

На правах рукописи

ПОРЫВАЙ Никита Евгеньевич

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ДЕФЕКТЫ И
РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В КРИСТАЛЛАХ БОРАТОВ ЛИТИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2009

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики ГОУ ВПО «Уральский государственный технический университет – УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор
Огородников Игорь Николаевич

Научный консультант доктор физико-математических наук, профессор
Пустоваров Владимир Алексеевич

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Чолах Сеиф Османович
кандидат физико-математических наук, н.с.
Кузнецова Татьяна Владимировна

Ведущая организация: Томский политехнический университет, г. Томск

Защита состоится "22" января 2010 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 при ГОУ ВПО «УГТУ-УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» в аудитории I главного учебного корпуса (зал Ученого совета) по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19.

С диссертацией можно ознакомиться в читальном зале библиотеки ГОУ ВПО УГТУ-УПИ имени первого Президента России Б.Н. Ельцина.

Ваш отзыв в одном экземпляре, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УГТУ-УПИ, Ученому секретарю университета.

Автореферат разослан "___" ____ 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
профессор, д.ф.-м.н.

Пилипенко Г.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Кристаллы боратов лития LiB_3O_5 (LBO), $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и прикладной точек зрения. Сочетание сильных ковалентных связей внутри борокислородных анионных групп кристалла и сравнительно слабосвязанной подрешетки катионов лития обуславливают определенную специфику электронной структуры кристаллов, процессов дефектообразования и релаксации электронных возбуждений. Кристаллы боратов лития прозрачны в широкой области спектра и обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью. Основные области их применения: силовая коротковолновая лазерная техника, нелинейная и интегральная оптика (LBO и LTB), люминесцентная твердотельная дозиметрия ионизирующих излучений (LTB), сцинтилляционная техника (LGBO). Данные кристаллы перспективны также для использования в качестве оптического материала для регистрации тепловых нейтронов сцинтилляционным методом. Значительное количество атомов бора на элементарную ячейку, большие сечения захвата тепловых нейтронов изотопом ^{10}B , большое количество выделенной энергии на поглощенный нейтрон (суммарная энергия около 2.8 МэВ) позволяют использовать реакцию $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Кроме того, наличие атомов Li делает возможной регистрацию по реакции $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, которая имеет преимущества при регистрации низкоэнергетических нейтронов. Помимо этого, в состав LGBO входят изотопы $^{155,157}\text{Gd}$, ядра которых имеют большие сечения захвата медленных нейтронов с энергией ниже нескольких кэВ.

К настоящему времени для кристаллов LBO, LTB и LGBO получены первичные данные по люминесценции, дефектам, радиационно-стимулированным процессам и сцинтилляционным свойствам. Однако многие вопросы, касающиеся термостимулированных рекомбинационных процессов, дефектообразования, особенно, в подрешетке слабосвязанных подвижных катионов лития, остаются до сих пор неизученными.

Цель и задачи исследования. Целью настоящей работы явилось проведение систематических исследований термостимулированных электронно-дырочных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития LBO, LTB и LGBO.

Для достижения цели работы потребовалось решить *следующие задачи*:

1. Развитие материальной базы лаборатории физики твердого тела, включая: разработку контрольно-управляющей микропроцессорной аппаратуры для проведения экспериментальных исследований в неизотермических условиях в области температур 90-500 К; разработку программного модуля для моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов в широкозонных диэлектриках.

2. Исследование процессов формирования и распада короткоживущих дефектов катионной подрешетки лития в кристаллах боратов лития с использованием метода импульсной абсорбционной оптической и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением.

3. Исследование в едином цикле термостимулированных рекомбинационных процессов и люминесценции в широкой области температур 90-500 К для нелегированных кристаллов боратов лития.

4. Экспериментальное исследование влияния точечных дефектов, обусловленных примесями замещения, на термостимулированные рекомбинационные процессы и люминесценцию кристаллов боратов лития.

Научная новизна:

1. Впервые в едином цикле выполнено исследование процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов катионной подрешетки в кристаллах боратов лития LBO, LTB и LGBO с использованием методов люминесцентной и оптической спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности.

2. Впервые проведено изучение термостимулированных рекомбинаци-

онных процессов с участием мелких центров захвата в кристаллах боратов лития, выполненное в едином цикле с применением экспериментальных методов низкотемпературной (80-500 К) рентгено- (РЛ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в сочетании с методами математического моделирования актуальных процессов. Для кристаллов LGBO впервые обнаружены новые низкотемпературные пики ТСЛ при 180 и 240 К, обусловленные введением в решетку LGBO примеси магния.

3. Впервые выявлено, что ТСЛ легированных кристаллов боратов лития в области температур 90-300 К обусловлена, главным образом, протеканием термостимулированных процессов дырочной рекомбинации в результате термической активации в этой области температур различных дырочных центров захвата на основе катионных вакансий литиевой подрешетки. Показано, что это определяет не только сходство наблюдаемой картины ТСЛ в легированных кристаллах с таковой для нелегированных кристаллов, но и определенное сходство ТСЛ в этой области температур между различными легированными кристаллами боратов лития LBO, LTB и LGBO.

4. Впервые для кристаллов LGBO обнаружено температурное «разграничение» интенсивности стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) в полосе излучательных переходов иона Gd^{3+} при нагреве от 90 до 500 К. Такая температурная зависимость связана с особенностями миграции энергии электронных возбуждений по цепочкам $-Gd^{3+}-Gd^{3+}-$.

5. Впервые изучено воздействие на кристаллы боратов лития различных видов фотонного и корпускулярного излучений: электронный пучок ($E=0.25$ МэВ), пучок ионов He^+ ($E=3$ МэВ), рентгеновское излучение ($U=40$ кВ). Установлено, что при воздействии пучка ионов гелия происходит формирование структурных дефектов решетки, проявляющихся в ТСЛ в области температур 400-700 К.

Научная и практическая значимость работы.

Разработан и реализован микропроцессорный контрольно-измерительный комплекс, который позволяет проводить прецизионные спектральные измерения нестационарных свечений твердых тел в неизотермических условиях: кривых термостимулированной люминесценции, спектров рентгенолюминесценции различных температурах и т.п. Комплекс находит применение не только для научных исследований, но и в учебном процессе – в лабораторном практикуме по физике твердого тела.

Разработан и реализован программный модуль ТАК-1 (Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613045), который позволяет моделировать кинетику термоактивационных рекомбинационных процессов, включая температурные зависимости изменения концентраций локализованных носителей заряда, а также интенсивностей излучательных и безызлучательных рекомбинационных процессов при различных температурах и условиях возбуждения.

Полученные результаты по короткоживущему оптическому поглощению (КОП), ТСЛ и РЛ создают научные предпосылки для разработки новых детекторов корпускулярного излучения для работы в области температур от 90 до 700 К и методов неразрушающего контроля кристаллов боратов лития.

Положения, выносимые на защиту:

1. Во всех исследуемых кристаллах боратов лития LBO, LTB, LGBO короткоживущее оптическое поглощение в области от 1.2 до 5.0 эВ обусловлено одним и тем же механизмом, а именно электронными переходами с состояний валентной зоны на локальный уровень дырочного O^- -центра.

2. Кинетика затухания КОП на временах затухания от 10^{-8} до 10^{-3} с контролируется туннельным переносом электрона между собственными дефектами решетки: электронным Li^0 и дырочным O^- -центрами. Туннельный перенос электрона для кристаллов LBO и LTB происходит безызлучательно, а для активированных кристаллов LGBO-Ce получены экспериментальные свидетельства о передаче примесному центру свечения Ce^{3+} части энергии,

выделяющейся при туннельной электронно-дырочной рекомбинации.

3. Низкотемпературный пик ТСЛ, проявляющийся в кристаллах боратов лития в области температур 100-130 К, является неэлементарным пиком ТСЛ, который обусловлен делокализацией дырок в системе двух конкурирующих центров захвата. Различия в соотношении параметров данных дырочных центров обеспечивают наблюдаемое «разгорание» в кинетике затухания люминесценции ЛВО и отсутствие подобного «разгорания» в кинетике затухания люминесценции других кристаллов боратов лития.

4. Легирование кристаллов боратов лития примесями замещения приводит к созданию примесных дефектов стабильных в области температур до 600-700 К. В термостимулированных рекомбинационных процессах области температур 90-300 К эти дефекты выступают только в качестве центров рекомбинации или глубоких центров захвата. Их наличие влияет на кинетику термостимулированных рекомбинационных процессов, обуславливает сдвиги температурного положения пиков ТСЛ и перераспределение интенсивности между ними по сравнению с нелегированными кристаллами.

Личный вклад автора. Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем. Эксперименты по исследованию термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития выполнены лично на модернизированной автором установке в лаборатории физики твердого тела при методической поддержке научного консультанта профессора Пустоварова В.А. Эксперименты с использованием методов импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии выполнены в Томском политехническом университете совместно с доцентом Смирновым А.А. при методической поддержке профессора Яковлева В.Ю. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовка научных публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат автору.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 7-й Междуна-

родной конференции по люминесцентным детекторам и преобразователям ионизирующих излучений LUMDETR-2009 (Краков, Польша, 2009); 14-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-14 (Астана, Казахстан, 2009); Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ-2008 (Харьков, Украина, 2008); Международной конференции по твердотельным детекторам ТТД-2008 (Екатеринбург, 2008); 9-й молодежной школе-семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2008); 2-й молодежной школе-семинаре молодых ученых «Рост кристаллов» (Харьков, Украина, 2008); 10-й Всероссийской молодежной конференции по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике (Санкт-Петербург, 2008).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 19 научных работах, в том числе - в 3 статьях в ведущих российских рецензируемых научных журналах из списка ВАК.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы; изложена на 155 страницах машинописного текста и содержит 9 таблиц, 62 рисунка и библиографический список из 136 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, определены научная новизна полученных результатов и их практическая значимость, представлены защищаемые положения и апробация работы.

В первой главе «Точечные дефекты, рекомбинационные процессы и люминесценция в кристаллах боратов лития. Аналитический обзор» приведены известные данные по кристаллографической структуре, физико-химическим свойствам, точечным дефектам, термостимулированным рекомбинационным процессам и люминесценции кристаллов боратов лития. В частности, отмечено, что структура кристаллов LBO и LTB, представляет собой борокислородный каркас с ионами лития, расположенными в полостях кар-

каса, что создает благоприятные предпосылки для возникновения ионной проводимости по катионам лития. В кристаллах LGBO изолированные борокислородные треугольники соединяют литиевые и гадолиниевые полиэдры в трехмерный каркас смешанного типа, а катионы гадолиния образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль направления [001].

Обсуждаются литературные данные по точечным дефектам в кристаллах LBO методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР): идентификация дырочных центров типа O^- и электронных центров B^{2+} . По данным ЭПР центр O^- представляет собой дырку, захваченную на $2p$ -орбитали иона кислорода, находящегося на стыке двух структур BO_3 и BO_4 .

Приведены данные по люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов боратов лития, свидетельствующих, в частности, что LBO и LTB обладают коротковолновой широкополосной люминесценцией со сходными характеристиками. Длинноволновый край фундаментального оптического поглощения этих кристаллов расположен в области энергий выше 7.3-7.5 эВ. Собственная люминесценция нелегированных кристаллов LGBO обусловлена излучательными переходами ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в матричном ионе Gd^{3+} .

Во второй главе «Объекты и методы исследования» приведено описание объектов исследования - кристаллов боратов лития, используемых экспериментальных методик и разработанных автором компьютерных программ для моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов.

В работе использовали кристаллы боратов лития высокого оптического качества: LiB_3O_5 (триборат лития), $Li_2B_4O_7$ (тетраборат лития) и $Li_6Gd(BO_3)_3$ (ортоборат лития-гадолиния). Исследуемые кристаллы были двух видов: преднамеренно нелегированные и легированные. В качестве легирующей примеси для всех легированных кристаллов использовали ионы редкоземельных элементов Se^{3+} или Eu^{3+} . Ряд измерений выполнен с использованием кристаллов LGBO, легированных примесью натрия или магния.

Использованные в работе кристаллы LBO и LTB были выращены в Институте геологии и минерологии СО РАН (г. Новосибирск) и переданы нам для исследования д.т.н. Л.И. Исаенко. Все кристаллы LGBO были выращены

в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков) и переданы нам для исследования д.ф.-м.н. А.В. Толмачевым и к.ф.-м.н. Р.П. Явецким.

Спектрально-люминесцентные и термоактивационные исследования при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника ($U=40$ кВ) проводили в интервале температур 90-500 К в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УГТУ-УПИ с использованием модернизированной установки. Регулирование температуры производили с помощью разработанного и реализованного автором управляющего программно-аппаратного комплекса. Измерение спектров стационарного оптического поглощения в диапазоне длин волн 190-1100 нм проводили на спектрофотометре Helios Alpha.

Исследования методом люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности проводили в области времен затухания $10^{-8} - 10^2$ с и температур 100 – 450 К на экспериментальной установке «Импульс-1» (Томский политехнический университет).

Облучение образцов пучком ионов He^+ с энергией 3 МэВ при комнатной температуре проведено на оптическом канале классического 120-см циклотрона Р-7М кафедры экспериментальной физики УГТУ-УПИ.

Для математического моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов автором разработан и реализован пакет программ - программный модуль «Термоактивационные кинетические модели интерактивных рекомбинационных процессов ("ТАК-1")», защищенный свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613045.

В третьей главе «Короткоживущие катионные дефекты в кристаллах боратов лития» представлены результаты исследований кристаллов боратов лития методами люминесцентной и абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком. На основании полученных результатов выработаны

представления о механизме создания и релаксации короткоживущих пар френкелевских дефектов катионной подрешетки кристаллов боратов лития.

Основные результаты заключаются в следующем. При формальном анализе кинетики затухания КОП в полосе при энергии $h\nu = 3.5-3.8$ эВ и температуре $T = 290$ К выделены две временные области, отличающиеся законом затухания, рис. 1. В микро- и миллисекундной области экспериментальные кривые на протяжении 3-4 декад времени затухания хорошо описываются зависимостью¹ присущей кинетике междефектной туннельной рекомбинации хаотически распределенных дефектов с начальной концентрацией N :

$$D(t) = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{4}{3}\pi a^3 N \ln^3(v_0 t)\right), \quad (1)$$

где D_0 – значение оптической плотности, соответствующее начальной концентрации центров окраски при $t = 0$; a – половина радиуса Бора, v_0 – предэкспоненциальный множитель, определяющие вероятность W туннельного переноса электрона на расстояние r :

$$W(r) = v_0 \cdot \exp(-a/r). \quad (2)$$

При временах затухания более 1 мс кинетика КОП описывается гиперболической зависимостью первого порядка:

$$D(t) = \frac{D_h}{1 + t/t_h}, \quad (3)$$

где D_h – начальное значение оптической плотности и $t_h \approx 0.1-1$ с – характерное время кинетики затухания КОП.

При нагреве наблюдается «укорочение» кинетика затухания КОП обоих компонентов. В аррениусовых координатах температурная зависимость величины v_0 для вероятности туннельного переноса электрона аппроксимируется прямой линией с тангенсом угла наклона $(-E_a/k_b)$, что позволяет определить энергию активации термостимулированного процесса, рис. 2. Температурная зависимость второго компонента кинетики затухания КОП определяется температурной зависимостью параметра t_h и в аррениусовых коор-

¹ Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. // ФТТ. 1974. Т. 16. С. 2572-2577.

динатах аппроксимируется прямой линией с тангенсом угла наклона (E_a/k_b), рис 2. Энергии активации обоих компонентов кинетики затухания КОП в каждом из кристаллов равны между собой и обозначены E_a . Температурная зависимость обоих компонентов кинетики затухания КОП определяется одним и тем же термостимулированным процессом.

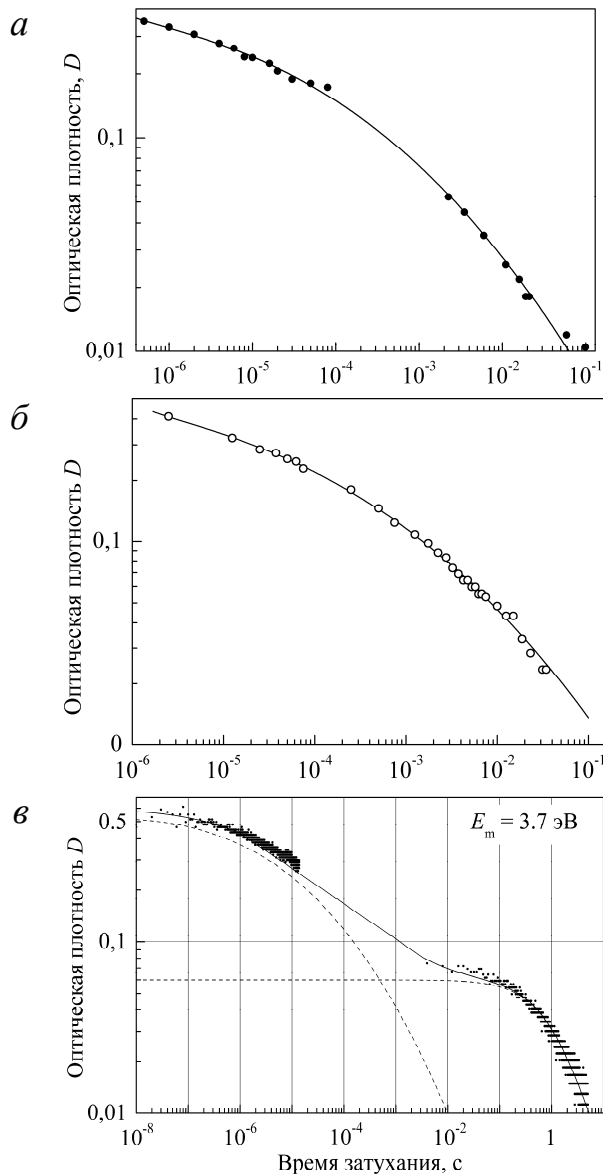


Рис. 1. Кинетика затухания КОП кристаллов LBO – (а), LTV – (б) и LGBO – (в) при 290 К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, сплошная линия - результат аппроксимации

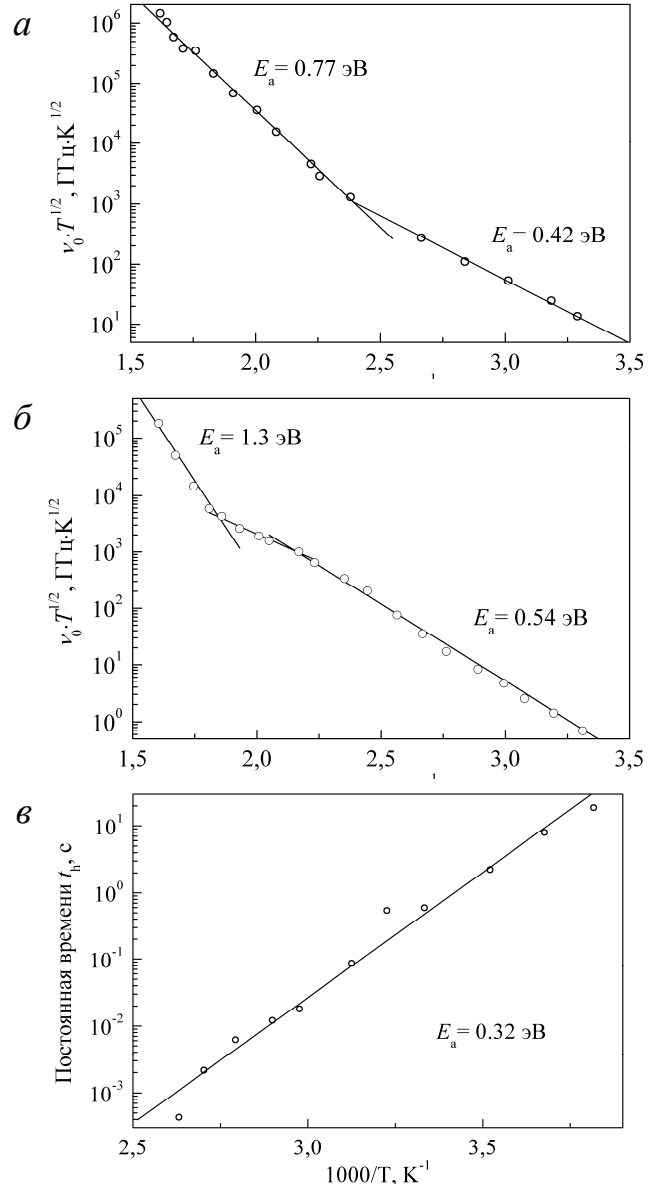


Рис. 2. Температурная зависимость параметров кинетики затухания КОП кристаллов LBO – (а), LTV – (б) и LGBO – (в) при 290 К. Кружками обозначены экспериментальные данные

Наблюдаемое в кристаллах боратов лития КОП интерпретировано нами с привлечением теории поляронов малого радиуса Ширмера². В рамках раз-

² Schirmer O.F. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1978. V.11. P.L65-L68.

виваемых нами представлений, КОП в кристаллах боратов лития обусловлено электронными переходами с состояний валентной зоны на локальный уровень дырочного O^- -центра. Кинетика затухания КОП на малых и средних временах затухания контролируется, главным образом, туннельным переносом электрона между собственными дефектами решетки электронным Li^0 и дырочным O^- -центрами. Термостимулированная миграция катионов лития, которая происходит уже при комнатной температуре, обуславливает температурную зависимость параметров кинетики затухания КОП и приводит к тому, что на больших временах затухания кинетика контролируется процессом термостимулированной миграции междоузельных атомов Li^0 и асимптотически стремится к гиперболе первого порядка. Туннельный перенос электрона в паре $\{Li^0 - O^-\}$ для кристаллов LBO и LTB является безызлучательной. В тоже время, наличие эффективного центра свечения Ce^{3+} в активированных кристаллах LGBO-Ce приводит к передаче активатору части энергии, выделяющейся при туннельной рекомбинации. Это обуславливает появление медленных компонентов кинетики затухания люминесценции.

В четвертой главе «Люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы» представлены результаты систематического исследования люминесценции и рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития LBO, LTB и LGBO в области температур 90-400 К, выполненных в едином цикле с применением экспериментальных методов рентгено- и термостимулированной люминесценции в сочетании с методами математического моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов.

Термостимулированная люминесценция нелегированных кристаллов боратов лития после рентгеновского облучения при 90 К представлена на рис. 3. Обращает на себя внимание значительное сходство кривых ТСЛ для этих кристаллов. Можно выделить неэлементарный пик ТСЛ в области 120-160 К и ряд перекрывающихся пиков в области 180-330 К.

Интерпретация экспериментальных данных по РЛ, ТСЛ и температурным зависимостям стационарной РЛ в кристаллах боратов лития выполнена на основании результатов математического моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов в этих кристаллах с учетом всех из-

вестных экспериментальных и теоретических данных при параметризации уравнений. Установлено, что низкотемпературный пик ТСЛ, проявляющийся в данных кристаллах в области 100-130 К, является неэлементарным пиком, ТСЛ который обусловлен делокализацией дырок в системе двух конкуриру-

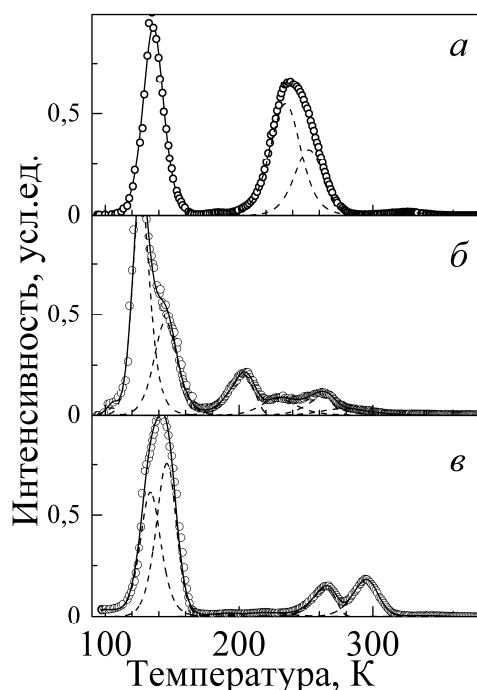


Рис. 3. Кривые ТСЛ кристаллов LBO (а), LTB (б) и LGBO (в), измеренные при скорости нагрева $0.3 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ после облучения рентгеновским излучением при 90 К. Штриховыми линиями показаны элементарные кривые

ющих дырочных центров захвата. Все три дырочных пика ТСЛ в боратах лития обусловлены делокализацией носителей заряда с O^- центров, каждый из которых представляет собой дырку, захваченную на $2p$ орбитали кислорода вблизи катионной вакансии. Различия между этими центрами определяются различиям в их ближайшем окружении. Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что, по крайней мере, три типа O^- центров являются характерными для всех кристаллов боратов лития LBO, LTB и LGBO, а все наблюдаемые экспериментально различия в рекомбинационных процессах могут быть объяснены лишь различиями в соотношении параметров этих центров.

Так, установлено, что пик ТСЛ при 180 К в кристалле LBO обусловлен делокализацией электронов с центров V^{2+} . Для кристалла LTB аналогичный пик наблюдается при 205 К

В пятой главе «Рекомбинационные процессы в легированных кристаллах боратов лития» представлены результаты исследования рекомбинационных процессов в легированных примесями европиея и церия кристаллах боратов лития, а также в модифицированных примесями натрия и магния кристаллах LGBO.

Термостимулированная люминесценция (рис. 4-6) легированных кристаллов боратов лития в области температур 90-300 К обусловлена, главным образом, протеканием термостимулированных процессов дырочной рекомбинации в результате термической активации в этой области температур раз-

личных дырочных центров захвата на основе катионных вакансий литиевой подрешетки. Это обуславливает не только сходство наблюдаемой картины ТСЛ в легированных кристаллах с таковой для нелегированных кристаллов, но и определенное сходство ТСЛ в этой области температур между различными легированными кристаллами боратов лития LBO, LTB и LGBO.

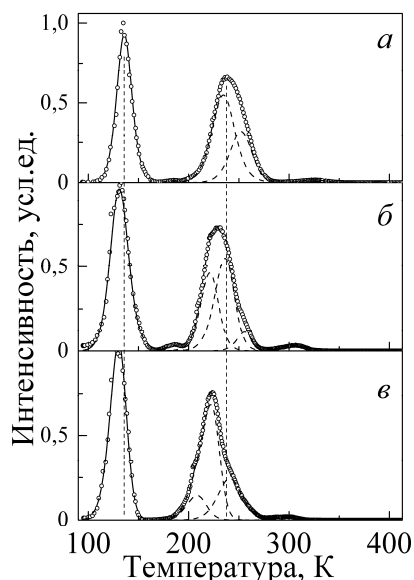


Рис. 4. Кривые ТСЛ кристаллов LBO – (а), LBO-Ce – (б) и LBO – Eu – (в)

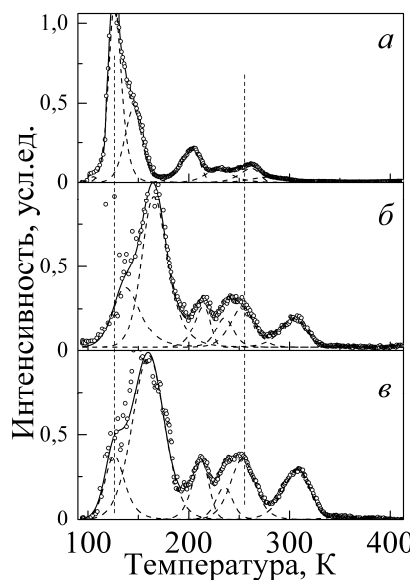


Рис. 5. Кривые ТСЛ кристаллов LTB – (а), LTB-Ce (0.1%) – (б) и LTB-Ce (0.5%) – (в)

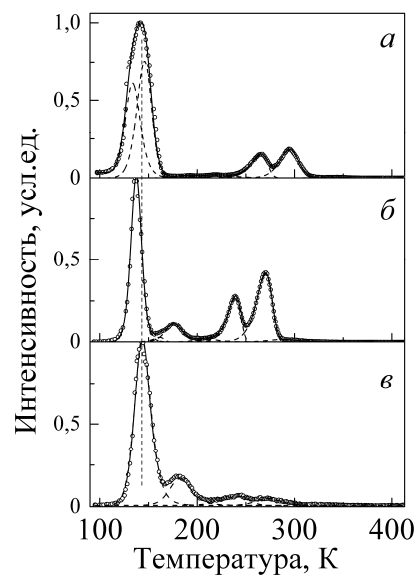


Рис. 6. Кривые ТСЛ кристаллов LGBO – (а), LGBO-Ce – (б) и LGBO-Eu – (в)

Легирование кристаллов боратов лития приводит к созданию примесных дефектов, на основе которых формируются глубокие центры захвата с термической стабильностью до 600-700 К. В области температур 90-300 К данные центры выступают только в качестве центров рекомбинации или глубоких центров захвата. Их наличие влияет на кинетику термостимулированных рекомбинационных процессов и, тем самым, обуславливает сдвиги температурного положения пиков ТСЛ и перераспределение интенсивности между ними. Рентгеновское излучение (40 кВ) не создает в кристаллах боратов лития новых структурных дефектов, обуславливая лишь перезарядку существующих структурных и примесных точечных дефектов. Другие виды радиационного воздействия, например пучок 3.0 МэВ ионов гелия, приводят к созданию структурных дефектов решетки, которые не отжигаются при нагреве до 700 К и могут быть сопоставлены с дефектами анионной подрешетки. Данные дефекты ответственны за пики ТСЛ модифицированных кристаллов LGBO в области температур 400-550 К и 600-650 К, рис. 7.

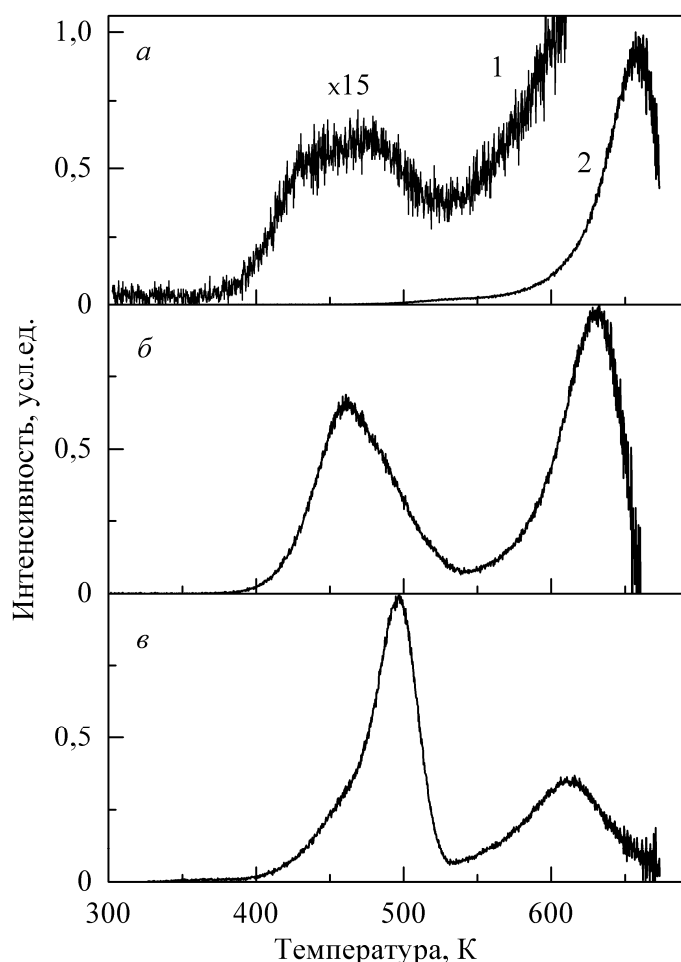


Рис. 7. Кривые ТСЛ кристаллов LGBO – (1 – *a*), LGBO-Na – (2 – *a*) и LGBO-Mg, Eu – (*б*, *в*) после облучения при 300 К пучком ионов He^+ (3.0 МэВ , 10^{16} см^{-2}) – (*a*, *б*) и рентгеновским излучением – (*в*), измеренные при скорости нагрева $1 \text{ К}\cdot\text{с}^{-1}$

на только путем электронной рекомбинации на данном дырочном центре. В кристаллах LGBO ситуация иная: примесные ионы Re^{3+} ($\text{Re}=\text{Ce}$, Eu) расположены в позициях матричного иона гадолиния, входящего в состав цепочек ионов $\text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$, по которым происходит миграция энергии электронных возбуждений. В этой связи, передача энергии примесным ионам Re^{3+} ($\text{Re}=\text{Ce}$, Eu) в кристаллах LGBO происходит не только в электронно-дырочных процессах рекомбинации с участием данных примесных дефектов, но и путем передачи энергии низкоэнергетических электронных возбуждений мигрирующие по цепочкам ионов - $\text{Gd}^{3+} - \text{Gd}^{3+}$ - .

Совокупность полученных нами данных свидетельствует, что кристаллы боратов лития различаются по механизмам передачи энергии примесным центрам при возбуждении рентгеновским излучением (40 кВ). Так, в кристаллах LBO и LTB основные примесные дефекты ($\text{Re}^{3+}_{\text{Li}+}(\text{2V}_{\text{Li}})^{2-}$, где $\text{Re}^{3+}_{\text{Li}+}=\text{Ce}^{3+}$, Eu^{3+} в позиции катиона лития; V_{Li} –вакансия лития) расположены в пустотах борокислородного каркаса вдали от основных каналов миграции энергии электронных возбуждений. В этой связи, передача энергии примесному иону в кристаллах LBO и LTB возмож-

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований с использованием методов люминесцентной и оптической спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности, низкотемпературной РЛ и ТСЛ в сочетании с методами математического моделирования актуальных процессов впервые сформулированы общие представления о термостимулированных рекомбинационных процессах с участием мелких центров захвата в кристаллах боратов лития.

Основные выводы работы состоят в следующем:

1. Кристаллы боратов лития LBO, LTB и LGBO объединяет общее свойство – наличие подрешетки слабосвязанных катионов лития, в которой при сравнительно умеренных радиационных воздействиях (пучок электронов наносекундной длительности с энергией 200-250 кэВ) происходит эффективное создание френкелевских пар дефектов «вакансия лития – междоузельный ион лития». При захвате зонных носителей заряда на основе этих дефектов формируются дырочный центр типа O^- и глубокий электронный центр Li^0 . Для кристаллов с подрешеткой подвижных катионов лития подобный механизм радиационно-индуцированного дефектообразования представляется достаточно универсальным.

2. Наблюдаемое короткоживущее поглощение в кристаллах боратов лития обусловлено электронными переходами с состояний валентной зоны на локальный уровень дырочного O^- -центра. С учетом известных данных по электронной структуре валентной зоны, этот переход может быть интерпретирован как фотоиндуцированный перенос дырки между $2p$ состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития.

3. Кинетика затухания КОП на временах затухания $10^{-8} - 10^{-3}$ с контролируется, главным образом, туннельным переносом электрона между собственными дефектами решетки: электронным Li^0 и дырочным O^- -центрами.

4. Туннельная электронно-дырочная рекомбинация в паре $\{Li^0 - O^-\}$ для кристаллов LBO и LTB является безызлучательной. В тоже время, нали-

чие эффективного примесного центра в легированных кристаллах LGBO-Ce приводит к передаче примесному центру части энергии, выделяющейся при туннельной рекомбинации. Это обуславливает появление медленных компонентов кинетики затухания люминесценции.

5. Установлено, что низкотемпературный пик ТСЛ, проявляющийся в кристаллах боратов лития в области 100-130 К, является неэлементарным пиком, который обусловлен делокализацией дырок в системе двух конкурирующих центров захвата. Различия в соотношении параметров данных дырочных центров обеспечивают наблюдаемое «разгорание» в кинетике затухания люминесценции LBO и отсутствие подобного «разгорания» в кинетике затухания люминесценции других кристаллов боратов лития.

6. Все три дырочных пика ТСЛ в боратах лития обусловлены делокализацией носителей заряда с O^- центров, каждый из которых представляет собой дырку, захваченную на $2p$ орбитали кислорода вблизи катионной вакансии. Различия между этими центрами определяются различиями в их ближайшем окружении. Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что, по крайней мере, три типа O^- центров являются характерными для всех кристаллов боратов лития LBO, LTB и LGBO, а наблюдаемые экспериментально различия в различных рекомбинационных процессах могут быть объяснены лишь различиями в соотношении параметров этих центров. Пик ТСЛ при 180 К в кристалле LBO обусловлен делокализацией электронов с центров B^{2+} . Аналогичный пик ТСЛ в кристалле LTB проявляется при 205 К

7. Легирование кристаллов боратов лития в большинстве случаев приводит к созданию примесных дефектов, проявляющихся в ТСЛ при $T > 400$ К. В области температур 90-300 К данные дефекты выступают в качестве центров рекомбинации или глубоких центров захвата. Наличие примесных дефектов лишь изменяет кинетику термостимулированных рекомбинационных процессов, обуславливая незначительные сдвиги температурного положения пиков ТСЛ в области температур 90 – 300 К и перераспределение интенсивности между ними.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

1. Кружалов А.В., Шульгин Б.В., Нешов Ф.Г., Рябухин О.В., Голиков Е.Г., Иванов В.Ю., Огородников И.Н., Порывай Н.Е. Излучательная релаксация вторичных электронных возбуждений, индуцированных ионными пучками // Вестник УГТУ-УПИ. Экспериментальная физика. Приборы и методы. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2006. В. 5 (76). С. 13-26.
2. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Пустоваров В.А., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю., Короткоживущее оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ // Физика твердого тела. 2009, Т. 51. N. 6. С. 1097-1103.
3. Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Pustovarov V.A., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Yakovlev V.Yu. Stimulated radiation processes in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals // Изв. вузов. Физика. 2009. № 8/2. С. 148-151.
4. Poryvay N.E., Ogorodnikov I.N., Isaenko L.I. X-rays-induced and thermally stimulated luminescence for lithium borate crystals // Изв. вузов. Физика. 2009. № 8/2. С. 167-170.
5. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Пустоваров В.А., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю., Короткоживущее оптическое поглощение радиационно-индуцированных дефектов в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008, Т. 24. С. 51-63.
6. Порывай Н.Е., Рябухин О.В., Шлыгин Е.С., Ионोलюминесценция и дефектообразование под воздействием ионных пучков // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008, Т. 25. С. 86-90
7. Порывай Н.Е., Огородников И.Н. Термостимулированные рекомбинационные процессы и люминесценция кристаллов LiV_3O_5 и $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008, Т. 25. С. 111-124

8. Порывай Н.Е, Огородников И.Н. Люминесцентная и оптическая спектроскопия с временным разрешением собственных дефектов решетки в кристаллах боратов лития // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. научн. тр. Екатеринбург: УГТУ–УПИ, 2008. Т. 25. С. 167-168
9. Порывай Н.Е, Огородников И.Н. Ренгено- и термостимулированная люминесценция чистых и легированных церием и европием кристаллов боратов лития // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008. Т. 25. С. 169-170
10. Порывай Н.Е, Огородников И.Н. Ренгено- и термостимулированная люминесценция кристаллов боратов лития модифицированных катионами Mg, Na, Y // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ–УПИ, 2008. Т. 25. С. 171-172
11. Порывай Н.Е, Огородников И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю. Короткоживущие радиационно-индуцированные дефекты и радиационно-оптические свойства кристаллов боратов лития // Твердотельные детекторы ионизирующего излучения: сб. тезисов докл. конф. ТТД-2008, Екатеринбург, 2008. С. 57-58.
12. Порывай Н.Е, Огородников И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю. Радиационно-оптические свойства и короткоживущие дефекты в стинтилляционных кристаллах боратов лития // Инженерия стинтилляционных материалов и радиационные технологии: сб. тезисов докл. конф. ИСМАРТ-2008, Харьков, 2008. С. 81.
13. Порывай Н.Е, Огородников И.Н. Импульсная абсорбционная оптическая спектроскопия катионных дефектов в литиевых боратах // 10-я все-российская молодежная конференция по физике полупроводников и наноструктур, полупроводниковой опто- и наноэлектронике: сб. тезисов докл. конф., Санкт-Петербург, 2008. С. 10.
14. Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Pustovarov V.A., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Yakovlev V.Yu. Short-living defects and recombination processes in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ // Book of Abstracts of 7th Int. Conf. On Luminescent Detectors

and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR-2009 / Krakow (Poland), 2009. P. 50.

15. Порывай Н.Е., Огородников И.Н. Рентгено- и термостимулированная люминесценция чистых и легированных Се и Еи кристаллов боратов лития // Тез. докл. конф. ТТД-2008, Екатеринбург (2008), С. 59-60.

16. Poryvay N.E., Ogorodnikov I.N., Isaenko L.I. Thermally stimulated luminescence and recombination processes in lithium borate crystals // Book of Abstracts of 7th Int. Conf. On Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation LUMDETR-2009 / Krakow (Poland), 2009. P. 54.

17. Порывай Н.Е., Огородников И.Н. Микропроцессорный измерительный комплекс по изучению термостимулированных процессов и люминесцентно-оптических свойств кристаллов // Тез. докл. конф. ТТД-2008, Екатеринбург (2008). С.63-64.

18. Порывай Н.Е., Огородников И.Н., Автоматизированная установка для исследования термостимулированных и люминесцентно-оптических свойств кристаллов // II молодежная школа-семинар молодых ученых «Рост кристаллов», Харьков (2008), С.28

19. Огородников И.Н., Порывай Н.Е. Программный модуль «Термоактивационные кинетические модели интерактивных рекомбинационных процессов ("ТАК-1")». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613045. Дата поступления 20 апреля 2009 г., зарегистрировано в едином реестре программ для ЭВМ 10 июня 2009 г.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

КОП	–	короткоживущее оптическое поглощение
РЛ	–	рентгенолюминесценция
ТСЛ	–	термостимулированная люминесценция
ЭПР	–	электронный парамагнитный резонанс
LBO	–	LiB_3O_5
LTV	–	$\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$
LGBO	–	$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$

Подписано в печать 15.12.2008

Формат 60x84 1/16

Бумага писчая

Офсетная печать

Тираж 120

Заказ №

Отпечатано в Центре АВТП ГОУ ВПО УГТУ-УПИ

620002, Екатеринбург, ул. Мира 19