

Короткоживущее оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$

© И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев*,
Р.П. Явецкий*, В.Ю. Яковлев**

Уральский государственный технический университет,
Екатеринбург, Россия

* Институт монокристаллов Национальной академии наук Украины,
Харьков, Украина

** Томский политехнический университет,
Томск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 10 сентября 2008 г.)

Представлены результаты исследования короткоживущего оптического поглощения (КОП) и люминесценции литий-гадолиниевого ортобората $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Методом абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что КОП LGBO обусловлено оптическими переходами в дырочных центрах, при этом кинетика релаксации оптической плотности контролируется процессом междефектной туннельной рекомбинации с участием данных дырочных центров и электронных Li^0 -центров, представляющих собой нейтральные атомы лития. При 290 К Li^0 -центры совершают термостимулированную миграцию, которая не сопровождается выходом носителей заряда в зону проводимости или валентную зону. Медленные компоненты кинетики затухания КОП с характерными временами от миллисекунд до секунд отнесены к диффузионно-контролируемой аннигиляции междоузельных атомов и вакансий лития. Проведен анализ механизмов создания и релаксации короткоживущих пар френкелевских дефектов катионной подрешетки LGBO.

Работа частично поддержана грантом Российского фонда фундаментальных исследований (№ 05-02-16530).

PACS: 42.70.Hj, 61.72.J-, 78.47.+p, 78.60.Hk

1. Введение

Кристаллы боратов щелочных и щелочно-земельных металлов представляют собой обширный класс широкозонных оксидных диэлектриков, которые интенсивно исследуются последние годы как с точки зрения изучения их фундаментальных свойств, так и с точки зрения практического применения в качестве детекторных, преобразующих и волноводных оптических сред для работы в ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой и вакуумной ультрафиолетовой областях спектра [1]. Эти соединения характеризуются рядом общих свойств. К таким свойствам можно отнести: низкую симметрию кристаллической решетки, сложную элементарную ячейку, наличие как сугубо ковалентных химических связей внутри борокислородных анионных групп, так и сравнительно слабых ионных связей между катионом и соответствующей анионной группой.

Наличие подрешетки слабосвязанных катионов в сочетании с устойчивым борокислородным каркасом должно самым серьезным образом сказываться на динамике электронных возбуждений и особенностях радиационного дефектообразования. Особую остроту эта проблема приобретает в случае легких подвижных катионов малого радиуса, например, в кристаллах боратов лития. В наших предыдущих работах этот аспект был исследован на примере кристаллов с решеткой подвижных катионов лития ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [2], LiB_3O_5 [3]) и модельных

кристаллов дигидрофосфатов с подрешеткой подвижных катионов водорода ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ и KH_2PO_4 [4]).

Монокристаллы литий-гадолиниевого ортобората $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) представляют интерес прежде всего как потенциальный оптический материал для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом [5,6]. К настоящему времени получены первичные данные по стабильным дефектам, радиационно-стимулированным процессам [7,8], люминесценции [9] и сцинтилляционным свойствам [5] этих кристаллов. Так, известно, что радиолюминесценция кристаллов LGBO:Ce характеризуется одним экспоненциальным компонентом с постоянной времени $\tau \approx 21$ ns, световой выход S составляет около 1000 photons/MeV на длине волны 395 nm, энергетическое разрешение $R = 26\%$ по ^{238}Pu [10]. Максимальное значение светового выхода достигается при концентрации примеси церия в кристалле LGBO 1.6–1.7 wt.% [11].

Кристаллы LGBO принадлежат моноклинной сингонии, обладают центром симметрии (пространственная группа симметрии $P2_1\bar{c}$). Параметры элементарной ячейки (nm): $a = 0.72261(3)$, $b = 1.65117(6)$, $c = 0.66905(2)$; угол $\beta = 105.361(3)^\circ$. Атомы Gd координированы восемью атомами кислорода и занимают одну эквивалентную позицию. Катионы Li координированы четырьмя и пятью атомами кислорода. Бор в этой структуре образует только изолированные борокислородные треугольники, соединяющие

литиевые и гадолиниевые полиэдры в трехмерный каркас смешанного типа. Две трети таких треугольников расположены в плоскости (102), треть — в плоскости (301). Межатомные расстояния составляют: 0.2351–0.2556 nm для Gd–O, 0.1875–0.2428 nm для Li–O и 0.1369–0.1398 nm для B–O. В кристаллах LGBO катионы Gd образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль направления [001]. Расстояние Gd–Gd в цепочке составляет 0.388 nm, а между цепочками — 0.665 nm [12,13]. По данным рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии кристалла LGBO при 300 K оценена ширина запрещенной зоны $E_g \approx 9$ eV [13]; люминесцентно-оптическая вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия выполнена в работе [14].

Целью настоящей работы явилось исследование процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов катионной подрешетки кристаллов LGBO с использованием методов люминесцентной и оптической спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности.

2. Детали эксперимента

В работе исследовали кристаллы литий-гадолиниевого бората, преднамеренно нелегированные (LGBO) и легированные ионами церия (LGBO–Ce). Образцы представляли собой плоскопараллельные прозрачные пластины размером $6 \times 5 \times 1$ mm. Кристаллы были выращены в Институте монокристаллов НАН Украины (Харьков) методом Чохральского в воздушной атмосфере [12,13,15–17].

Подробное описание экспериментальной установки и особенностей метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением приведено в [18]. Регистрацию наведенного оптического поглощения и люминесценции в спектральной области 1.2–5.0 eV проводили фотоэлектрическим методом по схеме полного внутреннего отражения с использованием монохроматора МДРЗ со сменными решетками 1200 и 600 штрихов на миллиметр, фотоэлектронных умножителей ФЭУ-97, ФЭУ-83 и цифрового осциллографа TDS-1030, сопряженного с компьютером.

По кинетике затухания оптической плотности кристалла (или люминесценции), измеренной при различных значениях длин волн после возбуждения электронным пучком наносекундной длительности, восстанавливался спектр короткоживущего оптического поглощения (или люминесценции). Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов, состоящий из генератора импульсного напряжения, собранного по схеме умножения Аркадьева–Маркса, системы вывода пучка электронов и системы запуска генератора. Параметры ускорителя следующие: средняя энергия электронов 0.25 MeV, длительность импульса (регулируемая) 3–20 ns, плотность тока в импульсе варьи-

руется от 10 до 1000 $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$, максимальная энергия в импульсе $0.16 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Возбуждение в большинстве случаев проводили импульсами с энергией 23% от максимальной. Пучок электронов выводили через алюминиевую фольгу толщиной $\sim 30 \mu\text{m}$ непосредственно в вакуумный объем криостата с кварцевыми окнами, жестко соединенного с выходным фланцем ускорителя. В качестве источника зондирующего света $h\nu$ в области времен затухания до $20 \mu\text{s}$ использовали импульсную лампу ИНП-5-50, а при изучении более длительных процессов — лампы КГМ12-100 и ДДС-30 для различных участков спектра.

3. Результаты эксперимента

Возбуждение кристаллов LGBO одиночным импульсом электронов наносекундной длительности приводит к кратковременному снижению оптической прозрачности кристалла, т.е. к появлению наведенного короткоживущего оптического поглощения (КОП). Время затухания этого поглощения на много порядков превышает длительность возбуждающего электронного пучка. Широкий неэлементарный спектр КОП (рис. 1) расположен в области оптической прозрачности кристалла. При изменении энергии зондирующих фотонов $h\nu$ от 1.2 до 5 eV оптическое поглощение LGBO начинается при $h\nu = 1.2$ eV, далее величина КОП быстро нарастает, достигает максимума при $h\nu = 2.0$ eV и остается почти неизменной, демонстрируя слабоструктурированный спектр, простирающийся до $h\nu = 5$ eV. Отметим, что верхняя энергетическая граница наблюдаемого спектра КОП ($h\nu = 5.0$ eV) обусловлена техническими возможностями использованной аппаратуры. Анализ спектра КОП (рис. 1) дает основание предполагать наличие элементарных полос КОП LGBO при 1.8, 2.5 и 3.35 eV (для всех полос ширина на полувысоте FWHM = 0.8 eV), а также вероятное наличие полос КОП при $h\nu > 4$ eV.

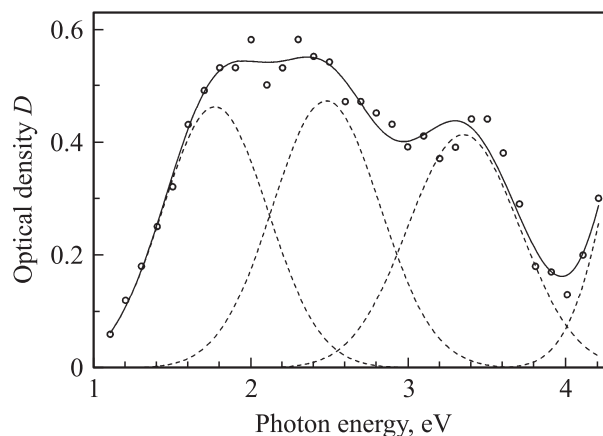


Рис. 1. Спектр КОП кристаллов LGBO при $T = 290$ K. Штриховыми линиями показаны основные элементарные полосы гауссовой формы, точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации.

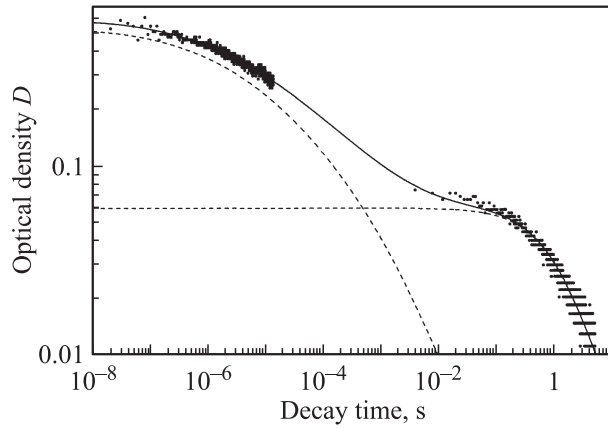


Рис. 2. Кинетика затухания КОП кристаллов LGBO в полосе при 3.7 eV. $T = 290$ К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации.

В области 1.0–4.0 eV затухание КОП происходит однородно по спектру. При $T = 290$ К время полного восстановления оптической прозрачности кристалла достигает 10 с. На рис. 2 приведена кинетика затухания КОП, измеренная при $h\nu = 3.7$ eV и 100% мощности возбуждения. Анализ кинетики показал, что при $T = 290$ К медленная монотонная релаксация наведенной оптической плотности происходит в широкой (9 декад) временной области, однако динамический диапазон ее изменения сравнительно невелик. При этом можно выделить две временные области, различающиеся законом затухания. В микро- и миллисекундной области экспериментальные кривые на протяжении 3–4 декад времени затухания хорошо спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 2) и могут быть формально описаны зависимостью

$$-\lg D(t) = A + p \lg t. \quad (1)$$

Такая аппроксимация предполагает степенную зависимость оптической плотности от времени $D(t) \sim t^{-p}$. Показатель степени p зависит от времени затухания и находится в пределах 0.04–0.20. Известно [19], что подобные свойства присущи кинетике междефектной туннельной рекомбинации. Для случая, когда концентрация одного из партнеров рекомбинации N существенно превышает концентрацию дефектов другого сорта n , обуславливающих наблюдаемое КОП, имеет место уравнение [19]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi a^3 N \ln^3(v_0 t)\right), \quad (2)$$

где v_0 — предэкспоненциальный множитель, a — половина радиуса Бора, определяющие вероятность туннель-

ного переноса электрона W ,

$$W(r) = v_0 \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \quad (3)$$

Наведенная оптическая плотность, регистрируемая в эксперименте, пропорциональна концентрации центров, обуславливающих КОП, т.е. $D(t) \sim n(t)$. В этой связи для аппроксимации основного компонента кинетики затухания КОП была использована зависимость (2).

При больших временах затухания кинетика КОП также описывается прямой (1), но с показателем $p = 1$, что предполагает гиперболическую зависимость первого порядка

$$D(t) = \frac{D_h}{1 + t/t_h}, \quad (4)$$

где D_h — оптическая плотность, соответствующая начальной концентрации центров окраски, обуславливающих данный компонент кинетики затухания КОП; t_h — характерное время полураспада этих дефектов. На рис. 2 представлены результаты аппроксимации кинетики затухания КОП LGBO в полосе при 3.7 eV суммой зависимостей (2) и (4) в области времен затухания протяженностью около девяти декад.

Увеличение мощности импульса возбуждения приводит к увеличению начальной концентрации радиационных дефектов, создаваемых этим импульсом. При этом происходит некоторое „укорочение“ кинетики затухания КОП. В двойных логарифмических координатах величина начальной оптической плотности $D(0)$, пропорциональная начальной концентрации радиационных дефектов, возрастает по линейному закону с наклоном, близким к единице, во всем исследованном диапазоне спектра (рис. 3). Это может свидетельствовать о непримесной природе центров окраски LGBO и о едином механизме разрушения радиационных дефектов, обуславливающих различные полосы КОП LGBO.

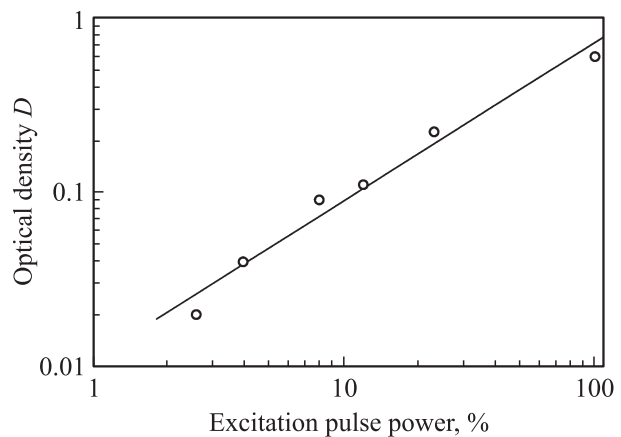


Рис. 3. Зависимость оптической плотности в полосе при 3.8 eV, измеренной сразу после окончания импульса возбуждения, от мощности электронного пучка для кристалла LGBO при $T = 290$ К. Точки — экспериментальные данные, прямая линия — результат аппроксимации.

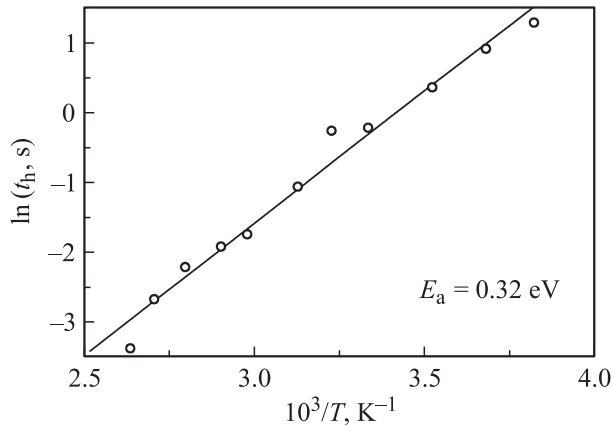


Рис. 4. Температурная зависимость параметра t_h кинетики затухания КОП кристалла LGBO в полосе при 3.7 eV. Точки — экспериментальные данные, прямая линия — результат аппроксимации.

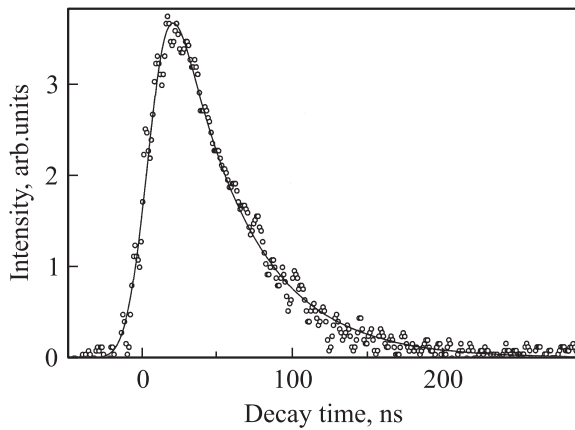


Рис. 5. Быстрый компонент кинетики затухания ИКЛ кристаллов LGBO в полосе при 3.0 eV. $T = 290$ К. Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации.

Нагрев кристалла также приводит к „укорочению“ кинетики затухания КОП, но при этом начальное значение оптической плотности $D(0)$ не испытывает заметных изменений. Оба компонента кинетики затухания КОП в области 1.0–4.0 eV характеризуются одинаковой температурной зависимостью. На рис. 4 представлена температурная зависимость постоянной времени t_h гиперболического компонента кинетики затухания КОП. Анализ выявил, что $1/t_h(T)$ подчиняется закону Аррениуса с энергией термической активации $E_a = 0.32$ eV и предэкспоненциальным множителем $\omega_0 = 4 \cdot 10^5$ s⁻¹

$$\frac{1}{t_h(T)} = \omega_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad (5)$$

где k_b — постоянная Больцмана.

Возбуждение кристаллов LGBO электронным пучком при $T = 290$ К приводит также к появлению импульсной

катодолуминесценции (ИКЛ) в области 2.5–3.5 eV с характерным временем затухания, сопоставимым с длительностью импульса возбуждения (рис. 5). Наблюдаемый сигнал в этом случае представляет собой интеграл свертки импульса возбуждения гауссовой формы ($\sigma = 12$ ns) и кинетики затухания ИКЛ образца. Результаты численного анализа экспериментальных данных свидетельствуют о том, что кинетика затухания ИКЛ в полосе при 3.0 eV представлена доминирующим по интенсивности экспоненциальным компонентом с постоянной времени $\tau = 45$ ns и медленными малоинтенсивными компонентами микро- и миллисекундного диапазона. На рис. 6 приведены результаты измерения медленных компонентов кинетики затухания ИКЛ в диапазоне изменения интенсивности люминесценции около 3.5 декад. Основной вклад в кинетику затухания ИКЛ в этом вре-

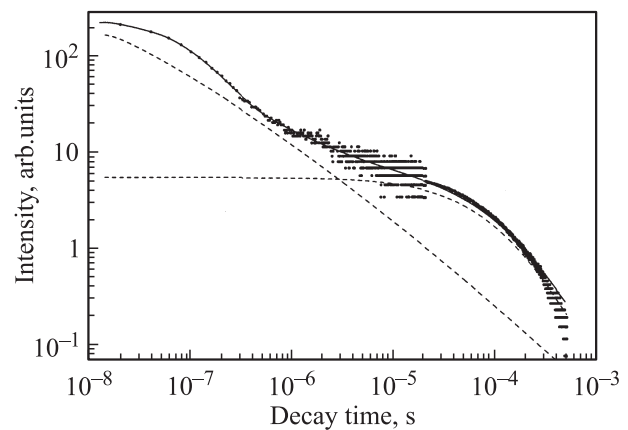


Рис. 6. Медленные компоненты кинетики затухания ИКЛ кристаллов LGBO в полосе при 3.0 eV. $T = 290$ К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации.

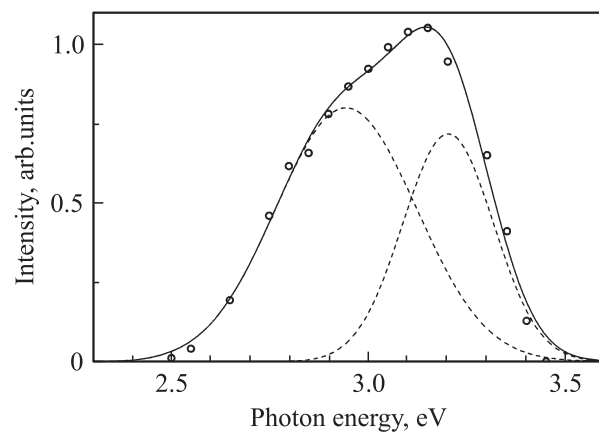


Рис. 7. Спектр ИКЛ кристаллов LGBO при $T = 290$ К. Штриховыми линиями показаны основные элементарные полосы гауссовой формы, точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации.

менном диапазоне обусловлен медленным компонентом, подчиняющимся закону $I(t) \sim 1/t$. Второй медленный компонент аппроксимируется гиперболической зависимостью второго порядка с постоянной времени $120 \mu\text{s}$ при $T = 290 \text{ K}$ и начальной интенсивностью около 3% от максимальной интенсивности ИКЛ. На рис. 7 представлен спектр импульсной катодолуминесценции, построенный по амплитудам наблюдаемых сигналов (осциллограмм), измеренных в момент окончания импульса возбуждения. Как видно из рис. 7, спектр ИКЛ кристалла LGBO представлен неэлементарной полосой в области 2.5–3.5 eV. При легировании кристаллов LGBO ионами Ce^{3+} интенсивность этой полосы ИКЛ возрастает. Это является косвенным указанием на примесную природу центров свечения, обуславливающих данную полосу ИКЛ.

4. Обсуждение результатов

Для обсуждения природы образующихся радиационных дефектов сопоставим характерные особенности обнаруженного КОП (рис. 1) с известными данными по оптической спектроскопии кристаллов LGBO.

Исходные неактивированные кристаллы LGBO оптически прозрачны в спектральной области до 3.9 eV. При 4.4–5.2 eV расположены группы линий оптического поглощения, соответствующие переходам из основного состояния $^8S_{7/2}$ иона Gd^{3+} в возбужденные состояния 6D_j и 6I_j [9]. При легировании церием в спектре стационарного оптического поглощения кристаллов LGBO–Ce проявляются максимумы в области 3.54 и 3.88 eV, соответствующие $4f-5d$ -переходам в ионах Ce^{3+} . Кроме этого, регистрируется также неэлементарная полоса в области 4.1 eV, обусловленная переходами с переносом заряда, т.е. транспортом электрона с $2p$ -орбитали кислорода на незаполненную $4f$ -орбиталь иона церия. В работе [8] было установлено, что после β -облучения в спектрах стационарного оптического поглощения LGBO и LGBO–Eu наблюдается возрастание амплитуды полосы при 3.25 eV, которая впоследствии была приписана поглощению O^- -центров, ассоциированных с ростовыми вакансиями лития [20].

Свойства обнаруженного нами короткоживущего оптического поглощения в области 1.0–4.0 eV на рис. 1 не могут быть сопоставлены с перечисленными выше данными по оптической спектроскопии LGBO и LGBO–Ce. Тем более что известные данные касаются лишь полос стационарного оптического поглощения, стабильных при комнатной температуре.

Нам представляется, что природу обнаруженного КОП следует связать с формированием в кристалле LGBO короткоживущих радиационных дефектов, индуцированных облучением электронным пучком. Анализ кристаллографической структуры LGBO свидетельствует о том, что при воздействии электронного пучка

наиболее вероятным является создание френкелевских пар дефектов в подрешетке слабосвязанных катионов лития: междоузельного иона лития и катионной литиевой вакансии. Далее при захвате зонного электрона ионом лития возможно образование электронного центра Li^0 , а при захвате зонной дырки на $2p$ -орбитали одного из ионов кислорода, окружающих вакансию лития, происходит формирование дырочного центра типа O^- . Подобный механизм радиационного дефектообразования был обнаружен нами ранее для кристаллов боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [2] и LiB_3O_5 [3].

Широкие полосы оптического поглощения дырочных центров в оксидах обычно связывают с оптическими переходами между состояниями валентной зоны кристалла и локальным уровнем дырочного центра [21,22]. Известно [23,24], что с точки зрения электронной структуры основной вклад в формирование состояний потолка валентной зоны боратов вносят гибридные $\text{O } 2p$ - и $\text{B } 2p$ -подобные состояния, а d -состояния металлов формируют уровни дна зоны проводимости. В окрестности катионной вакансии в оксидах обычно происходит отщепление в запрещенную зону состояний потолка валентной зоны [25–27]. Поэтому механизм короткоживущего оптического поглощения кристаллов LGBO мы связываем с фотоиндуцированным переносом дырки между $2p$ -состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития. В рамках теории поляронов малого радиуса это трактуется как межполяронное поглощение. Профиль спектра оптического поглощения при этом в значительной мере определяется распределением плотности энергетических состояний валентной зоны. При $T = 290 \text{ K}$ дырка совершает термоактивированную и, возможно, частично туннельную миграцию между анионами, окружающими вакансию. Энергетический порог начала оптического поглощения (1.2 eV на рис. 1) соответствует энергии оптического перехода между локальным уровнем дырочного центра и вершиной валентной зоны, т.е. энергии оптической активации дырочного O^- -центра. Оптическое поглощение такого типа было обнаружено нами ранее для кристаллов боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [2] и LiB_3O_5 [3].

Нам неизвестны данные по ионному транспорту и диффузии катионов лития в кристаллах LGBO, однако такие данные хорошо известны для других кристаллов боратов лития: $\text{Li}_{6-x}\text{Ln}_{1-x}\text{T}_x(\text{BO}_3)_3$ ($\text{Ln} = \text{Yb}, \text{Ho}, \text{Y}, \text{Dy}, \text{Sm}, \text{Nd}$; $T = \text{Zr}, \text{Th}$; $x = 0, \dots, 0.1$) [28], $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [29] и LiB_3O_5 [30]. Их анализ дает основание предполагать наличие в кристаллах LGBO при комнатной температуре ионной подвижности катионов лития. В таком случае должна иметь место диффузионно-контролируемая реакция аннигиляции литиевых вакансий и междоузельных атомов, подчиняющаяся гиперболической зависимости первого порядка и обуславливающая „гиперболический“ компонент (4) в кинетике затухания КОП. Действительно, из теории диффузионно-контролируемых реак-

ций [31] известно, что

$$t_h = 1/(Kn_0), \quad (6)$$

где n_0 — начальная концентрация дефектов, K — константа скорости диффузионно-контролируемой реакции,

$$K = 4\pi R_0 D_R \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi D_R t}}\right), \quad (7)$$

где R_0 — радиус сферы рекомбинации, D_R — коэффициент диффузии. Температурная зависимость коэффициента диффузии подчиняется закону Аррениуса с энергией активации E и предэкспоненциальным множителем D_{R0} [31]

$$D_R(T) = D_{R0} \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right). \quad (8)$$

Сопоставляя выражения (5)–(8), легко видеть, что в свете развиваемых представлений энергия активации E_a , полученная из экспериментальных данных с помощью уравнения (5), является энергией активации диффузии катионов лития в кристалле LGBO.

Концентрация O^- -центров, обуславливающих наблюдаемое КОП, может уменьшаться не только под действием ионного процесса диффузионно-контролируемой аннигиляции литиевых вакансий и междоузельных Li^0 атомов, но и из-за туннельной перезарядки этих дефектов в результате туннельного переноса электрона с междоузельного атома Li^0 на O^- -центр. Именно этим переносом обусловлен основной „туннельный“ компонент кинетики затухания КОП LGBO. В этой связи для описания указанного компонента представляется вполне оправданным использование теории туннельной перезарядки хаотически распределенных дефектов и описание кинетики КОП уравнением (2). Вероятность туннельного переноса электрона между партнерами туннельной рекомбинации определяется соотношением (3) и зависит от предэкспоненциального множителя ν_0 и расстояния r между партнерами. Подвижность катионов лития влияет на распределения пар дефектов по междефектным расстояниям r , приводя к возрастанию концентрации „близких“ пар. Это обуславливает наблюдаемую температурную зависимость „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП. Ранее подобная температурная зависимость „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП была обнаружена нами для кристаллов боратов лития $Li_2V_4O_7$ [2] и LiV_3O_5 [3].

Дырочные центры окраски, обуславливающие КОП, являются собственными дефектами решетки LGBO, начальная концентрация которых в двойных логарифмических координатах возрастает линейно при увеличении мощности импульса возбуждения почти на два порядка (рис. 3). Из выражений (2) и (6) непосредственно следует, что с увеличением начальной концентрации радиационных дефектов кинетика затухания обоих компонентов КОП должна укорачиваться. Именно такой результат мы наблюдали в эксперименте.

Детальное сопоставление законов затухания КОП (рис. 2) и ИКЛ (рис. 6) показывает, что кинетика затухания первого медленного компонента ИКЛ может быть представлена в виде производной по времени от „туннельного“ компонента кинетики затухания КОП. Из уравнения (2) легко видеть

$$I(t) = -\frac{dn}{dt} = \frac{4}{3} \pi a^3 N n(t) \frac{\ln^2(\nu_0 t)}{t}. \quad (9)$$

Это означает, что туннельный перенос электрона между партнерами туннельной рекомбинации, определяющими кинетику затухания КОП, является излучательным, и при этом реализуются резонансные (или близкие к резонансным) условия для туннельного переноса электрона с дефекта на возбужденное состояние центра свечения. Можно констатировать, что „туннельный“ компонент кинетики затухания КОП и первый медленный компонент кинетики затухания ИКЛ контролируются одним релаксационным процессом.

В то же время быстрый и второй медленный компоненты затухания ИКЛ и кинетика затухания КОП в LGBO не связаны между собой и контролируются различными релаксационными процессами. Основная полоса ИКЛ LGBO–Ce при 3.0–3.1 eV (рис. 7) по своим спектрально-кинетическим характеристикам соответствует известной полосе люминесценции Ce^{3+} . Нам представляется, что при возбуждении электронным пучком происходит ионизация примесного центра Ce^{3+} с переходом электрона в зону проводимости $Ce^{3+} \rightarrow e^- + Ce^{4+}$. При релаксации зонный электрон захватывается на возбужденное $5d$ -состояние иона Ce^{3+} с последующей люминесценцией в полосе при 3.0–3.1 eV: $e^- + Ce^{4+} \rightarrow (Ce^{3+})^* \rightarrow Ce^{3+} + h\nu$. После окончания импульса возбуждения свечение затухает. Из-за влияния мелких центров захвата зонных электронов постоянная времени затухания рекомбинационной люминесценции ($\tau = 45$ ns) несколько превышает радиационное время жизни центра свечения Ce^{3+} . Постоянная времени затухания люминесценции центров Ce^{3+} при внутрицентровом возбуждении составляет $\tau_r = 28$ ns. Подобный механизм люминесценции Ce^{3+} достаточно универсален и при рентгеновском возбуждении предложен для ряда кристаллов, в частности для боратов [32], а для LGBO–Ce рассмотрен нами ранее в работе [14].

5. Заключение

Таким образом, впервые выполнено исследование процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов катионной подрешетки в кристаллах LGBO с использованием методов люминесцентной и оптической спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности. Проведенный в работе анализ позволил выработать представления о механизме создания и релаксации короткоживущих пар

френкелевских дефектов катионной подрешетки LGBO. В рамках развиваемых представлений наблюдаемое короткоживущее поглощение LGBO обусловлено фотоиндуцированным переносом дырки между $2p$ -состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития, а кинетика затухания КОП контролируется главным образом туннельным переносом электрона между собственными дефектами решетки электронным Li^0 - и дырочным O^- -центрами. Для кристаллов с подрешеткой подвижных катионов лития подобный механизм радиационно-индуцированного дефектообразования представляется достаточно универсальным. Ранее похожие результаты были получены нами также для некоторых других литий-содержащих кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ [23] и LiV_3O_5 [24].

Авторы выражают благодарность А.А. Смирнову за помощь в проведении измерений.

Список литературы

- [1] C. Chen, Y. Wu, A. Jaing, B. Wu, G. You, S. Lin. *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 616 (1989).
- [2] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **44**, 1039 (2002).
- [3] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **45**, 803 (2003).
- [4] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Б.В. Шульгин, М.К. Сатыбалдиева. *ФТТ* **44**, 845 (2002).
- [5] J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray, P.J. Seddon. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **424**, 15 (1999).
- [6] C.W.E. van Eijk. *Rad. Measurements* **38**, 337 (2004).
- [7] V.N. Baumer, M.F. Dubovik, B.V. Grinyov, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov. *Rad. Measurements* **38**, 359 (2004).
- [8] R.P. Yavetskiy, M.F. Dubovik, A.V. Tolmachev, V. Tarasov. *Phys. Status Solidi C* **2**, 268 (2005).
- [9] C.T. Garapon, B. Jacquier, J.P. Chaminade, C. Fouassier. *J. Lumin.* **34**, 211 (1985).
- [10] V.V. Chernikov, M.F. Dubovik, V.P. Gavrilyuk, B.V. Grinyov, L.A. Grin', T.I. Korshikova, A.N. Shekhovtsov, E.P. Sysoeva, A.V. Tolmachev, O.V. Zelenskaya. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **498**, 424 (2003).
- [11] J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen. *IEEE Trans. Nucl. Sci.* **48**, 1158 (2001).
- [12] В.Н. Баумер, Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, Е.Ф. Долженкова, Т.И. Коршикова, А.В. Толмачев, А.Н. Шеховцов. *Поверхность* **5**, 62 (2002).
- [13] A.N. Shekhovtsov, A.V. Tolmachev, M.F. Dubovik, E.F. Dolzhenkova, T.I. Korshikova, B.V. Grinyov, V.N. Baumer, O.V. Zelenskaya. *J. Cryst. Growth* **242**, 167 (2002).
- [14] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.И. Омельков, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий. *Опт. и спектр.* **102**, 66 (2007).
- [15] В.Н. Баумер, Б.В. Гринев, Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, Т.И. Коршикова, А.В. Толмачев, А.Н. Шеховцов. *Материаловедение* **7**, 48 (2004).
- [16] M.F. Dubovik, O.V. Gayduk, B.V. Grinyov, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov, R.P. Yavetskiy. *Functional Mater.* **11**, 247 (2004).
- [17] R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev. *J. Cryst. Growth* **276**, 485 (2005).
- [18] Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов. В кн.: Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстропротекающих процессов. Тез. докл. Всесоюз. конф. ВНИИОФИ, М. (1978). С. 61.
- [19] В.Н. Пармон, Р.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замараев. *ФТТ* **16**, 2572 (1974).
- [20] R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer. *J. Alloys Comp.* **429**, 77 (2007).
- [21] B. Henderson. *J. Phys.: Cond. Matter* **9**, L 579 (1976).
- [22] O.F. Schirmer. *J. Phys.: Cond. Matter* **11**, L 65 (1978).
- [23] K.C. Mishra, B.G. De Boer, P.C. Schmidt, I. Osterloh, M. Stephan, V. Eyert, K.H. Johnson. *Berichte der Bunsen-Gesellschaft-Physical Chemistry Chemical Physics* **102**, 1772 (1998).
- [24] J.F. Rivas-Silva, A. Flores-Riveros, M. Berrondo. *Int. J. Quant. Chem.* **94**, 105 (2003).
- [25] А.В. Кружалов, В.А. Лобач, И.Н. Огородников, И.Р. Рубин. *ЖПС* **51**, 997 (1989).
- [26] А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, С.Л. Вотяков. *ФТТ* **39**, 1380 (1997).
- [27] I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, S.V. Kudyakov, A.V. Kruzhalov. *Mater. Sci. Forum.* **239–241**, 337 (1997).
- [28] M. Kbala, A. Levasseur, C. Fouassier, P. Hagenmuller. *Solid State Ionics* **6**, 191 (1982).
- [29] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. *Неорганические материалы* **26**, 1991 (1990).
- [30] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *ФТТ* **33**, 3597 (1991).
- [31] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. *Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами*. Зинатне, Рига (1991). 382 с.
- [32] Ch. Pedrini. In: *Proc. of the 5th Int. Conf. on Inorganic scintillators and their applications (SCINT-99)*. Moscow State University, M. (2000). P. 89.