть ионов активатора Ce^{3+} претерпевает ионизацию $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$ и происходит заряд электронных ловушек. От иона-донора электрон может удаляться на расстояние, превосходящее постоянную решетки, и рекомбинировать с другим ионом Ce^{4+} , что полностью исключает адекватность двуцентральной модели [11]. Транспорт электронов к ловушкам носит диффузионный характер и обеспечивается зоной проводимости кристалла LSO : Ce. Изменение атомной упаковки нанокластеров LSO : Ce указывает на то, что ловушки электронов действительно связаны с особенностями строения решетки оксиортосиликатов и возбужденный ион Ce^{3+} не является центром образования электронной ловушки.

2. ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Спектры поглощения и люминесценции исследуемых кристаллов снимались на автоматизированном спектрофлуориметре, основу которого составлял решеточный монохроматор МДР-23. Управление комплексом осуществлялось через персональный компьютер с помощью оригинального программного обеспечения. Электронный модуль управления шаговым двигателем монохроматора, счетчики импульсов, время-амплитудный преобразователь, аналого-цифровой преобразователь были выполнены в стандарте КАМАК. Связь компьютера с крейтом КАМАК осуществлялась при помощи оригинального контроллера, обеспечивающего высокую скорость прохождения команд и данных.

Для регистрации стационарных спектров использовался фотоэлектронный умножитель ФЭУ-100, который работал в режиме счета отдельных фотонов [12]. Регистрация кривых затухания люминесценции осуществлялась методом время-коррелированного счета фотонов [12]. В этой схеме был задействован ФЭУ-164. Для импульсного возбуждения примесных ионов церия использовалась вторая гармоника синхронно-накачиваемого лазера на органических красителях. Синхронная накачка осуществлялась второй гармоникой YAG:Nd-лазера, который работал в режиме активной синхронизации продольных мод.

В экспериментах с пространственным разрешением использовался оригинальный микроскоп, обес-

печивающий необходимую фокусировку лазерных пучков и их позиционирование в кристалле.

Кристаллы LSO : Ce были выращены Б. И. Минковым в Институте монокристаллов НАН Украины. Нанокристаллы LSO : Ce выращивались с применением технологии золь-гель. Их размеры контролировались методами электронной микроскопии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [13–16], что в кристаллической решетке оксиортосиликатов примесные ионы замещают два неэквивалентных катионных узла. Поэтому в кристалле LSO : Ce образуются два оптических центра Ce^{3+} [2, 9]. Их спектр поглощения представлен на рис. 1 и идентичен известным из литературы [9]. Поглощение ионов Ce^{3+} обусловлено оптическими $f-d$ -переходами [9]. Интенсивность поглощения одного типа оптических центров Ce^{3+} существенно выше другого, и их полосы не разрешаются [2, 9]. При возбуждении в максимум длинноволновой полосы поглощения (рис. 1) преимущественно возбуждаются оптические центры Ce^{3+} первого типа, поэтому наблюдается их интенсивная люминесценция с мак-

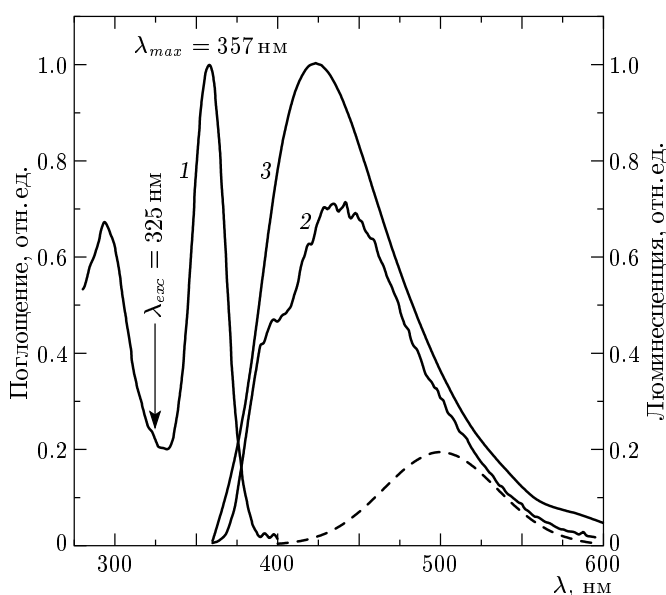


Рис. 1. Оптические спектры примесного поглощения (кривая 1) и люминесценции (кривая 2) кристалла LSO : Ce при $T = 300$ К. Для сравнения на рисунке приведен спектр термолуминесценции (кривая 3). Штриховой линией показан спектр люминесценции оптических центров Ce^{3+} второго типа

симумом на 420 нм и относительно слабая люминесценция оптических центров Ce^{3+} второго типа с максимумом на 500 нм (рис. 1).

После определенной экспозиции облучения в полосе примесного поглощения (рис. 1) можно было регистрировать термолуминесценцию кристалла LSO : Ce с основным пиком при 375 К аналогично тому, как это наблюдалось после облучения γ -квантами [3, 11]. В случае оптического возбуждения только ионы Ce^{3+} являются донорами электронов для заряда электронных ловушек, ответственных за термолуминесценцию. При этом возбужденный ион Ce^{3+} переходит в высшую степень окисления Ce^{4+} . Идентичность спектров термо- и фотолуминесценции (см. рис. 1) указывает на то, что ионы церия являются и центрами рекомбинации.

Нами было установлено, что при определенных условиях оптическое возбуждение примесных ионов ведет к насыщению интенсивности термолуминесценции кристалла LSO : Ce (рис. 2). Для создания однородного распределения заряженных ловушек в объеме в экспериментах использовались кристаллы LSO : Ce толщиной около 1 мм. Их облучение проводилось несфокусированным пучком HeCd-лазера ($\lambda_{exc} = 325$ нм, мощность 1 мВт, диаметр пятна порядка 1 мм). На рис. 1 стрелкой показано положение лазерной линии в спектре поглощения. Перед облучением кристаллы LSO : Ce нагревались до 500 К и выдерживались при этой температуре до полного исчезновения термолуминесценции. Затем образцы остывали до комнатной температуры, после чего они подвергались оптическому облучению в течение определенного интервала времени. Насыщение интенсивности термолуминесценции наблюдалось при увеличении времени экспозиции оптического облучения и наступало быстрее для кристаллов LSO : Ce с большей концентрацией ионов активатора (рис. 2а).

Так как концентрация образующихся в объеме кристалла электронов пропорциональна концентрации возбужденных ионов Ce^{3+} , проанализируем ее эволюцию и достигаемый уровень возбуждения в ансамбле примесных ионов Ce^{3+} . Исходя из продольной однородности области оптического облучения, для описания эволюции во времени концентрации возбужденных ионов Ce^{3+} можно воспользоваться простым кинетическим уравнением:

$$\frac{dn_{Ce}^*}{dt} = -\gamma n_{Ce}^* + n_{Ce} \sigma F, \quad (1)$$

где n_{Ce}^* — концентрация возбужденных ионов Ce^{3+} , n_{Ce} — концентрация ионов Ce^{3+} , σ — сечение поглощения на $f-d$ -переходе иона Ce^{3+} , F — плотность

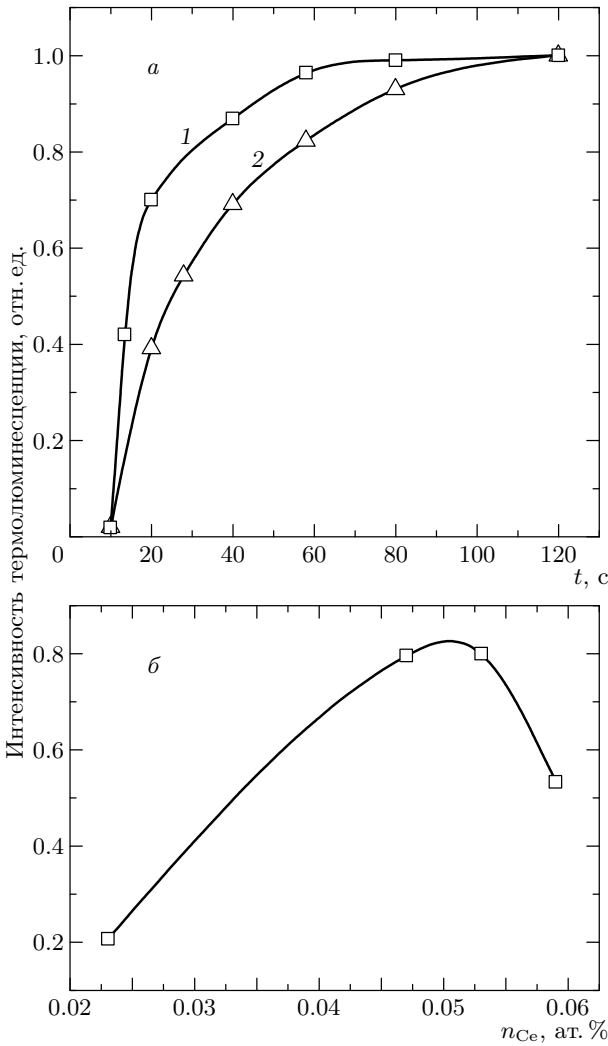


Рис. 2. Кривые насыщения интенсивности термолюминесценции: *a* — насыщение при увеличении времени экспозиции оптического облучения кристаллов с разной концентрацией ионов Ce^{3+} (1 — 0.054 ат.%; 2 — 0.023 ат.%); *b* — насыщение при увеличении концентрации ионов активатора Ce^{3+}

потока фотонов в единицу времени, γ — константа, учитывающая распад возбужденного состояния ионов Ce^{3+} .

Из решения

$$n_{Ce}^*(t) = \frac{n_{Ce}\sigma F}{\gamma} (1 - e^{-\gamma t}),$$

которое удовлетворяет уравнению (1) при начальном условии $n_{Ce}^*(0) = 0$, следует, что во временном масштабе эксперимента концентрация возбужденных ионов Ce^{3+} очень быстро (константа $\gamma \sim 10^7$ соответствует радиационному распаду возбужденно-

го состояния ионов Ce^{3+}) достигает своего стационарного значения $n_{Ce}^* = n_{Ce}\sigma F/\gamma$. Уровень возбуждения в системе поддерживается очень низким, так как $\sigma F/\gamma \sim 1$ ($\sigma \sim 10^{-17}$ см², $F \sim 10^{15}$ фот./см² · с). Следовательно, концентрация n_{tr} заряженных ловушек в объеме кристалла должна изменяться с течением времени по линейному закону:

$$n_{tr} = \mu n_{Ce}\sigma Ft, \tag{2}$$

где μ — коэффициент, учитывающий вероятность образования заряженной электронной ловушки.

Согласно двуцентровой модели [11], концентрация образовавшихся заряженных электронных ловушек должна быть пропорциональна концентрации ионов активатора Ce^{3+} . Тогда, согласно (2), отношение n_{tr}/n_{Ce} не зависит от концентрации ионов активатора и насыщение интенсивности термолюминесценции должно было бы наблюдаться по истечении равного промежутка времени для кристаллов LSO : Ce с разной концентрацией ионов Ce^{3+} . Взаимодействие между ионами Ce^{3+} исключается, так как при изменении их концентрации в интервале 0.023 ат. % $\leq n_{Ce} \leq 0.054$ ат. % расстояние между ними составляет не менее 70 Å, а захваченный потенциальной ямой электрон локализуется вблизи примесного иона. Это область порядка 10 Å. Следовательно, двуцентровая модель не позволяет описать зависимость скорости насыщения интенсивности термолюминесценции от концентрации ионов активатора. Однако если предположить, что электронные ловушки в кристалле LSO : Ce существуют безотносительно к ионам Ce^{3+} , то скорость заполнения ловушек электронами будет зависеть от концентрации ионов Ce^{3+} (см. формулу (2)). Это четко прослеживается на рис. 2*a*: при большей концентрации ионов Ce^{3+} активатора наклон начального участка экспериментальных кривых становится круче.

При сохранении количества поглощенных фотонов в объеме кристалла слабый эффект насыщения интенсивности термолюминесценции наблюдается при повышении концентрации ионов Ce^{3+} (рис. 2*b*). Для кристалла LSO : Ce^{3+} с концентрацией ионов активатора 0.096 ат. % термолюминесценция вообще не наблюдалась. Это означает, что среднее расстояние между ионами стало меньше, чем эффективный радиус рекомбинации электрона с ионом Ce^{4+} . В двуцентровой модели [11] эффективность рекомбинации не должна зависеть от концентрации ионов активатора.

Если ловушки электронов и ионы Ce^{3+} активатора являются независимыми подсистемами кристалла LSO : Ce, то как происходит доставка электро-

на к ловушке? По всей видимости, расстояние между ионом-донором и ловушкой превосходит постоянную решетки, и электрон может его преодолеть только при участии зоны проводимости кристалла $\text{LSO} : \text{Ce}$. Это возможно лишь в том случае, если возбужденное состояние иона Ce^{3+} лежит близко к дну зоны проводимости и ионизация иона Ce^{3+} сопровождается уходом электрона в зону проводимости. Для проверки этого предположения была предпринята попытка изменить относительное расположение возбужденного состояния иона Ce^{3+} и дна зоны проводимости с использованием эффекта размерного квантования [17]. Для этого были получены нанокристаллы $\text{LSO} : \text{Ce}$ с контролируемыми размерами. Установлено, что характеристики люминесценции иона Ce^{3+} в больших кластерах $\text{LSO} : \text{Ce}$ размером до 20 нм соответствовали аналогичным характеристикам кристалла $\text{LSO} : \text{Ce}$. Для таких больших кластеров наблюдалась также термолюминесценция, но она отсутствовала для малых кластеров $\text{LSO} : \text{Ce}$ размером около 5 нм. После их температурного отжига (а это означает, что их размеры увеличились) можно было наблюдать термолюминесценцию вновь. От заключения, что это есть проявление квантово-размерного эффекта, нас удерживал следующий экспериментальный факт. В малых кластерах термолюминесценция не наблюдалась даже после облучения коротковолновыми фотонами с длиной волны вплоть до 200 нм. Ряд дополнительных экспериментальных фактов (см. ниже) указывал на то, что относительное положение дна зоны проводимости кристалла $\text{LSO} : \text{Ce}$ и возбужденного состояния иона Ce^{3+} не играет принципиальной роли в образовании заряженных ловушек.

В малом кластере $\text{LSO} : \text{Ce}$ электронных ловушек просто нет, и это подтверждается следующими экспериментальными данными. Обращает на себя внимание особый вид примесной люминесценции малого кластера $\text{LSO} : \text{Ce}$ (рис. 3а). Похоже на то, что в них имеется только один тип оптических центров Ce^{3+} , а значит, малые кластеры характеризуются иной атомной упаковкой. Действительно, это подтвердилось зондированием структуры малых кластеров с помощью ионов Pr^{3+} (рис. 3б). Их оптические спектры, в отличие от ионов Ce^{3+} , характеризуются узкими спектральными линиями, которые были использованы в качестве чувствительных индикаторов структуры поля лигандов в нанокластерах LSO . В кластерах $\text{LSO} : \text{Pr}^{3+}$ с характерным размером до 20 нм, как и в кристалле $\text{LSO} : \text{Pr}^{3+}$ [13–15], были обнаружены два типа оптических центров Pr^{3+} , в то время как в малых кластерах $\text{LSO} : \text{Pr}^{3+}$

с характерным размером до 5 нм наблюдался только один. Спектр примесной люминесценции малых кластеров отчетливо демонстрировал изменение расщепления термов иона Pr^{3+} . В качестве такого примера на рис. 3б представлены фрагменты переходов ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ флуоресценции ионов Pr^{3+} в малом и большом кластерах $\text{LSO} : \text{Pr}^{3+}$. Так как терм 3P_0 невырожден, а пятикратно вырожденный терм 3F_2 в кристаллическом поле может расщепляться, каждой штарковской компоненте соответствует спектральная линия в спектре люминесценции. Из-за низкой точечной симметрии катионных узлов LSO терм 3F_2 ионов Pr^{3+} расщепляется на пять штарковских компонент, и в спектре ${}^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ флуоресценции присутствуют пять спектральных линий 1–5 (рис. 3б). Из рис. 3б следует, что в малом кластере $\text{LSO} : \text{Pr}^{3+}$ расщепление термина 3F_2 существенно изменяется, что однозначно свидетельствует об изменении его атомной упаковки. Более того, уменьшение числа спектральных линий означает, что вырождение термина 3F_2 в малом кластере снимается не полностью и, следовательно, его катионные узлы имеют более высокую точечную симметрию. Можно заключить, что отсутствие термолюминесценции малых кластеров $\text{LSO} : \text{Ce}^{3+}$ диктуется изменением их атомной упаковки, которая не допускает образования электронных ловушек. Это еще один веский аргумент в пользу утверждения о ключевой роли устройства кристаллической решетки оксиортосиликатов в образовании электронных ловушек.

При возбуждении кристалла $\text{LSO} : \text{Ce}^{3+}$ в полосу примесного поглощения (рис. 1) эффективность аккумуляции энергии существенно изменялась в узком температурном интервале. Контролировалась интенсивность термолюминесценции при равных дозах оптического облучения (рис. 4). Спад интенсивности термолюминесценции при температурах выше 320 К коррелирует с уменьшением квантового выхода люминесценции ионов Ce^{3+} и сокращением времени жизни $5d$ -состояния (рис. 4). Поэтому тушение люминесценции ионов Ce^{3+} является причиной уменьшения интегральной интенсивности термолюминесценции. При температуре ниже 260 К метастабильные состояния не образуются (рис. 4), но при более коротковолновом излучении ($\lambda_{exc} = 265$ нм) их удается создать вплоть до 80 К. Следовательно, при возбуждении ионов Ce^{3+} в длинноволновую полосу поглощения (рис. 1) механизм заряда ловушек носит активационный характер. Участок нарастания интенсивности термолюминесценции (рис. 4) описывается экспоненциальным законом $\exp(\Delta/kT)$ при $\Delta \approx 0.5$ эВ. Темпера-

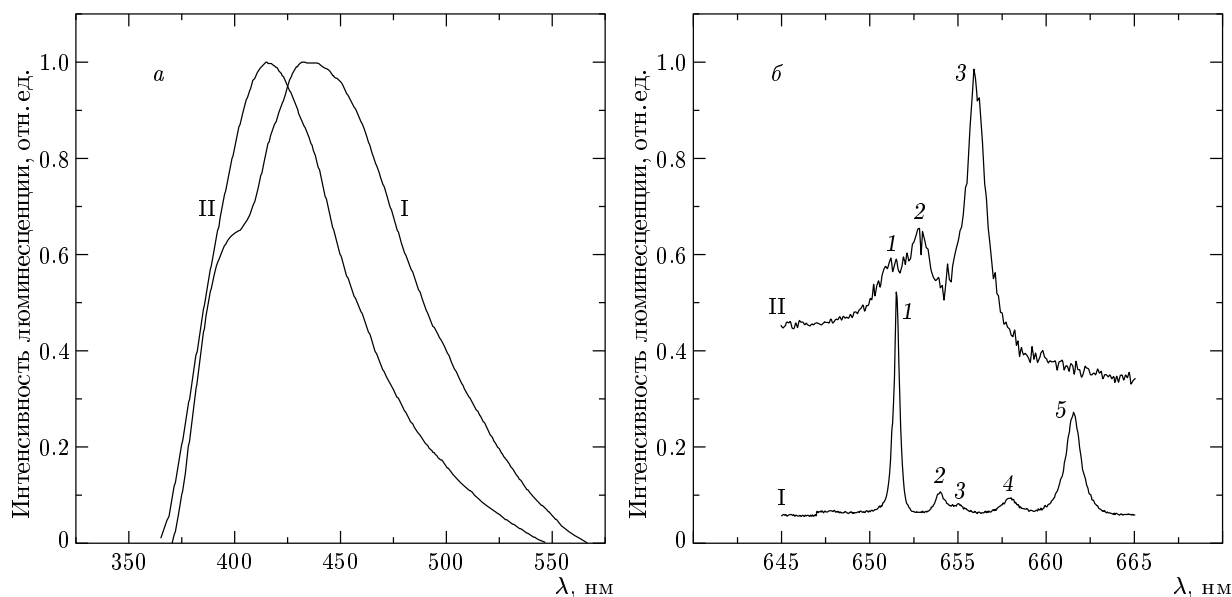


Рис. 3. Спектры люминесценции больших (I) и малых (II) нанокластеров: а — LSO : Ce³⁺; б — LSO : Pr³⁺

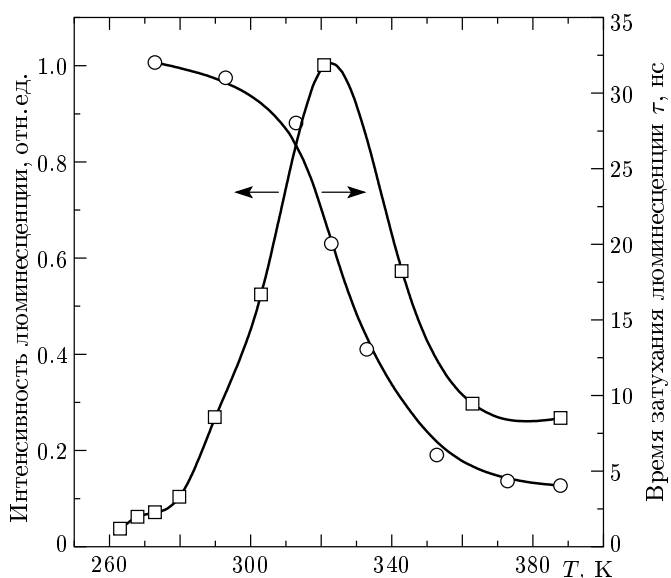


Рис. 4. Температурная зависимость эффективности аккумуляции энергии и времени затухания люминесценции возбужденного 5d-состояния ионов активатора в кристалле LSO : Се

ратурная зависимость эффективности аккумуляции энергии в кристалле LSO : Се не противоречит двуцентровой модели [11]. Энергию активации $\Delta \approx 0.5$ эВ можно связать с высотой потенциального барьера, который отделяет два состояния в многоямном адиабатическом потенциале. В другой ин-

терпретации энергия активации может быть отождествлена с энергетическим зазором между дном зоны проводимости и возбужденным состоянием примесного иона Ce³⁺. Однако эти предположения требуют дополнительных экспериментов по определению подвижности электронов, появившихся в результате фотоионизации иона Ce³⁺.

Чтобы зафиксировать подвижность электронов, было использовано жестко сфокусированное лазерное излучение, создающее заряженные электронные ловушки в ограниченном объеме кристалла LSO : Се. Их детектирование осуществлялось по фотостимулированному высвечиванию запасенной в кристалле энергии [10]. Использование квантов света от УФ- до ИК-диапазона позволяло эффективно высвободить захваченные ловушками электроны и наблюдать их рекомбинацию с ионами Ce⁴⁺. Чрезвычайно широкий спектр энергий используемых квантов света также приводит к предположению о ключевой роли зоны проводимости кристалла в транспорте электронов.

В конкретном эксперименте высвечивание запасенной в кристалле LSO : Се энергии происходило под воздействием излучения HeNe-лазера ($\lambda_{exc} = 628$ нм, мощность 1 мВт), которое само не создает заряженных ловушек. Заряженные ловушки создавались при локальном облучении кристалла сфокусированным излучением однододового HeCd-лазера ($\lambda_{exc} = 325$ нм, мощность 1 мВт, диаметр пятна порядка 20 мкм). В ту

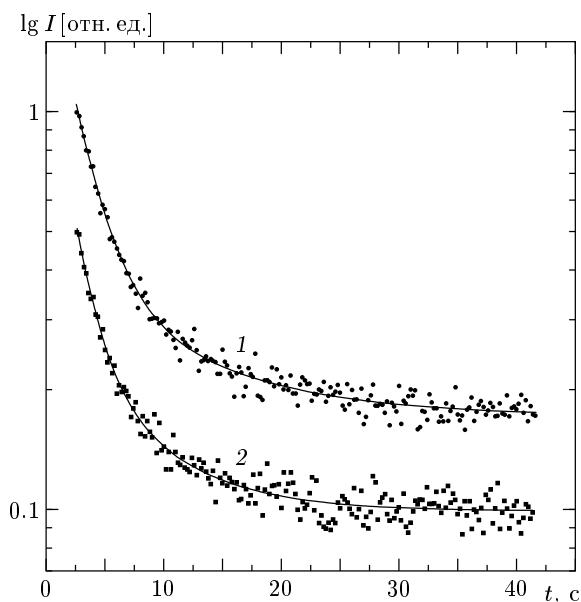


Рис. 5. Кривые затухания интенсивности I фотостимулированной люминесценции в кристаллах LSO : Ce с разной термообработкой при $T = 300$ К. Параметры затухания получены в результате аппроксимации экспериментальных кривых законом $a_1 \exp(-t/\tau_1) + a_2 \exp(-t/\tau_2)$: неотожженный кристалл, $\tau_1 = 2.5$ с, $\tau_2 = 9.3$ с (кривая 1); отожженный кристалл, $\tau_1 = 1.5$ с, $\tau_2 = 9.1$ с (кривая 2)

же область кристалла фокусировалось излучение HeNe-лазера. Оба лазерных луча перекрывались на время отжига кристалла до полного исчезновения термолюминесценции. Затем излучение с длиной волны 325 нм пропускалось на кристалл LSO : Ce и выдерживалась определенная экспозиция при комнатной температуре. После этого излучение HeCd-лазера перекрывалось и открывался пучок HeNe-лазера. В точке его фокусировки наблюдалось свечение в результате реакции рекомбинации $e^- + Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$. Интенсивность этого свечения убывала с течением времени, а характер затухания зависел от условия фокусировки обоих лазерных пучков. Если диаметр пятна излучения HeNe-лазера был больше области фокусировки HeCd-лазера, то интенсивность свечения убывала до нуля по закону $\exp(-\delta Ft)$, δ — сечение поглощения ловушек.

В эксперименте действительно наблюдалась зависимость скорости уменьшения интенсивности свечения от плотности лазерного излучения. Если же диаметр пятна излучения HeNe-лазера был меньше (порядка 10 мкм) размера области фокусировки HeCd-лазера, то кривая затухания фотостимулиро-

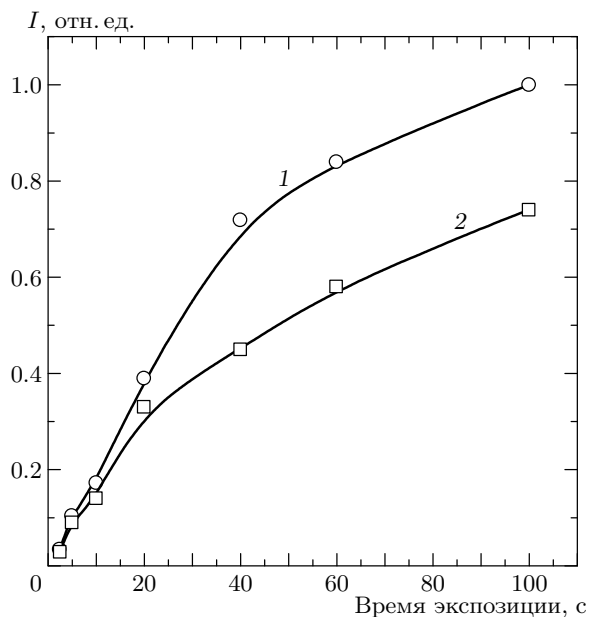


Рис. 6. Кривые нарастания интенсивности I фотостимулированного свечения в точке кристалла, которая удалена на 400 мкм от точки образования заряженных электронных ловушек в кристалле LSO : Ce при температурах $T = 313$ К (кривая 1) и $T = 288$ К (кривая 2)

ванного свечения практически выходила на плато и в течение длительного времени не убывала до нуля. Кроме плотности лазерного излучения на параметры затухания фотостимулированного свечения оказывала влияние предварительная термообработка кристаллов. Типичные кривые представлены на рис. 5. Каждая экспериментальная кривая удовлетворительно описывалась двумя экспонентами (см. подпись к рис. 5). Для кристалла LSO : Ce, предварительно отожженного в кислородной среде и, следовательно, обогащенного ионами Ce^{4+} , начальная интенсивность свечения при прочих равных условиях была меньше, а само свечение затухало быстрее (рис. 5). Это объясняется тем, что в начальный момент электроны, выброшенные с заряженных ловушек, быстрее находят центр рекомбинации ионов Ce^{4+} в отожженном образце. Наличие плато у кривых затухания указывает на то, что в области фокусировки HeNe-лазера осуществляется постоянная подпитка электронных ловушек за счет притока к ним электронов из области кристалла, не освещенной HeNe-лазером.

Наиболее убедительно диффузию электронов демонстрирует следующий эксперимент. Точки фокусировки HeCd- и HeNe-лазеров на плоскости крис-

талла разнесены на расстояние 400 мкм. Излучение обоих лазеров перекрыто, и кристалл отжигается до полного исчезновения термолюминесценции. Затем кристалл подвергается постоянному облучению на длине волны 325 нм. Попадание коротковолнового излучения в область фокусировки HeNe-лазера полностью исключается за счет применения специальных диафрагм. Стробированное по времени излучение HeNe-лазера посылается в точку фокусировки. Ясно, что в рамках модели с локализацией электрона вблизи цериевого узла наблюдать фотостимулированное свечение в точке, удаленной от области, обогащенной заряженными электронными ловушками, было бы невозможным. Однако с течением времени в точке засветки HeNe-лазером интенсивность фотостимулированного свечения нарастет (рис. 6). С повышением температуры интенсивность свечения нарастает быстрее. Данные, приведенные на рис. 6, говорят о том, что из области скопления заряженных электронных ловушек осуществляется отток электронов, которые попадают на ловушки, существенно удаленные от начального места возникновения свободных электронов. При полном отсутствии взаимодействия между ионами Ce^{3+} объяснить причину макроскопических перемещений электронов можно только с привлечением зонных состояний кристалла LSO. Необходимая подвижность электронов может быть обеспечена зоной проводимости кристалла LSO : Ce^{3+} . По положению основного пика термолюминесценции (375 К) можно заключить, что глубина залегания ловушек электронов невелика и они постоянно опустошаются за счет термического выброса электронов. За время пребывания в зоне проводимости электрон может перемещаться на значительные расстояния, что и обеспечивает наблюдение рекомбинационного свечения в области засветки HeNe-лазером, которая не облучается HeCd-лазером (рис. 6).

Данные, представленные на рис. 6, позволяют определить коэффициент диффузии электронов в кристалле LSO : Ce. Положим, что перемещение электронов описывается уравнением диффузии вида [18]

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} - D\Delta n_e = \rho(x, t), \quad (3)$$

где n_e — плотность электронов, захваченных в ловушки, $\rho(x, t) = \rho\delta(x)$ — постоянная во времени скорость заряда электронных ловушек, $\rho = \mu n_{Ce} \sigma F$, согласно (1).

При начальном условии $n_e(x, 0) \equiv 0$ решение уравнения (3) можно представить в виде [18]

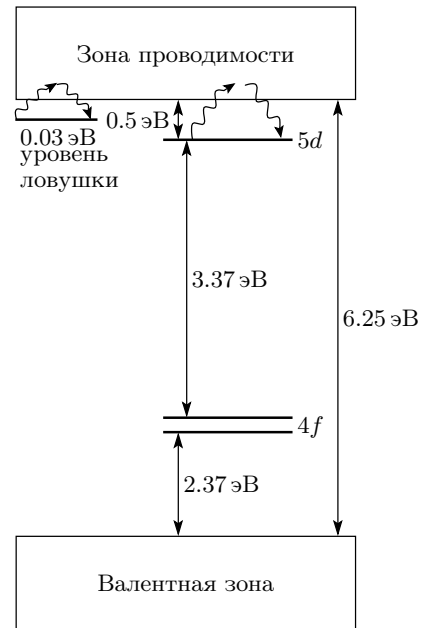


Рис. 7. Упрощенная энергетическая схема, отражающая относительное расположение основного $4f$ и возбужденного $5d$ состояний примесных ионов в кристалле LSO : Ce

$$n_e(x, t) = \int_0^t \rho \frac{\exp[-|x|^2/4D(t-\tau)]}{4D\pi(t-\tau)} d\tau. \quad (4)$$

После замены переменной $|x|^2/4D(t-\tau) = \xi$ интеграл (4) преобразуется к виду

$$n_e(x, t) = \frac{\rho}{4D\pi} \int_{|x|^2/4Dt}^{\infty} \frac{\exp(-\xi)}{\xi} d\xi, \quad (5)$$

удобному для использования при аппроксимации экспериментальных кривых, представленных на рис. 6. Варьируя D в соотношении (5), при $|x|^2 = 400 \text{ мкм}^2$ получаем наилучшую аппроксимацию экспериментальных кривых для следующих значений коэффициентов диффузии:

$$D = 6 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \quad (T = 280 \text{ К}),$$

$$D = 10^{-3} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1} \quad (T = 315 \text{ К}).$$

В окончательной интерпретации энергию активации $\Delta \approx 0.5 \text{ эВ}$ следует отождествить с энергетическим интервалом, который отделяет возбужденное состояние ионов Ce^{3+} от дна зоны проводимости. На основании этого можно полностью воссоздать схему относительного расположения энергетических уровней основного и возбужденного состояний иона Ce^{3+}

в кристалле LSO : Ce (рис. 7). Ширина запрещенной зоны (диэлектрическая щель) в кристалле LSO : Ce оценивалась по положению края УФ-поглощения и составляет примерно 6.25 эВ. В рамках модели энергетических состояний кристалла LSO : Ce и примесных ионов (рис. 7) удается адекватно описывать все представленные выше экспериментальные факты.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при фотовозбуждении кристалла LSO : Ce в полосу примесного поглощения часть ионов Ce^{3+} активатора претерпевает фотоионизацию с выбросом электронов в зону проводимости. Ионы активатора являются донорами электронов и центрами рекомбинации, но не являются центрами создания ловушек электронов. Двухцентровая модель, ранее предложенная в работе [11], полностью исключается. Образование заряженных метастабильных состояний и обратная рекомбинация иона Ce^{4+} с электроном являются противоположными процессами, которые протекают с участием зоны проводимости кристалла LSO : Ce. Транспорт электронов к электронным ловушкам носит диффузионный характер. От иона-донора электрон может удаляться на расстояние, превышающее постоянную решетки кристалла LSO : Ce.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. L. Melcher, R. A. Manente, C. A. Peterson et al., *J. Cryst. Growth* **128**, 1001 (1993).
2. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher et al., *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A* **320**, 263 (1992).
3. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos et al., *J. Luminescence* **60&61**, 979 (1994).
4. R. H. Bartram, D. S. Hamilton, L. A. Kappers et al., *J. Luminescence* **75**, 183 (1997).
5. J. C. Spijker, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., *J. Luminescence* **85**, 1 (1999).
6. B. S. K. Nair, D. Sundar, A. Tomita et al., *J. Luminescence* **86**, 67 (2000).
7. U. Happek, J. Choi, and A. M. Srivastava, *J. Luminescence* **94&95**, 7 (2001).
8. D. W. Cooke, B. L. Bennett, K. J. McClellan et al., *J. Luminescence* **92**, 83 (2001).
9. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-40**, 380 (1993).
10. R. Visser, C. L. Melcher, J. S. Schweizer et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **NS-41**, 689 (1994).
11. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, 4167 (1994).
12. D. V. O'Connor and D. Phillippe, *Time-correlated Single Photon Counting*, Acad. Press, New York (1984).
13. P. С. Борисов, Н. В. Знаменский, Ю. В. Малюкин и др., *ФНТ* **24**, 571 (1998).
14. P. С. Борисов, Н. В. Знаменский, Ю. В. Малюкин и др., *ФНТ* **26**, 1207 (2000).
15. P. С. Борисов, Н. В. Знаменский, Ю. В. Малюкин и др., *ЖЭТФ* **120**, 420 (2001).
16. R. S. Borisov, B. V. Grinev, Yu. V. Malyukin et al., *Low Temp. Phys.* **27**, 574 (2001).
17. U. Kreibig and M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Cluster*, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1995).
18. В. С. Владимиров, *Уравнения математической физики*, Наука, Москва (1981).