

Аномальная люминесценция околопримесных экситонов в кристаллах боратов лития, легированных ионами церия

И. Н. Огородников¹⁾, В. А. Пустоваров

Уральский федеральный университет, 620002 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 10 июля 2012 г.

В работе экспериментально зарегистрированы спектры и кинетика затухания аномальной ($\tau < 10$ нс) люминесценции кристаллов $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}$. Методом времязрешенной ВУФ-спектроскопии показано, что оптические переходы при 6.2 эВ, обусловленные переносом электрона с основного $4f^1$ состояния Ce^{3+} на автоионизационные состояния вблизи дна зоны проводимости (ЗП) матрицы, приводят к формированию околопримесного экситона, дырочный компонент которого локализован на $4f$ -состоянии Ce^{3+} , а электрон – на состояниях дна ЗП. Установлено, что распад такого экситона в $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}^{3+}$ происходит путем излучательной рекомбинации, приводящей к быстрой люминесценции при 4.25 эВ. Определен энергетический порог формирования околопримесного экситона и рассчитаны функции распределения элементарных релаксаций по константам скоростей реакции $H(k)$, определяющие кинетику затухания и процессы тушения люминесценции.

Введение. В широкозонных оптических кристаллах при энергии возбуждения, предшествующей фотоионизации примесных ионов Ce^{3+} , возможно формирование коррелированной электронно-дырочной пары – околопримесного экситона $[\text{Ce}^{4+} + e_b^-]$. Дырочный компонент локализован на $4f$ -состоянии примесного иона церия, а электрон находится на автоионизационном состоянии вблизи дна зоны проводимости в притягивающем потенциальном поле локализованной дырки. Гипотезу о существовании такого экситона и его безызлучательном распаде применяли для объяснения немонотонного профиля кинетики затухания и необычной температурной зависимости классической $5d-4f$ -люминесценции ионов Ce^{3+} в различных матрицах, например, в [1, 2].

В кристаллических матрицах со структурой эльпазолита, легированных трехвалентными ионами Ce^{3+} , была обнаружена так называемая аномальная люминесценция, интерпретированная как излучательный распад околопримесного экситона $[\text{Ce}^{4+} + e_b^-]$. Специфические характеристики аномальной люминесценции, полученные в кристаллах Cs_3LuCl_6 [3], $\text{Cs}_2\text{Li}(\text{Y},\text{Lu})\text{Cl}_6$ [4, 5], $\text{Cs}_2\text{Na}(\text{La},\text{Y},\text{Lu})\text{Br}_6$ [6], позволили уточнить электронную структуру и механизмы процессов передачи энергии электронных возбуждений для кристаллических матриц со структурой эльпазолита. Однако нам не известны данные об обнаружении аномальной люминесценции в других кристалличес-

ких системах с трехвалентными редкоземельными ионами.

Кристаллы литий-гадолиниевого ортобората $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ (LGBO) служат модельным объектом для системы $\text{Li}_6\text{ReB}_3\text{O}_9$, где $\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$. Особенностью последней является наличие редкоземельного иона Re^{3+} в составе кристаллической матрицы. Однако при фотовозбуждении кристаллов LGBO, легированных трехвалентными ионами Ce^{3+} , до сих пор не наблюдалось излучательного распада околопримесных экситонов $[\text{Ce}^{4+} + e_b^-]$. Дело в том, что полосы собственного поглощения LGBO, обусловленные оптическими переходами $^8S_{7/2} \rightarrow ^6I_j$ и $^8S_{7/2} \rightarrow ^6G_j$ в матричных ионах Gd^{3+} , перекрываются по энергетическому положению с ожидаемыми полосами свечения и возбуждения околопримесного экситона.

В настоящей работе впервые экспериментально зарегистрированы спектры и кинетика затухания аномальной люминесценции, возникающей при излучательном распаде экситона $[\text{Ce}^{4+} + e_b^-]$ в кристаллах LGBO, легированных ионами Ce^{3+} .

Эксперимент. В работе использовались кристаллы LGBO, легированные ионами Ce^{3+} (4.5 ат.%), выращенные методом Чохральского в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков) [7]. Исследованные образцы LGBO:Ce имели вид плоскопараллельных пластинок с размерами $10 \times 5 \times 2$ мм³.

Спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения люминесценции (ВФЛ) измерены при температурах 6 и 293 К в стационарном режиме (ТИ) и в режиме с временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением станции

¹⁾ e-mail: igor.ogorodnikov@bk.ru

SUPERLUMI в лаборатории HASYLAB (Hamburg, Germany) [8]. Для возбуждения ФЛ в диапазоне 3.7–26 эВ использовался двухметровый вакуумный монохроматор со спектральным разрешением 0.32 нм. Продувной гелиевый криостат обеспечивал вакуум не хуже $7 \cdot 10^{-8}$ Па. Излучение ФЛ регистрировалось с помощью монохроматора ARC Spectra Pro-308i (длиной 0.3 м) и фотоумножителя R6358P Hamamatsu. Импульсы возбуждения накопителя DORIS имели ширину на полувысоте (FWHM) 130 пс и период повторения 96 нс. Регистрацию времяразрешенных спектров выполняли в двух независимых временных окнах, синхронизированных относительно импульса возбуждения: 0.8–18.1 нс (TW1) и 126.8–189.4 нс (TW2). Параметры временных окон выбирались с учетом кинетики затухания ФЛ. При измерении спектров ВФЛ нормировку на одинаковое число падающих фотонов проводили с использованием салицилата натрия, квантовый выход люминесценции в котором не зависит от энергии фотонов при $h\nu > 3.7$ эВ.

В спектре ФЛ LGBO:Ce (рис. 1) наблюдаются полосы $5d-4f$ -люминесценции примесных ионов Ce^{3+} (3.0–3.5 эВ) и собственного свечения LGBO при 3.95–3.97 эВ, обусловленного переходами ${}^6P_j \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в матричных ионах Gd^{3+} . При регистрации времяразрешенных спектров во временном окне TW1 обнаружена новая полоса быстрой люминесценции с максимумом при 4.25 эВ (FWHM = 0.53 эВ), которая эффективно возбуждается при $T = 293$ К и $h\nu = 6.2$ эВ. Новая полоса ФЛ имеет примесную природу, поскольку ее интенсивность изменяется соответственно содержанию примеси Ce^{3+} в кристалле. Однако спектроскопические характеристики новой полосы ФЛ заметно отличаются как от $5d-4f$ -люминесценции Ce^{3+} , так и от люминесценции матричных ионов Gd^{3+} .

В спектрах ВФЛ LGBO:Ce (рис. 2) проявляются $4f-4f$ -переходы в Gd^{3+} с основного ${}^8S_{7/2}$ -состояния на возбужденные состояния 6D_j (5.05 эВ) и 6G_j (6.1 и 6.3 эВ), $4f-5d$ -переходы в Ce^{3+} на высоковозбужденные $5d$ -состояния (5.3 и 5.7 эВ), а также полоса поглощения с переносом заряда (6.6–6.8 эВ). Спектры ВФЛ-полосы при 4.25 эВ заметно отличаются: в спектрах TW1 и TI доминирует полоса при 6.25 эВ, а малоинтенсивный спектр TW2 слабо структурирован.

Кинетика затухания ФЛ (рис. 3) зависит от условий эксперимента. Моноэкспоненциальный закон затухания ($\tau = 28$ нс) наблюдается при внутрицентровом возбуждении $5d-4f$ люминесценции Ce^{3+} . При $h\nu = 6.2$ эВ во всех полосах ФЛ наблюдается немо-

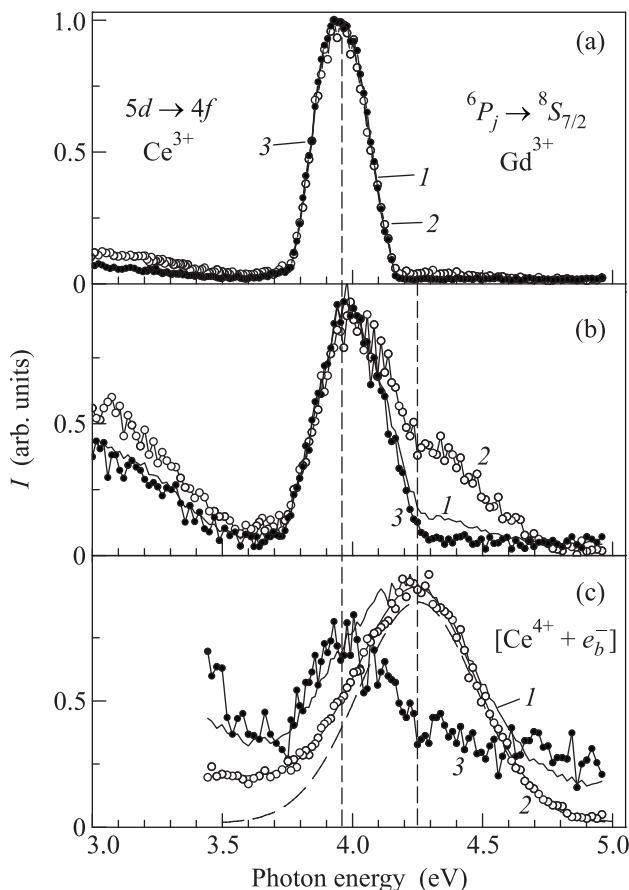


Рис. 1. Стационарные (1) и времяразрешенные – (2, 3) спектры ФЛ кристалла LGBO при 6 (a, b) и 293 (c) К, измеренные во временных окнах TW1 (2) и TW2 (3) при возбуждении в полосах при 6.78 (a) и 6.26 (b, c) эВ. Штриховой линией показана выделенная элементарная полоса гауссовой формы

ноэкспоненциальный закон затухания, соответствующий эмпирической зависимости

$$I(t) = I_0 + A \exp \left[- (t/\tau_0)^\beta \right], \quad (1)$$

где I_0 – пьедестал, учитывающий вклад инерционных компонентов; A – амплитуда экспоненциального компонента; τ_0 – параметр аппроксимации, имеющий размерность времени; $0 < \beta \leq 1$ – константа. Результаты аппроксимации представлены в таблице.

Экспоненциальный член в зависимости (1) соответствует релаксационной функции Кольрауша, которая эквивалентна суперпозиции моноэкспоненциальных компонентов. Распределение элементарных релаксаций по константам скоростей реакций k описывается непрерывной функцией $H(k)$:

$$\frac{I(t) - I_0}{A} = \int_0^\infty H(k) \exp(-k t) dk. \quad (2)$$

Параметры кинетики затухания ФЛ

Параметр	Полоса ФЛ, эВ				
	3.02	3.97	4.37	3.97	4.37
β	1	0.6	0.6	0.5	0.5
T , К	293	293	293	6	6
$h\nu$, эВ	4.00	6.23	6.23	6.23	6.23
I_0 , усл.ед.	2.3	4.3	1.5	23.0	2.8
A , усл.ед.	46	76	67	77	85
τ_0 , нс	28.0	2.19	3.80	1.24	2.15
$\bar{\tau}$, нс	28.0	6.74	11.69	7.44	12.90

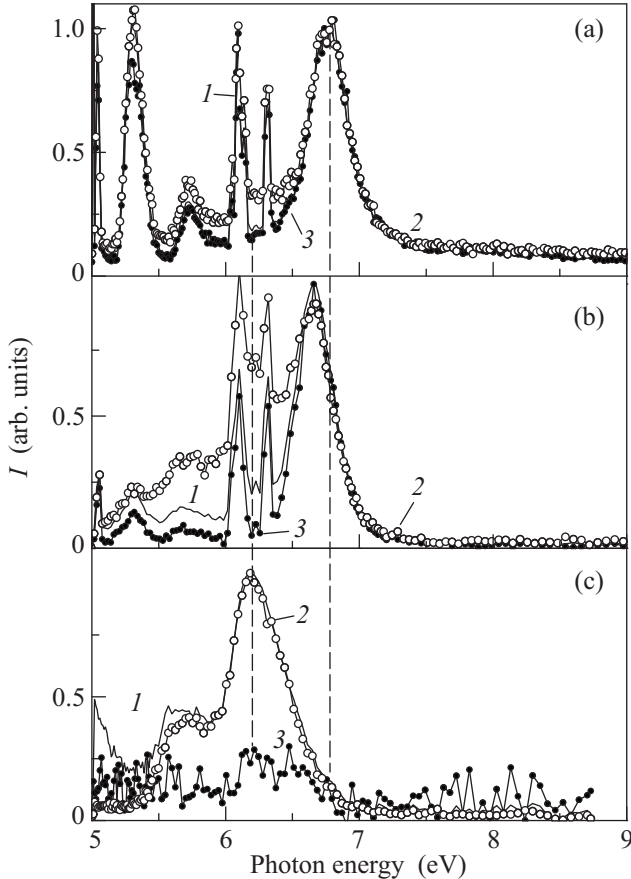


Рис. 2. Спектры возбуждения стационарной (1) и времяразрешенной (2, 3) ФЛ кристалла LGBO при 6 (a, b) и 293 (c) К, измеренные во временных окнах TW1 (2) и TW2 (3) при регистрации в полосах при 3.97 (a) и 4.37 (b, c) эВ

Функцию распределения получают с помощью обратного преобразования Лапласа:

$$H(k) = L^{-1} \left\{ \exp \left[- (t/\tau_0)^\beta \right] \right\}. \quad (3)$$

Для $\beta = 0.5$ имеет место точное аналитическое выражение: $H(k)/\tau_0 = G_{0.5}(k)$, где

$$G_{0.5}(k) = \frac{1}{2 \pi^{1/2} (k \tau_0)^{3/2}} \exp \left(- \frac{1}{4 k \tau_0} \right). \quad (4)$$

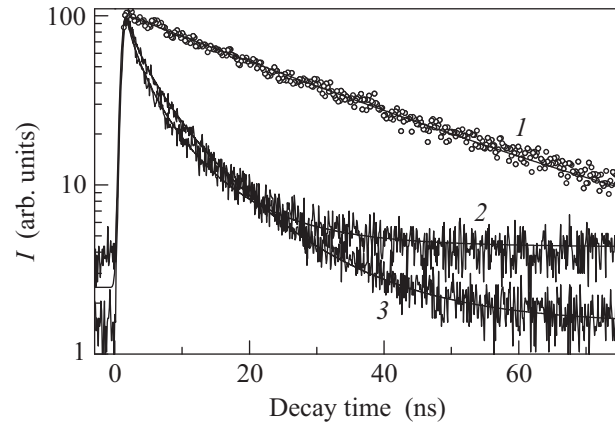


Рис. 3. Кинетика затухания ФЛ кристалла LGBO при 293 К, измеренная при $h\nu = 4.0$ (1) и 6.2 (2, 3) эВ в полосе при 3.02 (1), 4.37 (2) и 3.97 (3) эВ. Сплошными гладкими линиями показаны результаты аппроксимации

Для $\beta = 0.6$ использована аппроксимация [9], представленная в рационализованном виде:

$$G_{0.6}(k) = \frac{1 + 0.13 (k \tau_0)^{3/20}}{3.268 (k \tau_0)^{7/4}} \exp \left(- \frac{0.186}{(k \tau_0)^{3/2}} \right). \quad (5)$$

Для кинетики затухания ФЛ кристалла LGBO были рассчитаны функции распределения $H(k)$ (рис. 4). Эти функции представлены двумя широкими несим-

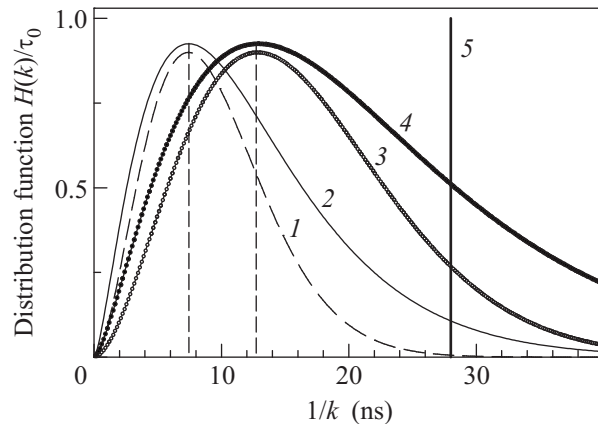


Рис. 4. Функции распределения $H(k)$ для кинетики затухания ФЛ кристалла LGBO при 293 (1, 3, 5) и 6 (2, 4) К, измеренной при $h\nu = 6.2$ (1-4) и 4.0 (5) эВ в полосе при 3.97 (1, 2), 4.37 (3, 4) и 3.02 (5) эВ

метричными пиками при 7.4 и 12.9 нс, отвечающими кривым затухания в полосах ФЛ при 3.97 и 4.25 эВ соответственно. При изменении температуры от 6 до 293 К показатель степени β возрастает от 0.5 до 0.6, что сопровождается сужением этих пиков. В предельном случае ($\beta = 1$) пики распределения будут стремиться к дельта-функции Дирака. Именно такое распределение, $H(k) = \delta(k - 1/\tau_0)$, наблюдается для

моноэкспоненциального закона затухания с постоянной времени $\tau_0 = 28$ нс (рис. 4).

В таблице приведены значения среднего времени затухания $\bar{\tau}$, рассчитанные по формуле [9]

$$\bar{\tau} = \tau_0 \frac{\Gamma(2/\beta)}{\Gamma(1/\beta)}, \quad (6)$$

где Γ – гамма-функция. Для показателя степени $\beta = 0.5$ среднее значение времени затухания $\bar{\tau} = 6\tau_0$, что точно соответствует положению максимума пика распределения $H(k)$ (рис. 4).

С физической точки зрения наблюдаемое распределение констант скоростей реакций указывает на наличие статического распределения свойств ближайшего окружения центра люминесценции.

Обсуждение результатов. В возбужденной $5d$ -конфигурации экранирование отсутствует, а $5d$ -электрон испытывает сильное влияние внешнего поля. При низкой симметрии поля вырождение полностью снимается и, помимо самого нижнего возбужденного $5d$ -состояния, наблюдаются высоковозбужденные $5d$ -состояния. В LGBO:Ce экспериментально обнаружено пять полос поглощения, соответствующих переходам с основного $4f$ -состояния (${}^2F_{5/2}$) на возбужденные $5d$ -уровни иона Ce^{3+} . Самый низкоэнергетический переход $4f \rightarrow 5d^1$ происходит при 3.56 эВ. Широкие полосы при 4.0, 4.5, 5.0 и 5.6 эВ соответствуют переходам на высоковозбужденные $5d$ -состояния [10]. Для электронной структуры иона Ce^{3+} характерна быстрая ($\tau < 1$ нс) безызлучательная релаксация электрона с любого высоковозбужденного уровня на самое нижнее возбужденное $5d$ -состояние с последующим излучательным $5d-4f$ -переходом на основное состояние. Поэтому спектр свечения Ce^{3+} мало зависит от того, на какой возбужденный уровень был осуществлен оптический переход [11, 12].

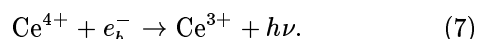
Ширина запрещенной зоны кристалла LGBO составляет $E_g = 9.3$ эВ, а основной $4f^1$ -уровень иона Ce^{3+} расположен на 3.0 эВ выше потолка валентной зоны (ВЗ) [10, 11]. Поэтому все высоковозбужденные $5d$ -состояния Ce^{3+} находятся в запрещенной зоне кристалла. Самое высоковозбужденное состояние при 5.6 эВ расположено на 0.6 эВ ниже дна зоны проводимости (ЗП). При дальнейшем повышении энергии поглощение фотона индуцирует переход электрона с основного состояния иона Ce^{3+} на одно из автоионизационных состояний дна ЗП, локализованных около примеси церия из-за искажения решетки примесным ионом. При этом формируется околопримесный экситон: коррелированная электронно-дырочная пара, представляющая собой центр $[\text{Ce}^{4+} + e_b^-]$, где

электрон делокализован по направлению ближайшего соседнего катиона, однако остается в потенциальном поле дырки, локализованной на $4f$ -уровне иона церия. Ожидаемый энергетический порог создания околопримесного экситона сопоставим с положением $4f^1$ -уровня Ce^{3+} относительно дна ЗП. Для LGBO это составит $E_b = E_g - 3.0 = 6.3$ эВ. Возможны следующие каналы распада околопримесного экситона.

I. Фотоионизация примесного центра, когда при $h\nu > E_b$ электрон в ЗП получает достаточно кинетической энергии для преодоления потенциального барьера локализованной дырки, $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+} + e^-$.

II. Обратный переход электрона с автоионизационного состояния дна ЗП на высоковозбужденные состояния примесного иона, $\text{Ce}^{4+} + e_b^- \rightarrow (\text{Ce}^{3+})^*$. После быстрой безызлучательной релаксации происходит излучательный переход с самого нижнего $5d$ -состояния на основной $4f^1$ -уровень Ce^{3+} , приводящий к обычной $5d-4f$ -люминесценции иона Ce^{3+} .

III. Прямая излучательная дипольно разрешенная рекомбинация околопримесного экситона по схеме



Из приведенного выше обсуждения следуют предполагаемые свойства данного свечения. Спектральный состав излучения, возникающего по схеме (7), должен отличаться от спектра $5d-4f$ -люминесценции Ce^{3+} . Кинетика затухания ФЛ должна быть очень быстрой, поскольку переходы – дипольно разрешенные. Данная люминесценция может возбуждаться только в весьма узком интервале энергий возбуждающих фотонов. При меньших энергиях не реализуется переход электрона примесного центра на автоионизационные состояния дна ЗП. При больших же энергиях произойдет фотоионизация примесного центра. Быстрая люминесценция ($\tau = 10$ нс) с подобными свойствами была ранее экспериментально обнаружена в кристаллических матрицах со структурой эльпазолита, легированных трехвалентными ионами Ce^{3+} . В кристаллах $\text{Cs}_3\text{LuCl}_6:\text{Ce}^{3+}$ аномальная люминесценция представлена полосой при 4.41 эВ (FWHM = 0.46 эВ), которая возбуждается при $h\nu = (5.8-6.2)$ эВ [3].

Новую полосу люминесценции при 4.25 эВ (см. рис. 1), обнаруженную в кристаллах LGBO:Ce при селективном возбуждении при 6.2 эВ, следует, по нашему мнению, отнести к ожидаемой излучательной рекомбинации по схеме (7). Значительная ширина полосы при 4.25 эВ свидетельствует о сильном электрон-фононном взаимодействии, типичном для $5d$ -состояний Ce^{3+} . Люминесценция возбуждается фотонами в узком диапазоне энергий вблизи $h\nu =$

E_b . Новая полоса ФЛ отличается по спектру от $5d$ - $4f$ -люминесценции Ce^{3+} и имеет аномально быструю кинетику затухания.

IV. Безызлучательная релаксация околопримесного экситона при $E_b < h\nu < E_g$, которая сопровождается мультифононной эмиссией и приводит к тушению $5d$ - $4f$ -люминесценции Ce^{3+} . Кинетика затухания и температурная зависимость ФЛ идентичны при всех значениях $h\nu$ в данном интервале. Безызлучательный распад околопримесных экситонов является одной из причин появления медленных компонентов в кинетике затухания ФЛ Ce^{3+} [1, 2].

V. В кристалле LGBO имеет место транспорт энергии катионных экситонов по цепочкам матричных ионов Gd^{3+} . Перенос энергии идет только от матрицы к примесному иону, поскольку самое низкоэнергетическое возбужденное состояние Gd^{3+} (3.97 эВ) расположено по энергии выше $5d$ -состояния Ce^{3+} (3.56 эВ). Однако при формировании околопримесного экситона соотношение энергий изменяется и возможна обратная передача энергии от примесного центра Ce^{3+} к матричным ионам Gd^{3+} по схеме $(Ce^{3+})^* \rightarrow (Gd^{3+})_n \rightarrow X$, где X – центры тушения (в частности, это могут быть ионы Ce^{4+}). Наличие эффективных центров тушения приводит к укорочению кинетики затухания ФЛ.

Заключение. В работе впервые экспериментально зарегистрированы спектры и кинетика затухания аномальной ($\tau < 10$ нс) люминесценции в широкозонных ($E_g = 9.3$ эВ) кристаллах ортобората лития-гадолиния $Li_6GdV_3O_9$, легированных трехвалентными ионами церия. Методом низкотемпературной люминесцентной ВУФ-спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением при селективном возбуждении синхротронным излучением получены следующие результаты.

1. Обнаружено создание околопримесных экситонов при оптических переходах (6.2 эВ) с основного $4f^1$ -уровня примесного иона Ce^{3+} на состояния дна зоны проводимости кристалла $Li_6GdV_3O_9$.

2. Обнаружена прямая излучательная рекомбинация околопримесного экситона – коррелированной электронно-дырочной пары с дырочным компонентом, локализованным на $4f$ -уровне примесного иона церия, и электроном, локализованным на состоянии дна зоны проводимости кристалла $Li_6GdV_3O_9$. Она проявляется в виде широкой полосы быстрой ФЛ при 4.25 эВ.

3. Установлено, что спектр возбуждения люминесценции околопримесного экситона в кристаллах LGBO состоит из одной полосы при 6.2 эВ, ширина которой соответствует удвоенному значению вели-

чины спин-орбитального расщепления основного $4f$ -состояния иона Ce^{3+} . Показано, что положение максимума этой полосы соответствует энергетическому порогу возбуждения околопримесного экситона с дырочным компонентом, локализованным на $4f$ -уровне примеси церия. В рамках обсуждаемой модели величина этого порога соответствует положению основного $4f^1$ -уровня примеси Ce^{3+} относительно дна зоны проводимости кристалла.

4. Возбуждение околопримесного экситона сопровождается тушением ФЛ Ce^{3+} , что приводит к некоэффициентному профилю кинетики затухания ФЛ. Анализ кинетики затухания ФЛ с использованием функции Кольрауша и восстановления функции распределения $H(k)$ с помощью обратного преобразования Лапласа показал наличие нескольких каналов тушения и их зависимость от условий эксперимента. Результаты анализа дают основания обсуждать возможность обратной передачи энергии от примесных ионов Ce^{3+} при распаде околопримесных экситонов к матричным ионам Gd^{3+} .

Авторы признательны А.В.Толмачеву и Р.П.Явцкому за предоставление кристаллов для исследования. Работа частично поддержана HASYLAB DESY, project # II-20080019 (SUPERLUMI station, beamline I).

1. C. Pédrini, L. Zhang, C. Dujardin et al., *Radiat. Eff. Defect. Solid.* **150**, 29 (1999).
2. A. N. Belsky, M. Kirm, V. Mikhailin et al., in *HASYLAB Annual Report*, Hamburg, 2001, p. 325.
3. P. Dorenbos, E. V. D. van Loef, C. W. E. van Eijk et al., *Phys. Rev. B: Cond. Matter* **68**, 125108(6) (2003).
4. A. Bessière, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **16**, 1887 (2004).
5. A. Bessière, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., *J. Luminesc.* **117**, 187 (2006).
6. M. D. Birowosuto, P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk et al., *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 6133 (2006).
7. A. N. Shekhovtsov, A. V. Tolmachev, M. F. Dubovik et al., *J. Cryst. Growth* **242**, 167 (2002).
8. G. Zimmerer, *Radiat. Meas.* **42**, 859 (2007).
9. M. N. Berberan-Santos, E. N. Bodunov, and B. Valeur, *Chem. Phys.* **315**, 171 (2005).
10. И. Н. Огородников, В. А. Пустоваров, С. И. Омельков и др., *Опт. и спектроск.* **102**, 66 (2007).
11. И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, И. Н. Седунова и др., *Опт. и спектроск.* **110**, 296 (2011).
12. И. Н. Огородников, И. Н. Седунова, Л. И. Исаенко и др., *ФТТ* **54**, 457 (2012).