

На правах рукописи

СЕДУНОВА Ирина Николаевна

**ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ
И ДЕФЕКТЫ В ОБЪЕМНЫХ И ВОЛОКОННЫХ
КРИСТАЛЛАХ ОРТОБОРАТА ЛИТИЯ**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2012

Работа выполнена на кафедре экспериментальной физики ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», г. Екатеринбург

Научный руководитель:

доктор физико-математических наук, профессор

Огородников Игорь Николаевич

Официальные оппоненты:

Соколов Виктор Иванович, доктор физико-математических наук, ФГБУН Институт физики металлов УрО РАН, главный научный сотрудник лаборатории оптики металлов

Зацепин Анатолий Федорович, кандидат физико-математических наук, ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина», доцент кафедры физических методов и приборов контроля качества

Ведущая организация: ФБГОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Защита состоится «07» декабря 2012 г. в 15⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.285.02 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина» по адресу: г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, аудитория I главного учебного корпуса (зал Ученого совета).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н.Ельцина».

Автореферат разослан «03» ноября 2012 года.

Ученый секретарь диссертационного совета,

профессор, доктор физ.-мат. наук

Г.И. Пилипенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Кристаллы ортобората лития $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Re} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Y}$) являются объектами пристального внимания исследователей как в силу потенциальных возможностей их практического применения, так и с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. Основная область практического применения данных кристаллов – твердотельные детекторы ионизирующих излучений и коротковолновая лазерная техника. Кристаллы $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ прозрачны в широкой области спектра, обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью, перспективны в качестве оптического материала для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом. В состав кристаллов входят элементы, имеющие стабильные изотопы ^6Li и ^{10}B с большими сечениями захвата тепловых нейтронов и большим количеством выделяющейся энергии на поглощенный нейтрон. В состав $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ входят изотопы $^{155,157}\text{Gd}$, которые имеют большие сечения захвата медленных нейтронов с энергией ниже нескольких кэВ. Полное или частичное замещение ионов гадолиния ионами иттрия позволяет понизить эффективный атомный номер соединения, что является благоприятствующим фактором при создании детекторов для работы в смешанных полях нейтронного и гамма излучений. Для соединения $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ характерны высокая изоморфная емкость относительно трехвалентных примесей замещения и наличие эффективного канала передачи энергии от матрицы к трехвалентным примесным ионам. Кристаллы представляют значительный интерес в качестве оптических матриц для легирования редкоземельными ионами (сцинтилляторы, лазерные и светоизлучающие диоды).

Многочисленные прикладные исследования свидетельствуют, что достигнутые характеристики радиационных детекторов на основе $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ далеки от теоретического предела. Выявление причин этого и поиск путей улучшения характеристик детекторов требуют тщательных систематических

исследований электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным редкоземельным ионам при селективном возбуждении в широкой области энергий от самых низкоэнергетических внутрицентровых переходов в примесных ионах до основных переходов в матричных атомах лития, бора и кислорода. К началу нашей работы для кристаллов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ имелись лишь фрагментарные данные по люминесценции, сцинтилляционным свойствам, дефектам и термостимулированным рекомбинационным процессам.

Развитие современных технологий получения кристалловолокон сравнительно тугоплавких соединений открывает дополнительные перспективы практического применения этих материалов: переход к волоконной форме позволяет значительно улучшить сцинтилляционные свойства данных материалов, более эффективно решить вопросы светосбора сцинтилляционного импульса, особенно при регистрации потоков излучения в труднодоступных местах. Синтез кристалловолокон является более технологичным процессом, чем выращивание монокристаллов. Однако до начала нашей работы отсутствовали данные по синтезу и исследованию кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$.

Цель и задачи исследования

Целью работы является экспериментальное исследование электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах и кристалловолоконках $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$, легированных редкоземельными ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} , на основе данных оптической и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении в широкой области энергий от самых низкоэнергетических внутрицентровых переходов в примесных ионах до основных переходов в матричных атомах лития, бора и кислорода.

Для достижения цели необходимо было решить следующие задачи:

1. Получение μ -PD методом микровытягивания образцов оптических кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ различного состава.

2. Исследование кристаллов и кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ методом оптической и люминесцентной спектроскопии при селективном возбуждении лабораторным источником ультрафиолетового (УФ) излучения в области энергий от 3 до 5.5 эВ при температурах от 100 до 500 К: измерение спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения ФЛ (ВФЛ), температурной зависимости интенсивности ФЛ.

3. Исследование спектров и температурной зависимости процессов передачи энергии электронных возбуждений, термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллах $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника в области температур 100-500 К.

4. Исследование кристаллов и кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ методом импульсной люминесцентной и абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком.

5. Исследование кристаллов и кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ методом люминесцентной вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением при селективном возбуждении в области энергий основных переходов атомов лития, бора и кислорода при температурах 10 и 293 К: получение полного набора времяразрешенных спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров возбуждения времяразрешенной ФЛ, кривых кинетики затухания ФЛ.

6. Исследование сцинтилляционных свойств кристалловолоконных образцов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$.

Научная новизна

1. Впервые μ -PD методом микровытягивания получены образцы оптических кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ различного состава с размерами, достаточными для измерения оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств.

2. Впервые выполнено исследование кристаллов и кристалловолокон LGBO:Ce^{3+} методом низкотемпературной (10 K) люминесцентной ВУФ-спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением при селективном фотовозбуждении в широкой области энергий от 3 до 650 эВ.

3. В кристалле LGBO:Ce^{3+} впервые обнаружено сосуществование двух типов люминесцентно активных центров в виде иона Ce^{3+} , один из которых (центр Ce1) ассоциирован с дефектом, а другой (центр Ce2) расположен в бездефектной области кристалла.

4. Обнаружена новая широкая полоса люминесценции при 4.3-4.5 эВ, обусловленная прямой излучательной рекомбинацией между генетически связанными электроном на состояниях дна зоны проводимости и дыркой на основном $4f$ -состоянии иона Ce^{3+} в кристалле LGBO:Ce^{3+} .

5. Разработана и экспериментально обоснована модель, позволяющая количественно объяснить существенное (10-15 раз) увеличение радиолюминесценции кристаллов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при изменении температуры в диапазоне 100-500 K.

6. Впервые для кристалла LGYBO:Eu экспериментально установлена решающая роль состояний с переносом заряда O–Eu в температурной зависимости примесной люминесценции Eu^{3+} .

7. Впервые измерены сцинтилляционные свойства кристалловолоконных образцов $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3\text{:Ce}^{3+}$ различного состава.

Научная и практическая значимость работы

Разработан и реализован μ -PD метод микровытягивания оптических кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3\text{:Ce}^{3+}$ различного состава. Получены образцы кристалловолокон с размерами, достаточными для детального изучения их оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств.

Проведены измерения оптических, люминесцентных и сцинтилляционных свойств. Полученные конкретные данные и разработанные модели создают научные предпосылки для разработки, совершенствования и оптимиза-

ции новых детекторов корпускулярного излучения на основе кристаллов и кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$.

Разработана модель, позволяющая количественно описать существенное (10-15 раз) увеличение интенсивности радиolumинесценции кристаллов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при изменении температуры в диапазоне 100-500 К, а также прогнозировать изменение сцинтилляционных свойств радиационных детекторов при изменении температуры рабочего вещества.

Разработана модель, позволяющая количественно описать кинетику затухания короткоживущего оптического поглощения кристаллов и кристалловолокон LGBO после импульсного радиационного воздействия, а также прогнозировать изменение оптических свойств в импульсных радиационных полях.

Положения, выносимые на защиту

1. Нестационарная диффузионно-контролируемая туннельная перезарядка антиморфных дефектов подрешетки катионов лития определяет кинетику затухания в широкой временной области 10 нс – 100 с метастабильного оптического поглощения в видимой и УФ областях спектра матриц LGBO и LGYBO.

2. При замещении матричных ионов Gd^{3+} примесью церия в решетке LGBO происходит формирование двух типов люминесцентно активных центров в виде иона Ce^{3+} , один из которых (центр Ce1) ассоциирован с дефектом, а другой (центр Ce2) расположен в бездефектной области кристалла. Наблюдаемый спектр ФЛ кристалла LGBO:Ce в области 2.0-3.5 эВ определяется суперпозицией излучательных $5d \rightarrow 4f$ -переходов в ионах Ce^{3+} этих центров, обуславливая пары полос люминесценции при 2.08 и 2.38 эВ (центр Ce1) и 2.88 и 3.13 эВ (центр Ce2).

3. Прямая излучательная рекомбинация между генетически связанными электроном на состоянии дна зоны проводимости и дыркой на основном $4f$ -состоянии примесного иона Ce^{3+} обуславливает в кристалле

LGBO:Ce³⁺ широкую полосу быстрой ($\tau < 10$ нс) люминесценции при 4.3-4.5 эВ.

4. Температурная зависимость вероятности колебательной релаксации между возбужденными уровнями 6I_J и 6P_J иона Gd³⁺ при увеличении температуры от 100 до 500 К определяет монотонное возрастание в 10-15 раз интенсивности собственной люминесценции LGBO при 3.97 эВ, обусловленной излучательными переходами в матричном ионе Gd³⁺ с низших возбужденных состояний 6P_J на основное состояние ${}^8S_{7/2}$.

5. При энергии фотонов выше 4.63 эВ состояния с переносом заряда O-Eu участвуют в качестве промежуточных состояний в процессе возбуждения примесной люминесценции Eu³⁺ в кристалле LGYBO:Eu. Температурное тушение примесной 5d→4f-люминесценции Ce³⁺ происходит по внутрицентровому механизму.

Личный вклад автора

Постановка задач и определение направлений исследования были проведены совместно с научным руководителем. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных данных, подготовка научных публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертации принадлежат лично автору.

Синтез волокон проведен при методической поддержке К. Леббу и К. Педрини. Разработка технологии и режимов синтеза выполнена совместно с А.В. Ищенко и Т.С. Королевой.

Эксперименты по исследованию люминесценции и термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития выполнены автором лично в лаборатории физики твердого тела при методической поддержке д.ф.-м.н. В.А. Пустоварова. Исследование сцинтилляционных свойств выполнены при методической поддержке Л.В. Викторова. Эксперименты по измерению люминесценции с временным разрешением выполнены на станции SUPERLUMI и на канале BW3 накопителя DORIS (HASYLAB,

Гамбург) В.Ю. Ивановым и В.А. Пустоваровым. Эксперименты по исследованию кристаллов методом импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии выполнены в Национальном исследовательском Томском политехническом университете совместно с д.ф.-м.н. В.Ю. Яковлевым.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: 15-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-15 (Томск, 2012); 11-й Международной конференции по неорганическим сцинтилляторам SCINT-2011 (Гиссен, Германия, 2011); Международной конференции по функциональным материалам ICFM-2011 (Партенит, Украина, 2011); научной сессии НИЯУ МИФИ-2011 (Снежинск, 2011); 11-й Еврофизической конференции по дефектам в диэлектриках EURODIM-2010 (Печ, Венгрия, 2010); 14-м Феофиловском симпозиуме по спектроскопии кристаллов, активированных ионами редкоземельных и переходных металлов (Санкт-Петербург, 2010); Международной конференции «Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии» ИСМАРТ-2010 (Харьков, Украина, 2010); 14-й Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-14 (Астана, Казахстан, 2009).

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 22 научных работах, в том числе в 9 статьях в реферируемых российских и зарубежных периодических научных изданиях.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы; изложена на 162 страницах машинописного текста и содержит 12 таблиц, 59 рисунков и библиографический список из 117 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 «Аналитический обзор» рассмотрены особенности электронной структуры редкоземельных элементов, приведены известные данные по кристаллографической структуре, люминесценции, термостимулированным рекомбинационным процессам и сцинтилляционным свойствам кристаллов ортобората лития. Так, структура кристаллов ортобората лития $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ представляет собой борокислородные треугольники, которые соединяют полиэдры лития и редкоземельного катиона в трехмерный каркас смешанного типа. Особенностью кристаллической структуры соединений является наличие зигзагообразных цепочек редкоземельных ионов Re^{3+} , вытянутых вдоль направления $[001]$, по которым происходит перенос энергии.

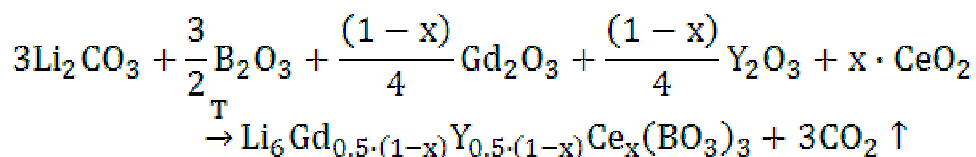
Приведены данные по люминесцентно-оптической спектроскопии кристаллов ортобората лития, легированных редкоземельными ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} . Примесная люминесценция кристаллов в области 2.8-3.3 эВ обусловлена межконфигурационными переходами $5d \rightarrow 4f$ иона Ce^{3+} . Набор узких пиков в области 1.7-2.2 эВ в спектрах люминесценции обусловлен $4f \rightarrow 4f$ -переходами $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ в ионе Eu^{3+} . Собственная люминесценция кристаллов при 3.97 эВ обусловлена излучательными переходами $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ в матричном ионе Gd^{3+} . Обсуждаются литературные данные по изучению точечных дефектов и термостимулированных процессов в кристаллах ортобората лития. Приведены данные по сцинтилляционным свойствам объемных монокристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$.

Во второй главе «Объекты и методы исследования» приведено описание объектов исследования - кристаллов и кристалловолокон ортобората лития и используемых экспериментальных методик.

Объемные образцы монокристаллов высокого оптического качества были получены для исследования из двух ведущих ростовых фирм. Кристал-

лы $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3:(\text{Ce},\text{Eu})$ были выращены в Институте монокристаллов НАН Украины (г. Харьков, Украина) и переданы нам для исследования Р.П. Явецким и А.В. Толмачевым. Кристаллы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ были выращены в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) и переданы нам для исследования Л.И. Исаенко.

Кристалловолокна высокого оптического качества $\text{Li}_6(\text{Y},\text{Gd})(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ были синтезированы в Лионском университете (г. Лион, Франция) μ -PD методом микровытягивания. Синтез исходной шихты проводился твердофазным способом с использованием реагентов Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , Y_2O_3 , B_2O_3 (или H_3BO_3) и CeO_2 по следующей реакции:



В работе приведены результаты для кристалловолокон ортобората лития, синтезированных в атмосфере аргона. Эти образцы были отобраны по результатам первичного спектроскопического исследования и имеют меньшую дефектность и лучшие люминесцентно-оптические свойства.

Спектрально-люминесцентные исследования кристаллов при возбуждении лабораторным источником ультрафиолетового излучения (дейтериевая лампа) и при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника ($U=40$ кВ, Си-антикатод) в широком интервале температур 100-500 К проводили в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированных установок для измерения фото- и рентгенолюминесценции.

Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции с временным разрешением при температурах $T = 10$ и 293 К измерены на станции SUPERLUMI (УФ/БУФ-возбуждение в области 3.7-25 эВ) и на канале BW3 (возбуждение УМР излучением в областях 50-200 и 500-650 эВ) накопителя DORIS (HASYLAB, DESY, Гамбург, Германия).

Исследование кристаллов ортобората лития методом импульсной люминесцентной и оптической абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком выполнено с использованием экспериментальной установки «Импульс-1» (Национальный исследовательский Томский политехнический университет).

В третьей главе «Люминесцентная и оптическая спектроскопия объемных монокристаллов ортобората лития» представлены результаты систематического исследования люминесценции и рекомбинационных процессов в объемных кристаллах ортобората лития $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при селективном возбуждении в широкой области энергий от низкоэнергетических внутрицентровых переходов в примесных ионах до основных переходов в матричных атомах. Полученные экспериментальные результаты по люминесцентной и оптической спектроскопии объемных монокристаллов ортобората лития создают базис для обсуждения электронной структуры и особенностей переноса энергии электронных возбуждений между матрицей и примесными ионами замещения.

Спектр фотолюминесценции (ФЛ) кристаллов $\text{LGBO}:\text{Ce}$ представлен неэлементарной полосой в области 1.7-3.5 эВ (рис. 1). Результаты декомпозиции спектра ФЛ свидетельствуют о наличии четырех перекрывающихся основных элементарных полос гауссовой формы. Элементарные полосы сгруппированы в две пары со средними расстояниями между положениями максимумов полос в парах 0.29 эВ, что соответствует величине расщепления основного $4f$ -состояния иона церия. Это указывает на локализацию ионов церия в двух различных позициях кристаллической решетки, т.е. на наличие двух типов центров свечения на основе примесного иона Ce^{3+} . Введем для этих центров обозначения Ce1 и Ce2. При этом полосы ФЛ 2.08 и 2.38 эВ обусловлены излучательными переходами в центрах Ce1, а полосы при 2.88 и 3.13 эВ соответствуют переходам в центрах Ce2. Спектры возбуждения ФЛ (ВФЛ) центров Ce1 и Ce2 различны (рис. 2). В спектре ВФЛ полосы 2.8 эВ доминируют широкие, частично перекрывающиеся полосы с максимумами

при 3.60, 4.02, 4.50 эВ. В спектре ВФЛ полосы 2.3 эВ при 100 К можно выделить две широкие неэлементарные полосы с максимумами при 3.60 и 4.38 эВ.

Экспериментальные данные указывают на то, что центр Ce2 представляет собой примесный ион Ce^{3+} в регулярной позиции иона Gd^{3+} . Для центра Ce1 одной из возможных моделей может быть ион Ce^{3+} в регулярной позиции иона Gd^{3+} в окрестности какого-либо дефекта, например вакансии. Спектр ФЛ кристалла LGB0:Ce в области 2.0-3.5 эВ определяется суперпозицией излучательных $5d \rightarrow 4f$ -переходов в ионах Ce^{3+} этих центров.

При возбуждении в области ВУФ (рис. 3) с временным разрешением кристаллов LGB0:Ce обнаружено новое свечение в области 4.3-4.4 эВ, характеризующееся быстрой кинетикой затухания. При возбуждении в области УМР (рис. 4) также проявляется данное свечение, причем при $T = 293$ К оно доминирует в спектре.

Предложена модель рекомбинационных процессов, обуславливающих люминесценцию при 4.4 эВ. При переходе электрона с возбужденных $5d$ -уровней примесного иона Ce^{3+} на состояния дна ЗП электрон остается локализованным в потенциальном поле дырки, находящейся на исходном ионе церия, с которой возможна прямая излучательная диполь-разрешенная рекомбинация по схеме: $\text{Ce}^{4+} + e^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} + h\nu$.

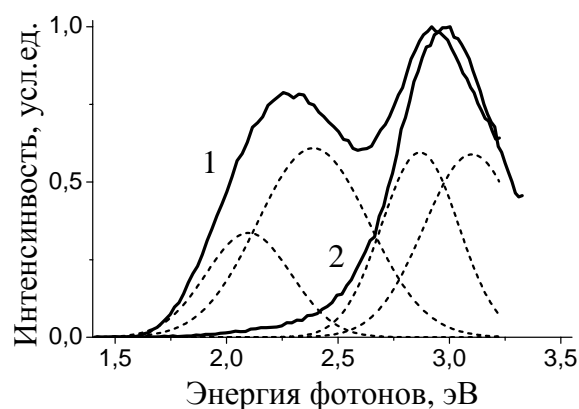


Рис. 1. Спектры ФЛ кристалла LGB0:Ce при температурах 100 (1) и 293 К (2) при возбуждении $E_{\text{сх}}=3.6$ эВ. Штриховыми линиями показаны выделенные элементарные полосы гауссовой формы

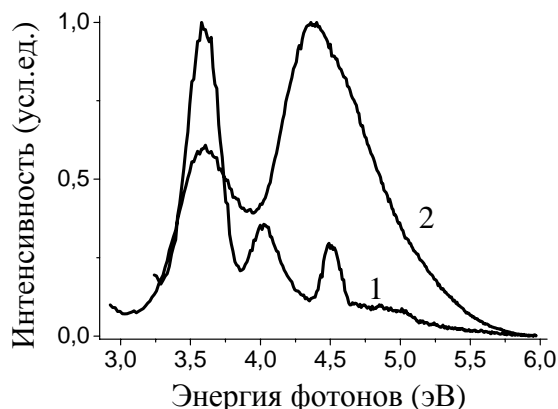


Рис. 2. Спектры ВФЛ в области 2.8 (1) и 2.3 эВ (2) кристалла LGB0:Ce при температурах 293 (1) и 100 К (2).

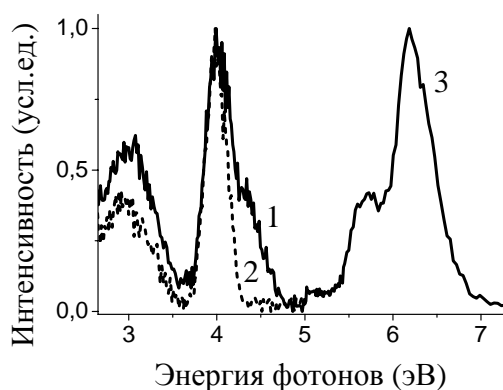


Рис. 3. Спектры ФЛ кристалла LGBO:Ce при возбуждении $E_{ex}=6.6$ эВ и спектр ВФЛ в области 4.4 эВ. Спектры зарегистрированы в быстром (1,3) и медленном (2) временных окнах

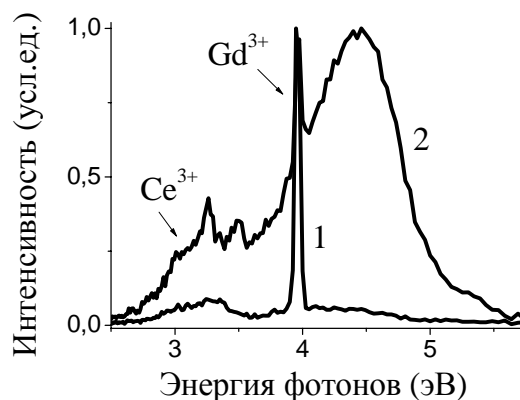


Рис. 4. Спектры ФЛ кристалла LGBO:Ce при возбуждении $E_{ex}=130$ эВ при температурах 10 (1) и 293 К (2).

В четвертой главе «Термостимулированные рекомбинационные процессы в объемных кристаллах ортобората лития» представлены результаты систематического исследования термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллах $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника и селективном фотовозбуждении в области температур 100-500 К.

Обнаружено, что с увеличением температуры в диапазоне 100-500 К происходит монотонное возрастание интенсивности собственной люминесценции ионов Gd^{3+} при 3.97 эВ. На основании анализа полученных результатов разработана модель, позволяющая количественно объяснить увеличение радиolumинесценции кристаллов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при изменении температуры.

Выход люминесценции при 3.97 эВ в LGBO определяется, главным образом, двумя конкурирующими процессами:

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

где ω_1 – вероятность колебательной релаксации между 6I_1 и 6P_1 возбужденными уровнями иона Gd^{3+} , ω_2 – вероятность переноса энергии электронного возбуждения между соседними ионами Gd^{3+} .

Установлено, что для кристаллов ортобората лития температурная зависимость контролируется процессом колебательной релаксации между уров-

ниями 6I_J и 6P_J в ионе Gd^{3+} . Формулу для аппроксимации температурной зависимости собственной люминесценции в кристаллах ортобората лития можно записать следующим образом:

$$I(T) = I_m \cdot \left(I_0 + \frac{1}{1 + W \cdot \left(1 - e^{-\frac{\hbar\omega}{k_b \cdot T}} \right)^p} \right)$$

где $\hbar\omega$ – энергия фононов, p – количество фононов, необходимых для перекрытия интервала энергий $\Delta E = p \cdot \hbar\omega$.

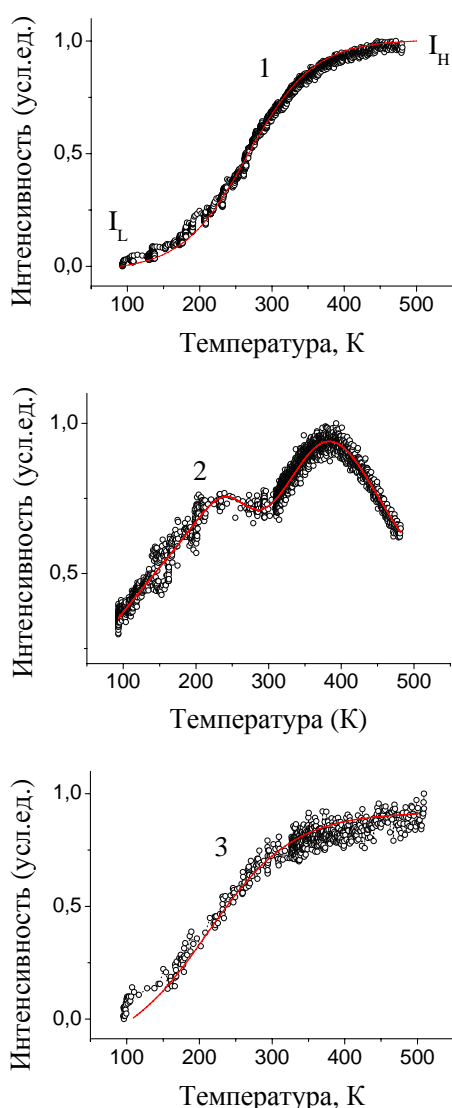


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивностей стационарной РЛ при 3.97 В кристаллов LGBO (1), LGBO:Ce (2) и LGYBO:Eu (3). Точками показаны экспериментальные данные, сплошные линии – результат аппроксимации

Физические процессы, положенные в основу данной формулы, проявляются при селективном фотовозбуждении состояний 6I_J и 6D_J иона Gd^{3+} . Для кристалла LGBO:Ce энергия актуальных фононов составила 40 мэВ, для кристалла LGYBO:Eu – 25 мэВ.

Обнаруженное «разгорание» люминесценции при нагреве имеет важное значение в практическом использовании данных материалов.

Установлено, что температурное тушение примесной $5d \rightarrow 4f$ люминесценции Ce^{3+} происходит по внутрицентровому механизму и аппроксимируется законом Мотта с энергией активации 0.32 эВ.

Показано, что при интерпретации температурных зависимостей примесной люминесценции Eu^{3+} необходимо учитывать состояния с переносом заряда O-Eu.

В пятой главе «Люминесцентная и оптическая спектроскопия кристалловолокон ортобората лития» представлены результаты систематического исследования люминесценции и рекомбинационных процессов в кристалловолокнах ортобората лития $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ при селективном возбуждении в широкой области энергий. Приведены результаты исследования сцинтилляционных свойств кристалловолоконных образцов $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$.

В кристалловолокнах ортобората лития, легированных церием, в спектре люминесценции доминирует примесное свечение, обусловленное излучательными переходами $5d \rightarrow 4f$ -переходов в ионе Ce^{3+} (доминируют центры свечения $\text{Ce}2$). Энергетическое положение полос возбуждения свечения церия коррелирует с положением высоковозбужденных уровней 6P_J и 6I_J в матричном ионе Gd^{3+} , что обеспечивает эффективную передачу энергии электронных возбуждений от матрицы к примесному иону.

Разработана модель для количественного описания кинетики затухания

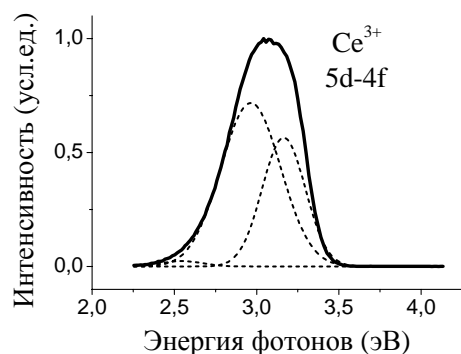


Рис. 7. Спектр ФЛ кристалловолоконна $\text{LGBO}:\text{Ce}$ при возбуждении $E_{\text{ex}}=6.6$ эВ при $T=293$ К

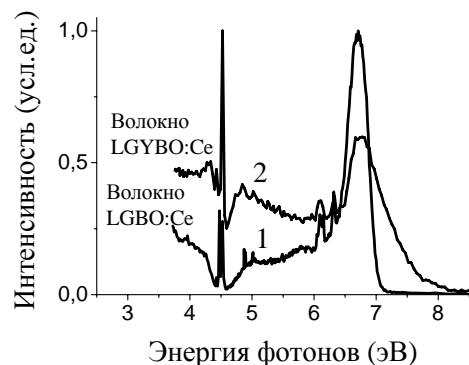


Рис. 8. Спектры ВФЛ в полосе 3.02 эВ кристалловолокон $\text{LGBO}:\text{Ce}$ (1) и $\text{LGYBO}:\text{Ce}$ (2) при $T=293$ К

короткоживущего оптического поглощения (КОП) кристаллов и кристалловолокон LGBO после импульсного радиационного воздействия. Показано, что кинетика КОП в видимой и ближней УФ областях спектра в широкой временной области 10 нс – 100 с описывается с помощью модели туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами литиевой подрешетки в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров рекомбинационного процесса. Для описания кинетики туннельного переноса электрона в системе подвижных реагентов использовали уравнение Смолуховского для корреляционной функции $Y(r,t)$ разнотипных дефектов (D – коэффициент диффузии,

$W(r)$ – вероятность гибели дефектов при рекомбинации):

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = \nabla D \nabla Y(r, t) - W(r)Y(r, t)$$

Решение корреляционного уравнения позволяет получить временную зависимость константы скорости реакции $K(t)$ и решить кинетическое уравнение для макроскопических концентраций разнотипных дефектов n_A и n_B :

$$K(t) = \int W(r) \cdot Y(r, t) dV$$

$$\frac{dn_A}{dt} = -K(t) \cdot n_A(t) \cdot n_B(t)$$

Из экспериментальных и расчетных данные следует, что сложное поведение константы скорости реакции $K(t)$ во всей наблюдаемой области времен затухания обусловлено протеканием нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки антиморфных дефектов подрешетки лития (рис. 9). Кинетика при этом является переходной и для ее описания неприменимы простые асимптотические формулы. Для LGBO и LGYBO определены

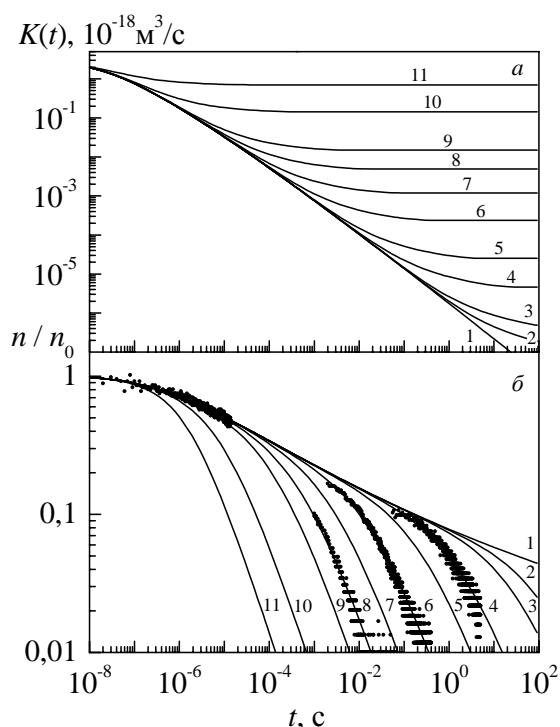


Рис. 9. Зависимости от времени константы скорости реакции $K(t)$ - (а) и концентрации дефектов $n(t)$ - (б) при температурах 200-500 К (1-11). Точками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов LGBO в полосе поглощения при 3.7 эВ

значения кинетических параметров и рассчитаны временные зависимости констант скоростей реакций $K(t)$, что позволяет моделировать динамику изменения оптических свойств материалов при импульсном радиационном воздействии.

Для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce и LGYBO:Ce определены значения абсолютного светового выхода при возбуждении α - и γ -излучением. Наилучшие характеристики выявлены для образцов кристалловолокна LGYBO:Ce: $ALY\alpha=6.0$ фотон/кэВ и $ALY\gamma=17.0$ фотон/кэВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных в едином цикле исследований с использованием методов оптической и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением при селективном возбуждении в широкой области энергий от самых низкоэнергетических внутрицентровых переходов в примесных ионах до остовных переходов в матричных атомах лития, бора и кислорода сформулированы общие представления об электронной структуре и процессах переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$, легированных редкоземельными ионами Ce^{3+} и Eu^{3+} .

Основные выводы работы состоят в следующем:

1. В кристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ собственная люминесценция при 3.97 эВ обусловлена излучательными переходами в матричном ионе Gd^{3+} с низших возбужденных состояний 6P_J на основное состояние ${}^8S_{7/2}$. Люминесценция проявляется при различных видах возбуждения: возбуждение в полосу поглощения с переносом заряда O-Gd, возбуждение переходов зона-зона, прямое фотовозбуждение $4f \rightarrow 4f$ -переходов в ионе Gd^{3+} . Отличительные характеристики люминесценции: эффективный транспорт энергии электронных возбуждений по цепочкам ионов Gd^{3+} при температуре выше 40 К, слабая температурная зависимость и медленная кинетика затухания вследствие слабого взаимодействия $4f$ -электронов с внешним окружением.

2. При замещении матричных ионов Gd^{3+} примесью церия в решетке LGBO возможно формирование оптически активных центров трех типов. Ион Ce^{4+} , ассоциированный с зарядокомпенсирующим дефектом, обуславливает широкую полосу оптического поглощения, связанного с переходами между состояниями иона и валентной зоны кристалла. Люминесцентно активные центры Ce1 и Ce2 представляют собой ион Ce^{3+} , ассоциированный с дефектом (центр Ce1), и ион Ce^{3+} , расположенный в бездефектной области кристалла (центр Ce2). Наблюдаемый спектр ФЛ кристалла LGBO:Ce в области 2.0-3.5 эВ определяется суперпозицией излучательных $5d \rightarrow 4f$ -

переходов в ионах Ce^{3+} этих центров, обуславливая пары полос люминесценции при 2.08 и 2.38 эВ (центр Ce1) и 2.88 и 3.13 эВ (центр Ce2).

3. Примесная люминесценция эффективно возбуждается ультрамягким рентгеновским излучением в области $4d \rightarrow 4f$ -переходов. В кинетике примесной люминесценции LGBO:Ce появляется интенсивный быстрый компонент субнаносекундного диапазона, сходный с таковым для собственной люминесценции LGBO ($\tau < 10$ нс). В дополнение к этому появляется новая широкая полоса люминесценции при 4.3-4.5 эВ, обусловленная прямой излучательной рекомбинацией между генетически связанными электроном на состояниях дна зоны проводимости и дыркой на основном $4f$ -состоянии иона Ce^{3+} . Одним из каналов возбуждения этого свечения является перенос энергии с высоковозбужденного 6G_J -состояния иона Gd^{3+} на высоковозбужденные состояния иона Ce^{3+} .

4. Интенсивность собственной люминесценции LGBO при 3.97 эВ, обусловленной излучательными переходами в матричном ионе Gd^{3+} с низших возбужденных состояний 6P_J на основное состояние ${}^8S_{7/2}$, в решающей мере зависит от конкуренции двух процессов: миграции энергии электронных возбуждений в цепочках ионов Gd^{3+} и колебательной релаксации энергии между уровнями 6I_J и 6P_J . Именно температурная зависимость вероятности колебательной релаксации в области температур от 100 до 500 К обуславливает монотонное возрастание в 10-15 раз интенсивности люминесценции при 3.97 эВ.

5. Легирование боратов литии ионами иттрия на порядок снижает температурную зависимость стационарной рентгенолюминесценции. В данных соединениях ионы иттрия замещают ионы гадолиния в цепочках, по которым идет транспорт энергии электронных возбуждений, тем самым блокируя прохождение энергии в цепочке. Понижение вероятности миграции энергии по цепочке ионов Gd^{3+} уменьшает «разгорание» интенсивности стационарной РЛ.

6. При энергии фотонов выше 4.63 эВ состояния с переносом заряда О-Еи участвуют в качестве промежуточных состояний в процессе возбуждения примесной люминесценции Eu^{3+} в кристалле LGYBO:Eu. Температурное тушение примесной $5d \rightarrow 4f$ -люминесценции Ce^{3+} происходит по внутрицен- тровому механизму.

7. Кинетика короткоживущего оптического поглощения в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра, наблюдаемого в матрицах LGBО и LGYBO в широкой временной области 10 нс – 100 с, адекватно опи- сывается с помощью модели туннельного переноса электрона между элек- тронными и дырочными центрами в условиях термостимулированной под- вижности одного из партнеров рекомбинационного процесса. Полученные в работе экспериментальные и расчетные данные свидетельствуют о протека- нии нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки антиморфных дефектов подрешетки катионов лития.

8. Для кристалловолокон LGBО:Ce и LGYBO:Ce определены зна- чения абсолютного светового выхода при возбуждении α - и γ -излучением. Лучшие характеристики обнаружены для кристалловолокна LGYBO:Ce: $ALY\alpha=6.0$ фотон/кэВ и $ALY\gamma=17.0$ фотон/кэВ.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

*Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах,
определенных ВАК РФ:*

1. Огородников И.Н., Седунова И.Н., Исаенко Л.И., Журков С.А. Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 3. С. 457-464.
2. Огородников И.Н., Седунова И.Н., Исаенко Л.И., Журков С.А. Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 3. С. 457-464.
3. Огородников И.Н., Седунова И.Н., Иванов В.Ю., Журков С.А. Ультрафиолетовая люминесценция кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ при селективном возбуждении в области $4d \rightarrow 4f$ -переходов // Физика твердого тела. 2012. Т. 54, вып. 10. С. 1914-1924.
4. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Седунова И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Термостимулированные рекомбинационные процессы в кристаллах $\text{Li}_6(\text{Y,Gd,Eu})(\text{BO}_3)_3$ // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, вып. 2. С. 247-253.
5. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Седунова И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 110, № 2. С. 296-306.
6. Огородников И.Н., Седунова И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Температурная зависимость люминесценции кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ // Оптика и спектроскопия. 2012. Т. 113, № 1. С. 1-9.
7. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Седунова И.Н., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Люминесценция и рекомбинационные процессы в объемных кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ // Оптика и спектроскопия. 2011. Т. 111, № 3. С. 473-482.
8. Огородников И.Н., Киселева М.С., Седунова И.Н. Кинетика туннельного переноса электрона, стимулированного подвижностью катионов лития в

кристаллах ортобората лития-гадолиния // Химия высоких энергий. 2012. Т. 46, № 3. С. 1-6.

9. Седунова И.Н., Иванов В.Ю., Чурманов В.Н., Витовский И.Л. и др. Люминесцентные свойства сцинтилляционных волоконных детекторов нейтронов // Изв.ВУЗов.Физика. Томск: Издание Томского университета, 2011. Т. 54, № 1/3. С. 212-217.

Другие публикации:

10. Poryvay N.E., Ogorodnikov I.N., Sedunova I.N., Tolmachev A.V., Yavetsky R.P. Recombination processes and luminescence in $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ crystal // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2010. V. 15, P. 012072.

11. Ищенко А.В., Седунова И.Н., Викторов Л.В., Тесленко О.С., Черепанов А.Н. и др. Кристалловолокна LYBO:Ce . Выращивание и сцинтилляционные характеристики // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2010. Вып. 27. С. 3-21.

12. Седунова И.Н., Иванов В.Ю., Чурманов В.Н., Витовский И.Л. и др. Исследование люминесцентных свойств сцинтилляционных волоконных детекторов нейтронного излучения // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвуз. сб. науч. тр. Екатеринбург: УрФУ. 2010. Вып. 26. С. 142-151.

13. Чурманов В.Н., Викторов Л.В., Седунова И.Н., Ищенко А.В., Иванов В.Ю. и др. Исследование сцинтилляционных свойств кристалловолокон боратов лития // Физика: научный журнал. Бишкек. 2011. С. 19-30.

14. Киселева М.С., Огородников И.Н., Седунова И.Н. Моделирование кинетики туннельного переноса электрона в кристаллах с водородными связями // Физика: научный журнал. Бишкек. 2011. С. 18-23.

15. Sedunova I.N., Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Tolmachev A.V., Yavetsky R.P. Luminescence and recombination processes in $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3\text{:Eu}$ bulk crystals // Books of abstracts XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. St-Petersburg: IFS, 2010. P. 109.

16. Ogorodnikov I.N., Sedunova I.N., Poryvay N.E., Tolmachev A.V., Yavetsky R.P. A transient optical absorption spectroscopy of $\text{Li}_6\text{Re}(\text{BO}_3)_3$ crystals // Books of abstracts XIV International Feofilov symposium on spectroscopy of crystals doped with rare earth and transition metal ions. St-Petersburg: IFS, 2010. P. 110.
17. Седунова И.Н., Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Толмачев А.В., Явецкий Р.П. Термостимулированные рекомбинационные процессы в кристаллах боратов лития // Инженерия сцинтилляционных материалов и радиационные технологии: сб. тезисов докл. междунар. конф. Харьков: ИСМАРТ, 2010. С. 81.
18. Sedunova I.N., Ogorodnikov I.N., Isaenko L.I., Zhurkov S.A. Luminescence and electronic excitations in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ // International Conference «Functional Materials» ICFM'2011 Abstracts. Simferopol: DIP, 2011. P. 418.
19. Sedunova I.N., Ogorodnikov I.N., Tolmachev A.V., Yavetsky R.P. Recombination processes and luminescence in $\text{Li}_6(\text{Gd,Y})(\text{BO}_3)_3$ crystals // Books of abstracts 11th International Conference on Inorganic Scintillators and their Applications. Justus Liebig University, 2011. P.2.8.
20. Ivanov V.Yu., Sedunova I.N., Shulgin B.V., Therepanov A.N., Ishchenko A.V. et al. Luminescence properties of crystal fibers of lithium gadolinium and lithium yttrium orthoborates doped with cerium ions // Books of abstracts EURODIM 2010: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials. Pecs: Universitas, 2010. P. 9.4.
21. Koroleva T.S., Kidibaev M.M., Pedrini C., Lebbou K., Sedunova I.N. et al. Development of lithium-based Ce^{3+} -doped borates single crystals fibers, elaboration and optical properties // Books of abstracts EURODIM 2010: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials. Pecs: Universitas, 2010. P. 40.
22. Sedunova I., Ivanov V., Shulgin B., Pedrini C., Lebbou K. et al. Luminescent properties of LGBO:Ce fibers at soft X-ray excitation //Jahresbericht. DESY, HASYLAB, Hamburg, HASYLAB. 2009.

23. Sedunova I., Churmanov V., Ischenko A., Victorov L. et al. Scintillation properties of LGB₀:Ce and L(Y,Gd)BO₃:Ce fibers at soft X-ray excitation //Jahresbericht. DESY, HASYLAB, Hamburg, HASYLAB. 2011.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ВУФ	–	вакуумный ультрафиолет
ВФЛ	–	возбуждение фотолюминесценции
КОП	–	короткоживущее оптическое поглощение
ПЗ	–	перенос заряда
РЛ	–	рентгенолюминесценция
УМР	–	ультрамягкий рентген
УФ	–	ультрафиолет
ФЛ	–	фотолюминесценция
ФЭУ	–	фотоэлектронный умножитель
LGBO	–	$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$
LG _Y BO	–	$\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3$
μ-PD	–	micro pulling down (метод микровытягивания)

Подписано в печать	Формат 60x84 1/16	Бумага писчая
01 ноября 2012		
Офсетная печать	Тираж 100 экз.	Заказ №__

Отпечатано в УПК УрФУ
620002, Екатеринбург, ул. Мира 19