

МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ. ДИЭЛЕКТРИКИ

MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY. DIELECTRICS

Известия высших учебных заведений. Материалы электронной техники. 2020. Т. 23, № 3. С. 177—185.
DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-177-185

УДК 621.315.671.5

Особенности механизма люминесценции и эффективного запасания энергии в монокристаллах $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$

© 2020 г. В. А. Теджетов^{1,§}, А. В. Подкопаев², А. А. Сысоев²

¹ *Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, Москва, 119049, Россия*

² *АО «Научно-исследовательский институт «Полюс» имени М. Ф. Стельмаха»
ул. Введенского, д. 3, корп. 1, Москва, 117342, Россия*

Аннотация. Развитие физики высоких энергий и медицины вызвало потребность в тяжелых сцинтилляционных материалах, обладающих высоким сечением полного поглощения, гамма-квантов, высоким квантовым выходом и быстродействием. Силикат лютеция, легированный церием $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (LSO), характеризуется высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и квантовым выходом, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности. Приведены результаты спектроскопии оптического поглощения и фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов LSO, полученных модифицированным методом Мусатова. Спектры поглощения демонстрируют фундаментальный край собственного поглощения матрицы $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 \sim 200$ нм и четыре примесные полосы активатора Ce^{3+} в диапазоне 250—375 нм. Ширина запрещенной зоны составила от 6,19 до 6,29 эВ в зависимости от направления оптического луча. Подтверждено, что примесные полосы поглощения соответствуют оптическим переходам в ионах активатора Ce^{3+} , расположенных в двух кристаллографически неэквивалентных позициях Ce^{I} и Ce^{II} . Оценены силы осциллятора для оптических переходов в ионе Ce^{3+} . Спектры ФЛ, возбужденной УФ лазерными импульсами с энергией фотона 3,49 эВ, характеризуются тремя полосами: $\sim 2,96$, $\sim 3,13$ эВ (Ce^{I}) и $\sim 2,70$ эВ (Ce^{II}). Методом термостимулированной люминесценции (ТСЛ) исследована энергетическая структура электронных ловушек в LSO при экспозиции кристаллов УФ источниками с различными спектральными и энергетическими характеристиками. Показано, что все полученные кривые ТСЛ характеризуются, по меньшей мере, двумя максимумами: при 345 и 400 К, с соотношением интенсивности 4 : 1, за которые ответственны электронные ловушки глубиной 0,92—0,96 и 1,12—1,18 эВ. При экспозиции LSO наиболее мощным излучением ртутной лампы высокого давления впервые обнаружены ловушки, характеризующиеся глубиной 0,88 эВ. Построена модель энергетической структуры LSO. Установлено, что механизм люминесценции в исследуемом материале является более сложным, чем исключительно внутрицентровый. Показано, что при значительных энергиях возбуждения может происходить ионизация $h\nu_a + \text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e^-$. Сделано предположение, что в процессах запасания энергии возбуждения участвует не только активатор Ce, но и зона проводимости, а также ловушечные состояния, локализованные вблизи нее.

Ключевые слова: спектроскопия оптического поглощения, фотолюминесценция, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, метод Мусатова

Введение

В последние два десятилетия в связи с быстрым развитием физики высоких энергий и медицины возникла потребность в тяжелых сцинтилляционных материалах, обладающих высоким сечением полного поглощения, гамма-квантов, высоким квантовым выходом и быстродействием. Силикат

лютеция, легированный церием $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ (LSO), является кристаллическим сцинтиллятором с крайне удачным сочетанием физических и люминесцент-

Теджетов Валентин Алексеевич^{1,§} — ведущий инженер-программист, e-mail: vtedzhetov@imet.ac.ru; **Подкопаев Алексей Викторович**² — начальник сектора; **Сысоев Александр Александрович**² — ведущий специалист, e-mail: leksys_misis@mail.ru

§ Автор для переписки

ных свойств. LSO обладает высокой плотностью, большим эффективным атомным номером и квантовым выходом, что приводит к малой радиационной длине и высокой конверсионной эффективности [1—5]. Максимум люминесценции LSO приходится на область длин волн ~ 420 нм, что дает хорошее согласование со спектральной характеристикой фотоэлектронных умножителей, применяемых в настоящее время в сцинтилляционных детекторах. Потенциально этот материал способен заменить $\text{NaI} : \text{Tl}^+$, являющийся на данный момент основным сцинтилляционным материалом. Существенным недостатком LSO, по-прежнему, является послесвечение, ухудшающее временное разрешение детекторов и ограничивающее применение этого материала. Согласно теории люминесценции кристаллических материалов, явление послесвечения связано с участием в люминесцентном процессе электронных ловушек — дефектов, образующих в запрещенной зоне метастабильные уровни, способные безызлучательно захватывать электроны и высвободить их через длительное время [6]. Разработаны модели фосфоресценции LSO с участием [7, 8] и без участия [9, 10] зоны проводимости, однако, исчерпывающего механизма фосфоресцентных переходов на сегодня не представлено.

Монокристаллы LSO относятся к низшей категории, моноклинной сингонии (точечная группа симметрии — $2/m$, пространственная группа симметрии — $C2/c$). В кристаллической решетке LSO существует два положения для ионов Lu^{3+} :

- ион Lu^{I} окружен семью ионами кислорода (координационный полиэдр — семивершинник);
- ион Lu^{II} — шестью ионами кислорода, образующими искаженный октаэдр.

Чистый Lu_2SiO_5 обладает заурядными люминесцентными свойствами, поэтому для получения интенсивной и быстрой люминесценции, применяемой в детектировании частиц высоких энергий, материал легируется активатором Ce^{3+} . При легировании Ce^{3+} замещает ионы Lu^{3+} и, следовательно, также может оказаться в двух положениях. Элементы Lu и Ce расположены в противоположных концах ряда лантаноидов, поэтому их ионные радиусы существенно отличаются — 0,086 нм (Lu^{3+}) и 0,102 нм (Ce^{3+}). При замещении ионы Ce^{3+} с большей вероятностью локализуются в позициях первого типа, так как при этом происходит меньшая относительная деформация решетки [11].

Ниже представлены результаты, являющиеся этапом исследований, выполняемых авторами, цель которых — изучение механизмов эффективного запаса энергии оптического возбуждения и выявление эффектов, которые позволят управлять люминесцентными свойствами диэлектрических материалов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов.

Методика

Исследованные в работе монокристаллы LSO оптического качества были выращены модифицированным методом Мусатова в направлении, перпендикулярном к плоскости $(3\bar{1}\bar{1})$, без вращения, что обеспечивает получение более совершенных кристаллов [12, 13]. Исследования проводились на образцах пластинчатой ($2 \times 10 \times 10$ мм, поглощение) и кубической ($10 \times 10 \times 10$ мм, ФЛ и ТСЛ) формы, с гранями, ориентированными по кристаллографическим плоскостям $(3\bar{1}\bar{1})$ и (001) .

Для изучения оптико-люминесцентных свойств и установления механизма люминесценции применяли методы спектроскопии поглощения и фотолюминесценции (ФЛ), а также термостимулированной люминесценции (ТСЛ) с использованием экспозиции различными источниками ультрафиолетового (УФ) излучения.

Исследования методом спектроскопии оптического поглощения выполняли на спектрофотометре UV-Vis-NIR Cary 5000 Varian (AgilentTech.) в диапазоне длин волн 180—800 нм при комнатной температуре.

Спектры ФЛ получали, применяя оригинальную методику [14], с использованием монохроматора МДР-23 и фотоэлектронного умножителя ФЭУ100, установленных ортогонально к возбуждающему лазерному лучу. Люминесценцию возбуждали УФ-лазером на основе YAG : Nd ЛТИ-345, позволяющим генерировать световые импульсы с энергией фотонов $h\nu_0 = 3,49$ эВ.

Кривые ТСЛ измеряли при помощи вакуумной установки на основе ВУП-5 в диапазоне температур 125—570 К при возбуждении дейтериевой (ДДС30) и ртутной (ДРЛ400) лампами с временем экспозиции 10, 15, 20 и 30 мин и постоянной скоростью нагрева (4,5, 6,5, 7, 8 и 10 К/мин). Термолюминесцентное свечение регистрировали с использованием светофильтра СЗС-22 (область пропускания 400—600 нм) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ100. Подробное описание этой методики представлено в работе [15].

Результаты и их обсуждение

Оптико-люминесцентные свойства. Спектры оптического пропускания пластинчатых образцов LSO (рис. 1) демонстрируют стабильно высокое пропускание в видимом и ИК-диапазоне длин волн (>400 нм), которое подтверждает оптическое качество монокристаллов, и уменьшение пропускания в УФ-области спектра, характерное для поглощения кристаллической матрицы Lu_2SiO_5 и активатора Ce^{3+} . Линейная аппроксимация края собственного поглощения позволила рассчитать ширину запрещенной зоны E_g , которая в зависимости от ориен-

Рис. 1. Спектры пропускания LSO, измеренные для пластинок различной ориентации. Вставка — линейная аппроксимация края собственного поглощения

Fig. 1. LSO transmission spectra measured for wafers of different orientations. Inset is linear approximation of the intrinsic absorption edge

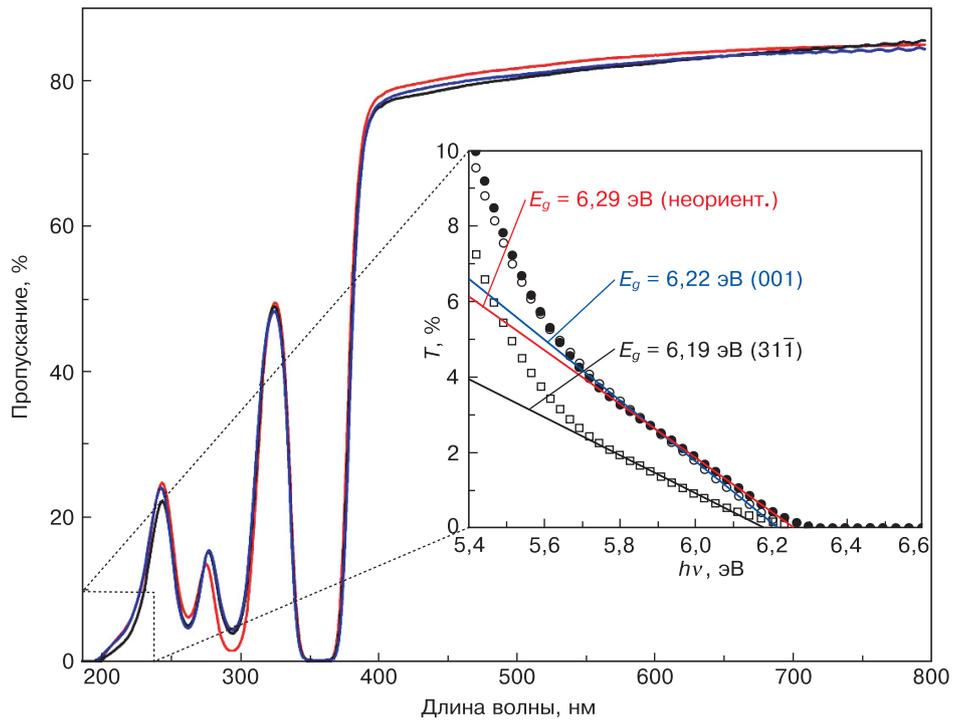
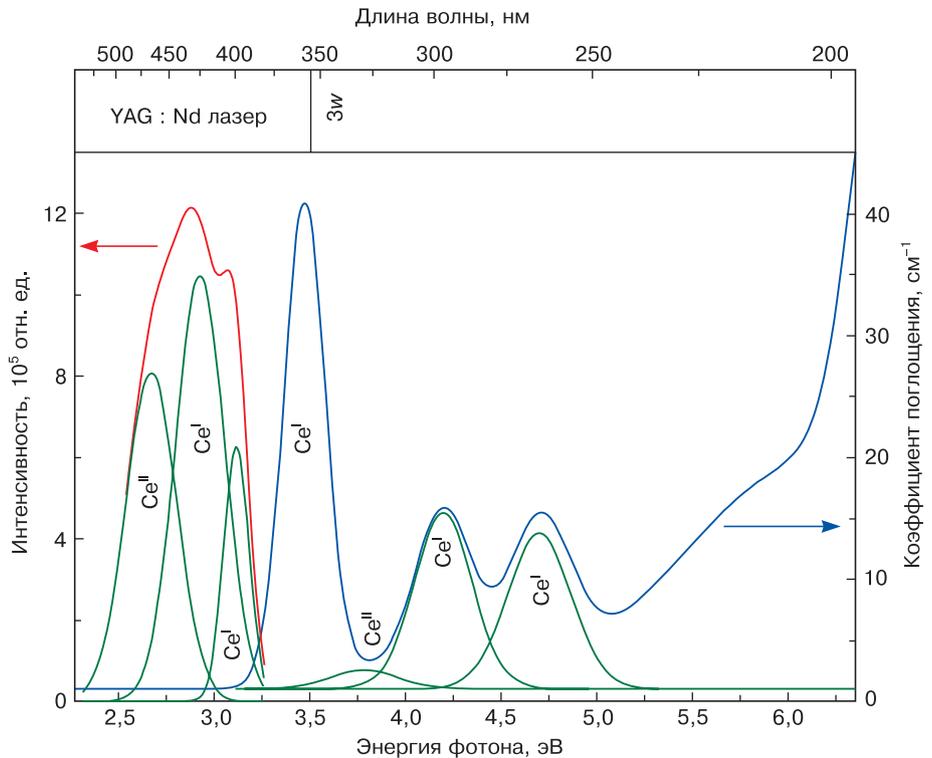


Рис. 2. Спектры поглощения (синяя кривая) и ФЛ (красная), возбуждаемой третьей гармоникой лазера YAG : Nd (3,49 эВ), полученные на образцах LSO пластинчатой (001) и кубической (001)/(311) формы соответственно. Полосы поглощения и ФЛ Ce³⁺ гауссовой формы (зеленая кривая)

Fig. 2. Absorption (blue curve) and PL (red) spectra excited by the third harmonic of a YAG : Nd laser (3.49 eV), obtained on LSO samples of plate (001) and cubic (001)/(311) shapes, respectively. Gaussian absorption and PL bands of Ce³⁺ (green curve)



тации образцов составила 6,22 эВ (001), 6,19 эВ (311) и 6,26 эВ (неориентированные образцы) при $\Delta E_g = \pm 0,005$ эВ, что хорошо согласуется с литературными данными [16, 17].

Для анализа активаторных полос поглощения при 200—400 нм спектры пропускания были преобразованы в спектры поглощения (рис. 2). При этом использовали хорошо известный закон Бугера—Ламберта—Бера (*Beer—Lambert—Bouguer Law*) (1)

и соотношение между длиной волны λ и энергией фотона $h\nu$ (2):

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha l], \quad (1)$$

$$h\nu = \frac{hc}{\lambda}, \quad (2)$$

где I_0, I — интенсивности падающего и прошедшего света соответственно; α — коэффициент опти-

Результаты Гаусс-анализа полос поглощения и люминесценции Ce^{3+} в LSO [Results of Gaussian analysis of absorption and luminescence bands of Ce^{3+} in LSO]

Грань поглощения	Центр тяжести полосы поглощения, эВ ($\Delta h\nu_{ai} \sim 0,02$ эВ)				Грань испускания	Центр тяжести полосы люминесценции, эВ ($\Delta h\nu_{ei} \sim 0,03$ эВ)		
	$h\nu_{a1}$	$h\nu_{a2}$	$h\nu_{a3}$	$h\nu_{a4}$		$h\nu_{e1}$	$h\nu_{e2}$	$h\nu_{e3}$
(001)	3,47	3,72	4,20	4,70	(31 $\bar{1}$)	2,69	2,95	3,13
					—	2,72	2,97	3,12
(31 $\bar{1}$)	3,47	3,74	4,20	4,70	(001)	2,68	2,95	3,12
					—	2,71	2,98	3,13
—	3,47	3,78	4,20	4,70	(001)	2,72	2,97	3,12
					(31 $\bar{1}$)	2,69	2,96	3,13

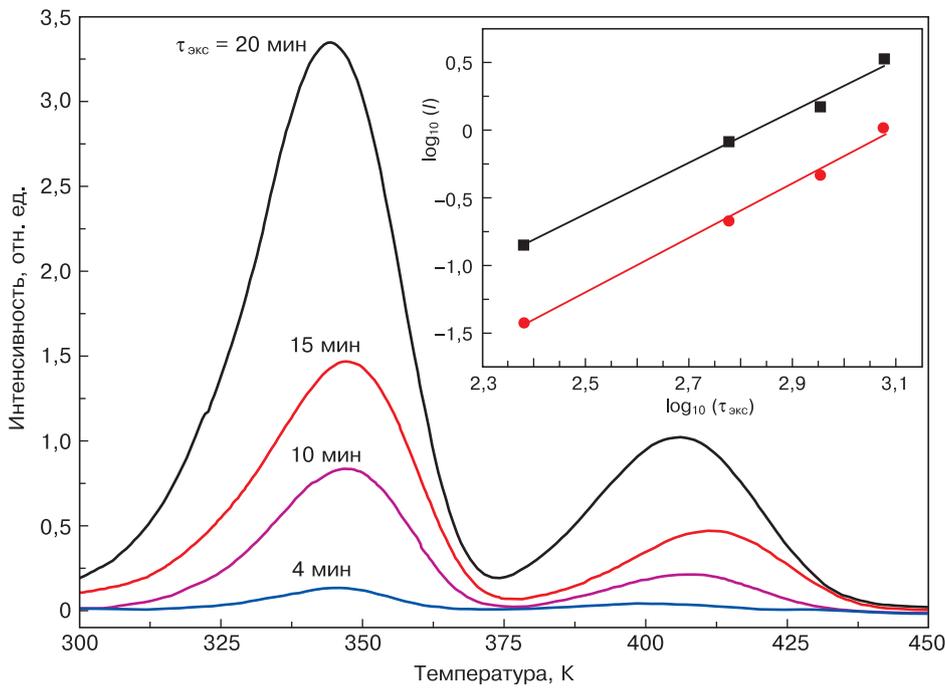


Рис. 3. Кривые ТСЛ LSO, полученные после экспозиции дейтериевой лампой с разным временем экспозиции (4, 10, 15, 20 мин), при скорости нагрева 7 К/мин. Вставка — пропорциональный рост интенсивности термолюминесцентных пиков при увеличении времени экспозиции

Fig. 3. Curves of thermally stimulated luminescence of LSO obtained after exposure to a deuterium lamp with different exposure times (4, 10, 15, 20 min) at a heating rate of 7 K/min. Insert is proportional increase in the intensity of thermoluminescent peaks with increasing exposure time

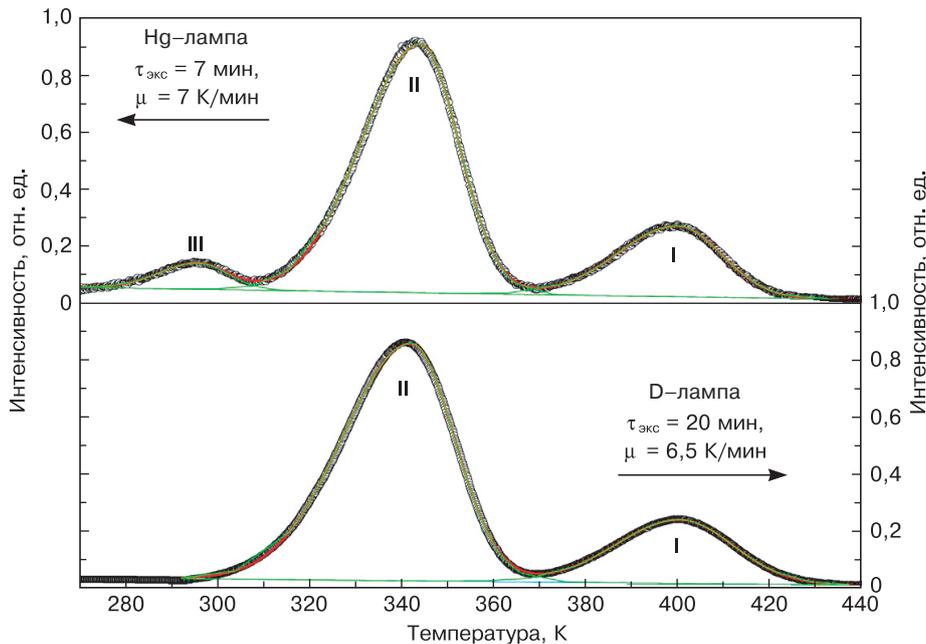


Рис. 4. Кривые ТСЛ LSO, полученные после облучения ртутной и дейтериевой лампой

Fig. 4. Curves of thermostimulated luminescence of LSO obtained after irradiation with a mercury and deuterium lamp

ческого поглощения среды; l — толщина образца; h — постоянная Планка; ν — частота излучения; c — скорость света в вакууме.

Спектры ФЛ (рис. 2) образцов LSO кубической формы в разной ориентации (здесь и далее: (грань возбуждения)/(грань люминесцентного отклика)) были получены преобразованием зависимостей $I(\lambda)$ в $I(h\nu)$ с использованием формулы (3) для выполнения условия сохранения лучистого потока $dF = Idh\nu = Id\lambda$:

$$I(h\nu) = I(\lambda) \frac{\lambda^2}{c}. \quad (3)$$

Аппроксимация спектров поглощения и ФЛ функцией Гаусса позволила идентифицировать четыре полосы поглощения и три полосы люминесценции, положение которых (табл. 1) в зависимости от ориентации образца практически не изменяется (находится в пределах погрешности измерения). Полосы поглощения соответствуют оптическим переходам в ионах Ce^{3+} [16, 17], расположенных в двух кристаллографически неэквивалентных позициях: Ce^{I} (при 3,47, 4,2 и 4,7 эВ) и Ce^{II} (при 3,74 эВ). Спектры ФЛ демонстрируют полосы при ~2,96 и ~3,13 эВ (приписываемые Ce^{I}) и полосу при ~2,70 эВ (приписываемую Ce^{II}), упоминаемые в работах [17—19].

Термостимулированная люминесценция. Из спектральных характеристик поглощения Ce^{3+} в LSO следует, что для эффективного запасаения энергии возбуждения возможно использование газоразрядных ламп с УФ-спектром излучения, а положение полос люминесценции позволяет фиксировать термолюминесцентное свечение, используя достаточно простую аппаратуру — оптические стекла и фотоэлектронный умножитель.

В методе ТСЛ величина скорости нагрева μ образца оказывает существенное влияние на регистрируемые кривые, поэтому были проведены эксперименты при различных значениях μ . Данные, полученные при скорости нагрева 4 К/мин характеризуются низким соотношением сигнал-шум, что существенно затрудняет их обработку. При скоростях нагрева выше 10 К/мин наблюдается термиче-

ское разрушение образцов, о чем свидетельствует появление на кривых ТСЛ вспышек, обусловленных триболюминесценцией. Скорость нагрева 7 К/мин позволяет получать достаточно интенсивные кривые без разрушения образцов.

Экспериментальные зависимости, полученные после экспозиции дейтериевой лампы (рис. 3) при различном времени экспозиции $\tau_{\text{экс}}$ демонстрируют два максимума термовысвечивания: при ~403 К (I) и ~345 К (II), достаточно хорошо изученные [9, 17]. Как и в работах [9, 17] в низкотемпературном интервале (100—300 К) термолюминесценция не обнаружена. Интенсивности пиков I и II находятся в соотношении 1 : 4 и пропорционально возрастают при увеличении времени экспозиции с 4 до 20 мин (см. рис. 3, вставка). При этом структура и положение максимумов существенно не изменяются. Использование для экспозиции ртутной лампы приводит к появлению на кривых ТСЛ (рис. 4) дополнительного пика интенсивности, соответствующего температуре 300 К (III), не упоминаемого ранее в литературе.

Полученные кривые были аппроксимированы асимметричной функцией Гаусса:

$$y = y_0 + \frac{\sqrt{2}A}{\sqrt{\pi}(w_1 + w_2)} \exp\left[-\frac{(x - x_c)^2}{2w_{1,2}^2}\right], \quad (4)$$

Для расчета параметров электронных ловушек (**ЭЛ**) использовали метод анализа полного профиля термолюминесцентной кривой, основанный на линейной аппроксимации зависимости интенсивности излучения $I(T)$, обусловленного опустошением электронных ловушек в координатах $\ln[I(T)/S(T)] - 1/T$:

$$\ln \frac{I(T)}{n^l} = -\frac{E_i}{kT} + \ln \frac{s}{\mu}, \quad (5)$$

где n^l — количество заполненных ЭЛ, пропорциональное площади $S(T)$, занимаемой высокотемпературной частью кривой; E_i — глубина или энергия активации ЭЛ; s — частотный фактор. Результаты расчета приведены в табл. 2 в сравнении с литературными данными.

Таблица 2

Параметры электронных ловушек в LSO [Parameters of electronic traps in LSO]

УФ-источник экспозиции	Пик	Эксперимент			Источник [9, 17]	
		T_{max} , К	E_i , эВ	$\ln(s, \text{Гц})$	E_i , эВ	$\ln(s, \text{Гц})$
D-лампа, (20 мин, 6,5 К/мин)	I	403±4	1,18 ± 0,04	30,9 ± 0,7	1,17, 1,45	30,5, 29,5
	II	344±3	0,92 ± 0,02	28,4 ± 1,0	0,98, 1,21	29,3, 32,4
Hg-лампа (4—7 мин, 7 К/мин)	I	400±1	1,12 ± 0,03	30,7 ± 0,2	1,17, 1,45	30,5, 29,5
	II	345±2	0,96 ± 0,04	30,0 ± 1,6	0,98, 1,21	29,3, 32,4
	III	298±3	0,88 ± 0,01	32,2 ± 0,3	—	—

В LSO электронные состояния последней валентной зоны и первой зоны проводимости принадлежат $2p$ и $5d$ оболочкам ионов O^{2-} и Lu^{2+} соответственно. Поэтому колебания E_g , полученной из положения края собственного поглощения, главным образом, обусловлены анизотропией плотности электронных состояний анион-катионных пар O^{2-} и Lu^{3+} в кристаллической матрице, расстояния между которыми в зависимости от направления составляют от 0,216 до 0,262 нм [20]. Анизотропия энергии квантов поглощения $h\nu_{a1-a4}$ и квантов излучения $h\nu_{e1-e3}$, согласно теории внутрицентровых излучательных переходов [21], также определяется кристаллическим окружением иона Ce^{3+} . Однако для определения такой взаимосвязи требуется постановка экспериментов при низких температурах (менее 100 К), обеспечивающих малую погрешность определения параметров спектральных полос.

Полное поглощение оптического перехода связано с концентрацией поглощающих центров N , коэффициентом преломления n и силой осциллятора f посредством формулы Смакулы [6]:

$$N(\text{см}^{-3}) = 0,821 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{1}{f} \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{\ln 2}} \alpha_{\max} w, \quad (6)$$

где α — коэффициент поглощения, в см^{-1} ; E — энергия фотона, в эВ; α_{\max} — максимум поглощения; w — полуширина полосы. Следовательно, уравнение (6) может быть преобразовано для расчета сил осциллятора оптических переходов в ионе Ce^{3+} :

$$f = 0,87 \cdot 10^{17} \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \frac{1}{N(\text{см}^{-3})} \alpha_{\max} (\text{см}^{-1}) w (\text{эВ}). \quad (7)$$

Поскольку при введении в LSO церий способен занимать две кристаллографически неэквивалентные позиции, то для расчета сил осцилляторов четырех полос поглощения, описанных выше, следует провести расчет концентрации ионов в позициях Ce^I и Ce^{II} . Молекулярная масса Lu_2SiO_5 составляет 458,017 а.е.м ($7,60308 \cdot 10^{-22}$ кг), а плотность 7,42 г/см³, что позволяет получить элементарный объем, содержащий две неэквивалентные позиции, которые могут быть заняты церием, $V_{эл} = 1,025 \times 10^{-22}$ см³. Концентрация Се в кристаллической решетке можно вычислить как произведение концентрации Се в расплаве (0,2 % (ат.) и коэффициента распределения (0,22), что дает в результате 0,044 % (ат.). Из работы [22] следует, что Се с большей вероятностью локализуется в семикоординатных позициях (Ce^I), чем в шестикоординатных (Ce^{II}) при соотношении концентраций $[Ce^I]/[Ce^{II}] = 4,11$. Используя эти значе-

ния, а также величину $V_{эл}$, получаем концентрации Се в двух неэквивалентных позициях кристаллической решетки: $[Ce^I] = 3,45 \cdot 10^{-18}$ см⁻³ и $[Ce^{II}] = 0,84 \times 10^{-18}$ см⁻³. Для расчета сил осцилляторов использовали показатель преломления LSO ($n = 1,82$ [23]) и спектральные параметры четырех полученных пиков поглощения (см. табл. 1). Значения f (табл. 3), полученные для длинноволновых и наиболее интенсивных пиков, характеризующих оптические переходы внутри Ce^I ($a1$) и Ce^{II} ($a2$), хорошо согласуются с литературными данными [16]. Установлено наличие анизотропии параметра f , однако, ее исследование требует более высокой точности определения полуширины полос поглощения.

Спектральные характеристики излучения УФ-источников, использованных в данной работе для экспозиции в методике ТСЛ, имеют существенные отличия. Так, дейтериевая лампа низкого давления имеет сплошной УФ-спектр, интенсивность которого монотонно убывает по мере уменьшения длины волны, а сила излучения составляет 1,8 мВт/ср. Для ртутной лампы высокого давления характерны интенсивные линии в УФ-области спектра с энергиями фотонов вплоть до 6,5 эВ и сила излучения 310 мВт/ср. Таким образом, излучение ртутной лампы может, основываясь на данных спектроскопии поглощения LSO, обеспечивать не только возбуждение активатора, но и приводить к ионизации Ce^{3+} с выходом электронов в зону проводимости ($h\nu_a + Ce^{3+} = Ce^{4+} + e^-$), и к переходам зона-зона, сопровождающимся образованием электронно-дырочных пар. Анализ данных ТСЛ, полученных при использовании таких источников УФ-излучения, позволяет предположить, что ловушки ответственные за наблюдаемые максимумы, имеют разное происхождение. Действительно, ловушки I и II типа, которые выявлены во всех экспериментах, связаны с центром люминесценции Ce^{3+} или объектами, ассоциированными с ним, в то время как ловушки III типа, термолюминесценция которых наблюдается только при экспозиции ртутной лам-

Таблица 3

Силы осцилляторов для оптических переходов в Ce^{3+} в LSO, рассчитанные по формуле Смакулы [Oscillator strengths for optical transitions in Ce^{3+} in LSO, calculated by the Smakula formula]

Центр полосы поглощения, эВ	Силы осцилляторов f поглощательных переходов ($\Delta f < 0,0001$, если не указано иное)			Источник [16]
	(001)	(31 $\bar{1}$)	—	
3,47 ($a1$)	0,0146	0,0156 ± 0,0001	0,0162	0,0145
3,72—3,78 ($a2$)	0,0049	0,0032	0,0041 ± 0,0002	0,004
4,20 ($a3$)	0,0110	0,0086	0,0082	0,0035
4,70 ($a4$)	0,0072 ± 0,0009	0,0072 ± 0,0002	0,0082 ± 0,0004	0,0035

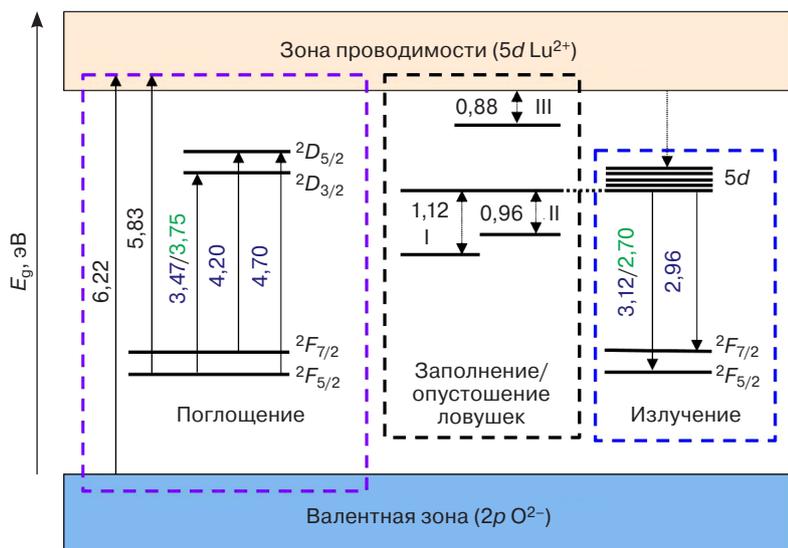


Рис. 5. Возможная энергетическая схема люминесцентных переходов в монокристаллическом LSO. Вертикальные стрелки соответствуют излучательным (сплошная) и безызлучательным (пунктир) электронным переходам

Fig. 5. Possible energy diagram of luminescent transitions in single-crystal LSO. Vertical arrows correspond to radiative (solid) and nonradiative (dashed) electronic transitions

пой, по всей видимости, связаны с состояниями, локализованными вблизи зоны проводимости LSO. В любом случае изучение природы обнаруженных электронных ловушек является предметом дальнейших исследований. Максимумы при температурах выше 400 К [9, 17] в исследованных кристаллах не обнаружены, вследствие того, что их наблюдение возможно только при использовании высокоэнергетического излучения (рентгеновского или гамма).

Сопоставление полученных результатов спектроскопии поглощения и ФЛ, с данными ТСЛ позволяет, используя результаты работ [8, 20], построить схему энергетических уровней, определяющих механизм люминесценции в монокристаллическом LSO (рис. 5). Поглощение квантов с энергиями 3,47—4,70 эВ осуществляется в ионе Ce^{3+} за счет электронных переходов между дублетами 4f (основного) и 5d (возбужденного состояния). При увеличении энергии возбуждающих квантов, вплоть до 5,83 эВ, происходит ионизация центра люминесценции до состояния Ce^{4+} и переход электрона в зону проводимости. Далее возможен захват электронов как на ловушках, локализованных вблизи дна зоны проводимости (III), так и на ловушках, ассоциированных с Ce^{3+} (I, II). Конечной стадии люминесцентного процесса в LSO предшествуют высвобождение электронов из ловушек и безызлучательные переходы электронов из зоны проводимости и верхних 5d уровней иона Ce^{3+} на нижний 5d уровень. Испускание фотонов соответствует электронным переходам с 5d уровней на 4f дублет основного состояния с энергиями 2,96, 3,12 эВ (Ce^{I}) и 2,70 эВ (Ce^{II}). Таким образом можно заключить, что механизм ФЛ в LSO не является исключительно внутримолекулярным,

а в процессах запасаения энергии возбуждения участвует зона проводимости и ловушечные состояния, локализованные вблизи нее.

Заключение

Исследованы спектральные характеристики примеси-активатора Ce^{3+} в монокристаллах LSO, полученных модифицированным методом Мусатова. Для ширины запрещенной зоны установлена зависимость от направления оптического луча в кристалле, обусловленная кристаллической анизотропией. Для центров тяжести примесных полос поглощения и люминесценции Ce^{3+} анизотропия не обнаружена. Методом ТСЛ определены параметры электронных ловушек, участвующих в фосфоресценции. Впервые обнаружены ловушки, характеризующиеся глубиной 0,88 эВ, которые вносят вклад в термолюминесцентный процесс при экспозиции кристаллов более интенсивным излучением ртутной лампы высокого давления. На основе полученных в работе данных построена модель энергетической структуры уровней, определяющих люминесцентные процессы в LSO.

Библиографический список

- Huber J. S., Moses W. W., Andreaco M. S., Petterson O. A LSO scintillator array for a pet detector module with depth of interaction measurement // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2001. V. 48. P. 684—688. DOI: 10.1109/TNS.2003.812449
- Kapusta M., Moszyński M., Balcerzyk M., Braziewicz J., Wolski D., Pawelke J., Klamra W. Comparison of the scintillation properties of LSO:Ce manufactured by different laboratories and of LGSO:Ce // IEEE Transactions on Nuclear Science. 2000. V. 47, Iss. 4. P. 1. P. 1341—1345. DOI: 10.1109/23.872975
- Melcher C. L., Eriksson L. A., Aykac M., Bauer F., Williams C., Loope M., Schmand M. Current and future use of LSO: Ce scintillators in pet // NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics. 2006. P. 243—257. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_10
- Dorenbos P. Directions in scintillation materials research // NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics. 2006. P. 191—207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8
- Valais I., David S., Michail C., Konstantinidis A., Kandarakis I., Panayiotakis G. S. Investigation of luminescent properties of LSO:Ce, LYSO:Ce and GSO:Ce crystal scintillators under low-energy γ -ray excitation used in nuclear imaging // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. 2007. V. 581, Iss. 1—2. P. 99—102. DOI: 10.1016/j.nima.2007.07.037
- Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1961. 199 с.
- Laguta V. V., Nikl M. Electron spin resonance of paramagnetic defects and related charge carrier traps in complex oxide scintillators // Phys. Status Solidi (B): Basic Research. 2013. V. 250, Iss. 2. P. 254—260. DOI: 10.1002/pssb.201200502
- Знаменский Н. В., Манькин Э. А., Петренко Е. А., Юкина Т. Г., Малюкин Ю. В., Жмурич П. Н., Гринев В. В., Масалов А. А., Шпак А. П. Природа и механизм заряда электронных ловушек в кристалле $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ // Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2004. Т. 126, № 2. С. 435—443.
- Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Bos A. J. J., Melcher C. L. Afterglow and thermoluminescence properties of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}$ scintillation crystals // J. Phys.: Condensed Matter. 1994. V. 6. P. 4167—4180. DOI: 10.1088/0953-8984/6/22/016

10. Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds // *J. Luminiscence*. 2013. V. 134. P. 310—318. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.028
11. Вараксин А. Н., Соболев А. Б., Кузнецов А. Ю., Кеда О. А. Моделирование примеси церия в кристаллах LSO методом молекулярной статистики // *Физика твердого тела*. 1997. Т. 39, № 3. С. 491—492.
12. Antich P., Parkey R., Tsyganov E., Garmash V., Zheleznykh I. Comparison of LSO samples produced by Czochralsky and modified Musatov methods // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2000. V. 441, Iss. 3. P. 551—557. DOI: 10.1016/S0168-9002(99)00982-1
13. Бессонова Л. О., Гармаш В. М., Гармаш М. В., Теджетов В. А. Получение и исследование влияния условий выращивания на совершенство и морфологические особенности кристаллов силиката лутетия, легированного церием // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2007. № 1. С. 40—44.
14. Гармаш В. М., Теджетов В. А., Якимова И. О. Корреляция люминесцентных свойств с температурой плавления в кристаллах вольфраматов элементов второй группы // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2009. № 3. С. 26—32.
15. Тимохин В. М., Гармаш В. М., Теджетов В. А. Технология термостимулированной диагностики анизотропии и оптических осей кристаллов // *Известия вузов. Материалы электронной техники*. 2020. Т. 23, № 2. С. 99—108. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108
16. Cooke D., Bennett B., McClellan K., Roper J., Whittaker M., Portis A. Electron–lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium–doped lutetium oxyorthosilicate // *Phys. Rev. B: Condensed Matter*. 2000. V. 61. P. 11973—11978. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11973
17. Chen Y., Liu B., Shi Ch., Ren G., Zimmerer G. The temperature effect of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ luminescence // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. 2005. V. 537, N 1–2. P. 31—35. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.226
18. Yukihara E. G., Jacobsohn L. J., Blair M. W., Bennet B. L., Tornga S. C., Muenchausen R. E. Luminescence properties of Ce–doped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals // *J. Luminiscence*. 2010. V. 130. P. 2309—2316. DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.07.010
19. Kitaura M., Tanaka S., Itoh M., Optical properties and electronic structure of Lu_2SiO_5 crystals doped with cerium ions: Thermally–activated energy transfer from host to activator // *J. Luminiscence*. 2015. V. 158. P. 226—230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.010
20. Pidel L., Guillot–Noël O., Kahn–Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate scintillators $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Lu_2SiO_5 // *J. Phys. Chem. Solids*. 2006. V. 67, N 4. P. 643—650. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.10.175
21. Гурвич А. М. *Введение в физическую химию кристаллофосфоров*. М.: Высш. шк., 1971. 336 с.
22. Naud J. D., Tombrello T. A., Melcher C. L., Schweitzer J. S. The Role of Cerium Sites in the Scintillation Mechanism of LSO // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1996. V. 43, N 3. P. 1324—1326. DOI: 10.1109/23.507059
23. Ананьева Г. В., Карапетян В. Е., Коровкин А. М., Меркулаева Т. И., Песчанская И. А., Савинова И. Р., Феодоров П. П. Структурные характеристики и физические свойства кристаллов диорто(пиро)силикатов лантаноидов, иттрия и скандия, выращенных методом Чохральского // *Известия Академии наук СССР. Неорганические материалы*. 1982. Т. 18, № 3. С. 442—445.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ № 18–32–00656 мол_а (Исследование взаимосвязи оптико–люминесцентных и механических явлений, обусловленной обратимой ионизацией активатора Ce^{3+} в монокристаллах $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$).

Статья поступила в редакцию 19 апреля 2020 г.

Izvestiya vuzov. Materialy elektronnoi tekhniki = Materials of Electronics Engineering. 2020, vol. 23, no. 3, pp. 177—185. DOI: 10.17073/1609-3577-2020-3-177-185

Mechanism of luminescence and efficient energy storage in $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ single crystals

V. A. Tedzhetrov^{1,§}, A. V. Podkopaev², A. A. Sysoev²

¹ *National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia*

² *POLYUS Research Institute of M.F. Stelmakh JSC, 3–1 Vvedenskogo Str., Moscow 117342, Russia*

Abstract. The development of high energy physics and medicine has raised the necessity of heavy scintillating materials with a large total gamma quantum absorption cross–section, high quantum output and fast response. Cerium doped lutetium silicate $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ (LSO) has high density, large effective atomic number and high conversion efficiency. In this work we have reported optical absorption spectroscopy and photoluminescence data for LSO single crystals grown using the modified Musatov method. The absorption spectra show the fundamental intrinsic absorption edge of Lu_2SiO_5 at ~200 nm and four extrinsic absorption bands of Ce^{3+} activator near 250—375 nm. The band gap is 6.19 to 6.29 eV depending on optical beam direction. We have confirmed that the extrinsic absorption bands correspond to optical transitions in Ce^{3+} activator ions localized in two crystallographically non–equivalent Ce^I and Ce^{II} positions. We have estimated that oscillator force for the optical transitions in Ce^{3+} ions. The photoluminescence spectra excited by 3.49 eV photon energy UV laser contain three bands: ~2.96 eV, ~3.13 eV (Ce^I) and ~2.70 eV (Ce^{II}). The energy structure of electron traps in LSO has been studied with thermally stimulated luminescence, the crystals being exposed to UV with different spectral

Valentin A. Tedzhetrov^{1,§}: Leading Engineer–Programmer, <https://orcid.org/0000-0003-3733-9713> (vtedzhetrov@imet.ac.ru); **Alexey V. Podkopaev²:** Head of the Sector; **Alexander A. Sysoev²:** Leading Specialist (leksys_misis@mail.ru)

§ Corresponding author

and energy parameters. All the experimental thermally stimulated luminescence curves contain at least two peaks at 345 and 400 K with a 4 : 1 intensity ratio attributable to electron traps at 0.92–0.96 and 1.12–1.18 eV. LSO exposure to high pressure mercury lamp radiation having the highest energy has for the first time showed the presence of traps at 0.88 eV. A model of the energy structure of LSO has been developed. The luminescence mechanism in the material is more complex than purely intracenter one. We show that high excitation energies may lead to ionization by the mechanism $h\nu_a + \text{Ce}^{3+} = \text{Ce}^{4+} + e^-$. We have assumed that the storage of excitation energy involves not only Ce^{3+} activator but also the conduction band as well as trap states localized near the conduction band.

Keywords: optical absorption spectroscopy, photoluminescence, $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$, Musatov method

References

- Huber J. S., Moses W. W., Andreaco M. S., Petterson O. A LSO scintillator array for a pet detector module with depth of interaction measurement. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2001, vol. 48, pp. 684–688. DOI: 10.1109/TNS.2003.812449
- Kapusta M., Moszyński M., Balcerzyk M., Braziewicz J., Wolski D., Pawelke J., Klamra W. Comparison of the scintillation properties of LSO:Ce manufactured by different laboratories and of LGSO:Ce. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 2000, vol. 47, no. 4, p. 1, pp. 1341–1345. DOI: 10.1109/23.872975
- Melcher C. L., Eriksson L. A., Aykac M., Bauer F., Williams C., Loope M., Schmand M. Current and future use of LSO: Ce scintillators in pet. *NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics*, 2006, pp. 243–257. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_10
- Dorenbos P. Directions in scintillation materials research. *NATO Security through Science. Series B: Physics and Biophysics*, 2006, pp. 191–207. DOI: 10.1007/1-4020-5093-3_8
- Valais I., David S., Michail C., Konstantinidis A., Kandarakis I., Panayiotakis G. S. Investigation of luminescent properties of LSO:Ce, LYSO:Ce and GSO:Ce crystal scintillators under low-energy γ -ray excitation used in nuclear imaging. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2007, vol. 581, no. 1–2, pp. 99–102. DOI: 10.1016/j.nima.2007.07.037
- Curie D. Luminescence crystalline. Paris: Dunod, 1960, 209 p.
- Laguta V. V., Nikl M. Electron spin resonance of paramagnetic defects and related charge carrier traps in complex oxide scintillators. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 2013, vol. 250, no. 2, pp. 254–260. DOI: 10.1002/pssb.201200502
- Znamenskii N. V., Manykin E. A., Petrenko E. A., Yukina T. G., Malyukin Yu. V., Zhmurin P. N., Grinev B. V., Masalov A. A., Shpak A. P. The nature and mechanism of charging of electron traps in $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$. *J. Experimental and Theoretical Physics*, 2004, vol. 99, pp. 386–393. DOI: 10.1134/1.1800196
- Dorenbos P., Van Eijk C. W. E., Bos A. J. J., Melcher C. L. Afterglow and thermoluminescence properties of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}$ scintillation crystals. *J. Phys.: Condensed Matter*, 1994, vol. 6, pp. 4167–4180. DOI: 10.1088/0953-8984/6/22/016
- Dorenbos P. Electronic structure and optical properties of the lanthanide activated $\text{RE}_3(\text{Al}_{1-x}\text{Ga}_x)_5\text{O}_{12}$ (RE = Gd, Y, Lu) garnet compounds. *J. Luminescence*, 2013, vol. 134, pp. 310–318. DOI: 10.1016/j.jlumin.2012.08.028
- Varaksin A. N., Sobolev A. B., Kuznetsov A. Yu., Keda O. A. Molecular–statics simulation of the cerium impurity in LSO crystals. *Physics of the Solid State*, 1997, vol. 39, pp. 426–427. DOI: 10.1134/1.1129849
- Antich P., Parkey R., Tsyganov E., Garmash V., Zheleznykh I. Comparison of LSO samples produced by Czochralsky and modified Musatov methods. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2000, vol. 441, no. 3, pp. 551–557. DOI: 10.1016/S0168-9002(99)00982-1
- Bessonova L. O., Garmash V. M., Garmash M. V., Tedzhetov V. A. Growth and study of the effect of growth conditions on the structural perfection and morphological properties of cerium doped lutetium silicate crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2007, no. 1, pp. 40–44. (In Russ.)
- Garmash V. M., Tedzhetov V. A., Yakimova I. O. Correlation between the luminescent properties and the melting point in second column tungstate crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2009, no. 3, pp. 26–32. (In Russ.)
- Timokhin V. M., Garmash V. M., Tedzhetov V. A. Technology for thermostimulated diagnostics of anisotropy and optical axes of crystals. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii. Materialy Elektronnoi Tekhniki = Materials of Electronics Engineering*, 2020, vol. 23, no. 2, pp. 99–108. (In Russ.). DOI: 10.17073/1609-3577-2020-2-99-108
- Cooke D., Bennett B., McClellan K., Roper J., Whittaker M., Portis A. Electron–lattice coupling parameters and oscillator strengths of cerium–doped lutetium oxyorthosilicate. *Phys. Rev. Series B: Condensed Matter*, 2000, vol. 61, pp. 11973–11978. DOI: 10.1103/PhysRevB.61.11973
- Chen Y., Liu B., Shi Ch., Ren G., Zimmerer G. The temperature effect of $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ luminescence. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2005, vol. 537, no. 1–2, pp. 31–35. DOI: 10.1016/j.nima.2004.07.226
- Yukihara E. G., Jacobsohn L. J., Blair M. W., Bennet B. L., Tornga S. C., Muenchausen R. E. Luminescence properties of Ce–doped oxyorthosilicate nanophosphors and single crystals. *J. Luminescence*, 2010, vol. 130, no. 12, pp. 2309–2316. DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.07.010
- Kitaura M., Tanaka S., Itoh M. Optical properties and electronic structure of Lu_2SiO_5 crystals doped with cerium ions: Thermally–activated energy transfer from host to activator. *J. Luminescence*, 2015, vol. 158, pp. 226–230. DOI: 10.1016/j.jlumin.2014.10.010
- Pidol L., Guillot–Noël O., Kahn–Harari A., Viana B., Pelenc D., Gourier D. EPR study of Ce^{3+} ions in lutetium silicate scintillators $\text{Lu}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ and Lu_2SiO_5 . *J. Phys. Chem. Solids*, 2006, vol. 67, no. 4, pp. 643–650. DOI: 10.1016/j.jpcs.2005.10.175
- Gurvich A. M. *Vvedenie v fizicheskuyu khimiyu kristalofosforov* [Introduction to the physical chemistry of phosphor crystals]. Moscow: Vyshaya shkola, 1971, 336 p. (In Russ.)
- Naud J. D., Tombrello T. A., Melcher C. L., Schweitzer J. S. The Role of Cerium Sites in the Scintillation Mechanism of LSO. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 1996, vol. 43, pp. 1324–1326. DOI: 10.1109/23.507059
- Anan'eva G. V., Karapetyan V. E., Korovkin A. M., Merkulyaeva T. I., Peschanskaya I. A., Savinova I. R., Feofilov P. P. Structural characteristics and physical properties of crystals of diortho (pyro) silicates of lanthanides, yttrium and scandium grown by the Czochralski method. *Izv. akad. nauk SSSR, Neorg. Mater.*, 1982, vol. 18, no. 3, pp. 442–445. (In Russ.)

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research No. 18–32–00656 mol_a (Study of the relationship between optical–luminescent and mechanical phenomena caused by reversible ionization of the Ce^{3+} activator in $\text{Lu}_2\text{SiO}_5 : \text{Ce}^{3+}$ single crystals).

Received April 19, 2020

* * *