

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, АКТИВИРОВАННЫХ Tm^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+}

Л.А.Гринь

Институт монокристаллов НАН Украины, пр. Ленина 60, Харьков

Изучена термостимулированная люминесценция (ТСЛ) активированных Tm^{3+} , Ce^{3+} и Eu^{3+} монокристаллов тетрабората лития (ТБЛ). Рассмотрены особенности влияния этих активаторов на ТСЛ кристаллов ТБЛ. Высказано предположение об образовании некоторых дефектов при γ -облучении кристаллов ТБЛ. Изложены качественные соображения о природе наблюдаемых рекомбинационных процессов.

Как известно из литературы в температурном интервале 290–650 К на кривой ТСЛ γ -облучённых монокристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ наблюдаются три интенсивных и несколько малоинтенсивных пиков [1].

Проведённые нами измерения термолюминесценции образцов, вырезанных перпендикулярно оси c и облучённых γ -излучением ^{60}Co -источника дозой $5.5 \cdot 10^5$ рад, показали, что кривая ТСЛ состоит из трёх интенсивных и по крайней мере одного малоинтенсивного недостаточно разрешённых пиков. Разделение этих полос с помощью метода Аленцева-Фока позволило определить температуры максимумов пиков, которые равны 365, 414, 473 и 548 К [2]. Эти значения с некоторой погрешностью совпадают с литературными данными [1]. Нужно заметить, что по другим данным существуют некоторые различия как в температурах максимумов, так и в количестве пиков ТСЛ. Это может быть связано с различными условиями выращивания кристаллов ТБЛ.

Для выяснения природы центров люминесценции в ТБЛ были выращены кристаллы, активированные редкоземельными ионами Tm^{3+} , Ce^{3+} , Eu^{3+} . Методом атомно-эмиссионного спектрального анализа было определено количество примеси, введённой в кристаллы ТБЛ, которое

составляло 0.06–0.08 масс %. Вхождение примесей также подтверждалось и люминесценцией соответствующих редкоземельных ионов в исследуемых образцах. Выбор активаторов определялся их физико-химическими особенностями, в частности их окислительно-восстановительными свойствами. Известно, что введение небольших количеств ионов активатора способствует локализации около них возбуждённых носителей заряда. Наблюдается также влияние ионов активатора на кристаллическую решётку основного вещества посредством их электронного взаимодействия с анионами.

Особенностью термолюминесценции активированных кристаллов ТБЛ является изменение интенсивностей всех полос ТСЛ. При активации Ce^{3+} пики при $T_m=365$ и 414 К исчезают, а интенсивность двух других пиков увеличивается. Активация Tm^{3+} приводит к противоположному результату: исчезновению двух последних пиков и увеличению интенсивности пика с $T_m=414$ К. В образце, активированном Eu^{3+} , увеличивается интенсивность всех пиков ТСЛ. Новых пиков ТСЛ в указанном интервале температур не возникает (рис. 1).

В зонной теории для описания ловушечного центра вводится некоторая феноменологическая величина, называемая

сечением захвата. Эта величина зависит как от радиуса взаимодействия ловушки со свободным носителем заряда, так и от её потенциальной энергии. Для некоторых типов ловушек можно определить сечения захвата, характеризующие данную ловушку. Расчёты показали, что для собственных дефектов (дефекты по Шоттки) $\sigma_{\text{соб}}=2.7 \times 10^{-18} \text{ м}^2$ ($T_m=414 \text{ К}$); для активаторного заряженного центра $\sigma_{\text{акт}}=2.9 \times 10^{-16} \text{ м}^2$ ($T_m=414 \text{ К}$). Видно, что $\sigma_{\text{акт}}$ на два порядка выше $\sigma_{\text{соб}}$.

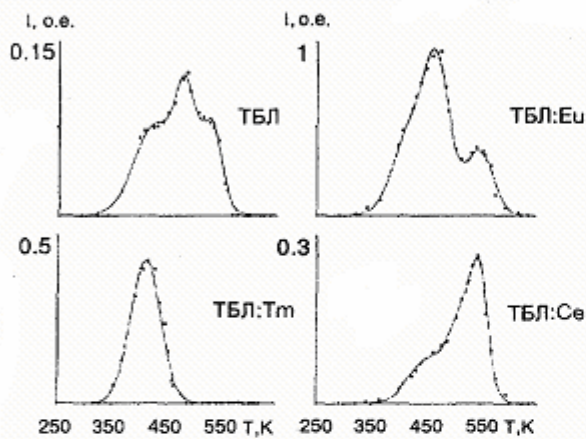


Рис.1. Кривые ТСЛ чистого и активированных монокристаллов ТБЛ (γ -источник ^{60}Co , доза $5,5 \cdot 10^5$ рад).

Таким образом, поскольку ионы Tm^{3+} и Ce^{3+} могут являться, соответственно, электронными и дырочными ловушками в кристаллической матрице тетрабората лития, а также (как было определено) вследствие больших сечений захвата носителей заряда у этих ионов по сравнению с собственными дефектами, предполагается, что при облучении в области взаимодействия ионов активатора с носителями заряда соответствующего знака возникает увеличение их концентрации и после окончания облучения локализация данных носителей возле ионов активатора.

Возможен следующий механизм образования собственных центров в ТБЛ при облучении. Хорошо известно, что действие сравнительно низкоэнергетического излучения, не способного при прямом воздействии на атомы решётки вы-

бить их из узлов, всё же приводит к образованию дефектов решётки. Обычно это явление объясняют с помощью различных вариантов механизма Варли [3]. Таким образом, образующиеся под действием ионизирующего излучения электроны проводимости деформируют решётку кристалла. Учёт взаимодействия электронов с решёткой приводит к появлению либо поляронных состояний [3], либо к созданию дефектов решётки. Состояние с более низким значением энергии системы и будет предпочтительным в данных условиях. В нашем случае из оценочных расчётов образование дефектов в ТБЛ при ионизации кристаллической решётки может быть термодинамически выгодным и при комнатных температурах. Отсюда можно говорить об образовании вакансий лития в результате радиационного воздействия ввиду более слабых ионных связей Li^+ с ионами кислорода по сравнению с ковалентными, которые присутствуют в кристалле. Поскольку структура кристаллической решётки имеет плотноупакованную анионную подрешётку, что способствует образованию дефектов по Шоттки, то можно ожидать и образования кислородных вакансий. В момент окончания облучения эти дефекты захватывают вторичные носители заряда, образуя электронные и дырочные центры (такие например как F^- , F^+ и O^- -центры).

В кристалле ТБЛ, активированном ионами, обладающими восстановительными свойствами ($\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{4+}$) при облучении концентрация вторичных электронов в области локализации ионов активатора (как указывалось выше) уменьшается, а в остальной – увеличивается. Это способствует увеличению вероятности захвата электронов кислородными вакансиями и образованию электронных центров в основном объёме кристалла (рис. 1). Активация ионами, обладающими окислительными свойствами ($\text{Tm}^{3+} \rightarrow \text{Tm}^{2+}$), приводит к противоположному результату, т.е. увеличивает вероятность образования в основном объёме кристалла

собственных дырочных центров (рис. 1). Известно [4], что Eu^{3+} , расположенный в середине ряда лантаноидов, ведёт себя в некоторых отношениях как ион с заполненной электронной оболочкой. Но, являясь электронной ловушкой, он приводит к некоторому перераспределению вторичных носителей заряда при облучении, описанному выше, и увеличивает вероятность образования как дырочных, так и электронных собственных центров.

Исчезновение в активированных Tm^{3+} и Ce^{3+} кристаллах ТБЛ, соответственно, электронных и дырочных центров связано, по всей видимости, с возникновением более глубоких ловушек носителей заряда при активации вследствие деформации кристаллической решётки в местах вхождения примесных ионов. Поскольку, как известно, монокристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ являются пьезоэлектриками с группой симметрии $4mm$, то пьезоэлектрический эффект можно трактовать как эффект, обусловленный изменением величины и направления вектора спонтанной электрической поляризации [5]. В этом случае возможны локальные искажения электрического поля, нарушающие баланс между компонентами поляризации, вследствие чего и возможно образование глубоких ловушек носителей заряда в области расположения ионов активатора. Это приводит к конкурентному захвату электронов или дырок данными ловушками и не происходит образования собственных дырочных (ТБЛ: Ce^{3+}) или электронных (ТБЛ: Tm^{3+}) центров. Большое увеличение

интенсивности пиков ТСЛ в образцах ТБЛ: Eu^{3+} может быть также связано с реасорбцией рекомбинационного свечения ионами Eu^{3+} и их внутрицентральной люминесценцией, поскольку спектр излучения собственных центров ТСЛ (300–500 нм) находится в спектральной области поглощения иона Eu^{3+} . Это подтверждается смещением спектра ТСЛ в красную область.

Таким образом, можно заключить, что в неактивированном кристалле ТБЛ при γ -облучении наиболее вероятным является возникновение литиевых и кислородных вакансий, которые, захватывая свободные носители заряда образуют электронные и дырочные центры. Исходя из окислительно-восстановительных свойств активаторов, предполагается, что увеличение интенсивности отдельных пиков ТСЛ в активированных кристаллах ТБЛ связано с перераспределением свободных носителей заряда в объёме кристалла. Исчезновение в активированных Tm^{3+} и Ce^{3+} кристаллах ТБЛ, соответственно, электронных и дырочных центров связано, по всей видимости, с возникновением более глубоких ловушек носителей заряда возле ионов активатора вследствие локальных искажений электрического поля при деформации кристаллической решётки в местах вхождения примесных ионов. Большое увеличение интенсивности пиков ТСЛ в образцах ТБЛ: Eu^{3+} может быть также связано с реасорбцией рекомбинационного свечения ионами Eu^{3+} и их внутрицентральной люминесценцией.

Литература

1. Y.Kutomi, M.H.Kharita, S.A.Durrani, *Radiat. Measur.*, **24**, 407 (1995).
2. Е.Ф.Долженкова, М.Ф.Дубовик, А.В.Толмачев, В.Н.Баумер, Л.А.Гринь, В.А.Тарасов, *Письма в ЖТФ*, **25**, 78 (1999).
3. *Радиационная физика неметаллических кристаллов. Труды сов.* (Наукова думка, Киев, 1967).
4. М.А.Ельяшевич, *Спектры редких земель* (Изд. ТТЛ, Москва, 1953).
5. И.С.Желудев, *Кристаллография*, **2**, 89 (1957).

SPECIFIC FEATURES OF THERMOLUMINESCENCE OF $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ SINGLE CRYSTALS ACTIVATED WITH Tm^{3+} , Ce^{3+} AND Eu^{3+}

L.A.Grin'

Institute for Single Crystals Ukr. Nat. Acad. Sci.,
60 Lenin Ave., Kharkiv, 61001

Thermally stimulated luminescence (TSL) of Tm^{3+} -, Ce^{3+} - and Eu^{3+} -activated lithium tetraborate (LTB) single crystals in the temperature range 290–650 K is studied. The specific features of the influence of the activators on the TSL of LTB crystals are considered. An assumption on formation of some defects in LTB crystals at γ -irradiation is made. Qualitative considerations on the nature of the observed recombination processes are discussed.