

СПЕКТРЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ LaF_3 , АКТИВИРОВАННЫХ Nd и Pr

Ю.М. Александров, В.Н. Махов, Т.В. Уварова, М.Н. Якименко

С использованием синхротронного излучения 7 – 28 эВ исследованы спектры возбуждения люминесценции кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ (1%) и $\text{LaF}_3\text{-Pr}^{3+}$ (0,1 – 10%). Для $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ выделен спектр возбуждения кратковременной компоненты свечения, обусловленной излучательными переходами $5d - 4f$ в Nd^{3+} . В $\text{LaF}_3\text{-Pr}$ подтверждена реализация ударного механизма возбуждения примесных центров свечения быстрыми фотоэлектронами.

Кристаллы LaF_3 , активированные редкоземельными элементами (РЗЭ), являются перспективными лазерными материалами [1–3]. В последнее время рассматривается также возможность использования кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ в качестве быстрых ультрафиолетовых сцинтилляторов в твердотельных сцинтилляционных пропорциональных камерах [4]. Особенностью кристаллов LaF_3 является возможность их активирования в больших концентрациях ионами РЗЭ, что позволило впервые для широкозонных ионных кристаллов обнаружить ударный механизм возбуждения свечения примесных центров в $\text{LaF}_3\text{-Eu}$ и $\text{LaF}_3\text{-Yb}$ [5, 6].

В данной работе с использованием синхротронного излучения ускорителя электронов С-60 ФИАН в диапазоне энергий фотонов 7 – 28 эВ исследованы спектры возбуждения люминесценции кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ (1%) и $\text{LaF}_3\text{-Pr}^{3+}$ (0,1 – 10%). Измерения выполнены на установке для спектрально-кинетических исследований [7], на которой реализована методика разделения спектров возбуждения кратковременной ($\tau \lesssim 5$ нс) и длительной ($\tau > 1$ мкс) компонент свечения, использующая импульсную структуру синхротронного излучения. Регистрация свечения осуществлялась либо ФЭУ-71, расположенным непосредственно в вакуумном объеме камеры для образцов (спектральная область регистрации 160–600 нм), либо ФЭУ-106, расположенным вне вакуумного объема (область регистрации 200–800 нм). Кристаллы $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ и $\text{LaF}_3\text{-Pr}^{3+}$ были выращены методом вертикально направленной кристаллизации в инертной атмосфере, содержащей фторирующие добавки. Для сравнения в работе приведены также спектры возбуждения люминесценции NdF_3 (концентрация примесей $< 0,2\%$) и PrF_3 (концентрация примесей $< 0,1\%$), измеренные в [6].

В работе [4] установлено, что полоса с максимумом при 173 нм, наблюдающаяся в спектрах люминесценции кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ [1, 2], имеет время распада 6,3 нс. С целью изучения природы этой кратковременной компоненты свечения нами были измерены разрешенные во времени спектры возбуждения люминесценции кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ (1%) с регистрацией ФЭУ-71 (рис. 1б). Кратковременная компонента имеет интенсивную широкую полосу возбуждения с максимумом около 8,5 эВ и с очень невысокой эффективностью возбуждается в области фундаментального поглощения LaF_3 при $h\nu > 10$ эВ (для LaF_3 ширина запрещенной зоны $E_g \gtrsim 10$ эВ [8]). При больших концентрациях Nd^{3+} интенсивность кратковременной компоненты при возбуждении в области $h\nu > 10$ эВ должна возрасти [9]. Полученный спектр возбуждения кратковременной компоненты хорошо согласуется с измеренным в [1, 10] в области $h\nu < 10$ эВ спектром возбуждения ВУФ свечения $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ (0,5%). Возможности экспериментальной установки не позволяют полностью разделить спектры возбуждения нескольких компонент свечения с временами распада в наносекундном диапазоне, поэтому в спектре возбуждения кратковременной люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ возможен вклад компоненты с $\tau = 14$ нс, также зарегистрированной в [4] (в частности, эта компонента может быть ответственна за особенность при $h\nu \simeq 10$ эВ).

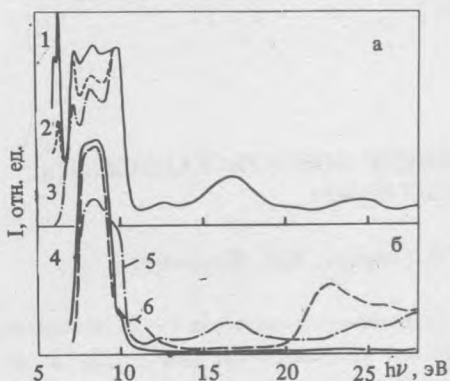
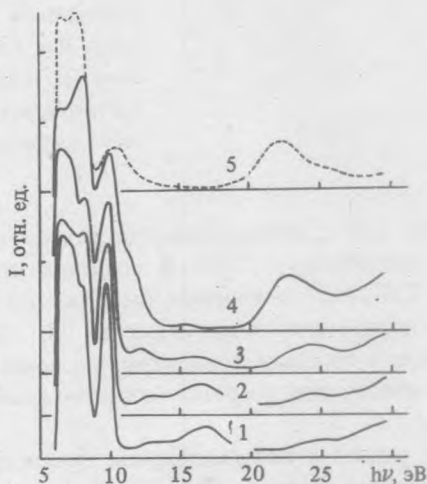


Рис. 1. а) Спектры возбуждения люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ (1%) с регистрацией ФЭУ-106 (без временного разрешения): без фильтра (1), с фильтром БС-4 (2), с фильтром ЖС-4 (3). б) Спектры возбуждения кратковременной (4) и длительной (5) компонент люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Nd}^{3+}$ (1%); спектр возбуждения люминесценции NdF_3 (6) /6/; регистрация ФЭУ-71 без фильтра.

Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Pr}$ с концентрацией Pr^{3+} : 0,1% (1); 0,5% (2); 2% (3) и 10% (4); спектр возбуждения люминесценции PrF_3 (5) /6/; регистрация ФЭУ-106 с фильтром БС-4.



Спектр возбуждения кратковременной компоненты свечения $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ в области $h\nu = 7 - 10$ эВ хорошо соответствует спектру возбуждения собственного ультрафиолетового свечения NdF_3 (рис. 1б), обладающего при комнатной температуре очень коротким временем затухания ($\tau < 1$ нс). Этот результат согласуется с интерпретацией кратковременной люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ (данной в /1, 4, 10/) и NdF_3 /6/ как обусловленной излучательными переходами $5d-4f$ в Nd^{3+} , причем во втором случае — в ионах основного вещества. Кристаллы NdF_3 , в которых доминирует кратковременная собственная люминесценция, также могут быть рекомендованы в качестве быстрых ультрафиолетовых сцинтилляторов для твердотельных сцинтилляционных пропорциональных камер.

В спектрах возбуждения длительных компонент свечения $\text{LaF}_3\text{-Nd}$, регистрируемых в различных спектральных областях (рис. 1а), можно выделить область $h\nu = 6 - 10$ эВ внутрицентрового возбуждения свечения, где помимо ионов Nd^{3+} могут давать вклад также и другие неконтролируемые примеси (спектры 1 — 3 нормированы к максимуму при $h\nu \approx 10$ эВ). Тем не менее, довольно узкий пик возбуждения ультрафиолетового ($\lambda = 200 - 300$ нм) свечения при $h\nu = 6 - 6,5$ эВ можно связать с возбуждением других зарегистрированных в /4/ полос люминесценции Nd^{3+} ($\lambda = 217, 245, 270$ нм), обусловленных переходами $5d-4f$. Максимум при $h\nu \approx 10$ эВ в /10/ приписан возбуждению свечения, связанного с переходами $f-f$ в Nd^{3+} . В области $h\nu = 10 - 20$ эВ спектр возбуждения коррелирует (антибатен) со спектром отражения (поглощения) LaF_3 (спектр отражения LaF_3 приведен, например, в /5, 6/), что является типичным для возбуждения примесного свечения в ионных кристаллах в области фундаментального поглощения. Процессы размножения электронных возбуждений в $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ в области $h\nu > 2E_g$, где происходит интенсивное поглощение на переходах с $5p$ -оболочки La^{3+} , как и в случае $\text{LaF}_3\text{-Eu}$ и $\text{LaF}_3\text{-Yb}$ /5, 6/, оказываются подавленными. Небольшой рост выхода примесного свечения наблюдается лишь при $h\nu > 22$ эВ. Концентрации ионов Nd^{3+} в исследованных кристаллах $\text{LaF}_3\text{-Nd}$ по-видимому оказалось недостаточно для реализации ударного механизма возбуждения центров свечения, ясно наблюдаемого в NdF_3 (рост выхода при $h\nu \gtrsim 20$ эВ).

Одним из характерных проявлений ударного возбуждения примесных центров является смещение в сторону более низких энергий порога роста выхода свечения в предполагаемой области начала фотонного умножения при увеличении концентрации примеси /11/. Для рассмотрения этого эффекта в кристаллах LaF_3 нами была исследована концентрационная зависимость спектров возбуждения люминесценции $\text{LaF}_3\text{-Pr}$, обусловленной излучательными переходами $5d\text{-}4f$ в примесных ионах Pr^{3+} , в широком диапазоне концентраций Pr^{3+} : от 0,1 до 10% (рис. 2). Спектры 1 – 4 нормированы к максимуму при $h\nu \approx 10$ эВ. Поскольку толщина образцов с различным содержанием Pr^{3+} не контролировалась, отличия спектров в области внутрицентрового поглощения ($h\nu = 6 - 9$ эВ) могут быть частично связаны с неполным поглощением возбуждающего излучения. Как ясно видно из рис. 2, действительно, порог роста выхода свечения центров Pr^{3+} в области $h\nu \lesssim 2E_g$ при увеличении концентрации Pr^{3+} от 0,1 до 10% смещается приблизительно с 22,5 на 19 эВ. Этот эффект объясняется тем, что при малых концентрациях примеси, недостаточных для реализации ударного механизма, рост выхода свечения обусловлен процессами размножения электронных возбуждений основного вещества (создания горячими фотоэлектронами вторичных электронно-дырочных пар) при $h\nu > 2E_g$. При большой концентрации примеси длина свободного пробега фотоэлектронов оказывается достаточной для прямого ударного возбуждения примесных центров, а порог роста выхода свечения, связанный с этим механизмом, оказывается существенно меньшим пороговой энергии создания вторичных электронно-дырочных пар /11/. Эффективность возбуждения (интенсивность свечения) центров Pr^{3+} в этой области также возрастает при увеличении концентрации. В "чистом" PrF_3 (кривая 5) порог ударного возбуждения свечения ионов Pr^{3+} (уже основного вещества) расположен около $h\nu \approx 17,5$ эВ. Следует отметить также, что эффективность рекомбинационного возбуждения свечения Pr^{3+} (в области $h\nu = 13 - 19$ эВ) снижается при увеличении концентрации Pr^{3+} , что особенно заметно для "чистого" PrF_3 . Таким образом, результаты измерений для кристаллов $\text{LaF}_3\text{-Pr}$ (0,1 – 10%) подтверждают реализацию ударного механизма возбуждения примесных центров /5, 6/ в области роста выхода примесного свечения в LaF_3 при $h\nu < 2E_g$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yang K. H., De Luca J. A. Appl. Phys. Lett., **29**, 499 (1976).
2. Девяткова Л. И. и др. Письма в ЖЭТФ, **27**, 609 (1978).
3. Waynaut R. W., Klein P. H. Appl. Phys. Lett., **46**, 14 (1985).
4. Schotanus P., Van Eijk C. W. E., Hollander R. W. Nuclear Instruments and Methods A, **272**, 913 (1988).
5. Александров Ю. М., Махов В. Н., Якименко М. Н. ФТТ, **29**, 1896 (1987).
6. Aleksandrov Yu. M., Makhov V. N., Yakimenko M. N. Nuclear Instruments and Methods A, **282**, 597 (1989).
7. Александров Ю. М. и др. ЖПС, **36**, 941 (1982).
8. Hunter W. R., Malo S. A. J. Phys. Chem. Sol., **30**, 2379 (1969).
9. Schotanus P. et al. Nuclear Instruments and Methods A, **284**, 531 (1989).
10. Yang K. H., De Luca J. A. Phys. Rev. B, **17**, 4246 (1978).
11. Горбачев Б. Н. и др. Труды ИФА АН ЭССР, **34**, 30 (1966).

Поступила в редакцию 3 апреля 1990 г.