

Т. Н. Нурахметов, А. М. Жунусбеков, Ж. М. Салиходжа, А. Ж. Кайнарбай,  
С. Пазылбек, Б. Н. Юсупбекова, А. Л. Нурмышева, А. Т. Карманова,  
Л. Бердиходжаева, <sup>1</sup> Б. Тажигулов

### Механизмы запасаения энергии в ортосиликатах гадолиния, активированных ионами $Ce^{3+}$

(Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан)

(<sup>1</sup> Каспийский государственный университет технологии и инжиниринга им. Ш. Есенова, г. Актау, Казахстан)

Для монокристаллов  $Gd_2SiO_5$  и  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  методами термоактивационной спектроскопии исследованы запасаения энергии ионизирующих излучений. Появление пиков термостимулированной люминесценции кристаллов  $Gd_2SiO_5$  и  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  связано с рекомбинацией коррелированных дефектов. Показано, что в облученном кристаллах радиационные дефекты создаются в результате ионизации анионного комплекса  $SiO_5^{-6}$ , также возникают электронные центры захвата. Введение примеси  $Ce^{3+}$  стимулирует образование коррелированных дефектов.

В последнее время наблюдается значительное повешение интереса к исследованию кристаллов, активированных ионом  $Ce^{3+}$  [1, 2, 3]. Это обусловлено поиском быстрых сцинтилляторов не  $f - d$  переходах редкоземельных ионов [1, 2, 3]. Среди активированных ионами материалов кристаллы, 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 облучении кристалла ионизирующим излучением достаточно эффективно запасается энергия, которая может высвободиться в виде свечения, а при нагреве кристалла - в виде термолюминесценции. Эти два явления существенно ограничивают практическое применение этих кристаллов в системах визуализации изображения [2, 3]. Учитывая перспективность применения  $Ce^{3+}$ -активированных оксиортосиликатов, представлялось важным понять механизм аккумуляции энергии.

Механизмы запасаения энергии хорошо исследованы в алюминатах лутеция и иттрия, активированных редкоземельными ионами  $Ce^{3+}$  [4]. В чистых и активированных  $Ce^{3+}$  кристаллах появляются две группы пиков: низкотемпературные пики ТСЛ (термостимулированной люминесценции) при 40-190 К, связанные с туннельными процессами между коррелированными парами - дырка, локализованная возле примеси RE (редкоземельный элемент) и электронными центрами захвата связанные с междоузельными ионами лутеция. Высокотемпературные пики ТСЛ 130-300 К связаны с локализацией дырок и электронов на специально введенных примесях, а также с неконтролируемыми примесями  $Tm^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ . Высокотемпературные пики ТСЛ появляются в результате делокализации электронов или дырок в вышеуказанных центрах захвата.

Методами термоактивационной спектроскопии в облученных электронами кристаллах  $Gd_2SiO_5$ , активированных  $Ce^{3+}$  и катионо-замещающими примесями, при температуре жидкого гелия мы исследовали запасаение энергии ионизирующих излучений.

Измерена интегральная кривая ТСЛ кристалла  $Gd_2SiO_5$ , облученного пучком электронов 5 кэВ (300нА) при температуре жидкого гелия (6К), скорость нагрева 10 К/мин. Обнаружены пики ТСЛ при 75 К, 100 К, 137-138К, 200 К, 350-360 К.

Анализируя данные по катодолюминесценции и спектрам возбуждения на следующем этапе регистрирована кривая ТСЛ через монохроматор при длине волны 564 нм (2,2 эВ) (см. рисунок 1). Из спектра ТСЛ видно, что появляются пики ТСЛ 75 К, 100 К, 137-138 К и 320 К. На рисунке 2 показана кривая ТСЛ кристалла  $Gd_2SiO_5$  облученного электронами при 6К и регистрированного через монохроматор при длине волны 314 нм (3,95 эВ) излучение иона  $Gd^{3+}$ . Из рисунка видно, что выделяются почти все низкотемпературные пики. По количеству импульсов фотонов было замечено, что пики слабые.

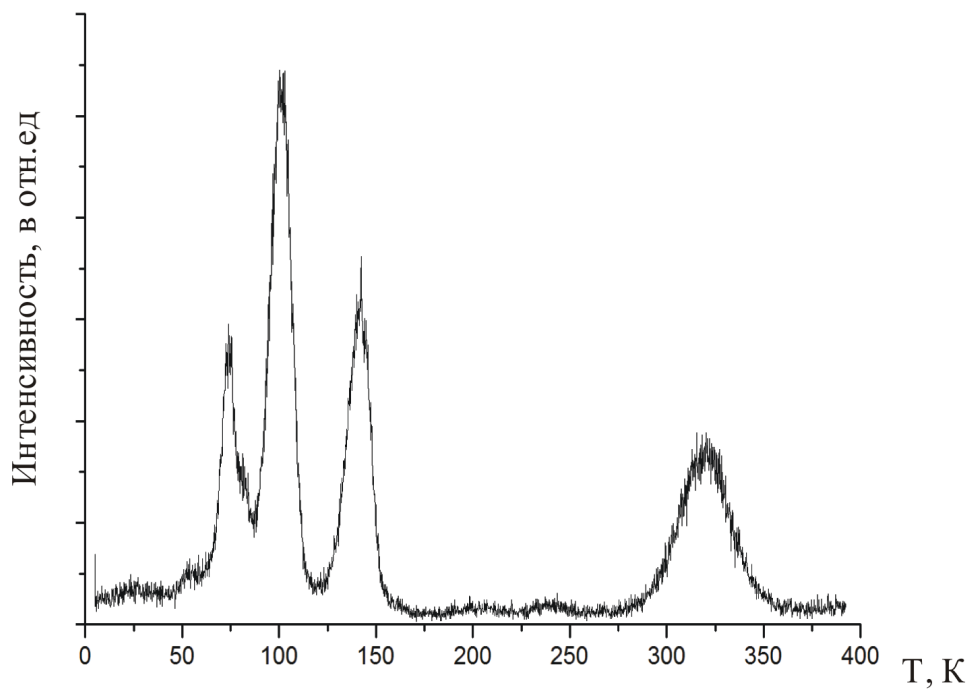


Рисунок 1.- Спектр ТСЛ на полосе 2,2 эВ кристалла  $Gd_2SiO_5$

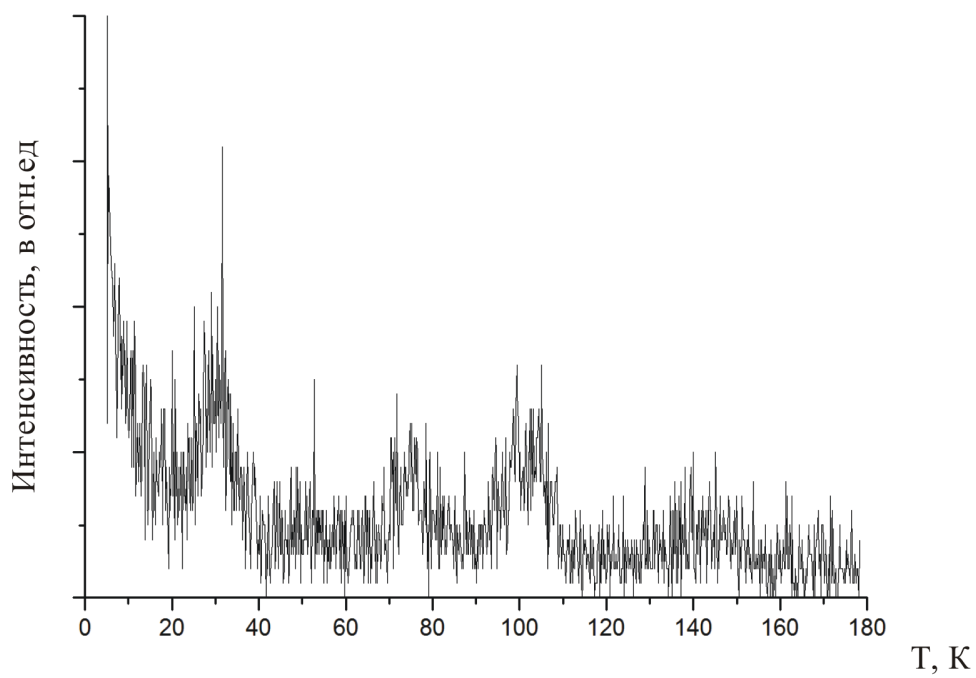


Рисунок 2.-Спектр ТСЛ на полосе 3,94 эВ кристалла  $Gd_2SiO_5$

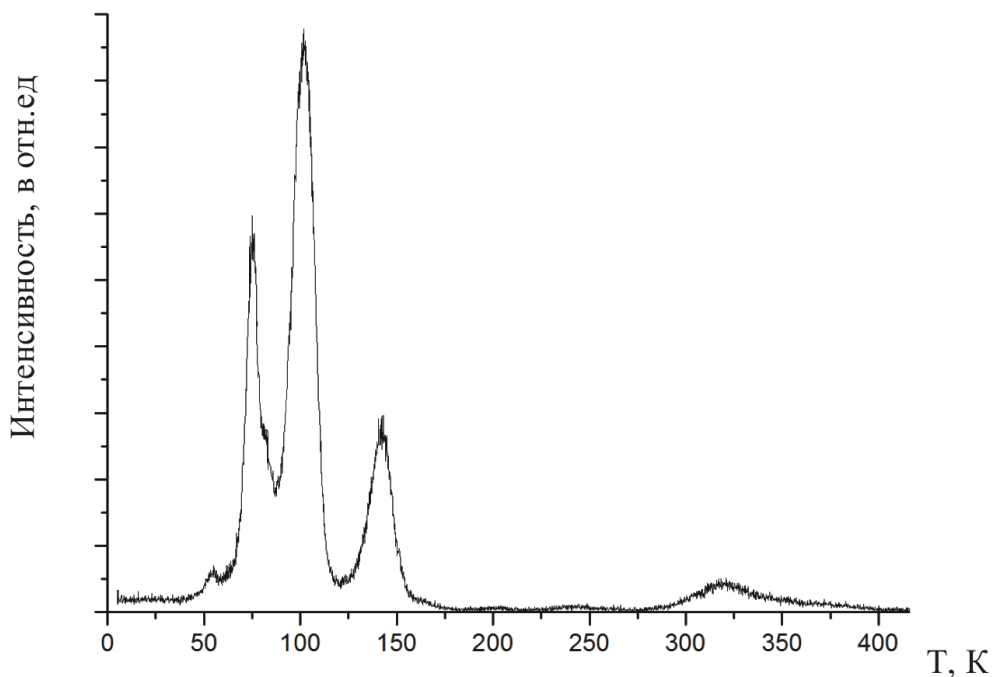


Рисунок 3.-Спектр ТСЛ на полосе 2,7 эВ кристалла  $Gd_2SiO_5$ .

На рисунке 3 приведена кривая ТСЛ кристалла  $Gd_2SiO_5$ , облученного электронными лучами при температуре жидкого гелия. Кривую ТСЛ выделили через монохроматор при длине волны 316 нм (2,7 эВ).

По нашим предположениям, появление пиков ТСЛ связано с двумя видами излучения:

а) Излучение иона  $Gd^{3+}$  при 3,95 эВ должно быть связано с рекомбинацией коррелированных дефектов возле иона  $Gd^{3+}$  и передачей энергии рекомбинационных процессов к излучателю.

б) В катодоллюминесценции чистых кристаллов появляется широкая полоса с максимумом около 2,0 эВ. Основные пики ТСЛ вероятно связаны с этой полосой излучения. Низкотемпературные пики ТСЛ связаны с туннельной рекомбинацией коррелированных дефектов, а высокотемпературный пик ТСЛ 320-325К связан с делокализацией дырочных центров захвата (рисунок 1).

Была также измерена интегральная кривая ТСЛ кристалла  $Gd_2SiO_5 - Ce(0,5mol\%)$ , облученного электронными лучами при температуре жидкого гелия. В области 8-45К над фоном туннельной фосфоресценции основные пики ТСЛ, которые появлялись в чистом кристалле  $Gd_2SiO_5$  имеют четко выраженные очертания, кроме этого выделяются новый пик ТСЛ при 55-60К, увеличивается светосумма под полосой пика ТСЛ при 137-138К. Появление нового пика ТСЛ при 55-60К и усиление фона туннельной фосфоресценции должны быть связаны с примесями  $Ce^{3+}$ . Предполагается, что возле примеси возникают коррелированная пара - автолокализованная дырка  $SiO^{-5}$  и электрон, локализованный на ионе  $Ce^{3+}$ , замещающем ион  $Gd^{3+}$ . Все низкотемпературные пики ТСЛ связываются с туннелированием электрона от электронного центра захвата на  $5d$ -состояния примесного уровня иона  $Ce^{3+}$  с последующей рекомбинацией с дыркой, захваченной основным  $f$ -состоянием иона  $Ce^{3+}$ .

На рисунке 4 представлена кривая ТСЛ, облученного электронным пучком  $Gd_2SiO_5 - Ce(0,5mol\%)$  при 6 К. Кривую ТСЛ регистрировали через монохроматор при длине волны 443 нм (2,8 эВ). По кривой замечено, что кривая идентична интегральному спектру, с выявлением основных полос.

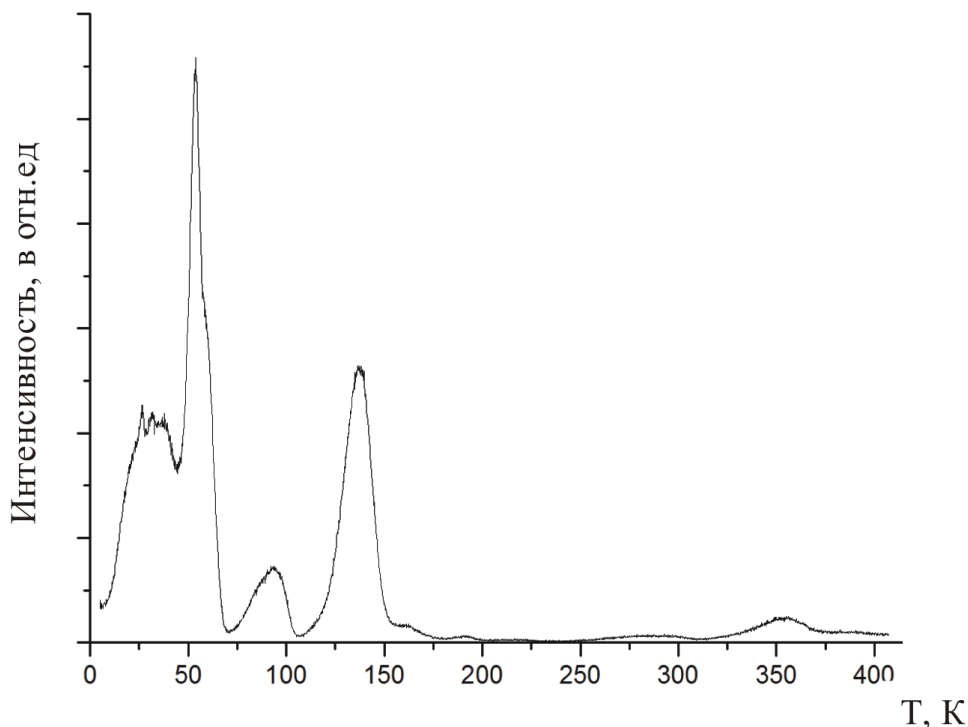


Рисунок 4.-Кривая ТСЛ, выделенная на длине волны 2,8 эВ кристалла  $Gd_2SiO_5 - Ce(0,5mol\%)$

На рисунке 5 представлена кривая ТСЛ, облученного электронным пучком  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$  при 6 К. Кривую ТСЛ регистрировали через монохроматор при длине волны 564 нм (2,2 эВ). По рисунку видно, что появляются только пики ТСЛ, связанные с чистым кристаллом  $Gd_2SiO_5$ . Экспериментальные факты подтверждают, что эти пики ТСЛ возникают при рекомбинационных процессах связанных с собственными дефектами решетки. Излучение с максимумом 2,0-2,2 эВ возникающие в катодолуминесценции должно быть связано с рекомбинацией собственных коррелированных дефектов.

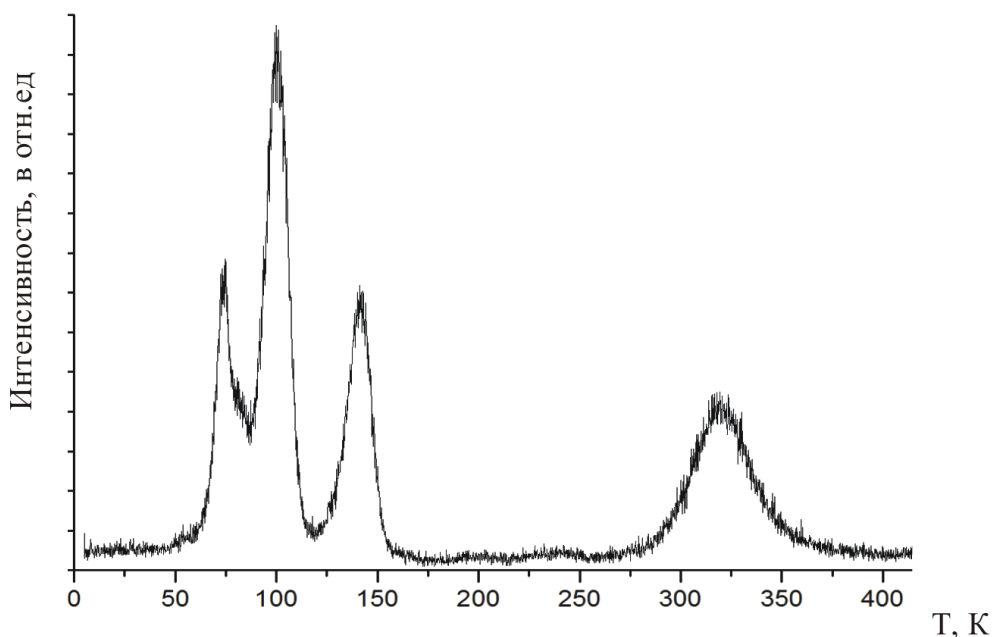


Рисунок 5.-Кривая ТСЛ, выделенная на длине волны 2,2 эВ в кристалле  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$

Также измерена интегральная кривая ТСЛ, облученного катодными лучами при 6К кристалла  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$ . Было выяснено, что примесь  $Lu^{3+}$

стимулирует возникновение высокотемпературных пиков ТСЛ при 250К и 350К. Возможно, возле примеси  $Lu^{3+}$  эффективно локализуются автолокализованные дырки и электронные центры захвата.

На рисунке 6 представлена кривая ТСЛ, облученного электронным пучком  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$  при 6 К. Кривая ТСЛ регистрировалась через монохроматор при длине волны 459 нм (2,7 эВ). Ориентируясь на спектр катодолуминесценции, на рисунке 7 представлена кривая ТСЛ, облученного электронным пучком  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$  при 6 К. Кривая ТСЛ также выделилась через монохроматор при длине волны 387 нм (3,2 эВ).

Таким образом, мы предполагаем, что в облученном чистом кристалле  $Gd_2SiO_5$  дефектообразование должно быть связано:

1. В результате ионизации анионного комплекса  $SiO_5^{6-}$ , образующегося автолокализованной дыркой  $SiO_5^{5-}$  и зонным свободным электроном. Электрон может захватиться следующим анионным комплексом по реакции  $SiO_5^{6-} + e^- \rightarrow SiO_5^{7-}$  и образовать электронные центры захвата. Аналогичные процессы протекают в облученных кристаллах  $K_2SO_4$  по реакции  $SO_4^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{3-}$  [5]. Электронный центр захвата  $SiO_5^{7-}$  должен быть стабильным только при низких температурах.

2. Также электрон может быть захвачен мелкой ловушкой с участием ионов  $Ce^{3+}$ , которые сильно повышают уровень туннельной фосфоресценции при 20-48К и в несколько раз усиливают пик ТСЛ 55-60К, который в  $Gd_2SiO_5$  связан со следами  $Ce^{3+}$  в узлах  $Gd^{3+}$ , а в  $Gd_2SiO_5 : Ce(0,5mol\%)$  концентрация  $Ce^{3+}$  возрастает в десятки раз.

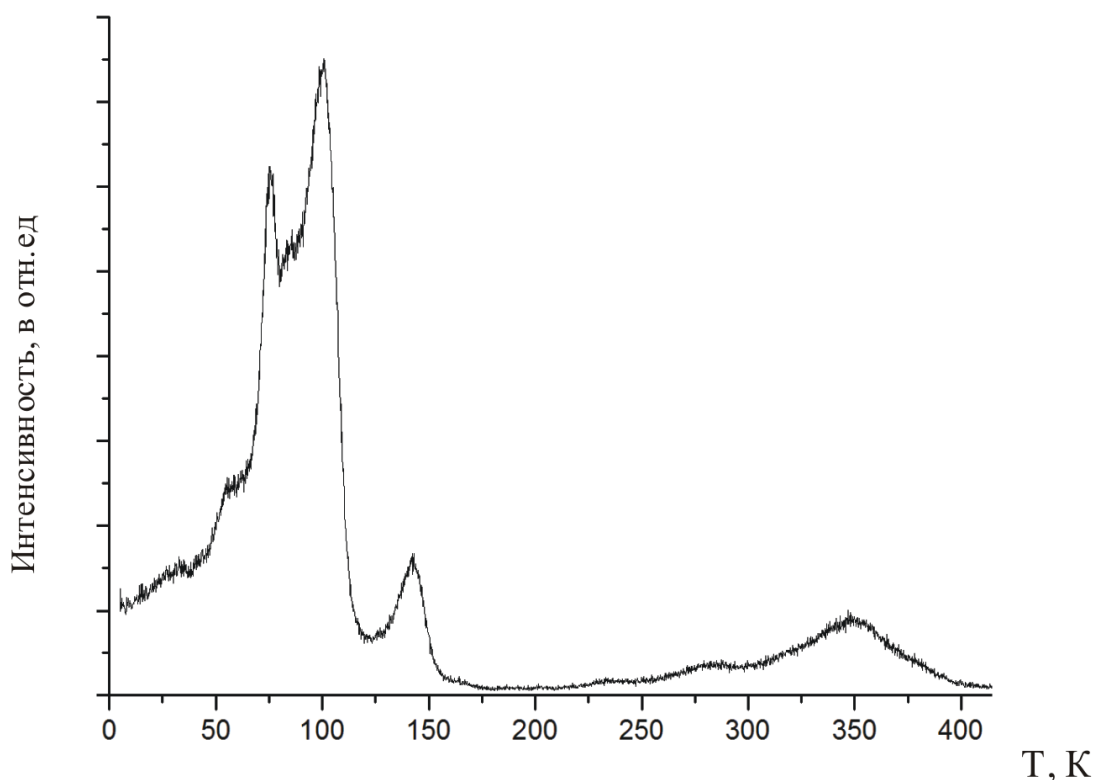


Рисунок 6.-Кривая ТСЛ, выделенная на длине волны 2,7 эВ кристалла  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$

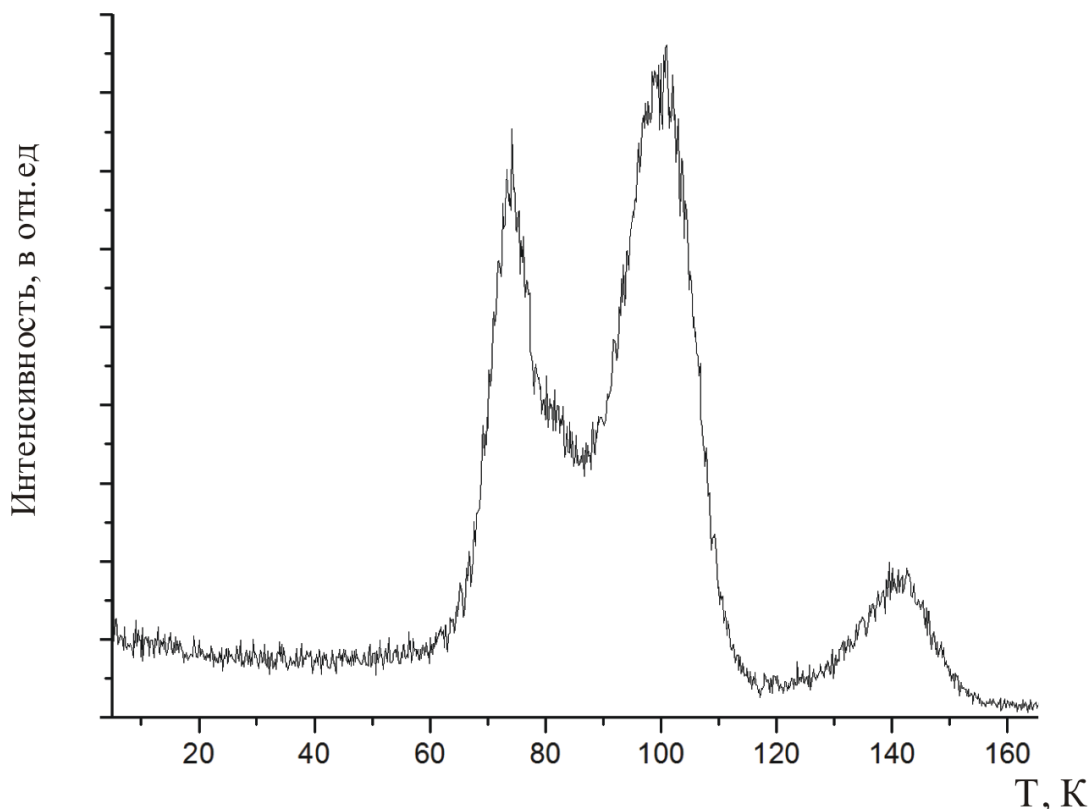
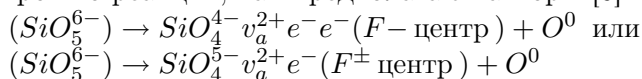


Рисунок 7.-Кривая ТСЛ, выделенная на длине волны 3,2 эВ кристалла  $Gd_{2-x}Lu_xSiO_5 : Ce(0,5mol\%)(x = 0,148)$

3. Возбужденный анионный комплекс может распадаться с образованием  $F^-$  и  $F^{\cdot-}$  - центров по реакции, как предполагают авторы [6]  $Y_2SiO_5$  по реакции:



при этом образуется стабильный электронный центр захвата  $SiO_4^{4-}v_a^{2+}e^-e^-$  и локализованные в виде  $[SiO_5^{6-} - O_2^0]$  - дырочный центр захвата. Низкотемпературные пики ТСЛ 20-30К и 55-60К должны быть связаны с делокализацией электронов от электронных центров захвата типа  $SiO_5^{7-}$ . Введение примеси  $Ce^{3+}$  в  $Gd_2SiO_5$  стимулирует образование таких коррелированных дефектов  $SiO_5^{7-}$  и  $SiO_5^{5-}$  возле примесей  $Ce^{3+}$ .

Спектральный состав пиков ТСЛ кристалла  $Gd_2SiO_5 - Ce(0,5mol\%)$  показывает, что излучение иона  $Ce^{3+}$  наблюдается в пиках ТСЛ 55-60 К, 75 К, 100 К, 137-138 К и 350 К. Экспериментальные факты означают, что в этих температурных интервалах, выделенные энергии, при рекомбинации коррелированных дефектов, передаются примесям  $Ce^{3+}$ . Пики ТСЛ 75 К, 100 К, 137-138 К и 300 К появлялись в чистом облученном кристалле  $Gd_2SiO_5$ . Образование этих же пиков ТСЛ в облученном  $Gd_2SiO_5 - Ce$  означает, что дефекты ответственные за эти пики ТСЛ, преимущественно локализуются возле примесей  $Ce^{3+}$ . При введении катионно-замещающей примеси  $Lu^{3+}$  в соотношении  $Lu/(Lu + Gd) = 7,4\%$  положение основных пиков ТСЛ в  $Gd_2SiO_5 - Ce(0,5mol\%)$  существенно не меняется, только подавляется низкотемпературные пики ТСЛ 20-30 К и 55-60 К.

Одним из основных требований к сцинтилляционным материалам является высокая радиационная стойкость. Мы, на предмет дефектообразование исследовали действующие сцинтилляционные кристаллы  $Gd_2SiO_5$ . На основе экспериментальных результатов пришли к следующим выводам:

1. В облученном  $Gd_2SiO_5$  первичные радиационные дефекты создаются в результате ионизации анионного комплекса  $SiO_5^{6-}$ . при этом дырочные  $SiO_5^{5-}$ -центры автолокализируются, а электронные  $SiO_5^{7-}$ -центры создаются при захвате свободных

электронов с регулярным анионным  $SiO_5^{6-}$  - комплексом.

2. Дефекты могут создаваться при прямом распаде возбужденного анионного комплекса  $SiO_5^{6-}$ . В результате образуется электронные  $SiO_5^{4-}v_a^+e^-$  - центры и междоузельные атомы кислорода  $O_2^0$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. H. Suzuki, T. A. Tombrello, C. L. Melcher et al // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 320, 263 (1992).
2. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos et al // J. Luminescence 60&61, 979 (1994).
3. P. Dorenbos, C. W. E. van Eijk, A. J. J. Bos et al // J. Phys.: Condens. Matter 6, 4167 (1994).
4. M. Nikl, A. Vedda, M. Fasoli, I. Fontana, V. V. Laguta, E. Mihokova, J. Pejchal, J. Rosa, and K. Nejezchleb. Shallow traps and radiative recombination processes in  $Lu_3Al_5O_{12} : Ce$  single crystal scintillator // Phys. Rev B 76, (2007), -P. 195-121.
5. Byberg I.R. // O- detected by ESR as a primary electron-excess defects in irradiated  $K_2SO_4$  // J. Chem. Phys. - 1986. Vol.84, II, -P. 6083-6085.
6. T. Aitasalo, J. Holsa, M. Lastusaari, J. Niittykoski and Pelle. Defect in  $Ce^{3+}$  doped  $Y_2SiO_5$  // Phys. Stat. Sol. (c)2, N.1, (2005), -C. 272-275.

Нурахметов Т. Н., Жунусбеков А. М., Салиходжа Ж. М., Кайнарбай А. Ж., Пазылбек С., Юсупбекова Б. Н., Нурмышева А. Л., Карманова А. Т., Бердиходжаева Л., Тажигулов Б.

$Ce^{3+}$  иондарымен активтендірілген гадолинидің ортосиликаттарындағы энергияның жинақталу механизмі

$Gd_2SiO_5$  және  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  монокристалдарында термоактивациялық спектроскопия әдістерімен иондаушы сәулелену энергиясының жинақталуы зерттелді.  $Gd_2SiO_5$  және  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  кристалдарының термоқұлшындырылған люминесценциясындағы шыңдардың пайда болуы корреляцияланған ақаулардың рекомбинациясымен байланысты. Сәулеленген кристалдарда  $SiO_5^{6-}$  анионды комплекстің ионизациялануы нәтижесінде радиациялық ақаулар пайда болатыны сонымен қатар электронды қармау орталықтары пайда болатыны көрсетілген.  $Ce^{3+}$  қоспасын енгізу корреляцияланған ақаулардың түзілуін құлшындырады.

Nurachmetov T. N., Zhunusbekov A. M., Salichoja Zh. M., Kainarbai A. Zh., Pazyzbek S., Usupbekova B. N., Nurmysheva A. L., Karmanova A. T., Berdichodzhaeva L., Tazhigulov B.

**Mechanisms of energy storage in oxyorthosilikats gadolinium, activated by ion  $Ce^{3+}$  are investigated**

Methods of spectroscopy thermo activation investigated energy storage of ionization radiation in  $Gd_2SiO_5$  and  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  single crystals. The appearance of peaks of thermostimulated luminescence for crystals  $Gd_2SiO_5$  and  $Gd_2SiO_5 : Ce^{3+}$  due to the recombination of correlated defects. It is shown that in irradiated crystals of radiation defects are created by the ionization of the anion complex  $SiO_5^{6-}$ , there are also electronic trapping centers. Impurity introduction of  $Ce^{3+}$  stimulates the formation of correlated defects.

Поступила в редакцию 11.01.12

Рекомендована к печати 31.01.12