

УДК 535.370 : 548.0

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

Антоняк О. Т., Бурак Я. В., Лысейко И. Т., Пидзырайло Н. С., Хапко Э. А.

В температурном интервале 77—450 К исследованы абсорбционные и люминесцентные характеристики монокристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, выращенных методом Чохральского. Они прозрачны в области 165—6000 нм, наиболее длинноволновый пик фундаментального поглощения размещен в области 133 нм. Спектр рентгенолюминесценции состоит из полосы в области 365 нм, которая приписывается свечению автолокализованных экситонов. По кривой термостимулированной люминесценции (ТСЛ) определена глубина уровней захвата токоносителей для максимумов при 110 и 273 К (0.11 и 0.50 эВ соответственно). В кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ не возбужденных жесткими квантами, впервые обнаружены вспышки термосцинтилляции при изменении температуры в области 77—250 К. Установлено, что термосцинтилляции состоят из импульсов различной интенсивности и времени затухания: $\tau_1 \approx (5 \div 7) \cdot 10^{-2}$ с, $\tau_2 \approx (5 \div 7) \cdot 10^{-6}$ с, и вызваны рекомбинационными процессами в объеме кристалла.

Кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ принадлежат к пространственной группе $J4_1cd$ с размерами элементарной ячейки $a=b=9.477$ Å, $c=10.286$ Å. В элементарной ячейке кристалла содержится восемь формульных единиц, плотность его равна 2.44 г/см³ [1]. Поликристаллические образцы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ используются в качестве термолюминесцентных дозиметров нейтронного и γ -излучений [2], однако сведения о люминесцентных свойствах монокристаллов полностью отсутствуют. В настоящей работе приведены результаты исследований спектров поглощения и люминесценции, а также термолюминесценции и термосцинтилляции в температурном интервале 77—450 К специально не легированных монокристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$. Кристаллы выращивались методом Чохральского в атмосфере воздуха из стехиометричного расплава в направлениях [100] или [001].

Исследования проведены на линейных спектрофотометрических установках, смонтированных на базе двойного монохроматора ДМР-4, светосильного монохроматора МДР-2 и вакуумного монохроматора ВМР-2. Возбуждение кристалла рентгеновскими квантами проводилось при помощи установки УРС-55 (W-антикатод, $U=45$ кВ, $J=10$ мА). Исследования проводились на образцах высокого качества, вырезанных параллельно оптической оси кристалла, или на термически напыленных на LiF-подложку пленках.

С п е к т р ы п о г л о щ е н и я $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

Наиболее длинноволновый пик фундаментального поглощения кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ размещен в области 133 нм. Параллельные измерения спектров поглощения тонких пленок и спектров отражения монокристаллов показали, что полуширина пика составляет 2.6 эВ. В спектральной области 165—6000 нм кристаллы прозрачны. В некоторых образцах наблюдались полосы поглощения в области 171, 3550, 4100, 4690 нм. Последние три полосы поглощения весьма чувствительны к нарушению стехиометрии кристалла и предварительной очистке исходного сырья (Li_2CO_3 и H_3BO_3) от следов воды.

С п е к т р ы л ю м и н е с ц е н ц и и к р и с т а л л о в $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$

При возбуждении рентгеновскими квантами кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ хорошо люминесцируют как при комнатной, так и при низких температурах (рис. 1). При 293 К основная полоса люминесценции размещена в области 365 нм (кри-

вая 1). При охлаждении кристалла четко видно появление структуры спектра (кривая 2, 190 К), которая сохраняется при 85 К (кривая 3) с одновременным перераспределением интенсивности между отдельными компонентами. Зелено-желтое свечение кристалла (490—600 нм) возбуждается только в области примесной полосы поглощения 171 нм и весьма слабо в области 200—280 нм. Его природа связана с неконтролируемыми примесями в кристалле. Полоса люминесценции 365 нм (полуширина $H=1.0$ эВ) возбуждается в области фундаментального поглощения, ее следует приписать излучательной релаксации автолокализованного экситона (АЛЭ), как это имеет место в окисных кристаллах [3], или же излучению экситонов, локализованных на незначительных структурных искажениях [4]. В пользу такой интерпретации служит харак-

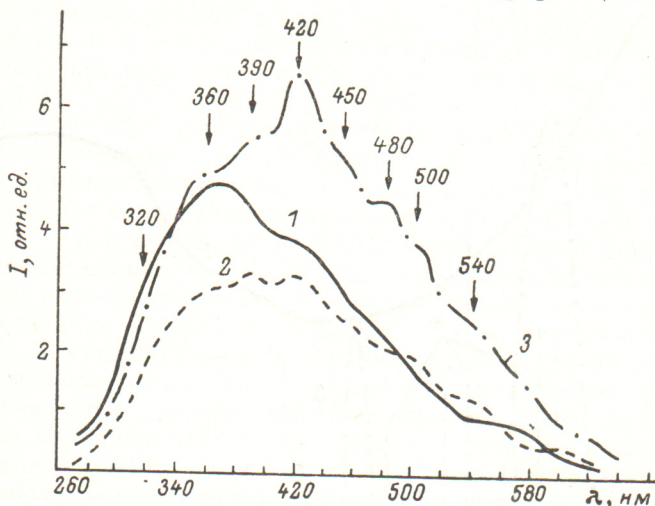


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ при 1 — 293, 2 — 190, 3 — 85 К.

терная его температурная зависимость, относительно большая полуширина и значительный стоксовский сдвиг, свидетельствующие о релаксационности процесса.

Из рис. 1 видно, что спектр рентгенолюминесценции сложным образом зависит от температуры, поэтому мы исследовали температурную зависимость интегрального свечения кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (рис. 2, кривая 1). При температурах $T > 320$ К наступает температурное тушение люминесценции для всех полос. В температурном интервале 170—220 К довольно сильно потушено свечение АЛЭ (рис. 1, кривые 1 и 2), в то время как интенсивность примесного свечения почти не изменилась. При $T < 160$ К возрастает как интенсивность свечения в полосе 365 нм, так и примесного свечения (рис. 1, кривые 2 и 3), что хорошо видно по изменению интенсивности интегрального свечения (рис. 2, кривая 1).

Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Для выяснения особенности тушения свечения АЛЭ в области температур 170—220 К была изучена ТСЛ образцов, прошедших различную термообработку. На кривой ТСЛ (рис. 2, кривая 2) наблюдается несколько сложных широких и узких пиков. Пики ТСЛ при 110 и 273 К наблюдаются у всех образцов, в образцах, не очищенных от посторонних примесей, интенсивность пика 273 К больше. Интенсивность пика при 110 К почти линейно возрастает с ростом времени облучения кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ рентгеновскими квантами (максимальное время облучения равнялось 2 ч). Глубина уровней захвата E токоносителей для этих пиков, рассчитанная по формуле Урбаха [5]: $E=1.41 kT_m T_1 / (T_m - T_1)$, где T_m и T_1 — температуры максимума пика, и на его низкотемпературной стороне полуширины равна 0.11 и 0.50 эВ соответственно.

В температурном интервале 150—230 К наблюдается шесть узких пиков ТСЛ при 152, 165, 187, 202, 215 и 225 К (рис. 2, кривая 2), относительная интенсивность которых зависит от температуры термообработки и числа циклов «нагревание (до 320 К)—охлаждение (до 77 К)». При изучении структуры этих пиков ТСЛ и их относительной интенсивности было замечено, что вклад в интенсивность и их положение вносят вспышки света, появляющиеся как при охлаждении, так и при нагревании кристалла.

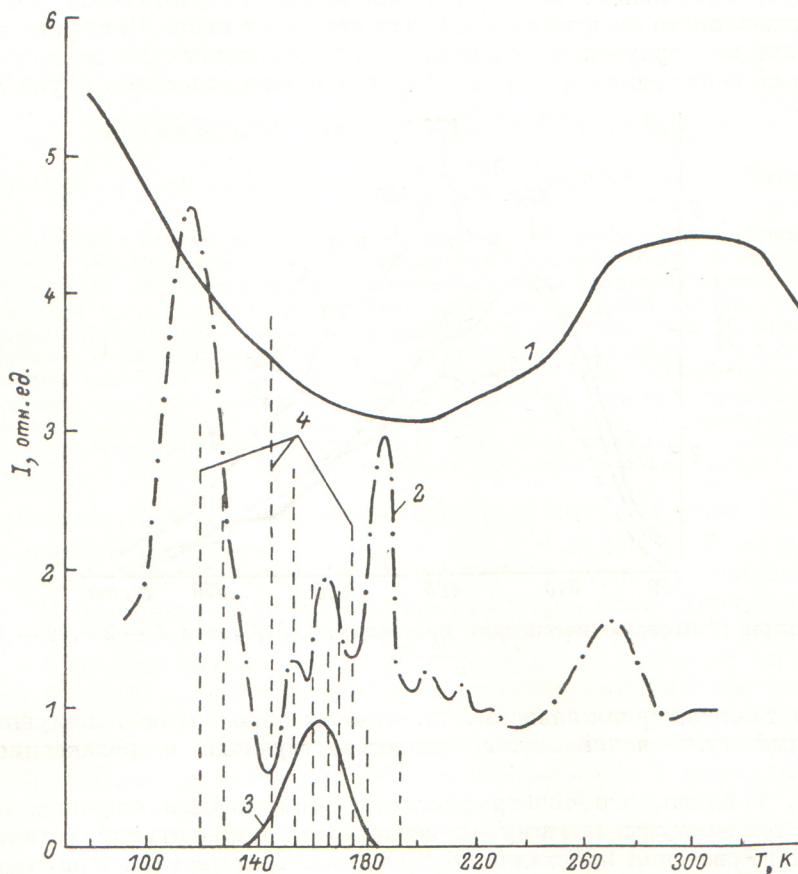


Рис. 2. Температурные зависимости интегральной интенсивности рентгенолюминесценции кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (1); ТСЛ кристаллов, облученных рентгеновскими квантами при 80 К (2); ТСЛ кристаллов, не возбужденных жесткими квантами (3) и термосцинтилляций (4).

Термосцинтилляции в кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

Вспышки свечения в невозбужденных жесткими квантами кристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (термосцинтилляции) всегда возникают при изменении температуры в области 77—250 К (рис. 2, вертикальные линии 4, скорость нагрева и охлаждения кристалла $\beta_0 \approx 1.4$ К/мин). В случае уменьшения β_0 (0.9, 0.7 и 0.5 К/мин) количество термосцинтилляций последовательно уменьшается. Общая светосумма при этом уменьшается незначительно (на 5÷7 %). Количество термосцинтилляций и их интенсивность максимальны в температурном интервале 120—220 К и не зависят от предыстории образца. Итак, максимальное число термосцинтилляций имеет место в области минимума свечения АЛЭ. Таким образом, термосцинтилляции связаны с природой данного кристалла. Интенсивность термосцинтилляций при данной температуре различна, если измерение повторять многократно, однако термосцинтилляции существуют и их следует ожидать в пределах данной температуры с точностью ± 2 К. Одной из причин последнего может быть некоторое различие в величине β_0 .

Более детальные измерения с временным разрешением показали, что термосцинтилляции состоят из нескольких типов импульсов различной интенсивности. Мощные импульсы свечения (по интенсивности на два порядка больше пиков ТСЛ при температурах $150 \div 200$ К) характеризуются временем затухания $\tau_1 \approx 50 \div 70$ мс, их фронт нарастания составляет $\sim 1.3 \cdot 10^{-5}$ с. Термосцинтилляции средней интенсивности возникают гораздо чаще и представляют собой конгломерат, состоящий из слабых импульсов света малой длительности с $\tau_2 = (5 \div 7) \cdot 10^{-6}$ с. Слабые импульсы свечения следуют квазинепрерывно при изменении температуры, фронт их нарастания составляет $\sim (3 \div 6) \cdot 10^{-7}$ с.

Термосцинтилляции возникают в результате рекомбинационных процессов, так как закон затухания свечения слабых импульсов не экспоненциальный, а описывается более сложной кривой $I = I_0 (1 + \beta t)^{-\alpha}$, где I_0 — начальная интенсивность импульса, β и α — некоторые постоянные. Величину α удалось определить только для некоторого числа импульсов и она меняется в пределах $1.2 \leq \alpha \leq 1.8$.

Использование для исследований образцов различной толщины показало, что имеет место свечение всего объема кристалла, как и в сегнетоэлектрических кристаллах при переполяризации в высокочастотном электрическом поле или при механическом переключении кристаллов [6-8]. И в сегнетоэлектрических кристаллах [7, 8], и в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ наблюдается множество элементарных вспышек и происходят процессы, приводящие к ионизации примесного центра. Последнее подтверждается также возникновением термостимулированной люминесценции в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$, не возбужденных жесткими квантами: пик ТСЛ, соответствующий глубине уровней захвата $E = 0.22$ эВ (рис. 3, кривая 3), наблюдается при 162 К. В сегнетоэлектрических кристаллах образование ионизованных центров свечения связано с фронтальным и боковым расширением доменных зародышей, ростом и слиянием доменов за счет бокового движения доменных стенок [6, 8]. Каков механизм ионизации примесных центров и образования электронно-дырочных пар в кристаллах $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ пока сказать трудно. Для выяснения этого механизма необходимы другие физические исследования.

Таким образом, кристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ прозрачны в широкой спектральной области ($165 \div 6000$ нм) и эффективно люминесцируют при возбуждении оптическими и рентгеновскими квантами, а также при их охлаждении или нагревании в температурном интервале $77 \div 250$ К.

Литература

- [1] Paul G. L., Taylor W. — J. Phys. C: Sol. St. Phys., 1982, v. 15, N 8, p. 1753—1764.
- [2] Hübner K., Prokert K., Vizoso S., Bolotin M. — Kernenergie, 1983, v. 26, N 3, p. 118—120.
- [3] Кузнецов А. И., Абрамов В. Н., Намозов Б. Р., Уйбо Т. В. — Тр. ИФ АН ЭССР, 1982, № 53, с. 83—95.
- [4] Visser D., Verschoor G. C., Jido D. J. W. — Acta Crystallogr., 1980, v. 36 B, p. 23—31.
- [5] Grossweiner L. J. — J. Appl. Phys., 1953, v. 24, N 10, p. 1306—1308.
- [6] Флерова С. А., Таран В. Г. — Изв. АН СССР. Сер. физ., 1979, т. 43, № 8, с. 1745—1748.
- [7] Сидоркин А. С., Федосов В. Н. — ФТТ, 1981, т. 23, № 9, с. 2854—2856.
- [8] Волк Т. Р., Максимова Н. Г., Попов С. А., Флерова С. А., Шпак Н. В. — Кристаллография, 1985, т. 30, в. 4, с. 720—725.

Поступило в Редакцию 27 февраля 1986 г.