

03,09

Термостимулированные рекомбинационные процессы и люминесценция в кристаллах $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$

© И.Н. Огородников¹, Н.Е. Порывай¹, И.Н. Седунова¹, А.В. Толмачев², Р.П. Явецкий²¹ Уральский государственный технический университет, Екатеринбург, Россия² Институт монокристаллов НАН Украины, Харьков, Украина

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 18 мая 2010 г.)

Представлены результаты исследования термостимулированных рекомбинационных процессов и люминесценция кристаллов семейства боратов лития $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$. Для соединений $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$, $\text{Li}_6\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ в диапазоне температур 90–500 К измерены спектры стационарной люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением рентгенолюминесценции, температурные зависимости интенсивности рентгенолюминесценции и кривые термостимулированной люминесценции. В спектре рентгенолюминесценции доминируют полоса при 312 нм, соответствующая переходам ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} , и группа линий при 580–700 нм, обусловленная переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) в ионе Eu^{3+} . Для нелегированных кристаллов интенсивность рентгенолюминесценции в этих полосах увеличивается в 15 раз при изменении температуры от 100 до 400 К. Обсуждаются возможные механизмы наблюдаемой температурной зависимости интенсивности и их связь с особенностями передачи энергии электронных возбуждений в данных кристаллах. Во всех исследованных кристаллах обнаружен основной неэлементарный пик термостимулированной люминесценции с максимумом при 110–160 К, а также ряд более слабых пиков, состав и структура которых зависят от типа кристалла. Обсуждается природа мелких центров захвата, обуславливающих термостимулированную люминесценцию в области температур ниже комнатной, и их связь с дефектами подрешетки катионов лития.

1. Введение

Кристаллы боратов лития с общей формулой $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ в течение многих лет являются объектами пристального внимания исследователей, причем не только в силу потенциальных возможностей их практического применения, но и с точки зрения фундаментальных исследований в области физики твердого тела. Основная область применения данных кристаллов — твердотельные детекторы ионизирующих излучений и лазерная техника. Кристаллы прозрачны в широкой области спектра ($E_g \approx 8-9$ eV [1,2]), обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью, перспективны в качестве оптического материала для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом. Значительное количество атомов бора на элементарную ячейку, большие сечения захвата тепловых нейтронов изотопом ${}^{10}\text{B}$, большое количество выделенной энергии на поглощенный нейтрон (суммарная энергия около 2.8 MeV) позволяют использовать реакцию ${}^{10}\text{B}(n, \alpha){}^7\text{Li}$. Наличие атомов лития делает возможной реакцию ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, которая имеет преимущества при регистрации низкоэнергетических нейтронов. Полное или частичное замещение ионов гадолиния ионами иттрия позволяет понижать эффективный атомный номер соединения с 46 до 26, что в свою очередь понижает чувствительность детектора к гамма-фону [3].

Кристаллы данного семейства изоморфны. С точки зрения кристаллографической структуры принадлежат

моноклинной сингонии, обладают центром симметрии (пространственная группа симметрии $P2_1/c$). Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы (76 атомов). Атомы гадолиния координированы восемью атомами кислорода и занимают одну эквивалентную позицию. Катионы лития координированы четырьмя и пятью атомами кислорода. Ионы бора в этой структуре образуют только изолированные борокислородные треугольники, соединяющие литиевые и гадолиниевые полиэдры в трехмерный каркас смешанного типа. Особенностью структуры является наличие зигзагообразных цепочек ионов Gd^{3+} , вытянутых вдоль направления [001]. Параметры кристаллической решетки $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$: $a = 0.7228$ nm, $b = 1.6607$ nm, $c = 0.6659$ nm, угол $\beta = 105.32^\circ$ [4].

Значительное количество работ было посвящено изучению фотолюминесценции в видимой, ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра при температурах 10 и 290 К [1,2,4–7]. Подробно изучались различными авторами дефекты и термостимулированные рекомбинационные процессы в области температур выше комнатной [8–12]. Однако оставались неизученными термостимулированные рекомбинационные процессы и рекомбинационная люминесценция в области температур ниже комнатной, хотя именно в данной области температур следует ожидать проявления мелких центров захвата, образованных дефектами подрешетки слабосвязанных катионов лития. Мелкие центры захвата могут оказывать самое серьезное влияние на

динамику электронных возбуждений, процессы передачи энергии примесным центрам свечения, а также формировать инерционные компоненты кинетики затухания радиолуминесценции.

Целью настоящей работы явилось исследование термостимулированных рекомбинационных процессов и люминесценции в кристаллах боратов лития $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ при возбуждении рентгеновским излучением в области температур 90–500 К.

2. Детали эксперимента

Кристаллы боратов лития с общей формулой $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ высокого оптического качества были выращены в Институте монокристаллов НАН Украины, г. Харьков. В работе исследованы образцы состава $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO), $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ (LEBO), $\text{Li}_6\text{Y}_{0.5}\text{Gd}_{0.5}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ (LYGBO-Eu) и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ (LGBO-Eu). Для возбуждения люминесценции использовали лабораторный источник рентгеновского излучения УРС-55 с рентгеновской трубкой типа БСВ-2 (Cu-антикатод, $U_a = 40 \text{ kV}$, $I_a = 15 \text{ mA}$). Спектры стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) в области от 1.5 до 6 eV и кривые температурной зависимости интенсивности люминесценции регистрировали с помощью монохроматора типа МДР-23 (решетка 1200 линий на миллиметр, обратная линейная дисперсия $1 \text{ nm} \cdot \text{mm}^{-1}$) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Для регистрации кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) использовали ФЭУ-39. Все измерения выполнены в вакууме 10^{-6} Torr . В качестве камеры образца использовали малоинерционный вакуумный криостат с кварцевыми окнами, позволяющий регулировать температуру образца в диапазоне от 80 до 500 К с помощью микропроцессорного терморегулятора.

3. Результаты эксперимента

Возбуждение кристаллов $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ рентгеновским излучением приводит к появлению стационарной рентгенолюминесценции, которая наблюдается во всем исследованном диапазоне температур от 90 до 500 К. На рис. 1 приведены спектры стационарной РЛ при 290 К. В этих спектрах доминируют характерные линии излучательных переходов трехвалентных ионов редкоземельных элементов Gd^{3+} , Eu^{3+} , Ce^{3+} . Идентификация переходов выполнена на основании расширенной диаграммы Дике [13]. Люминесценция в полосе при 312 нм соответствует переходам ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} , группа линий при 580–700 нм обусловлена переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) в ионе Eu^{3+} , широкая малоинтенсивная полоса при 400–420 нм соответствует $d \rightarrow f$ -переходам в ионе Ce^{3+} , который в некоторых кристаллах может присутствовать в виде неконтролируемой примеси.

При изменении температуры в исследованном диапазоне спектры стационарной рентгенолюминесценции не

испытывают принципиальных изменений по форме — меняется лишь интенсивность полос свечения. На рис. 2 приведена температурная зависимость интенсивности

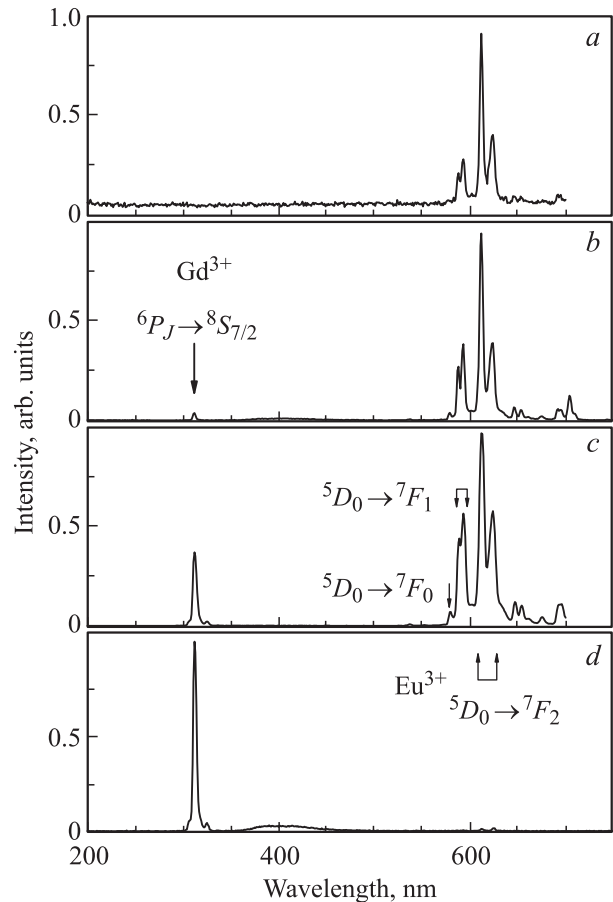


Рис. 1. Спектры стационарной рентгенолюминесценции кристаллов LEBO (a), LGBO-Eu (b), LYGBO-Eu (c) и LGBO (d) при 290 К.

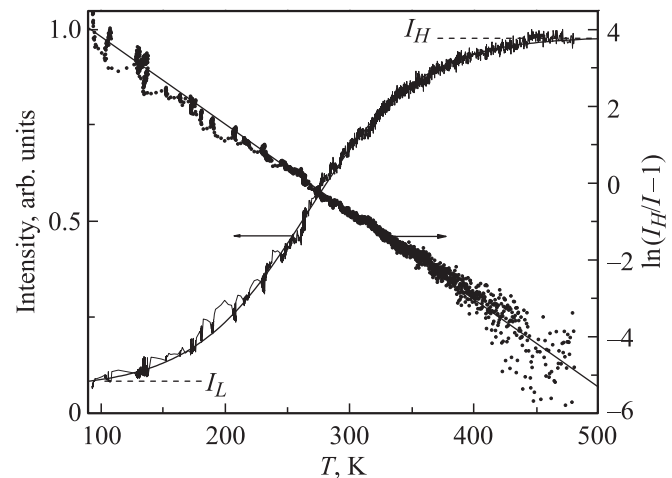


Рис. 2. Температурная зависимость интенсивности стационарной рентгенолюминесценции кристалла LGBO в полосе при 312 нм, представленная в двух различных системах координат. Сплошные гладкие линии — результат аппроксимации.

Таблица 1. Параметры аппроксимации температурных зависимостей интенсивностей стационарной рентгенолюминесценции

Параметр	Кристалл			
	LGBO	LEBO	LYGBO–Eu	
λ_m , nm	312	613	312	613
I_H/I_L	14.7	15.1	2.9	1.8
100 I_0/I_H	6.6	5.7	32	57
$\ln W$	5.86	4.56	3.59	6.46
100 B	2.2	1.3	1.7	3.6

Таблица 2. Параметры аппроксимации кривых ТСЛ

Кристалл	T_m , K	E , eV	S , MHz	p	I_m , arb.units
LYGBO–Eu	145	0.22	1.4	1	31.3
	158	0.28	39	2	60.9
	168	0.25	1.0	1	48.3
	234	0.36	1	1.8	16.8
	253	0.77	$7.9 \cdot 10^7$	1.3	41.5
LEBO	143	0.31	3800	2	100
	188	0.37	810	2	18.3
LGBO	137	0.26	190	1.8	64.9
	148	0.23	1.8	1	43.5
	279	0.84	$5.3 \cdot 10^7$	1	12.8
	313	0.82	$5.1 \cdot 10^5$	1.3	14.0
LGBO–Eu	126	0.26	160	1.8	13.5
	136	0.18	0.7	1.8	22.5
	152	0.24	1.9	1	68.6

Примечание. T_m — температурное положение максимума пика ТСЛ, I_m — интенсивность элементарного пика ТСЛ в процентах от максимальной интенсивности ТСЛ в исследованном диапазоне температур, E — энергия активации, S — предэкспоненциальный множитель.

стационарной РЛ кристалла LGBO в полосе при 312 nm. Из рис. 2 видно, что с увеличением температуры от 100 до 400 K происходит возрастание интенсивности люминесценции от I_L до I_H — примерно в 15 раз. В координатах ($Y = \ln(I_H/I - 1)$, $X = T$) эти экспериментальные данные аппроксимируются линейной зависимостью, что предполагает возможность формального описания температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ следующей формулой:

$$I(T) = I_0 + \frac{I_m}{1 + W \exp(-BT)}, \quad (1)$$

где I_0 , I_m , W и B — параметры аппроксимации. Постоянный член I_0 введен для улучшения сходимости, для кристалла LGBO он составляет около 6% от максимальной интенсивности I_H .

Температурные зависимости интенсивностей полос стационарной РЛ при $\lambda_m = 613$ и 312 nm для кристаллов LEBO и LYGBO–Eu также были измерены. Они оказа-

лись качественно похожи на таковые для LGBO, поэтому на рисунках не приведены. В табл. 1 представлены параметры аппроксимаций формулой (1) температурных зависимостей интенсивностей стационарной РЛ кристаллов LGBO, LEBO, LYGBO–Eu.

На рис. 3 и рис. 4 приведены кривые термостимулированной люминесценции кристаллов $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$, измеренные при скорости линейного нагрева $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ после облучения рентгеновским излучением при 90 K. Для аппроксимации пиков ТСЛ использовали трехпараметрическую модель кинетики общего порядка [14]. В рамках приближения OTOR (One trap, one recombination — один центр захвата, один центр рекомбинации) для каждого пика ТСЛ при аппроксимации экспериментальных данных были получены термоактивационные параметры: энергии активации E , предэкспоненциальный множитель S и порядок кинетики p . В табл. 2 для наиболее интенсивных выделенных пиков ТСЛ представлены термоактивационные параметры, температурное положение максимумов и относительные интенсивности. Отметим, что после окончания облучения при 90 K наблюдалось интенсивное послесвечение исследованных кристаллов, интенсивность которого в отдельных случаях достигала 10–15% от максималь-

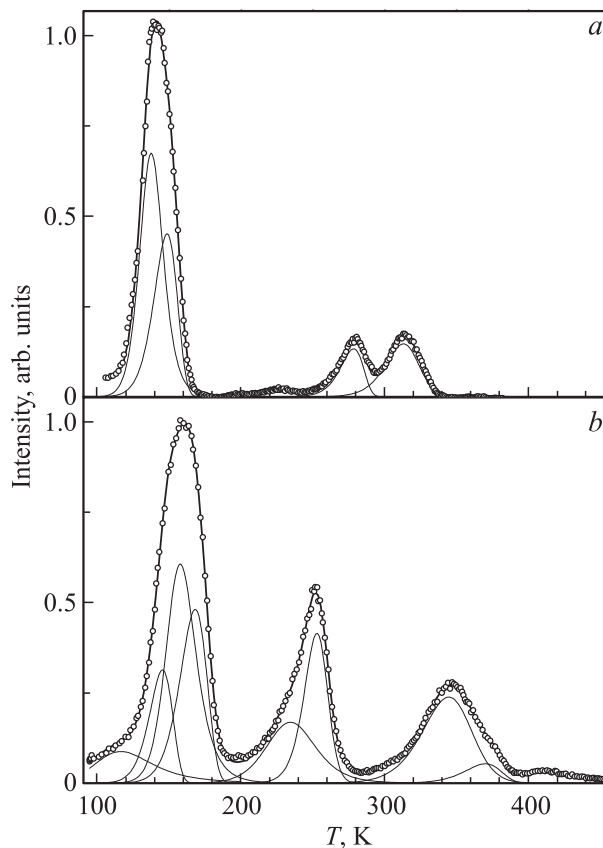


Рис. 3. Кривые термостимулированной люминесценции кристаллов LGBO (a) и LYGBO–Eu (b), измеренные при скорости линейного нагрева $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ после облучения рентгеновским излучением при 90 K. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результат аппроксимации.

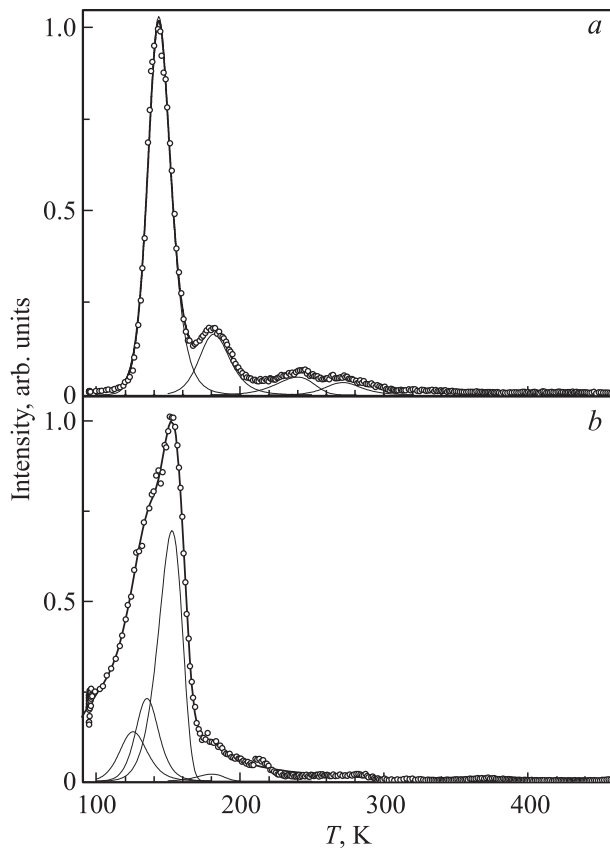


Рис. 4. Кривые термостимулированной люминесценции кристаллов LEBO (a) и LGBO–Eu (b), измеренные при скорости линейного нагрева $0.3 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$ после облучения рентгеновским излучением при 90 К. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результат аппроксимации.

ной интенсивности ТСЛ. Наличие этого послесвечения учитывали при обработке экспериментальных данных путем формального задания предполагаемого пика ТСЛ с температурой максимума немногим ниже температуры облучения.

Характерной чертой всех исследованных кристаллов $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ является наличие неэлементарного пика ТСЛ при 110–170 К. Результаты аппроксимации этого пика ТСЛ (рис. 3, 4 и табл. 2) свидетельствуют о наличии в его составе от одного до трех элементарных пиков ТСЛ, состав и структура которых несколько изменяется от кристалла к кристаллу. Так, для кристалла LGBO основной пик ТСЛ расположен при 140 К и состоит из двух элементарных пиков при 138 и 148 К (табл. 2). Помимо этого на кривой ТСЛ LGBO наблюдаются два менее интенсивных пика при 279 и 313 К и слабое проявление ТСЛ при 230 К (рис. 3).

В кристалле LGBO–Eu основной неэлементарный пик ТСЛ наблюдается при 151 К (рис. 4). Он состоит из трех элементарных пиков при 126, 136 и 152 К (табл. 2).

В кристалле LEBO основной пик ТСЛ при 143 К может быть описан одной элементарной составляющей (табл. 2). Помимо него наблюдается менее интенсивный

пик при 188 К и слабое проявление ТСЛ при 180–250 К (рис. 4).

Наиболее структурированная кривая ТСЛ получена для кристалла LYGBO–Eu (рис. 3). В этом кристалле основной неэлементарный пик ТСЛ расположен при 158 К и состоит из трех элементарных пиков ТСЛ при 145, 158 и 168 К. Помимо него наблюдаются еще два интенсивных неэлементарных пика ТСЛ при 252 и 347 К, которые характерны лишь для LYGBO–Eu (рис. 3).

4. Обсуждение результатов

Все известные данные по кристаллам боратов лития $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ свидетельствуют о наличии значительного сходства с точки зрения кристаллической структуры, динамики электронных возбуждений и термостимулированных рекомбинационных процессов. В работах [4,5] установлено, что собственная люминесценция нелегированных кристаллов LGBO обусловлена излучательными переходами ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в матричном ионе Gd^{3+} . При температурах выше 40 К основным механизмом переноса энергии электронных возбуждений в LGBO является быстрая диффузия электронных возбуждений между соседними ионами Gd^{3+} в одномерной цепочке $[\dots \text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+} \dots]$. Это обусловлено кристаллографическими особенностями строения LGBO: расстояние $\text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ в цепочке составляет 0.388 nm, а между цепочками — 0.665 nm [6,15,16]. Экспериментально установлено [17], что в кристаллах LGBO предельное расстояние R_c для передачи энергии между ионами Gd^{3+} по механизму обменного взаимодействия составляет $R_c = 0.5 \text{ nm}$, а если наряду с обменным взаимодействием дополнительно реализуется еще диполь-дипольное взаимодействие, то $R_c = 0.65 \text{ nm}$. Расстояние между соседними цепочками ионов Gd^{3+} несколько превышает эту величину, поэтому при температурах выше 40 К доминирует миграция энергии электронных возбуждений по цепочкам ионов гадолиния. Именно одномерный характер миграции энергии предотвращает концентрационное тушение собственной люминесценции матричных ионов Gd^{3+} [6].

Выход люминесценции при 312 nm в LGBO определяется главным образом двумя конкурирующими процессами: излучательными переходами в Gd^{3+} с вероятностью ω_1 и переносом энергии электронного возбуждения между соседними ионами Gd^{3+} с вероятностью ω_2

$$\eta(T) = \frac{I(T)}{I_H} \approx \frac{\omega_1}{\omega_1 + \omega_2}. \quad (2)$$

Наблюдаемая в LGBO температурная зависимость интенсивности $I(T)$ стационарной РЛ может быть объяснена изменением соотношения между вероятностями этих двух процессов при изменении температуры. Однако предполагаемые причины этого изменения могут быть различными. Обсудим некоторые из них.

Одной из возможных причин может быть термическое расширение кристалла, которое обуславливает температурную зависимость расстояния между соседними ионами в цепочке

$$r(T) = r_0(1 + \alpha(T - T_0)), \quad (3)$$

где r_0 — расстояние между ионами при некоторой температуре T_0 , α — коэффициент линейного термического расширения кристалла вдоль направления цепочек ионов гадолиния.

В случае обменного взаимодействия

$$\omega_2 = \omega_{20} \exp\left(-\frac{r}{a}\right), \quad (4)$$

где ω_{20} — предэкспоненциальный множитель, a — половина радиуса Бора, r — расстояние между соседними ионами Gd^{3+} в цепочке. Подставляя $r(T)$ в (4), из (2) получим

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + W \exp(-B(T - T_0))}, \quad (5)$$

где W — константа, $B = \alpha(T)r_0/a$. Полученное выражение вполне сопоставимо с найденной нами эмпирической зависимостью (1).

В случае диполь-дипольного взаимодействия

$$\omega_2 = \frac{C}{r^6}, \quad (6)$$

где C — константа. Подставляя в (2), получим

$$\eta(T) = \frac{1}{1 + (Cr_0^{-6}/\omega_1)(1 + \alpha(T - T_0))^{-6}}. \quad (7)$$

В координатах ($Y = \ln(I_H/I - 1)$, $X = T$) данная зависимость вполне удовлетворительно аппроксимируется прямой линией $Y = A - BT$ с тангенсом угла наклона $B \approx 6\alpha$.

Несмотря на то что на качественном уровне температурная зависимость интенсивности стационарной РЛ может быть объяснена термическим расширением кристалла, количественная оценка параметра B в обоих случаях оказывается примерно на два порядка ниже наблюдаемых в эксперименте значений параметра B (табл. 1).

Другой причиной может быть температурная зависимость вероятности ω_1 . Действительно, наиболее низкоэнергетические возбужденные уровни иона Gd^{3+} обусловлены состояниями 6P_J . Именно излучательные переходы с этих состояний на основное состояние ${}^8S_{7/2}$ обуславливают наблюдаемую люминесценцию при 312 nm. Возбужденные уровни 6I расположены на $\Delta E \approx 300$ meV выше по энергии, чем 6P_J . Известно [4], что в LGBO колебательная релаксация энергии между 6I и 6P_J происходит безызлучательно. В то же время миграция энергии электронных возбуждений по уровням 6I в цепочках

ионов Gd^{3+} происходит более эффективно, чем по уровням 6P_J [18]. Полагая, что вероятность ω_1 лимитируется скоростью колебательной релаксации ${}^6I \rightarrow {}^6P_J$, запишем

$$\omega_1(T) = \omega_0(n + 1)^p, \quad (8)$$

где p — порядок процесса (число фононов с энергией $\hbar\omega$, необходимых для перекрытия интервала энергии $\Delta E = p\hbar\omega$), n — число фононов с данной энергией, ω_0 — вероятность процесса при нулевой температуре. При термодинамическом равновесии среднее число фононов на данном уровне $\hbar\omega$ оценим по формуле

$$\langle n \rangle = \frac{1}{\exp(\hbar\omega/k_bT) - 1}, \quad (9)$$

где k_b — постоянная Больцмана. Легко видеть, что

$$\omega_1(T) = \frac{\omega_0}{[1 - \exp(-\hbar\omega/k_bT)]^p}, \quad (10)$$

$$\ln(I_H/I - 1) = \ln(\omega_2/\omega_0) + p \ln(1 - \exp(-\hbar\omega/k_bT)). \quad (11)$$

Несмотря на схематичность проведенного рассмотрения, в области температур 100–500 К данная зависимость при разумных значениях параметров позволяет с хорошим количественным согласием аппроксимировать экспериментальные данные по температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ.

Наличие в кристалле мелких центров захвата может при определенных обстоятельствах также вызвать „разгорание“ интенсивности стационарной РЛ. Обсудим известные данные по дефектам решетки боратов лития.

Собственные дефекты литиевой решетки в настоящее время наиболее излучены для трибората лития LiB_3O_5 (LBO). Облучение рентгеновским излучением при 80 К приводит к образованию в них нескольких типов электронных и дырочных центров захвата. Методами ЭПР и ядерного магнитного резонанса идентифицированы дырочные центры нескольких типов с обобщенным названием — центры типа O^- [15,19–23]. Центр O^- — представляет собой дырку, захваченную на $2p$ -орбитали иона кислорода, находящегося на стыке двух структур BO_3 и BO_4 , с существенной делокализацией электронной плотности в сторону p_z -орбитали атома бора. Разные типы дырочных центров типа O^- в LBO различаются только лишь способами стабилизации локализованной дырки на ионе кислорода.

Дырочный центр А-типа образуется при стабилизации дырки тетраэдрической структурой BO_4 , слегка искаженной в результате релаксации решетки после захвата дырки [16]. Данный центр в известном смысле может быть сопоставлен с samozахваченной (автолокализованной) дыркой. Термическая стабильность дырочного А-центра ограничена температурой 130 К [19,20].

Дырочный центр В-типа образуется при стабилизации дырки на ионе кислорода отрицательным зарядом литиевой вакансии в первой координационной сфере.

Благодаря этому температурная стабильность дырочно-го V -центра достигает 200 К [16].

Электронный центр V^{2+} в кристалле LBO обнаружен и идентифицирован методом ЭПР после облучения рентгеновским излучением при 80 К [19]. На основании этих экспериментальных данных и результатов расчета [24] наиболее адекватной моделью центра считается междоузельный атом бора, захвативший дополнительный электрон. Центр V^{2+} в кристалле LBO термически стабилен до 170 К.

Дырочные центры проявляются также в спектре наведенного низкотемпературного оптического поглощения LBO [25]. Кривые термообесцвечивания сопоставимы с температурными зависимостями неизотермической релаксации парамагнитных центров O^- и V^{2+} [17] и характеризуются двумя этапами отжига центров окраски: в области 130 К и при температурах около 200 К [25]. Именно в этих температурных интервалах обнаружены интенсивные пики ТСЛ LBO, основные из которых расположены при 130 и 240 К [26,27].

В кристаллах LGBO при комнатной температуре нами ранее были также обнаружены короткоживущие антиморфные дефекты литиевой подрешетки, обуславливающие метастабильное оптическое поглощение данных кристаллов после импульсного радиационного воздействия [11]. Измеренные в [11] параметры температурной зависимости кинетики затухания метастабильного оптического поглощения составили $E = 0.32$ eV и $\omega_0 = 4 \cdot 10^5$. Полученные в настоящей работе термоактивационные параметры пиков ТСЛ LGBO (табл. 2) близки к этим значениям, поэтому основные низкотемпературные пики ТСЛ при 120–160 К, типичные для всех кристаллов боратов лития, уместно отнести к собственным дефектам литиевой подрешетки.

Вакансии лития могут быть образованы не только при радиационном воздействии, но и в процессе выращивания кристалла для компенсации избыточного электрического заряда гетеровалентных примесей или каких-либо структурных нарушений решетки. Захват дырки на $2p$ -орбитали иона кислорода при облучении рентгеновским излучением приводит к формированию дырочного центра типа O^- . Примеси или структурные дефекты, расположенные вблизи центра, влияют лишь на энергетическую глубину такого дырочного центра захвата, а специфика примеси или структурного дефекта в большинстве случаев не оказывает заметного влияния. Во всех случаях речь идет о центрах типа O^- . Этим объясняется как наблюдаемое сходство, так и различия в картине ТСЛ различных боратов лития. Существенное влияние легирующей примеси обнаружено лишь для YGBO–Eu (рис. 3). В этом соединении ионы иттрия замещают ионы гадолиния [5], что приводит к „цепочек“ ионов Gd^{3+} , по которым идет транспорт энергии электронных возбуждений. Это объясняет как появление дополнительных центров захвата, связанных с наличием в решетке ионов иттрия, так и резкое (на порядок) уменьшение эффектов „разгорания“ интенсивности стационарной РЛ в YGBO–Eu (табл. 1).

Сопоставление температурных зависимостей интенсивности РЛ (рис. 2, табл. 1) с кривыми ТСЛ (рис. 3, 4, табл. 2) свидетельствует о том, что максимум „разгорания“ интенсивности РЛ не коррелирует с положением интенсивных пиков ТСЛ. В то же время в кристаллах LBO максимум „разгорания“ интенсивности стационарной РЛ, обусловленной наличием в кристалле мелких центров захвата, совпадает с температурным положением наиболее интенсивного дырочного пика ТСЛ [28,29]. Это позволяет утверждать, что механизм „разгорания“ интенсивности стационарной РЛ в кристаллах $Li_6(Y,Gd,Eu)(BO_3)_3$ имеет иную природу и не связан с наличием в этих кристаллах мелких центров захвата.

5. Заключение

На основании результатов исследования термостимулированных рекомбинационных процессов и люминесценции кристаллов $Li_6Cd(BO_3)_3$, $Li_6Eu(BO_3)_3$, $Li_6Y_{0.5}Cd_{0.5}(BO_3)_3$ –Eu и $Li_6Cd(BO_3)_3$ –Eu в диапазоне температур 90–500 К установлено, что в спектрах стационарной РЛ данных кристаллов доминируют полосы при 312 nm, соответствующая переходам ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} , и группа линий при 580–700 nm, обусловленная переходами ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) в ионе Eu^{3+} .

Интенсивность стационарной РЛ в этих полосах увеличивается в несколько раз при изменении температуры от 100 до 400 К. Анализ возможных механизмов наблюдаемой температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ выявил их связь с особенностями передачи энергии электронных возбуждений в данных кристаллах. Наиболее вероятной причиной „разгорания“ интенсивности стационарной РЛ является конкуренция между температурно-зависимой колебательной релаксацией энергии электронных возбуждений между 6I - и 6P_J -состояниями и процессом быстрой диффузии электронных возбуждений по 6I -состояниям соседних ионов Gd^{3+} в цепочке.

Основной неэлементарный пик ТСЛ с наблюдаемым максимумом при 110–160 К во всех кристаллах боратов лития приписан дефектами подрешетки катионов лития. Примеси или структурные дефекты, расположенные вблизи таких центров, могут влиять на его энергетическую глубину, обуславливая наблюдаемое разнообразие мелких центров захвата типа O^- . В то же время какие-либо свойства примеси или структурного дефекта в большинстве случаев не оказывает заметного влияния на специфику мелких центров захвата.

Легирование боратов лития ионами иттрия не только приводит к понижению эффективности атомного номера кристалла, но и резко (на порядок) снижает температурную зависимость стационарной рентгенолюминесценции и обуславливает появление двух интенсивных пиков ТСЛ при 252 и 347 К. В соединении YGBO–Eu ионы иттрия замещают ионы гадолиния [5] в цепочках, по которым идет транспорт энергии электронных возбуждений. Ионы иттрия блокируют прохождение энергии в

цепочке, что является возможной причиной появления дополнительных центров захвата. Согласно развиваемым представлениям, наблюдаемая температурная зависимость интенсивности стационарной РЛ обусловлена конкуренцией процессов релаксации энергии на ионе Gd^{3+} и миграции энергии по цепочке ионов Gd^{3+} . Понижение вероятности миграции энергии по цепочке ионов Gd^{3+} в соединении $LYGBO-Eu$ должно уменьшить температурную зависимость интенсивности стационарной РЛ. Именно такой результат наблюдается в наших экспериментах (табл. 1).

Список литературы

- [1] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.И. Омельков, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. *Опт. и спектр.* **102**, 66 (2007).
- [2] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. *ФТТ* **50**, 1620 (2008).
- [3] J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MavGillivray, P.J. Deddon. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **424**, 15 (1999).
- [4] С.Т. Garapon, В. Jacquier, J.P. Chaminade, С. Fouassier. *J. Lumin.* **34**, 211 (1985).
- [5] С.Т. Garapon, В. Jacquier, Y. Salem, R. Moncorge. *J. de Physique. Colloque C7* **46**, C7-141 (1985).
- [6] M. Buijs, J.I. Vree, G. Blasse. *Chem. Phys. Lett.* **137**, 381 (1987).
- [7] J. Sablayrolles, V. Jubera, J.-P. Chaminade, I. Manek-Hönniger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin. *Opt. Meter.* **27**, 1681 (2005).
- [8] R.P. Yavetskiy, M.F. Dubovik, A.V. Tolmachev, V. Tarasov. *Phys. Status Solidi C* **2**, 268 (2005).
- [9] R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev. *J. Cryst. Growth* **276**, 485 (2005).
- [10] R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer. *J. Alloys Compd.* **429**, 77 (2007).
- [11] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **51**, 1097 (2009).
- [12] Р.П. Явецкий, А.В. Толмачев. *Письма в ЖТФ* **30**, 8 (2004).
- [13] R.T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmäki, J. Hölsä. *J. Lumin.* **87–89**, 1002 (2000).
- [14] R. Chen. *J. Mater. Sci.* **11**, 1521 (1976).
- [15] A.R. Lim, J.W. Kim, C.S. Yoon. *J. Appl. Phys.* **94**, 5095 (2003).
- [16] I.N. Ogorodnikov, L.I. Isaenko, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov. *Radiat. Meas.* **33**, 577 (2001).
- [17] G. Blasse, H.S. Kiliaan, A. de Vries. *J. Less-Common Metals* **126**, 139 (1986).
- [18] G. Blasse, C. van den Heuvel, T. van Dijk. *Chem. Phys. Lett.* **62**, 600 (1979).
- [19] И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.Ю. Кузнецов, В.Ю. Иванов, А.В. Крузалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. *Письма в ЖТФ* **19**, 77 (1993).
- [20] M.P. Scripsick, X.H. Fang, G.J. Edwards, L.E. Halliburton, J.K. Tyminski. *J. Appl. Phys.* **73**, 1114 (1993).
- [21] I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, S.V. Kudyakov, A.V. Kruzhalov. *Mater. Sci. Forum* **239–241**, 337 (1997).
- [22] А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Крузалов, С.Л. Вотяков. *ФТТ* **39**, 1380 (1997).
- [23] W. Hong, M.M. Chirila, N.Y. Garces, L.E. Halliburton, D. Lupinski, P. Villeval. *Phys. Rev. B: Cond. Matter* **68**, 094111(9) (2003).
- [24] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Крузалов. *ФТТ* **36**, 3530 (1994).
- [25] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.А. Маслаков, А.Ю. Кузнецов, В.А. Маслов. *Письма в ЖТФ* **19**, 42 (1993).
- [26] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.Ю. Кузнецов, А.В. Крузалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. *Письма в ЖТФ* **19**, 14 (1993).
- [27] И.Н. Огородников, А.Ю. Кузнецов, А.В. Поротников. *Письма в ЖТФ* **20**, 66 (1994).
- [28] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.Ю. Кузнецов, А.В. Крузалов, В.А. Маслов. *Письма в ЖТФ* **19**, 1 (1993).
- [29] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Крузалов. *ФТТ* **41**, 223 (1999).