

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»



На правах рукописи

ВОСТРОВ Дмитрий Олегович

**ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ, ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И
ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В
МОНОКРИСТАЛЛАХ И КРИСТАЛЛОВЛОКНАХ $\text{Li}_6\text{GdV}_3\text{O}_9:\text{Ce}$**

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

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

Екатеринбург – 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ LGBO (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР).....	15
1.1. Кристаллографическая структура.....	16
1.2. Электронная структура.....	18
1.3. Точечные дефекты.....	24
1.4. Люминесцентные свойства.....	27
1.4.1. Собственная люминесценция.....	27
1.4.2. Примесная люминесценция.....	30
1.5. Сцинтилляционные свойства.....	35
1.6. Методы выращивания кристаллов и синтеза кристалловолокон.....	37
1.7. Особенности и свойства кристалловолоконных образцов.....	39
1.8 Выводы по главе 1.....	42
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	44
2.1. Объекты исследования.....	44
2.1.1. Выращивание объемных кристаллов.....	45
2.1.2. Синтез кристалловолоконных образцов.....	46
2.1.3. Электронная и оптическая микроскопия объектов исследования.....	47
2.2. Экспериментальные методы исследования.....	54
2.2.1. Низкотемпературная люминесцентно-оптическая вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия.....	54
2.2.2. Импульсная абсорбционная спектроскопия и импульсная катодолюминесценция.....	55
2.2.3. Фотолюминесцентная спектроскопия.....	57
2.2.4. Стационарная РЛ и ТСЛ.....	58
2.2.5. Низкотемпературная ($T = 10-300$ К) ФЛ, РЛ и ТСЛ.....	59
2.3. Обработка экспериментальных данных и численные расчеты.....	61
2.3.1. Обработка экспериментальных данных.....	61
2.3.2. Методы математического моделирования.....	62

2.4. Выводы по главе 2	64
3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОБУЖДЕНИЯ	65
3.1. Низкотемпературные спектры отражения и возбуждения ФЛ.....	67
3.2. Дисперсионный анализ спектров отражения.....	72
3.3. Электронные возбуждения и оптические функции	75
3.4. Выводы по главе 3	81
4. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ	84
4.1. Особенности низкотемпературной ($T = 10$ К) фотолюминесценции	85
4.1.1. Спектры фотолюминесценции.....	85
4.1.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции	89
4.1.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции.....	92
4.2. Фотолюминесцентная спектроскопия при $T = 80-400$ К	94
4.2.1. Спектры фотолюминесценции.....	94
4.2.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции	99
4.2.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции.....	103
4.3. Катодолюминесценция и короткоживущее оптическое поглощение	110
4.3.1. Спектры и кинетика затухания ИКЛ.....	110
4.3.2. Спектры и кинетика затухания КОП.....	114
4.3.3. Оптические переходы и рекомбинационные процессы	118
4.4. Выводы по главе 4	122
5. ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ	124
5.1. Низкотемпературная рекомбинационная люминесценция	125
5.1.1. Низкотемпературные ($T = 10-300$ К) спектры стационарной РЛ.....	125
5.1.2. Послесвечение кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.....	127
5.1.3. Кривые низкотемпературной ТСЛ	128
5.2. Рекомбинационная люминесценция в области $T = 80-400$ К.....	132
5.3. Моделирование рекомбинационных процессов.....	135
5.3.1. Основные положения модели	135

5.3.2. Параметризация модели	137
5.3.3. Точечные дефекты в кристаллах боратов лития	141
5.3.4. ТСЛ монокристаллов LGBO:Ce.....	144
5.3.5. ТСЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.....	149
5.4. Выводы по главе 5	152
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	155
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	160
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	161

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Современные оптические материалы для практических применений в широком диапазоне энергий от инфракрасной (ИК) до вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) областей спектра, должны удовлетворять многим весьма жестким требованиям. В этой связи, поиск, разработка и исследование новых оптических материалов является одним из важнейших направлений развития физики конденсированного состояния. Семейство двойных ортоборатов щелочного металла - трехвалентного редкоземельного металла, в частности, кристаллы $\text{Li}_6\text{MeB}_3\text{O}_9$ ($\text{Me} = \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Ho}, \text{Lu}, \text{Yb}, \text{Y}$) являются одним из перспективных направлений таких исследований. Успехи в разработке нового класса сцинтилляционных детекторов на основе кристаллов $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ (LGBO), легированных примесными ионами $\text{Re} = \text{Eu}, \text{Ce}, \text{Y}$ [1-5], стимулировали многочисленные исследования этого оптического материала. Кристаллы LGBO:Re являются объектами пристального внимания как с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния, так и с точки зрения изучения потенциальных возможностей их практического применения. Перспективными направлениями их практического применения являются не только твердотельные радиационные детекторы, но также активные элементы коротковолновой лазерной и световой техники.

Кристаллы LGBO:Re прозрачны в широкой области спектра и обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью. Их основные преимущества состоят в следующем. Во-первых, в состав LGBO входят химические элементы B, Li и Gd, имеющие стабильные изотопы с высокими сечениями захвата тепловых и медленных нейтронов с энергией ниже нескольких килоэлектрон-вольт, что делает возможными различные нейтрон-захватные реакции. Во-вторых, кристаллы LGBO характеризуются высокой изоморфной емкостью для вхождения трехвалентных редкоземельных ионов в качестве примесей замещения в позиции матричных ионов Gd^{3+} . В-третьих, в LGBO имеет место эффективный канал передачи энергии электронных возбуждений от матрицы к трехвалентным примесным

ионам. Это создает благоприятные предпосылки для его практических приложений.

Одним из трендов развития оптических материалов является переход к кристалловолоконной форме, которая позволяет не только улучшить сцинтилляционные свойства материала за счет более эффективного светосбора, но и открывает новые возможности в области кристалловолоконной лазерной и световой техники. С технологической точки зрения, синтез кристалловолоконных образцов обладает определенными преимуществами перед традиционным выращиванием монокристаллов. Однако, экстенсивно развитая поверхность кристалловолокна и наличие большого температурного градиента, возникающего в процессе синтеза, является неизбежными источниками создания дополнительной дефектности.

Степень разработанности темы исследования

Результаты исследования LGBO:Re , нацеленные на прикладные аспекты, свидетельствуют, что достигнутые характеристики данного оптического материала далеки от теоретических пределов. Установление причин такого положения дел требует выполнения фундаментальных исследований электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в широкой области энергий. Несмотря на огромный интерес к данному материалу, до сих пор выполнено очень мало исследований фундаментального плана в области изучения электронной структуры, люминесценции и термостимулированных рекомбинационных процессов с участием дефектов решетки. Особенно это касается области низких температур: имеют место фрагментарные данные по монокристаллам и практически полностью отсутствуют данные для кристалловолоконных образцов. Несмотря на предполагаемые различия с точки зрения первичной дефектности, до сих пор не проводилось сравнительного исследования монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Re в широких температурной и спектральной областях.

Цели и задачи

Целью настоящей работы является комплексное экспериментальное исследование электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах и кристалловолоконных образцах LGBO, легированных трехвалентными примесными ионами Ce^{3+} (LGBO:Ce) с использованием техники люминесцентной и оптической спектроскопии в широких температурной (10-500 К) и энергетической (1.2-21 эВ) области.

Для достижения поставленной цели потребовалось выполнить комплекс исследований и решить следующие задачи:

1. Экспериментально изучить параметры электронной структуры и процессы релаксации электронных возбуждений в монокристаллических образцах LGBO:Ce методом низкотемпературной ($T = 10$ и 30 К) люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения.
2. В диапазоне температур от 10 до 500 К исследовать фотолюминесцентные характеристики (спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ), а также температурные зависимости интенсивности ФЛ) монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce методом фотолюминесцентной спектроскопии при селективном фотовозбуждении различными энергиями.
3. Исследовать кинетику неравновесных процессов и процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce времяразрешенными методами импульсной абсорбционной спектроскопии и импульсной катодолюминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности при комнатной температуре.
4. В диапазоне температур от 10 до 500 К методами стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) исследовать термостимулированные рекомбинационные процессы с уча-

ствием мелких центров захвата в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

5. Методом математического моделирования изучить термостимулированные рекомбинационные процессы, происходящих в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в области температур 80-500 К, установить знаки делокализуемых носителей в пиках ТСЛ, выяснить сходство и различия в кинетике рекомбинационных процессов монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

Объекты исследования

Объектами исследования являются практически значимые оптические материалы - монокристаллические и кристалловолоконные образцы LGBO:Ce.

Научная новизна

В широком температурном (10-500 К) и энергетическом (1.2-21 эВ) диапазонах выполнено комплексное экспериментальное исследование параметров электронной структуры, процессов переноса энергии электронных возбуждений и их релаксации, фотолюминесцентных свойств, термостимулированных рекомбинационных процессов, и процессов формирования радиационно-индуцированных дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. Впервые получены следующие результаты:

1. Методом низкотемпературной люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии сняты низкотемпературные ($T = 10$ и 30 К) спектры отражения и ВФЛ монокристаллов LGBO, на основании дисперсионного анализа определены значения минимальной энергии для межзонных переходов в анионной подрешетке LGBO $E_g = 9.4$ эВ, положение первого экситонного максимума $E_{n=1} = 7.5$ эВ для возбуждения анионных экситонов, энергетическое положение и свойства полосы поглощения с переносом заряда O-Gd $E_{CT} = 6.8$ эВ, энергетический порог возбуждения катионных экситонов в цепочках катионов Gd^{3+} $E_C = 6.6$ эВ.

2. Методом фотолюминесцентной спектроскопии при селективном возбуждении в диапазоне температур от 10 до 500 К для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce сняты спектры ФЛ, ВФЛ и температурные зависимости интенсивности ФЛ. Обнаружена новая интенсивная низкотемпературная полоса ФЛ при 1.9 эВ (FWHM = 0.3 эВ), проявляющаяся только в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.
3. Методами импульсной абсорбционной спектроскопии и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) сняты спектры, кинетика затухания ИКЛ и короткоживущего оптического поглощения (КОП) для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. На основании результатов численного моделирования пострадиационных рекомбинационных процессов, обуславливающих КОП и ИКЛ, предложена альтернативная модель возбуждения ИКЛ с участием собственных дефектов решетки и примесных ионов церия.
4. Спектры стационарной РЛ, температурные зависимости интенсивности стационарной РЛ и кривые ТСЛ монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce изучены в широком диапазоне температур от 10 до 500 К.
5. Методом математического моделирования с привлечением экспериментальных данных по ТСЛ в интегральном и спектрально-селективном режимах, исследованы термостимулированные рекомбинационные процессы, происходящих области температур 80-500 К установлены знаки де-локализующихся носителей в пиках ТСЛ, объяснено сходство и различия в кинетике рекомбинационных процессов монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

Научная и практическая значимость работы

Полученные в работе результаты исследования монокристаллических и кристалловолоконных образцов двойного ортобората лития-гадолиния LGBO:Ce представляют не только научный интерес, но и имеют практическую значимость.

С точки зрения физики конденсированного состояния, полученные результаты имеют фундаментальное значение, поскольку достигнутые глубина и степень изученности данного оптического материала позволяет выдвинуть его на роль модельного объекта для всего семейства $Li_6MeB_3O_9$. Впервые полученные в работе экспериментальные данные по низкотемпературным параметрам электронной структуры создают опорный базис для последующих квантовохимических расчетов электронной структуры и фундаментальных спектров LGBO.

С практической точки зрения, полученные результаты имеют важное значение, поскольку оптический материал LGBO:Ce благодаря широкой полосе оптической прозрачности, простирающейся в УФ-диапазон спектра, наличию в его составе элементов B, Li, Gd, имеющих стабильные изотопы с повышенными сечениями взаимодействия с тепловыми нейтронами; высокой изоморфной емкости относительно трехвалентных примесей замещения; эффективному переносу энергии электронных возбуждений от матрицы к трехвалентным примесным ионам, - обладает большими перспективами практического применения в качестве рабочего вещества твердотельных детекторов ионизирующего излучения, активных элементов лазерной и световой техники. Одним из перспективных направлений развития современных технологий оптических материалов является получение кристалловолоконных образцов относительно тугоплавких соединений. В настоящей работе впервые в широком температурном (10-500 К) и спектральном (1.2-21 эВ) диапазонах выполнено детальное сопоставление параметров монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, выявлено их сходство и различия, как в плане формирования первичной дефектности, так и в особенностях переноса и релаксации энергии электронных возбуждений.

Полученные результаты и сформулированные представления о механизмах радиационно-стимулированных процессов могут быть использованы для прогнозирования поведения оптических монокристаллов, кристалловолоконных элементов и устройств на их основе в радиационных полях, разработки технологий целенаправленного измерения их свойств и повышения радиационно-оптической устойчивости. Полученные конкретные данные и разработанные модели создают

научные предпосылки для развития, совершенствования и оптимизации новых детекторов корпускулярного излучения, а также активных элементов лазерной и световой техники на основе монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

Методология и методы исследования

Свойства, характеристики, динамика релаксации электронных возбуждений и кинетика термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce были исследованы с использованием следующих инструментальных и расчетных методов:

- низкотемпературная люминесцентно-оптическая ВУФ-спектроскопия при селективном возбуждении синхротронным излучением;
- фотолюминесцентная спектроскопия при селективном возбуждении лабораторным источником;
- времяразрешенная импульсная абсорбционная и люминесцентная спектроскопия при возбуждении электронным пучком;
- стационарная РЛ и ТСЛ в диапазоне температур от 10 до 500 К при возбуждении рентгеновским излучением лабораторного источника;
- дисперсионный анализ оптических спектров и математическое моделирование термостимулированных рекомбинационных процессов.

Защищаемые положения

1. Экспериментальные значения параметров электронной структуры LGBO при $T = 10$ К, установленные в результате дисперсионного анализа данных низкотемпературной ВУФ-спектроскопии и расчетов оптических функций, имеют следующие значения: минимальная энергия межзонных переходов в боро-кислородном каркасе LGBO $E_g = 9.4$ эВ, положение первого максимума при возбуждении анионного экситона $E_{n=1} = 7.5$ эВ, энергетическое положение и свойства полосы поглощения с переносом заряда O-Gd $E_{CT} = 6.8$ эВ, пороговая энергия возбуждения катионных экситонов в цепочках ионов Gd^{3+} $E_C = 6.6$ эВ.

2. Отличительные особенности низкотемпературной люминесценции кристалловолоконных образцов обусловлены наличием дополнительных дефектов, одним из проявлений которых является интенсивная неэлементарная полоса люминесценции в «красной» области спектра: высокоэнергетическая часть полосы (1.9-2.2 эВ) проявляется при прямом фотовозбуждении, тогда как низкоэнергетическая часть полосы (1.6-1.9 эВ) наблюдается только при наличии переноса энергии электронных возбуждений по схеме $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+} \rightarrow$ центр «красной» люминесценции.
3. Повышенная интенсивность и неэкспоненциальный характер кинетики затухания d-f люминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности обусловлены альтернативным механизмом возбуждения, ключевым моментом которого является формирование короткоживущих центров Ce^{3+} в результате туннельного переноса электрона от подвижных радиационных дефектов Li^0 , созданных под действием электронного пучка, к стабильным дефектам решетки Ce^{4+} .
4. Специфика термостимулированных рекомбинационных процессов в кристалловолоконных образцах обусловлена преобладающим электронным характером рекомбинационных процессов с участием делокализованных носителей заряда и существенным вкладом междефектной туннельной рекомбинации. Учет этой специфики позволяет использовать единую модель для описания термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах.

Личный вклад автора

Диссертационная работа представляет собой обобщение материалов исследований, выполненных лично автором, а также проведенных совместно с научными сотрудниками при непосредственном участии автора. Постановка задач исследований, поиск путей их решения и выбор направлений и методов исследования были проведены совместно с научным руководителем профессором д.ф.-м.н. И.Н. Огородниковым.

Измерения методом низкотемпературной люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии выполнены профессором д.ф.-м.н. В.А. Пустоваровым на экспериментальной станции SUPERLUMI в лаборатории HASYLAB (электронный синхротрон DESY, г. Гамбург, Германия), при этом автору принадлежит постановка задачи и анализ результатов совместно с научным руководителем. Измерения импульсной абсорбционной и люминесцентно-оптической спектроскопии выполнены лично автором в Томском политехническом университете (г. Томск) при методической поддержке профессора д.ф.-м.н. В.Ю. Яковлева. Фотолюминесцентная спектроскопия при селективном фотовозбуждении, РЛ и ТСЛ в широком интервале температур выполнены лично автором в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург). Измерения с использованием электронной и оптической микроскопии выполнены лично автором при методической поддержке доцента к.ф.-м.н. А.В. Ищенко в Уральском федеральном университете (г. Екатеринбург).

Постановка задач исследований, обработка, анализ, обобщение результатов, подготовка научных публикаций и докладов, формулировка защищаемых положений и выводов по диссертационной работе принадлежат лично автору.

Степень достоверности и апробации результатов

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: Международной школе по физике высоких энергий и ускорительной физике в CERN (г. Женева, Швейцария, 2014); 16-ой Международных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-15 (г. Томск, 2012) и RPC-16 (г. Томск, 2014); Первой Международной молодежной научной конференции посвященная 65-летию основания Физико-технологического института (г. Екатеринбург, 2014); X-ой Иссук-Кульской Международной конференции по радиационной физике SCORPH-2013 (г. Бишкек, Киргизия, 2013).

Публикации

Основные результаты исследований опубликованы в 13 научных работах, в том числе в 7 статьях в реферируемых российских и зарубежных периодических научных изданиях, входящих в список ВАК, Scopus и Web of Science; в сборнике научных трудов - 1 статья; тезисы докладов конференций - 5.

Объем и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, выводов, списка сокращений и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 178 страниц, содержит 59 рисунков, 10 таблиц и список цитируемой литературы из 147 наименований.

1. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ, ДЕФЕКТЫ И ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ LGBO (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

Одной из ключевых проблем физики конденсированного состояния является взаимодействие ионизирующего излучения и материальной среды. Помимо чисто фундаментальных аспектов, сюда, в частности, входит поиск, разработка и исследование новых оптических материалов, которые могут быть использованы в качестве детекторов или преобразователей ионизирующего излучения. В рамках такого поиска, более трех десятилетий тому назад были синтезированы и исследованы первые представители большого семейства двойных ортоборатов щелочного металла - трехвалентного редкоземельного металла: изоструктурные кристаллы $Li_6MeB_3O_9$ ($Me = Yb$ [8], Ho [9], Gd [5]). В [8, 10] была установлена их кристаллографическая структура, что стимулировало дальнейшее изучение фундаментальных свойств и возможностей практического применения [2, 5, 11-17]. В результате усилий большого числа научных коллективов к настоящему времени достигнута сравнительно высокая степень изученности некоторых представителей данного семейства. Так, кристаллы ортобората лития-гадолиния $Li_6GdB_3O_9$ (LGBO) помимо бесспорной практической значимости позиционируются как модельный объект для многих разделов физики конденсированного состояния.

Кристаллы LGBO могут служить высокоэффективной оптической матрицей для легирования ионами редкоземельных металлов. Этому способствуют следующие свойства LGBO: высокая изоморфная емкость относительно примесей замещения в виде трехвалентных редкоземельных ионов [13, 14]; наличие канала эффективной передачи энергии от матрицы к примесному иону-активатору с последующей люминесценцией в полосе свечения этого активатора [5, 18]; широкая полоса оптической прозрачности, простирающаяся в область ВУФ [16].

Кроме того, в состав кристаллов LGBO входят матричные катионы лития, бора и гадолиния, некоторые изотопы которых обладают высокими сечениями захвата тепловых нейтронов, что позиционирует эти кристаллы, как потенциальный материал для практического применения в качестве рабочего вещества для сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов [2, 3, 19, 20]. Первый практически

значимый сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов на основе кристаллов LGBO:Ce был разработан и запатентован в 1998 г. [1, 3].

Переход к кристалловолоконной форме позволяет решить следующие задачи: значительно улучшить сцинтилляционные свойства данного материала и более эффективно решить вопросы светосбора сцинтилляционного импульса. Синтез кристалловолоконных образцов является более технологичным процессом, чем выращивание монокристаллов. Кристалловолоконные образцы за счет вытянутой формы является идеальным волноводом (в том числе волноводом для ИК диапазона спектра), перестраиваемым узкополосным фильтром или элементом оптики [21, 22].

К сегодняшнему дню для кристаллов LGBO уже получены обширные теоретические и экспериментальные данные по различным свойствам, связанным, в основном, с их практическим применением. Однако гораздо менее исследованы или вообще не исследованы свойства и процессы, имеющие фундаментальное значение для физики конденсированного состояния. Исследования кристалловолоконных образцов находятся лишь на начальной стадии. В частности, нам не известны какие-либо исследовательские работы по изучению низкотемпературных свойств кристалловолоконных образцов ортобората лития-гадолиния.

В данном разделе рассмотрены особенности кристаллографической структуры, электронной структуры, точечные дефекты, люминесцентные и сцинтилляционные свойства кристаллов LGBO. Кратко обсуждаются методы выращивания кристаллов и синтеза кристалловолоконных образцов, а также особенности и некоторые специфические свойства кристалловолоконных образцов.

1.1. Кристаллографическая структура

Кристаллы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ являются изоструктурными кристаллам $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ и $\text{Li}_6\text{Ho}(\text{BO}_3)_3$ [5, 18]. Они принадлежат к моноклинной сингонии с пространственной группой симметрии $P2_1/c$. Элементарная ячейка состоит из 76 атомов и обладает следующими параметрами: $a = 0.7283$ нм, $b = 1.6639$ нм, $c = 0.747$ нм, углом $\beta = 105.36^\circ$ и объемом $V = 0.7884$ нм³. В кристалле LGBO межатомные рас-

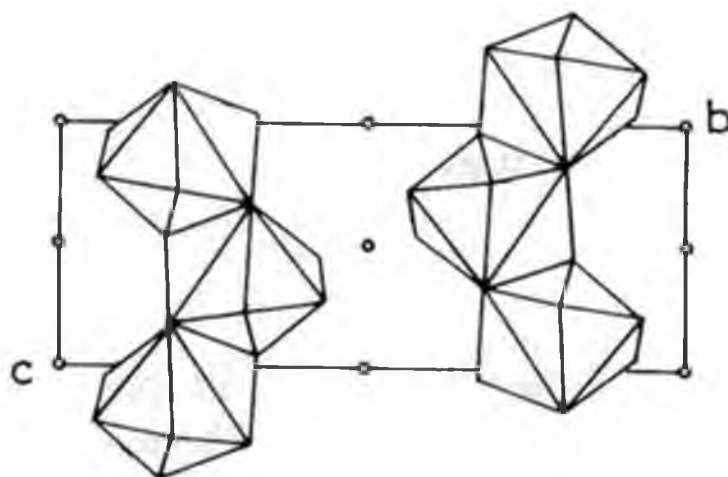


Рисунок 1.1 – Схематическая структура кристалла LGBO: цепочки многогранника GdO_8 [5]

стояния составляют: $Gd-O - 0.2351 \div 0.2556$ нм, $Li-O - 0.1875 \div 0.2428$ и $B-O - 0.1369 \div 0.1398$ нм.

Кристаллическая решетка LGBO состоит из Li и Gd многогранников, связанных между собой изолированными треугольниками BO_3 в трехмерный смешанный каркас. Атомы Gd координированы восьмью атомами кислорода и занимает одну эквивалентную позицию, в то время как атомы Li координированы четырьмя и пятью атомами кислорода. Многогранники GdO_8 , связанные общими ребрами, образуют цепочки вдоль постоянной решетки - c (рисунок 1.1). Катионы Gd в кристаллической структуре образуют зигзагообразные цепочки, вытянутые вдоль направления $[0\ 0\ 1]$. Расстояние в цепочке Gd-Gd составляет 0.388 нм, а между цепочками равно 0.665 нм. Структура редкоземельных боратов определяется, как правило, координацией многогранников тяжелых поливалентных катионов, то время как анионные подрешетки не оказывают решающего фактора (в отличие, например, структуры тетрабората лития). Две трети от общего количества плоскостей спайности – это плоскости $(1\ 0\ \bar{2})$, оставшаяся треть занимают плоскости $(\bar{3}\ 0\ 1)$, расположенные вдоль параллельных слоев треугольников BO_3 с направлением связи B-O соединяющей многогранники Li и Gd. Расщепление кристалла вдоль этих плоскостей происходит в результате разрыва мостиковых свя-

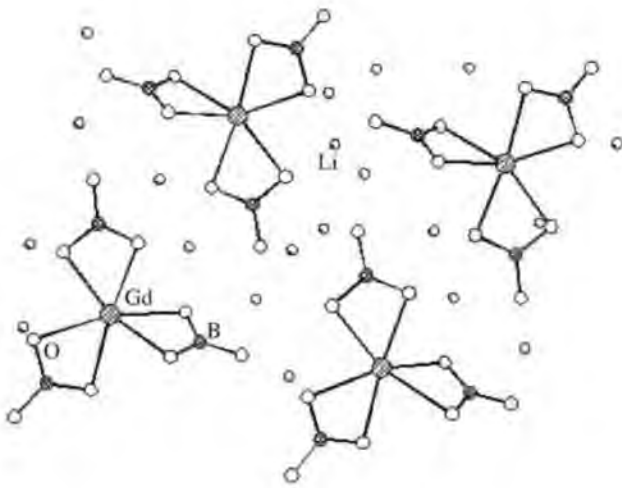


Рисунок 1.2 – Структура кристалла LGBO в поперечном сечении, параллельном плоскости спайности [5]

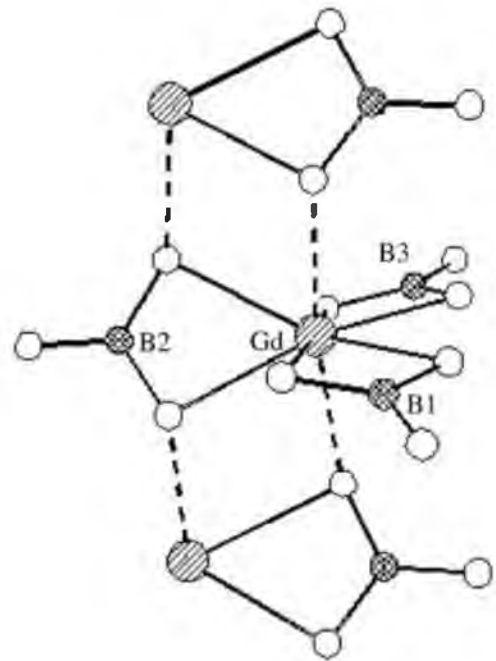


Рисунок 1.3 – Структура кристалла LGBO в поперечном сечении, перпендикулярном плоскости спайности [23]

зей Gd-O (рисунок 1.2 и 1.3). Шесть координационных положений Gd занимают три группы BO_3 , каждая из которых содержит два атома кислорода связанных с атомом Gd. Остальные две позиции из восьми занимают группы BO_3 , где один атом кислорода связан с двумя соседними атомами Gd. Именно эти мостиковые связи разрываются в результате расщепления [12, 24, 25].

1.2. Электронная структура

В кристаллах LGBO:Ce в качестве матричных элементов выступают анион кислорода и катионы лития, бора и гадолиния. Трехвалентные ионы Gd^{3+} (матричные ионы) и Ce^{3+} (легирующая примесь) относятся к группе лантаноидов (редкоземельных элементов). Электронная конфигурация лантаноидов имеет вид: $4f^{0-14}5d^{0-1}6s^2$ [26, 27]. В электронной конфигурации Gd и Ce выделяют:

- валентные $6s^25d^1$ -электроны, отрыв которых соответствует образованию ионов Gd^{3+} и Ce^{3+} ;

- экранирующие $5s^25p^6$ -электроны, которые образуют две полностью заполненные оболочки, остаются неизменными при ионизации и экранируют $4f$ -оболочки от влияния внешнего кристаллического поля;
- неспаренные $4f^n$ -электроны, которые входят в достраивающуюся $4f$ -оболочку и обуславливают спектры поглощения и люминесценции.

Таблица 1.1 – Электронная структура, характерная валентность и ионные радиусы элементов по Полингу (с учетом координационного числа), входящих в состав LGBO:Ce [27]

Элементы	Порядковый номер	Электронные уровни нейтральных атомов и ионов		Характерная валентность	Ионный радиус, нм
		Ln^0	$Ln^{n\pm}$		
Li	3	$2s^1$	Li^{1+} $1s^2$	1	0.073
B	5	$2s^22p^1$	B^{3+} $1s^2$	3	0.025
O	8	$2s^22p^4$	O^{2-} $2s^22p^2$	2	0.121
Ce	58	$4f^15d^16s^2$	$Ce^{3+}; Ce^{4+}$ $4f^1; 2s^22p^5$	3; 4	0.128; 0.111
Gd	64	$4f^75d^16s^2$	Gd^{3+} $4f^7$	3	0.128

В нормальных условиях эти ионы этих элементов представляют собой трехвалентные положительные ионы с конфигурацией $4f^1$ для Ce^{3+} и $4f^7$ для Gd^{3+} . Отметим, что электронная конфигурация ионов Gd^{3+} имеет наполовину заполненную $4f$ -оболочку ($4f^7$) и отличается устойчивостью. Параметры электронной структуры элементов, входящих в состав LGBO:Ce приведены в таблице 1.1.

Из таблицы 1 видно, что ионный радиус Gd^{3+} , с порядковым номером 64, меньше ионного радиуса Ce^{3+} , с порядковым номером 58. Это связано с эффектом

“лантаноидного сжатия”, которое характеризуется тем, что по мере заполнения $4f$ -оболочки вследствие действия сил притяжения между электронами и ядром происходит сжатие всех электронных оболочек с понижением их энергии и уменьшением их радиального распространения.

Формирование энергетических уровней определяется принципом Паули и тремя правилами Хунда. Принцип Паули указывает на то, что два и более тождественных электрона не могут находиться в одном квантовом состоянии. Первое правило Хунда говорит, что спин системы должен быть максимальным. В соответствии со вторым правилом Хунда, орбитальное квантовое число должно быть максимальным. Согласно третьему правилу Хунда, в случае менее чем наполовину заполненных оболочек, суммарный момент электрона $J = S + L$ должен быть минимален, а, в случае больше чем наполовину заполненных оболочек, должен быть максимален.

Мультиплет обозначается символом в виде $^{2S+1}L_J$. Где $L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ – орбитальный момент, который обозначается соответственно символами S, P, D, F, G, ... Спиновая мультиплетность – $2S+1$, которая задает значение спина. J – орбитальный момент. Следовательно, основной невозбужденный терм для: $\text{Ce}^{3+} - {}^2F_{5/2}$, $\text{Gd}^{3+} - {}^8S_{7/2}$, $\text{Li}^{1+} - {}^1S_1$, $\text{B}^{3+} - {}^1S_1$, $\text{O}^{2-} - {}^3P_2$.

Электронная конфигурация ионов однозначно определяет полную схему энергетических уровней. Термы редкоземельных ионов для всех электронных $4f$ -конфигураций в ИК, видимой и УФ области спектра в диапазоне 0-5 эВ рассмотрены и построены Дж. Дике [28]. В 2000 г. была предложена расширенная диаграмма Дж. Дике с диапазоном до 8.7 эВ [29].

На рисунке 1.4 приведены оба варианта диаграмм Дж Дике. Эти диаграммы с достаточной точностью (около $100 \text{ см}^{-1} \cong 0.1 \text{ эВ}$) верны для редкоземельных ионов в различных кристаллических матрицах из-за малого вклада величины расщепления кристаллическим полем.

Свойства ионов, связанные с процессом поглощения или излучения света, определяются внутриконтинуальными переходами между $4f^n$ - состояниями и межконтинуальными переходами между $4f^n$ и $5d$ -состояниями [26].

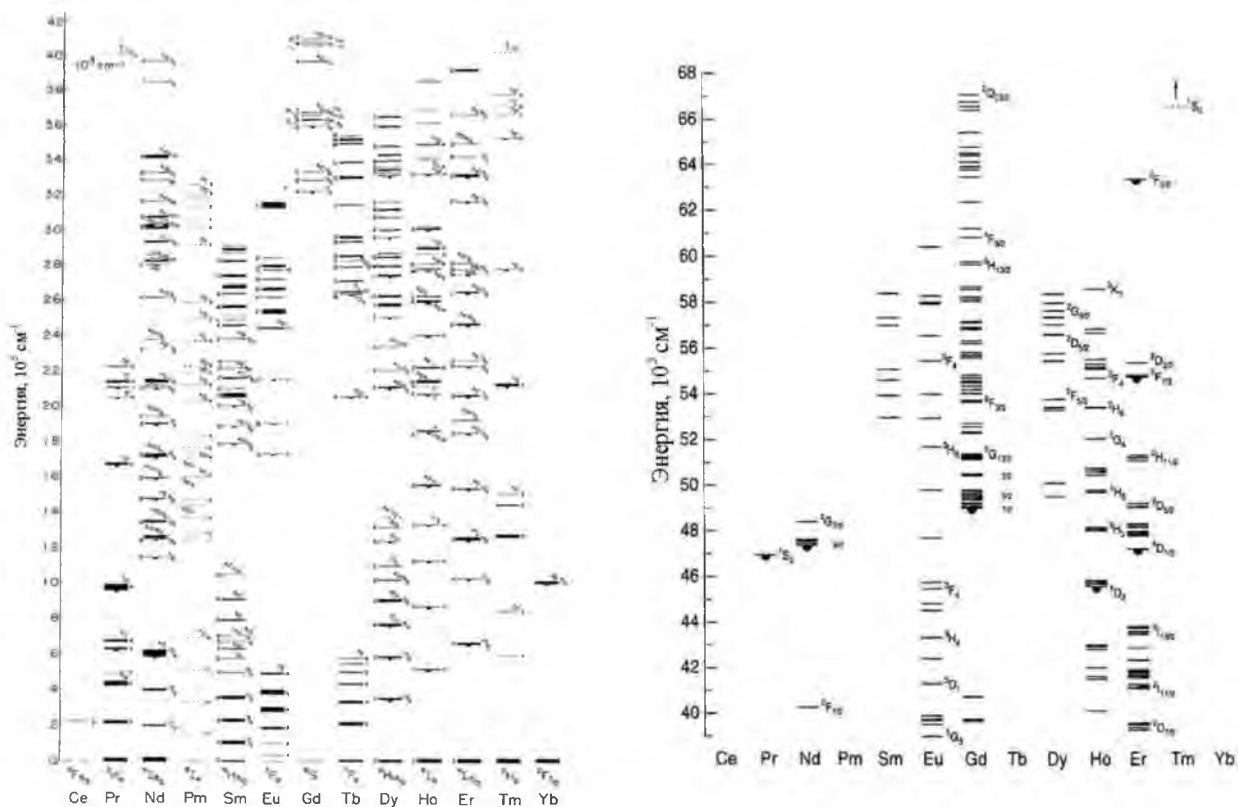


Рисунок 1.4 – Расширенная диаграмма Дж. Дике энергетических уровней $4f^n$ конфигурации трехвалентных ионов редкоземельных элементов в кристалле LaCl_3 для диапазонов энергий, 10^3 см^{-1} : (слева) 0 - 40 [28]; (справа) 40 - 68 [29]

Внутриконфигурационные $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ переходы происходят в пределах частично заполненной $4f$ -конфигурации ионов редкоземельных элементов и наблюдаются в спектрах поглощения и люминесценции, состоящих из слабых узких линий. Эти переходы являются электрическими дипольными переходами между состояниями, связанными с одной и той же конфигурацией, и запрещены правилом Лапорта, утверждающему, что четность начального и конечного состояний при переходах должны быть противоположны. Этот запрет, строго соблюдаемый в спектрах свободных ионов, ослабляется в кристаллах, благодаря нецентросимметричным взаимодействиям, вызывающим смешивание состояний различной четности в результате примешивания к основной конфигурации состояний противоположной четности. Сила осциллятора f , характеризующая вероятность $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ переходов, составляет от 10^{-8} до 10^{-5} . Внешнее поле, понижая симмет-

рию системы, приводит к тому, что многие квантовые числа, характеризующие состояния, становятся приближенными.

Межконфигурационные переходы $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1}5d$ (переходы между термами основной $4f^n$ и смешанной $4f^{n-1}5d$ -конфигурациями) по своему характеру резко отличаются от переходов внутри экранированной $4f^n$ -конфигурации. Эти переходы разрешены правилом Лапорта и приводят к появлению широких полос в спектрах поглощения и люминесценции. Сила осциллятора f для этих переходов может составлять от 10^{-2} до 10^{-5} , то есть значительно больше, чем для запрещённых $4f^n \leftrightarrow 4f^n$ переходов. Кроме того, вовлечение d -электронов, имеющих большой радиус волновых функций и подверженных сильному влиянию кристаллического поля, приводит к значительному (порядка $10^2 - 10^3 \text{ см}^{-1}$) смещению полос межконфигурационных переходов для разных кристаллов [30].

На рисунке 1.5 представлена приведенная схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} по данным [31, 32].

Свободный ион Ce^{3+} характеризуется основным состоянием $4f$ -конфигурации и нижним возбужденным состоянием $5d$ -конфигурации с энергией 5.9 эВ. Самые низкоэнергетические разрешенные электродипольные переходы $4f \leftrightarrow 5d$ иона Ce^{3+} в составе кристаллической решетки происходят в диапазоне энергий от 2.5 до 4.5 эВ в зависимости от свойств конкретной матрицы и позиционной симметрии примесного иона [33]. Основное $4f$ -состояние расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два уровня ${}^2F_{5/2}$ и ${}^5F_{7/2}$. Величина расщепления зависит от многих факторов и варьируется от кристалла к кристаллу и в среднем составляет около 0.25 эВ [34]. В возбужденном $5d$ -состоянии иона Ce^{3+} экранирование отсутствует и $5d$ -электрон испытывает влияние поля. Поэтому межконфигурационные излучательные переходы $5d \leftrightarrow 4f$, вследствие преимущественно электродипольного характера, выражаются как дублет, частично перекрывающихся, интенсивных широких полос свечения с коротким временем затухания. Энергетическое положение $5d$ -уровней различно для разных кристаллических матриц и для возбужденных $5d$ -уровней равно около: 3.63, 3.97, 4.52, 5.17 эВ [31].

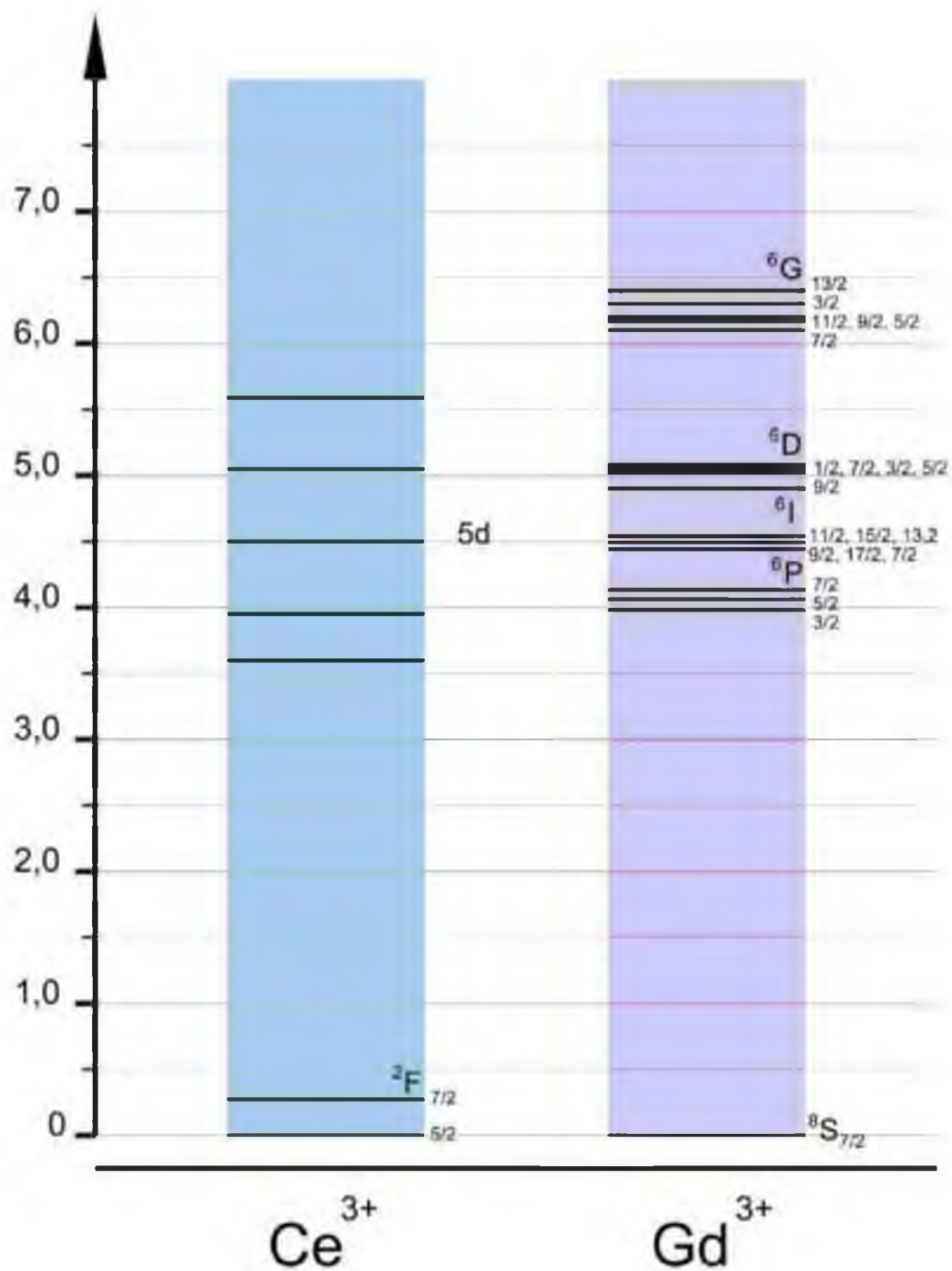


Рисунок 1.5 – Схема энергетических уровней ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} [31, 32]

Свободный ион Gd^{3+} имеет наполовину заполненную $4f$ -оболочку ($4f^7$), которая отличается своей устойчивостью. Основное состояние – $^8S_{7/2}$. Наиболее низкоэнергетические возбужденные уровни – 6P_J . Излучательные внутриконфигурационные $4f \rightarrow 4f$ -переходы $^6P_J \rightarrow ^8S_{7/2}$ обуславливают люминесценцию в области 3.97 эВ. Энергетическое положение возбужденных уровней различно для разных кристаллических матриц. $4f \rightarrow 4f$ -переходы в спектре оптического пропускания представляют собой острые узкие линии оптического поглощения при: 4.10, 4.04,

3.97; 3.32; 4.89, 5.04 и 6.11 эВ, - что соответствует переходам их основного состояния ${}^8S_{7/2}$ в возбужденные состояния: ${}^6P_J(J = 3/2, 5/2, 7/2)$, ${}^6D_J(J = 7/2, 9/2, 17/2, 11/2, 15/2, 13/2)$, ${}^6I_J(J = 1/2, 7/2, 3/2, 5/2)$ и ${}^6G_J(J = 7/2, 9/2, 11/2, 5/2)$ [35, 36].

1.3. Точечные дефекты

К точечным дефектам решетки относятся собственные дефекты (вакансии, междоузельные атомы, антиузельные дефекты) и различные примесные дефекты. Для изучения точечных дефектов в оптических материалах используется электронный парамагнитный резонанс, люминесцентно-оптический, спектрально-кинетический и термоактивационный метод. Сочетание данных методов с результатами расчетов электронной структуры позволяет уверенно идентифицировать дефекты и представить общую картину различных процессов с их участием. К сожалению, степень изученности кристаллов LGBO (особенно – в виде кристалловолоконных образцов) весьма неравномерна, данные отрывочны и неполны.

Введение примесных ионов Se^{3+} в кристалл LGBO приводит к замещению ионов Gd^{3+} и формированию примесных центров. Работы по исследованию точечных дефектов LGBO методом электронного парамагнитного резонанса нам не известны. Проявление собственных и примесных дефектов кристаллов LGBO в термостимулированной люминесценции и спектрах оптического поглощения в области температур выше 300 К изучались в цикле работ [12, 23-25, 37-46]. В рамках этих исследований были изучены первичные физико-химические свойства, термостимулированная люминесценция и спектры оптического поглощения радиационных дефектов, проявляющиеся при температурах выше комнатной.

Введение примеси церия в кристалл LGBO обуславливает формирование дефектов, ответственных после облучения, за пик ТСЛ при 426 К ($E_a = 0.82$ эВ, $s_0 = 1 \times 10^8$ с⁻¹) (рисунок 1.6) [38, 39, 46]. Микроскопическая природа этого центров захвата остается неизвестной. Кроме того, в кристалле LGBO также присутствуют комплексные дефекты на основе Se^{4+} , характеризующие центры захвата другого типа, поэтому окончательное толкование пика ТСЛ при $T = 426$ К, связанного с примесью церия в LGBO, требует дальнейших исследований.

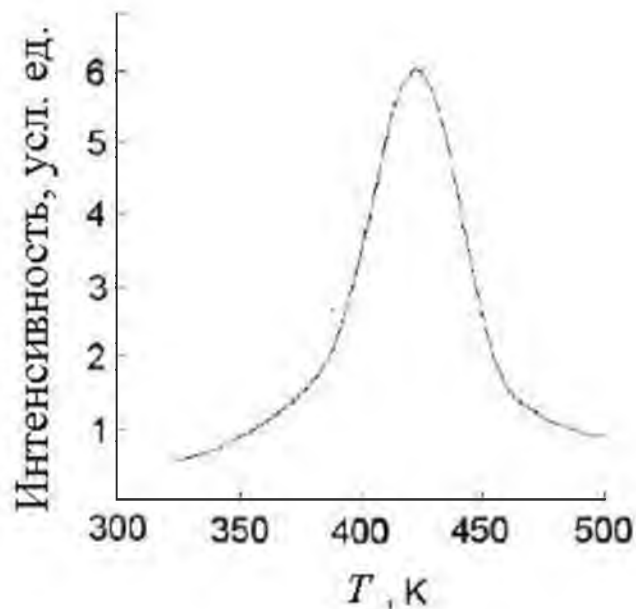


Рисунок 1.6 – Кривая ТСЛ кристалла $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ [38]

Вакансии лития могут быть образованы не только при радиационном воздействии, но и в процессе выращивания кристалла для компенсации избыточного электрического заряда гетеровалентных примесей или каких-либо структурных нарушений решетки [47]. При введении примесей Ce^{3+} или в кристалл LGBO приводит к замещению ионов Gd^{3+} примесным ионом и формированию центров захвата электронов и дырок.

При введении в решетку кристалла $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ примеси церия Ce^{3+} может происходить образование примесных центров двух типов: при формировании центра первого типа (I) происходит замещение ионов Gd^{3+} примесными ионами Ce^{3+} ; формирование примесных центров второго типа (II) представляет собой ион Ce^{4+} в окрестности отрицательно заряженного дефекта (вакансии лития) [25]. На основе косвенных экспериментальных данных предполагается существование радиационных дефектов анионной подрешетки в кристалле LGBO. Согласно предположению [23], активатор Ce^{4+} встраивается в позицию матричного иона Gd^{3+} и вызывает значительные напряжения в кристаллической решетке. Данные напряжения при радиационном воздействии могут влиять на каналы дефектообразова-

ния. На этом основании и ряде косвенных экспериментальных данных предполагается образование дефектов типа F^+ -центра, представляющего собой анионную вакансию, захватившую электрон [23, 38].

В монокристаллах LGBO при комнатной температуре обнаружены короткоживущие антиморфные дефекты литиевой подрешетки, характеризующие метастабильное оптическое поглощение данных кристаллов после импульсного радиационного воздействия (рисунок 1.7) [42-44, 48]. Данное короткоживущее поглощение (КОП) монокристаллов LGBO связано с фотоиндуцированным переносом дырки между $2p$ -состояниями соседних анионов, которые окружают вакансию лития. Выявлено, что кинетика затухания КОП контролируется туннельным переносом электрона между собственными дефектами решетки электронным Li^0 -центром и дырочным O^- -центром. Однако многие вопросы, касающиеся влияния подобных дефектов на процессы переноса энергии электронных возбуждений, до настоящего времени неизучены.

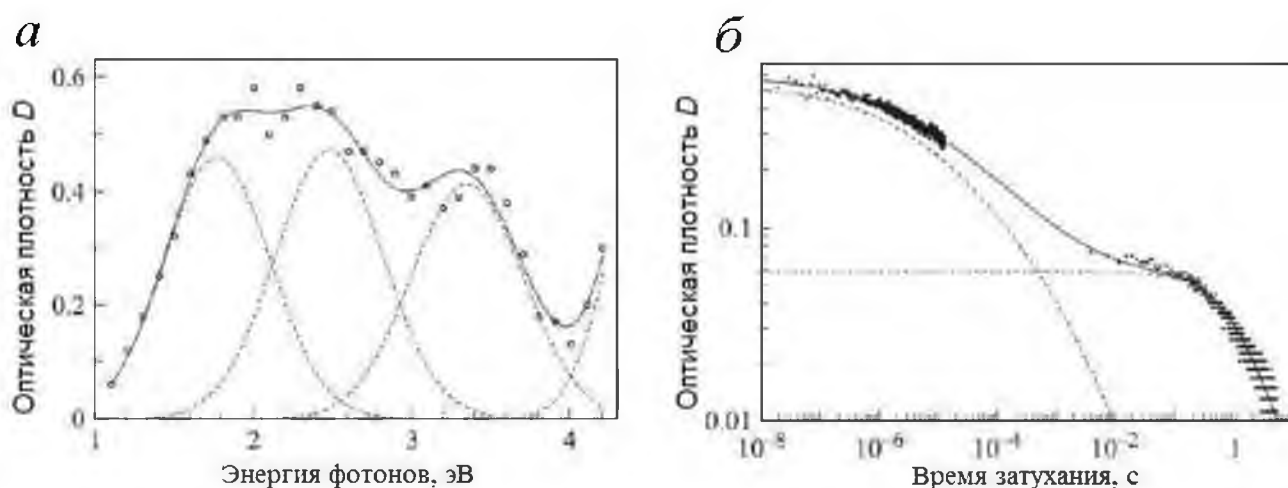


Рисунок 1.7 – Спектр КОП (а) и кинетика затухания КОП (б) в полосе при 3.7 эВ кристалла $Li_6Gd(BO_3)_3:Ce^{3+}$ при $T = 300$ К [48]

1.4. Люминесцентные свойства

Кристаллы LGBO хорошо изучены методами люминесцентной спектроскопии. Природа собственной люминесценции и люминесценция примесей Ce^{3+} и основные каналы передачи энергии электронных возбуждений к настоящему времени в значительной мере исследованы при различных видах возбуждения. Их изучение важно для понимания процессов передачи энергии от матрицы к редкоземельным примесным центрам-активаторам. Данные виды люминесценции изучали при селективном фотовозбуждении в УФ [4, 5, 11, 12, 18, 36] и ВУФ [16, 17] областях спектра, а также при возбуждении электронным пучком [42-44], нефильтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника [44, 49] и ультрамягким рентгеновским излучением [48].

1.4.1. Собственная люминесценция

Собственная люминесценция нелегированных кристаллов LGBO характеризуется излучательными переходами ${}^6\text{P}_J \rightarrow {}^8\text{S}_{7/2}$ в матричном ионе Gd^{3+} [5, 18]. При температурах выше 40 К спектр излучательного перехода из первого возбужденного состояния ${}^6\text{P}_{7/2}$ в основное состояние ${}^8\text{S}_{7/2}$ содержит четыре линии. Кинетика затухания люминесценции в самой длинноволновой линии I_4 данного квартета является моноэкспоненциальной. Ее постоянная времени при 300 К составляет $\tau = 360 \div 820$ мкс в зависимости от образца, что много меньше предполагаемого радиационного времени жизни в данном материале, оцениваемого в 4.35 мс [18]. Это связано с быстрой диффузией энергии электронных возбуждений между соседними ионами Gd^{3+} в одномерной цепочке [... - Gd^{3+} - Gd^{3+} - Gd^{3+} - ...]. При температурах выше 40 К процесс быстрой диффузии доминирует. Этому способствуют кристаллографические особенности строения LGBO: расстояние в цепочке Gd^{3+} - Gd^{3+} составляет 0.388 нм, а между цепочками - 0.665 нм [5, 24, 25]. В кристаллах LGBO предельное расстояние для передачи энергии между ионами Gd^{3+} по механизму обменного взаимодействия составляет $R_c = 0.5$ нм [49]. Если наряду с обменным взаимодействием дополнительно реализуется еще диполь-дипольное взаимодействие, то предельное расстояние увеличивается до $R_c = 0.65$ нм. Расстояние

между соседними цепочками ионов Gd^{3+} превышает эту величину, из-за этого при температурах выше 40 К доминирует миграция энергии электронных возбуждений по цепочкам ионов Gd^{3+} . Одномерный характер миграции энергии предотвращает концентрационное тушение собственной люминесценции матричных ионов Gd^{3+} [5].

При температурах ниже 40 К одномерный характер миграции энергии сменяется на трехмерный характер. Из-за чего интенсивность собственной люминесценции уменьшается, перераспределяясь в пользу новых линий свечения P_0 - P_{10} , которые проявляются в спектре при меньших энергиях (рисунок 1.8) [5, 18]. Эти линии относятся к переходам в ионах Gd^{3+} , расположенных в позициях, возмущенных наличием примеси или дефекта в своем ближайшем окружении. В температурном диапазоне ниже 40 К энергия, абсорбированная матричными ионами, распространяется по всему кристаллу до захвата на возмущенных ионах Gd^{3+} , которые выступают в роли ловушек энергии. Модель захвата [18] характеризуется быстрой диффузией энергии между ионами Gd^{3+} и захватом ее наиболее важными ловушками (P_7 и P_8 доминируют ниже 10 К, а P_1 и P_2 проявляются в диапазоне температур от 4.4 до 1.5 К).

Фотовозбуждение при $\lambda = 274.50$ нм (4.53 эВ), приводит к интенсивной фотолюминесценции (ФЛ) при 313.25 нм (3.96 эВ), характеризующейся переходами из возбужденного состояния ${}^6P_{7/2}$ иона Gd^{3+} в основное состояние ${}^8S_{7/2}$ (рисунок 1.9) [36].

В спектре возбуждения ФЛ (ВФЛ), зарегистрированном мониторируя люминесценцию при 313.25 нм (3.97 эВ), узкие линии в области 240-260 нм соответствуют переходам ${}^6D_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$; линии в области 265-285 нм отнесены к ${}^6I_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ переходам; линии при 302.00 и 307.25 нм соответствуют переходам ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$ и ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_{5/2}$ (рисунок 1.9) [36].

На рисунке 1.10 приведен спектр возбуждения собственной ФЛ при 3.97 эВ кристалла LGBO, измеренный при 300 К, с указанием идентифицированных переходов в ионе Gd^{3+} [16, 17, 50, 51]. Широкая полоса с максимумом при 6.7 эВ соответствует переходам с переносом заряда с $2p$ -орбитали кислорода O^{2-} на $4f$ -

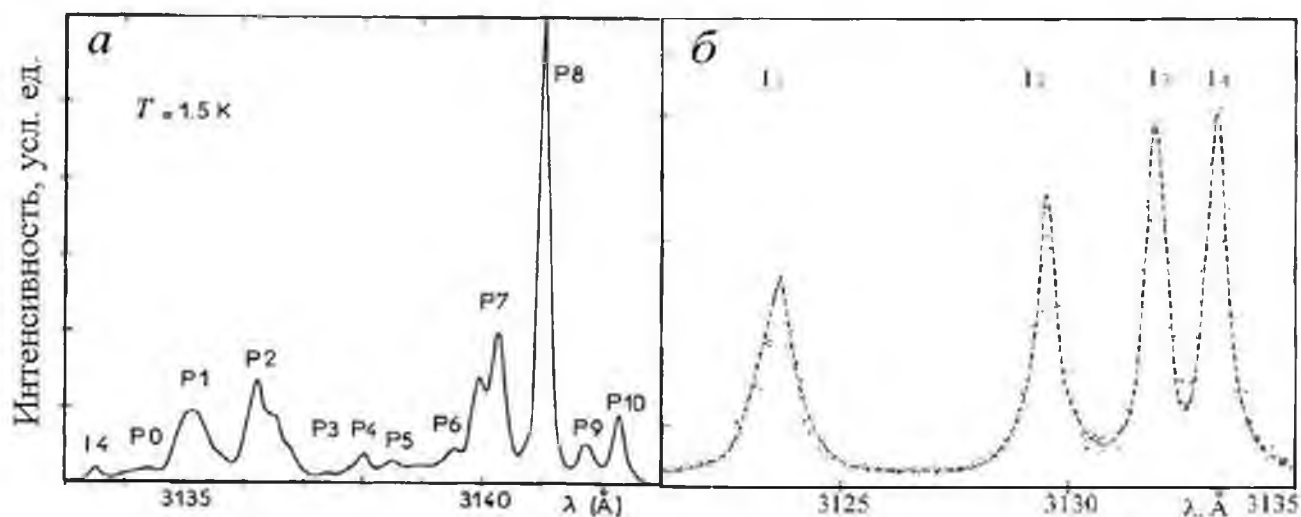


Рисунок 1.8 – Спектры фотолюминесценции кристалла LGBO, возбуждаемые в область линии поглощения ${}^8S_{7/2} \rightarrow {}^6P_1$ при температурах 1.5 К (а) и 300 К (б) [5]

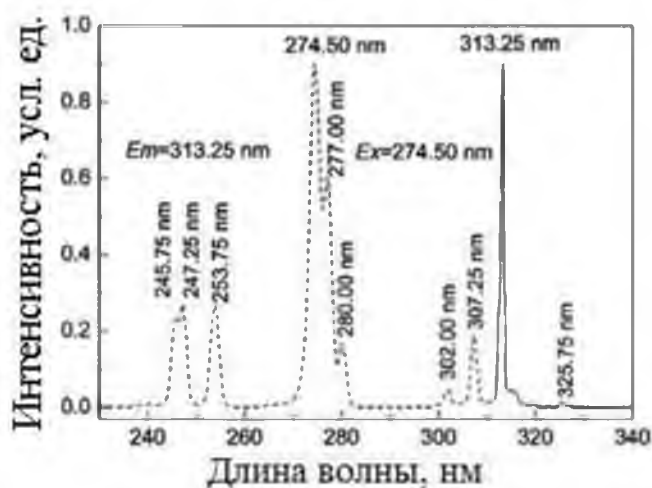


Рисунок 1.9 – Спектр фотолюминесценции кристалла LGBO при 300 К [36].

Штриховой линией показан спектр ВФЛ

орбиталь иона Gd^{3+} . В области 7.5÷20 эВ эффективность возбуждения собственной ФЛ LGBO имеет практически нулевой уровень. В то же время, в области ультрамягкого рентгеновского излучения вблизи K -краев поглощения ионов лития, гадолиния, бора и кислорода, входящих в состав LGBO, выявлена высокая эффективность возбуждения люминесценции (рисунок 1.11) [48].

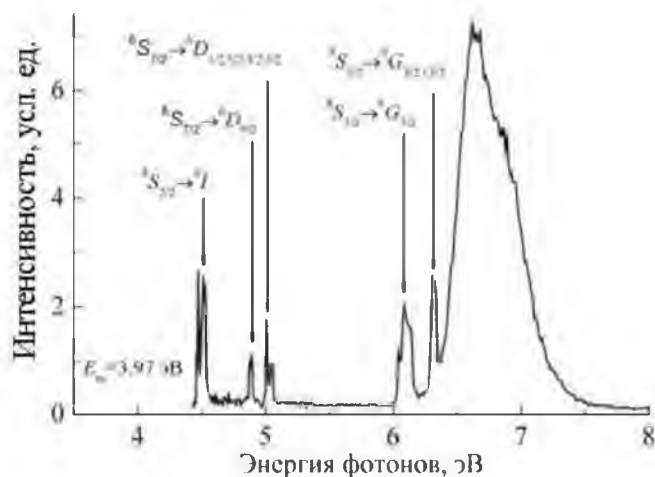


Рисунок 1.10 – Спектры ВФЛ кристалла LGBO при 300 К [16]

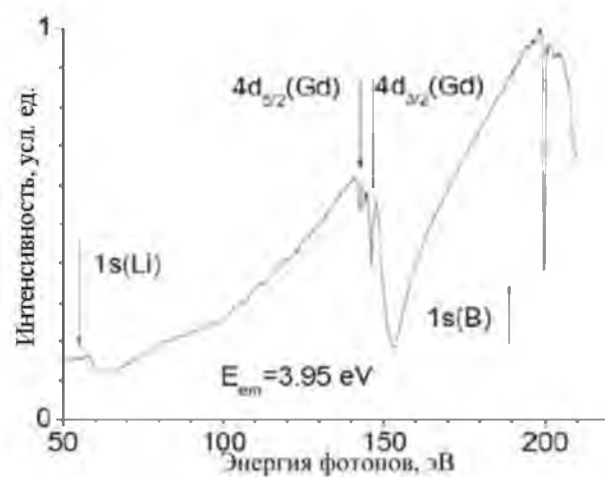


Рисунок 1.11 – Спектры возбуждения ФЛ кристалла LGBO при 10 К [48]

1.4.2. Примесная люминесценция

При введении в кристалл LGBO примесей редкоземельных ионов Ce^{3+} происходит замещение матричных ионов примесными. Данные ионы являются хорошими активаторами. Передача энергии идет только лишь в одну сторону: от матричных ионов к ионам примеси. При миграции энергии по цепочкам матричных ионов Gd^{3+} ионы Ce^{3+} являются эффективными ловушками энергии электронных возбуждений, и при этом энергия может быть практически полностью передана с последующим излучением в активаторной полосе [52].

В кристаллах LGBO:Ce внутрицентровая ФЛ, характеризуемая межконфигурационными переходами $5d \rightarrow 4f$ иона Ce^{3+} , наблюдается в районе 370-450 нм при прямом фотовозбуждении иона церия ($E_{\text{ex}} = 3.59$ эВ) и полосы поглощения матричного иона гадолиния ($E_{\text{ex}} = 4.53$ эВ). В спектре ФЛ при $E_{\text{ex}} = 3.54$ эВ есть два частично перекрывающихся пика с максимумами в областях 385 нм (3.22 эВ) и 420 нм (2.95 эВ), соответствующие излучательным переходами в ионе Ce^{3+} с уровня $5d$ соответственно на уровни $^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$ (рисунок 1.12) [4]. Спектр ФЛ при $E_{\text{ex}} = 6.8$ эВ приведен на рисунке 1.13 [16].

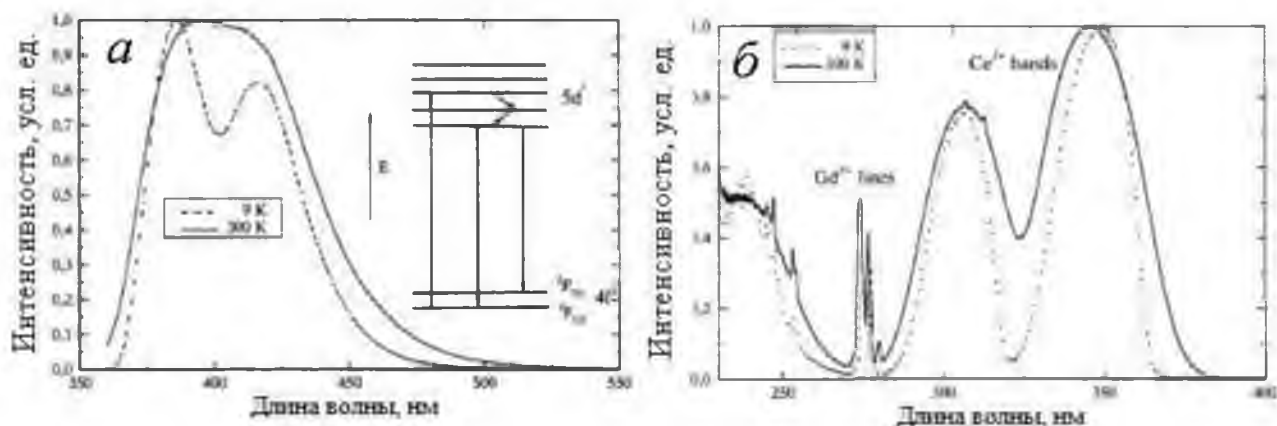


Рисунок 1.12 – Спектр ФЛ ($\lambda_{\text{ex}} = 350$ нм) (а) и ВФЛ ($\lambda_{\text{em}} = 410$ нм) (б) кристалла

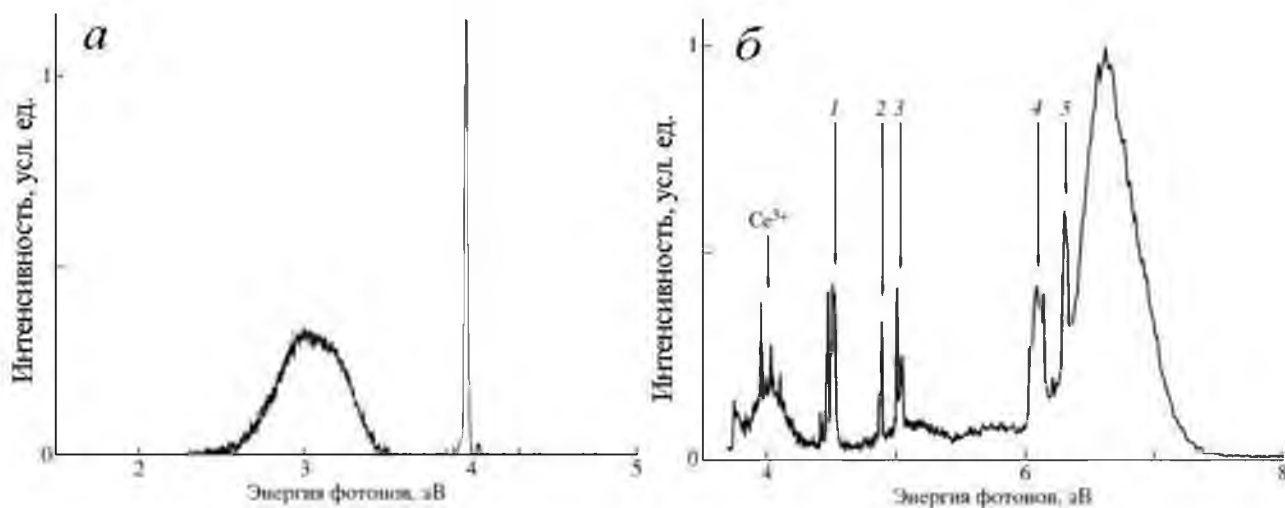
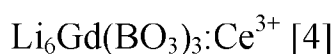
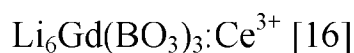


Рисунок 1.13 – Спектр ФЛ ($E_{\text{ex}} = 6.8$ эВ) (а) и ВФЛ ($E_{\text{em}} = 3.97$ эВ) (б) кристалла



В спектрах ВФЛ при $E_{\text{em}} = 3$ эВ находятся широкие полосы в районах 240, 310 и 350 нм, соответствующие переходам в ионе Ce^{3+} $5d \rightarrow 4f$, и наблюдается группа узких линий в районе 275 нм, соответствующих $4f \rightarrow 4f$ переходам в ионе Gd^{3+} (рисунок 1.12) [4]. Спектр ВФЛ при $E_{\text{em}} = 3$ эВ приведен на рисунке 1.13 [16]. Цифрами обозначены переходы в ионе Gd^{3+} : ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{I}_1$ (1), ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{9/2}$ (2), ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{D}_{1/2, 7/2, 3/2, 5/2}$ (3), ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ (4), ${}^8\text{S}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{3/2, 13/2}$ (5). Широкая полоса с пиком

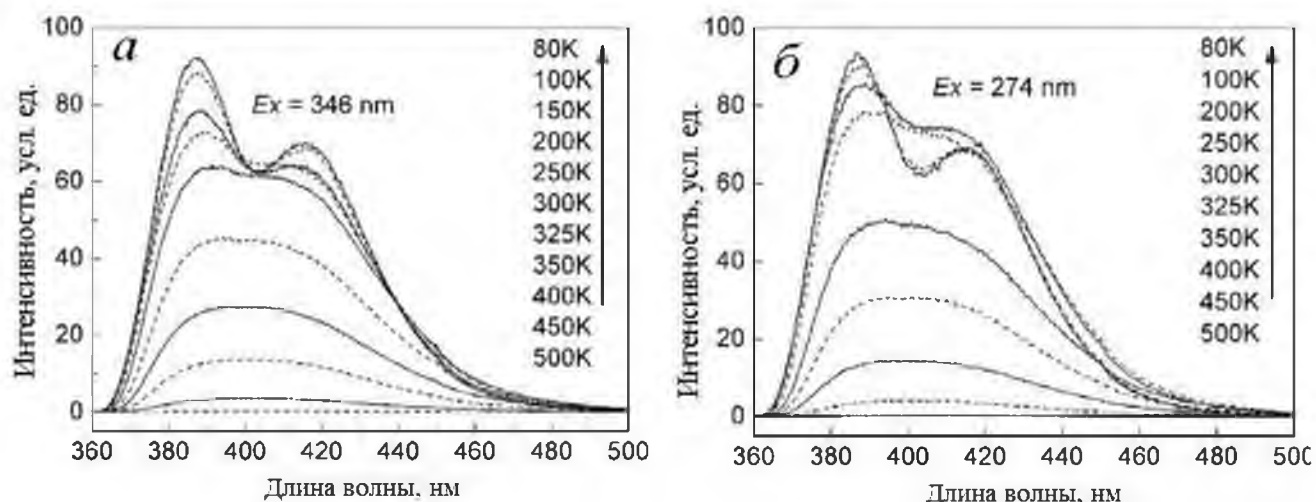


Рисунок 1.14 – Спектры ФЛ при $E_{ex} = 3.59$ эВ (346 нм) (а) и при $E_{ex} = 4.53$ эВ (274 нм) (б) кристалла LGBO:Ce [53]

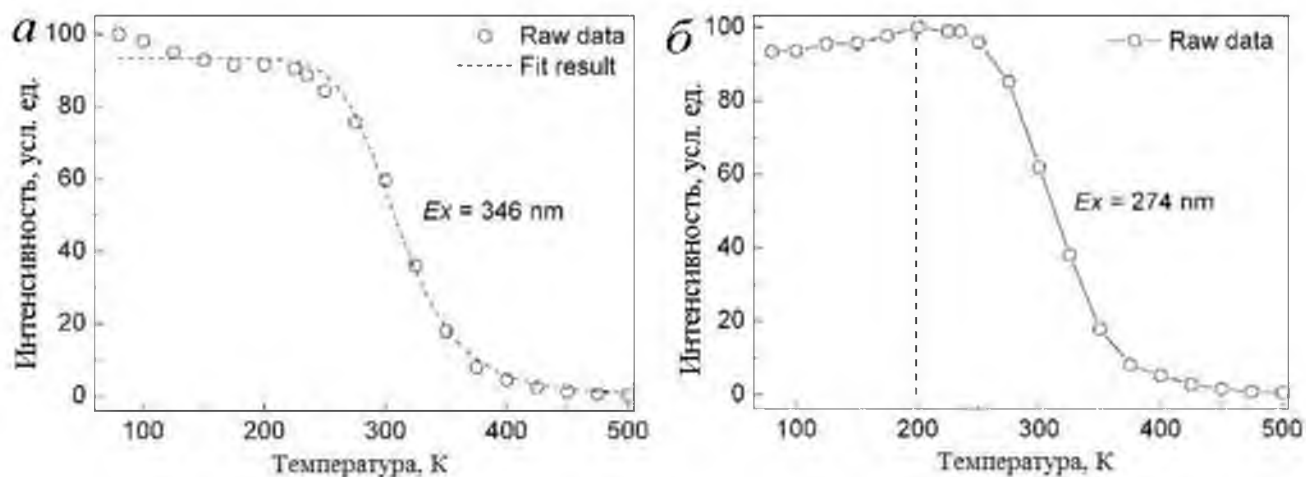


Рисунок 1.15 – Температурное тушение интегральной ФЛ при $E_{ex} = 3.59$ эВ (346 нм) (а) и при $E_{ex} = 4.53$ эВ (274 нм) (б) кристалла LGBO:Ce [53]

при 6.7 эВ характеризует переход с переносом заряда с $2p$ -орбитали кислорода на $4f$ -орбиталь иона гадолиния. Согласно экспериментальным данным [16] обоснованная оценка ширины запрещенной зоны составляет $E_g \cong 9$ эВ.

Температурный профиль кривой термического тушения интенсивности ФЛ зависит от энергии возбуждающих фотонов (рисунок 1.14) [53]. Температурная зависимость интенсивности интегральной ФЛ при $E_{ex} = 3.59$ эВ (346 нм) характеризуется внутрицентровым термическим тушением люминесценции, подчиняю-

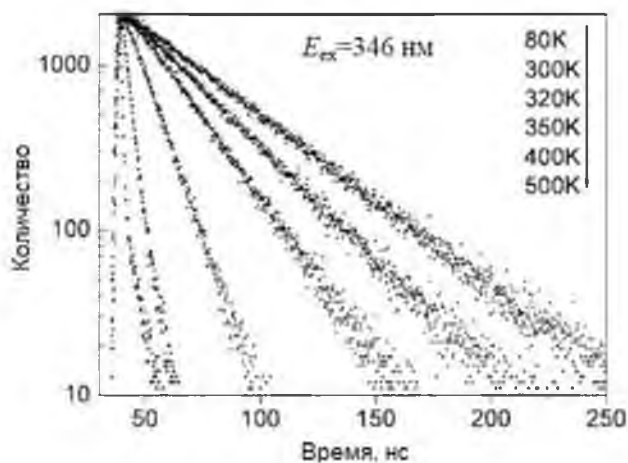


Рисунок 1.16 – Кинетика затухания ФЛ при $E_m = 3.18$ эВ (390 нм) [53]

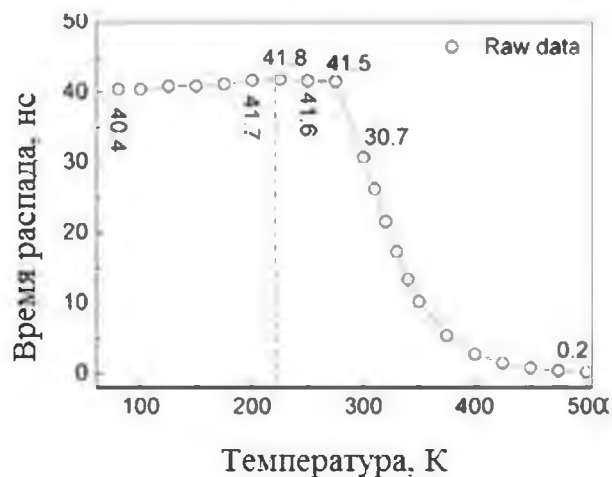


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость постоянной времени кинетики затухания ФЛ при $E_m = 3.18$ эВ (390 нм) [53]

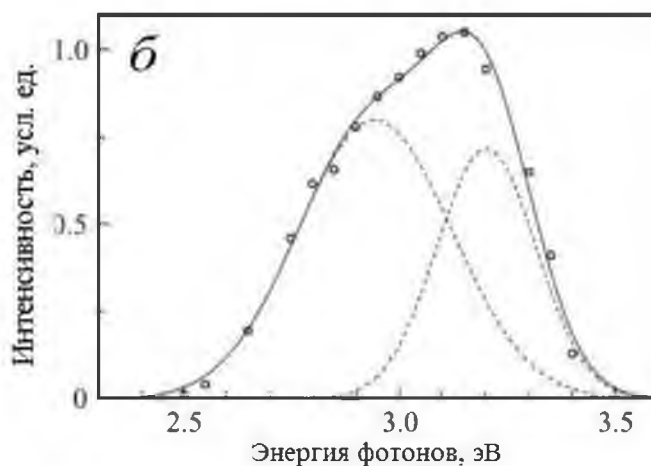
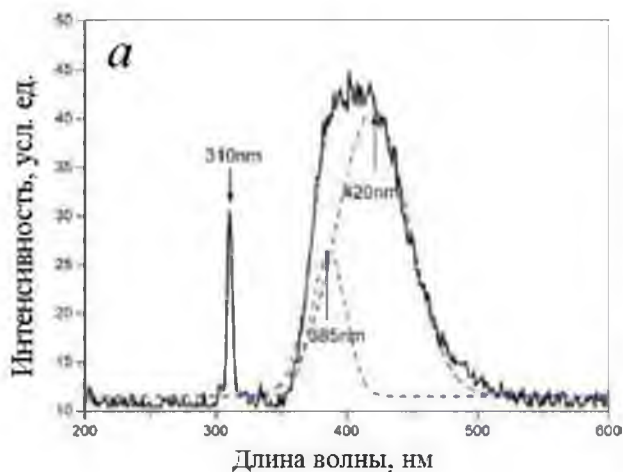


Рисунок 1.18 – Спектр РЛ (а) и ИКЛ (б) при 300 К кристалла

щегося закону Мотта ($E_T = 0.33$ эВ, $\omega_0 = 1.8 \times 10^5$) при температурах выше 200 К. В другом случае температурная зависимость интегральной ФЛ при $E_{ex} = 4.53$ эВ (274 нм) является совокупным результатом двух процессов: первого, передачей энергии от $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$ и, второго, внутрицентровым термическим тушением ФЛ иона Ce^{3+} (рисунок 1.15). Данное разгорание интенсивности ФЛ отнесено к термостии-

мулированному процессу, вызывающему возрастание эффективности передачи энергии $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$. Кинетика затухания ФЛ при $E_{ex} = 3.59$ эВ (346 нм) и при $E_m = 3.18$ эВ (390 нм) в районе температур 80-500 К происходит по моноэкспоненциальному закону затухания (рисунок 1.16) [53]. Температурная зависимость постоянной времени $\tau(T)$ в районе температур 80-225 К увеличивается с 40.4 до 41.8 нс (рисунок 1.17). Это происходит из-за эффекта захвата фотонов. При температурах более 300 К $\tau(T)$ укорачивается с энергией активации 0.32 эВ. При температуре 500 К $\tau(T)$ составляет около 0.2 нс (рисунок 1.17).

В кристаллах LGBO:Ce спектры рентгенолюминесценции (РЛ) и импульсной катодолуминесценции (ИКЛ) идентичны спектрам ФЛ (рисунок 1.18) [42, 54]. Спектры характеризуются широкой полосой в области 350-500 нм (2.5 – 3.5 эВ), соответствующей излучательным переходам в трехвалентных ионах церия. Спектр РЛ помимо широкой полосы характеризуется узкой полосой в области 310 нм, соответствующей излучательным переходам ${}^6P_7/2 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в ионах Gd^{3+} .

На рисунке 1.19 представлена схематическая диаграмма процесса передачи энергии от матричного иона Gd^{3+} к иону активатора Ce^{3+} [53].

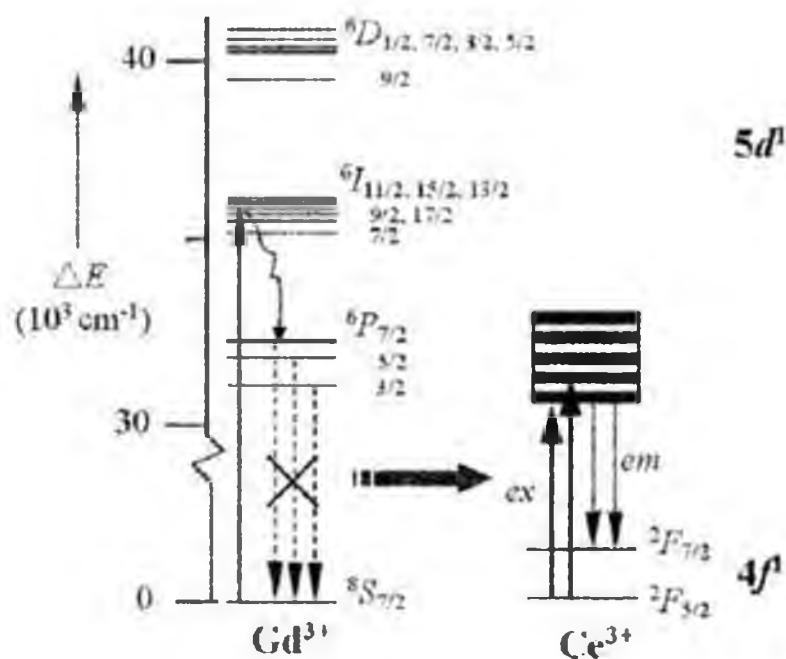


Рисунок 1.19 – Схематическая диаграмма процесса передачи энергии $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$

1.5. Сцинтилляционные свойства

Кристаллы ортобората лития LGBO:Ce представляют интерес, с точки зрения потенциальных оптических материалов для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом [2-4, 55]. В 1998 г. был разработан и запатентован первый сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов на основе рабочего вещества $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ [1, 3]. В нейтронных сцинтилляционных детекторах, сначала происходит ядерная реакция нейтрона с ядром определенного изотопа, после чего регистрация продуктов реакции [56].

Нейтронное излучение является относительно ионизирующим излучением. Детектирование нейтронов происходит на основе двух каналов взаимодействия их с ядрами: первый канал, упругое рассеяния, в результате которого ядро отдачи, ионизируется; второй канал, ядерная реакция, в результате которой появляются заряженные частицы, испускаемые мгновенно или в качестве излучения радионуклидов, продуктов ядерной реакции. Вторым способом регистрации применяется в основном для определения потоков медленных или быстрых нейтронов и относится к активационным методам. Для регистрации нейтронов широко используют реакцию захвата тепловых нейтронов на ядрах, имеющих повышенное сечение [56].

В состав кристаллов LGBO входят стабильные изотопы с большим сечением захвата ${}^6\text{Li}$ и ${}^{10}\text{B}$ и большим количеством выделяющейся энергии на поглощенный нейтрон (суммарная энергия ~ 2.8 МэВ). Наличие атомов Li допускает реакцию ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$, которая имеет преимущества при регистрации низкоэнергетических нейтронов. Поперечное сечение этой реакции в несколько раз меньше, по сравнению с реакцией ${}^{10}\text{B}(n,\alpha){}^7\text{Li}$, но большой коэффициент пропорциональности этого сечения приводит к возбужденному состоянию ${}^7\text{Li}$ с энергией 0.478 МэВ [56]. Входящие в состав кристалла изотопы ${}^{155}\text{Gd}$ и ${}^{157}\text{Gd}$ имеют большие сечения захвата медленных нейтронов, энергия которых ниже нескольких килоэлектрон-вольт [19, 56]. Происходит и резонансное поглощение нейтронов некоторыми ядрами. Например, у изотопа ${}^{157}\text{Gd}$ первый максимум резонансного поглощения со-

ответствует энергии нейтрона 300 мэВ [57]. Характеристика захвата тепловых нейтронов ядрами нуклидов кристалла LGBO приведена в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Характеристика захвата тепловых нейтронов ядрами нуклидов кристалла LGBO [2, 56]

Нуклид	Содержание в естественной смеси, %	Сечение захвата δ_{zahv} , барн	Ядерная реакция
${}^6\text{Li}$	7.5	940	${}^6\text{Li}+n\rightarrow{}^3\text{H}(2.75\text{ МэВ})+\alpha(2.05\text{ МэВ})$
${}^{10}\text{B}$	19.6	3960	${}^{10}\text{B}+n\rightarrow{}^7\text{Li}(1.01\text{ МэВ})+\alpha(2.05\text{ МэВ})$: 7% ${}^{10}\text{B}+n\rightarrow{}^7\text{Li}(0.84\text{ МэВ})+\alpha(1.74\text{ МэВ})+\gamma(0.48\text{ МэВ})$: 93%
${}^{155}\text{Gd}$	15	6.1×10^4	${}^{155}\text{Gd}+n\rightarrow{}^{156}\text{Gd}+\gamma$'s+conversion el+ +X-rays (39÷199 кэВ)
${}^{157}\text{Gd}$	16	2.6×10^5	${}^{157}\text{Gd}+n\rightarrow{}^{158}\text{Gd}+\gamma$'s+conversion el+ +X-rays (29÷182 кэВ)

Из-за наличия нескольких каналов захвата тепловых нейтронов в LGBO:Ce будет происходить конкуренция ядерных реакций. Наличие четных изотопов лития, бора и гадолиния, имеющих малые сечения захвата тепловых нейтронов по сравнению с ${}^{155}\text{Gd}$ и ${}^{157}\text{Gd}$, позволяет варьировать изотопный состав гадолиния для выбора необходимой реакции [2].

Недостатком кристаллов LGBO:Ce является взаимодействие ядер Gd с нейтронами тепловых энергий, приводящее к образованию гамма-излучения [2].

Радиолюминесценция кристалла LGBO:Ce характеризуется свечением примесного иона Ce^{3+} . Максимальное значение светового выхода достигается при концентрации примеси церия в кристалле LGBO 4.3-4.6 мас. % [3].

Сцинтилляционные свойства кристалла LGBO:Ce приведены в таблице 1.3 [3]. Для возбуждения радиолюминесценции использовалось рентгеновское излучение.

Таблица 1.3 – Сцинтилляционные свойства кристалла LGBO:Ce [3]

E_m , эВ	τ , нс	Световыход S , фотонов/МэВ	R_α , %	V_α/V_γ	Z_{eff}
3.1	21	1000	26	0.1 (0.4)	46.3

Примечание: в столбце V_α/V_γ значение в скобках соответствует внутренним α -частицам.

1.6. Методы выращивания кристаллов и синтеза кристалловолокон

Выращивание образцов кристаллов и кристалловолокон можно осуществить методами выращивания из твердой фазы, расплавов, растворов, паров, а так же другими способами. Например, можно синтезировать образцы путем химических реакций - при воздействии высокого давления, осуществляется электролитическая кристаллизация, кристаллизация из гелей и др. Методы выращивания из расплава, растворов и паровой (газовой) фазы являются основными методами выращивания совершенных кристаллов [58-61].

На данный момент технически важные кристаллы выращиваются методами выращивания из расплава. Из расплава в ряде случаев можно вырастить кристаллы, состоящие пяти и более компонентов. Наиболее подходящие вещества для выращивания из расплава, являются те, которые при плавлении не разлагаются, обладают низкой химической активностью и не имеют полиморфных переходов. Во время кристаллизации из расплава основными процессами которые необходимо учитывать являются те, которые влияют на состав расплава [61-63].

Метод Чохральского, который разработан в 1918 году, является одним из наиболее широко используемых промышленных методов получения кристаллов. В тугоплавкий тигель загружается исходный материал (шихта), где нагревается до расплавленного состояния. Далее, затравочный кристалл (тонкий стержень диаметром в несколько мм), после расплавления устанавливается в охлаждаемый кристаллодержатель и погружается в расплав. Этот столбик расплава, кото-

рый осуществляет связь расплава и растущего кристалла, поддерживается благодаря силе поверхностного натяжения и между поверхностью расплава и растущим кристаллом формирует мениск. Граница расплав-кристалл (фронт кристаллизации) при этом оказывается расположенной над поверхностью расплава. От условий теплоотвода от затравки и степени перегрева расплава зависит высота расположения границы раздела. После того как торец затравки частично оплавился ее вытягивают из расплава вместе с растущим на ней кристаллом. Через некоторое время на затравке начинается ориентировочная кристаллизация, что является следствием теплоотвода через нее. Путем подбора температуры расплава и скорости вытягивания можно регулировать диаметр растущего кристалла. Во время вытягивания вращают кристалл с целью выравнивания температуры на фронте кристаллизации и перемешивания расплава. Так же используют метод Чохральского с жидкостной герметизацией расплава и низкоградиентный метод [61-63].

Метод вертикальной направленной кристаллизации создан Обреимовым И. В. и Шубниковым Л. В. в 1924 году. В данном методе выращивание кристаллов происходит в неподвижном вертикальном трубчатом контейнере в форме цилиндра, который охлаждается струей сжатого воздуха снизу. Для обеспечения роста кристалла, дно контейнера выполнено в виде конуса имеющего острую вершину. Это создает условия для конкурентного роста, когда в начале процесса из множества зарождающихся кристалликов остается лишь один, самый быстро растущий кристалл. Кристаллографическая ориентировка именно этого маленького кристалла определяет ориентировку выращенного кристалла. Скорость перемещения границы раздела фаз вверх регулируется при помощи изменения интенсивности охлаждения нижней части контейнера. Цилиндрическая форма контейнера дает постоянство поперечного сечения растущего кристалла [61-63].

В метод вертикально направленной кристаллизации в 1925 году исследователем Бриджменом П. были внесены существенные изменения в конструкцию. Теперь охлаждение цилиндрического контейнера с расплавом вместо струи сжатого воздуха осуществлялось с использованием другой системы охлаждения. Контейнер подвижен: в процессе роста кристалла контейнер опускается вниз и из

нагретой печи постепенно выходит наружу, охлаждаясь без принудительного обдува воздухом. Также новый метод отличается от своего предшественника возможностью управления скоростью кристаллизации, которая приблизительно равна скорости опускания контейнера с расплавом, в отличие от предыдущего метода, где управление скоростью кристаллизации весьма затруднено [61-63].

В процесс вертикально направленной кристаллизации в 1937 году Стогбаргер Д. внес новые конструктивные изменения. Единый спиралеобразный нагреватель электросопротивления по методу Стокбаргера должен быть разделен на две части, которые запитываются автономно и обеспечивают в печи заданный температурный профиль. Между этими двумя секциями помещается кольцеобразная диафрагма, которая обеспечивает в зоне кристаллизации резкий перепад температур. В начальный период контейнер расположен в верхней (горячей) камере, и после того как шихта расплавилась, он постепенно опускается через диафрагму в нижнюю (теплую) камеру с заданной скоростью. В более поздних модификациях метода вертикально направленной кристаллизации в процессе выращивания кристалла применяется знакопеременное вращение контейнера вокруг вертикальной оси. Это способствует улучшению гидродинамических условий процесса и перемешиванию расплава [61-63].

1.7. Особенности и свойства кристалловолоконных образцов

Волокно - оптически прозрачный материал, который способен посредством полного внутреннего отражения переносить фотоны внутри себя. Волокно обладает круглым сечением и его основными частями являются оболочки и сердцевины. Абсолютный показатель преломления оболочки немного ниже абсолютного показателя преломления сердцевины. Это дает полное внутреннее отражение. Луч света, направленный в сердцевину, будет, многократно отражаясь от оболочки, распространяться по сердцевине.

Возможны конструкции более сложного строения: в роли сердцевины и оболочки выступают двумерные фотонные кристаллы, вместо ступенчатого изменения показателя преломления применяется градиентный показатель преломле-

ния, и форма сердцевины может иметь отличную от цилиндрической. Такие конструкции обеспечивают: снижение потерь, изменение дисперсии волокна, удержание поляризации распространяющегося света и др.

Оптические волокна могут быть одномодовыми и многомодовыми.

Одномодовые волокна подразделяются на:

- ступенчатые с несмещенной дисперсией;
- ступенчатое со смещенной дисперсией;
- с ненулевой смещенной дисперсией.

Многомодовые волокна подразделяются на:

- ступенчатые;
- градиентные.

Формы волокон и их размеры могут отличаться в зависимости от установок, на которых происходит синтез волокон, материалов, национальных стандартов и др.

Волокна благодаря своей форме способствуют усилению основных оптических явлений, давая новые возможности для трансформации спектра, преобразования частоты и управления параметрами сверхкоротких лазерных импульсов, а также позволяя добиваться высоких эффективностей генерации суперконтинуума с использованием нано- и субнаноуджоулевых фемтосекундных импульсов [64-68].

К областям применения кристалловолокон относятся [64-68]:

- сенсорные системы: применение оптических свойств для создания волоконных датчиков повышенной точности;
- лазеры: использование легированных волокон для создания волоконных лазеров с расширенной областью генерации и оптимальными параметрами выходного излучения;
- фотонно-кристаллические волноводы: использование взаимодействий оптических сигналов и механизмов распространения света для образования широкополосных линий связи повышенной информационной емкости и скорости передачи.

Кристаллическое волокно в качестве детектора является сочетанием сцинтиллятора, в котором энергия ионизирующего излучения преобразуется в световую энергию, и оптически соединенного с ним ФЭУ, который преобразует световую энергию в электрический импульс. Основными параметрами такого детектора будут: малые и отсутствие дополнительных шумов; широкополосность; хороший динамический диапазон и чувствительность; малые размеры; большой срок службы; нечувствительность к изменениям параметров внешней среды; радиационная-устойчивость [69, 70].

У волоконного лазера активной средой является оптическое волокно. Волоконный лазер состоит из нескольких частей: модуля накачки, световода, в котором происходит генерация, и резонатора. Оптическая накачка осуществляется посредством одного или нескольких волноводов, находящихся в оптическом волокне. Световод состоит из активного вещества (легированное оптическое волокно – сердцевина без оболочки) и волновода накачки [71]. Рабочее вещество должно обладать высокой прозрачностью и малыми потерями (оптические потери – не более нескольких процентов на километре длины). Для превращения материала волокна в активную среду вводятся специальные примеси. В зависимости от требований частоты излучения (ИК диапазон для телекоммуникаций) и малой пороговой мощности накачки, как правило, материал волокна легируется редкоземельными элементами лантаноидной группы. Эффективность усиления или генерации различна для различных длин волн в рабочем диапазоне. Это связано с различной вероятностью переходов на основной уровень с подуровней метастабильного уровня [72]. Степень легирования редкоземельными ионами зависит от длины изготавливаемого активного волокна [73].

Фотонно-кристаллическое оптическое волокно характеризуется оболочкой, со структурой двумерного фотонного кристалла. Волокна можно разделить на два класса по физическому механизму удержания света. Первый класс можно охарактеризовать локализацией света, происходящей из-за зеркального отражения от оболочки, которая обладает фотонными запрещенными зонами, что позволяет увеличить мощность вводимого излучения на несколько порядков, уменьшить не-

линейные эффекты и потери. Второй класс можно охарактеризовать полным внутренним отражением, показатель преломления которого зависит от структуры оболочки, что позволяет построить неограниченно одномодовое оптоволокно [74-76].

1.8 Выводы по главе 1

Из анализа литературных данных следует, что кристаллы боратов лития представляют собой перспективными оптическими материалами с широким кругом потенциально возможных практических применений в различных областях. Степень их изученности различна. Хорошо изучены технологии их получения и особенности, важные для практического применения. Менее подробно или вообще не изучены многие вопросы фундаментального свойства

Кристаллографическая структура имеет жесткий борокислородный каркас с прочными ковалентными связями, состоящий из анионных групп, образующих непрерывную сеть. Такая структура обуславливает специфику электронной структуры и высокую радиационно-оптическую устойчивость. Слабосвязанные катионы лития обладают ионной подвижностью при температурах немного выше комнатной, участвуют в радиационном дефектообразовании катионной подрешетки и участвуют в процессах переноса энергии электронных возбуждений.

Развитие современных технологий получения кристаллов в виде кристалловолоконных образцов, создает дополнительные предпосылки для их практического применения. Переход к волоконной форме улучшает сцинтилляционные свойства и решает вопрос светосбора сцинтилляционного импульса в труднодоступных местах. Процесс синтеза кристалловолоконных образцов считается более технологичным процессом, чем процесс выращивание монокристаллов.

На основании анализа литературных данных сформулирована цель настоящей работы: комплексное экспериментальное исследование электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллах и кристалловолоконных образцах LGBO, легированных трехвалентными примесными ионами Ce^{3+} (LGBO:Ce) с использованием техники люминесцентной и оп-

тической спектроскопии в широких температурной (10-500 К) и энергетической (1.2-21 эВ) областях. Для достижения поставленной цели потребовалось выполнить комплекс исследований и решить следующие задачи:

1. Экспериментально изучить параметры электронной структуры и процессы релаксации электронных возбуждений в монокристаллических образцах LGBO:Ce методом низкотемпературной ($T = 10$ и 30 К) люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии при селективном возбуждении синхротронным излучением в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения.

2. В диапазоне температур от 10 до 500 К исследовать фотолюминесцентные характеристики (спектры ФЛ и ВФЛ, а также температурные зависимости интенсивности ФЛ) монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce методом фотолюминесцентной спектроскопии при селективном фото-возбуждении различными энергиями.

3. Исследовать кинетику неравновесных процессов и процессов создания и эволюции короткоживущих радиационно-индуцированных дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce времяразрешенными методами импульсной абсорбционной спектроскопии и ИКЛ при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности.

4. В диапазоне температур от 10 до 500 К методами стационарной РЛ и ТСЛ исследовать термостимулированные рекомбинационные процессы с участием мелких центров захвата в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

5. Методом математического моделирования изучить термостимулированные рекомбинационные процессы, происходящих в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в области температур 80-500 К, установить знаки делокализующихся носителей в пиках ТСЛ, выяснить сходство и различия в кинетике рекомбинационных процессов монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Кристаллографическое строение ортобората лития ($\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$) характеризуется наличием двух различных подрешеток - плотноупакованных анионных и «рыхлых» катионных. Эти две подрешетки взаимодействуют между собой посредством сравнительно слабых ионных связей, что создает предпосылки для образования целого ряда дефектов катионной подрешетки на основе легкоподвижных катионов лития. В этой связи, требуется систематическое изучение монокристаллических и кристалловолоконных образцов бората лития посредством различных методик с целью создания единой модели дефектообразования и электронно-дырочных рекомбинационных процессов в этих кристаллах.

При исследовании дефектов, термостимулированных рекомбинационных процессов и процессов излучательной релаксации электронных возбуждений необходим комплексный подход с использованием различных экспериментальных методов. Комплексное использование различных экспериментальных методов в сочетании с математическим моделированием актуальных процессов, а также тщательный учет известных данных, дают более полную картину происходящих процессов. Моделирование комплексного набора экспериментальных данных в рамках унифицированных моделей при едином наборе параметров позволяет дать достоверную интерпретацию наблюдаемых оптических и люминесцентных процессов, а также термостимулированных рекомбинационных процессов.

В данном разделе приведены описания: объектов исследования – монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce , результатов исследования их поверхности методами электронной и оптической микроскопии, использованных экспериментальных методов и пакетов прикладных программ.

2.1. Объекты исследования

Объектами исследования являются монокристаллические и кристалловолоконные образцы оптического качества на основе кристаллов ортобората лития $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$, легированных (0.5-1 мол. %) трехвалентными примесными ионами Ce^{3+} (LGBO:Ce). Стоит отметить, что применительно к объемным монокристал-

лам LGBO:Ce, известны две технологии выращивания этих кристаллов высокотемпературными раствор-расплавными методами – метод Чохральского [77] и метод Бриджмена [78]. Для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce известна технология получения методом μ -PD микровытягивания [79-84]. Особенности ростового процесса могут самым серьезным образом сказываться на микродефектности полученных кристаллов. В этой связи, рассмотрим вкратце основные особенности процессов синтеза объектов исследования - кристаллов LGBO:Ce.

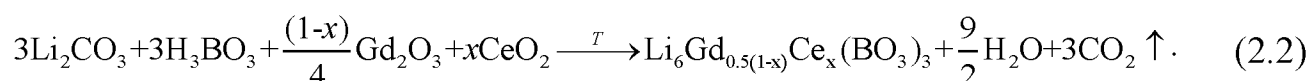
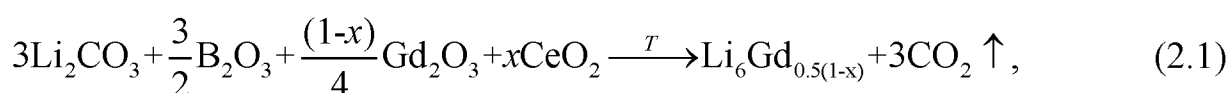
2.1.1. Выращивание объемных кристаллов

Объемные монокристаллы LGBO:Ce оптического качества были выращены в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск, Россия) и переданы нам для исследования Л.И. Исаенко. В процессе выращивания использовался раствор-расплавный (флюсовый) метод Чохральского с верхним положением затравки при кристаллизации из раствор-расплава. Для синтеза матрицы $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ были использованы исходные реагенты марки особо чистых веществ (ОСЧ 99.99 %) — Li_2CO_3 , H_3BO_3 и Gd_2O_3 . Легирующую примесь вводили в виде карбоната церия. Содержание примеси церия в исходной шихте составляло 0.5 ат. %. Начальный состав реакционной смеси соответствовал эквивалентному замещению иона гадолиния ионом церия. Исходные материалы загружали в платиновый тигель. Соединение плавилось при температуре 848 °С. После гомогенизации, расплав охлаждали до температуры насыщения и вводили на поверхность затравочный кристалл. Монокристаллы выращивали на затравку с ориентацией [001]. Скорость вытягивания кристалла не превышала 5 мм в сутки. В процессе выращивания кристалла использовался высокий радиальный градиент (до 20 К/см). Идентификация выращенных кристаллов и первичная аттестация образцов были выполнены в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) [85-87]. В результате были синтезированы образцы оптического качества в виде прозрачных плоскопараллельных пластин размерами $7 \times 7 \text{ мм}^2$ с полированными плоскостями. Толщина образцов LGBO:Ce составляла от 1 до 2 мм.

2.1.2. Синтез кристалловолоконных образцов

Кристалловолоконные образцы LGBO:Ce оптического качества были синтезированы И.Н. Седуновой в Лионском университете (г. Лион, Франция) методом μ -PD микровытягивания. Синтезированные кристалловолоконные образцы имели диаметр 800 мкм и длину до 30 мм. Все кристалловолоконные образцы были термообработаны в атмосфере аргона в течение 15 ч при температуре 600 °С [79-84]. Обсудим основные особенности процесса синтеза, которые могут оказывать решающее влияние на формирование первичной дефектности образцов LGBO:Ce.

Синтез исходного материала-шихты производится твердофазным способом с использованием реагентов Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , B_2O_3 (или H_3BO_3) и CeO_2 по следующим реакциям:



Процесс приготовления шихты включает следующие этапы. Во-первых, взвешивание составляющих в соответствующих пропорциях и их растирание в агатовой ступке с добавлением этилового спирта с последующим высушиванием полученной смеси в течение 24 ч при температуре 108 °С. Далее проводится таблетирование полученного порошка под давлением 4×10^5 Па и термообработка полученных таблеток. Цикл термообработки характеризуется потерей веса шихты около 30 %. Это соответствует весу газообразного $\text{CO}_2 \uparrow$, который образуется в качестве продукта реакции.

Для выращивания кристалловолокон методом μ -PD использовалась установка Micro-Pull Down System S08-4521, которая состоит из ростовой камеры, механических приводов иглы и электронных блоков управления. Выращивание кристалловолоконных образцов методом μ -PD микровытягивания происходит в несколько этапов. На первом этапе исходный материал - шихту, заложенную в ти-

гель, разогревают до плавления при помощи специализированной печи с резистивным нагревателем (печь-сопротивление) [84]. На втором этапе осуществляют вытягиванию расплава из тигля и его кристаллизацию. Скорость вытягивания кристалловолоконных образцов составляла 0.02-0.03 мм/мин [21]. Кристалловолоконные образцы LGBO:Ce были синтезированы в атмосфере аргона.

Все выращенные образцы кристалловолокон прозрачны и имеют оптическое качество, их идентификация проводилась методом рентгеновской дифрактометрии на дифрактометре Bruker D8 [81]. Также была проведена подготовка образцов для исследований - их резка и полировка.

2.1.3. Электронная и оптическая микроскопия объектов исследования

Микроструктура поверхности монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce была изучена нами посредством электронной и оптической микроскопии. Перечислим некоторые важные детали подготовки образцов для этого исследования. Поверхность (0 1 0) образцов перед исследованием подверглась абразивной подготовке. Для этого поверхности последовательно шлифовали абразивными порошками M7, M5 и M3 с алмазной крошкой ASM 1/0 в соответствии с требованиями по подготовке материалов для квантовой электроники. На следующем этапе проводили обработку поверхности путем химического травления 10 % кислотой HNO_3 при комнатной температуре в течение 1.5 мин.

Для изучения микроструктуры поверхности монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce нами был использован сканирующий электронный микроскоп SIGMA VP и конфокальный сканирующий оптический микроскоп Axio CSM 700 фирмы ZEISS (рисунок 2.1).

Электронный микроскоп SIGMA VP использует технологию GEMINI, обеспечивающее высокое качество изображения. В качестве источника электронов используется катод с полевой эмиссией (катод Шоттки) с возможностью варьирования ускоряющих напряжений от 0.2 до 30 кВ. Пространственное разрешение – 1 нм в режиме высокого вакуума при 30 кВ.



Рисунок 2.1 – Используемая аппаратура: слева - сканирующий электронный микроскоп SIGMA VP ZEISS; справа – конфокальный сканирующий оптический микроскоп Axio CSM 700 ZEISS

Вакуумная система обеспечивает работу в режиме высокого вакуума в камере 10^{-2} Па, в области катода до 3×10^{-7} Па. Диапазон увеличений (крат) $\times 12 - \times 10^6$. Плавное изменения тока зонда осуществляется в диапазоне 4 пА – 100 нА. Микроскоп оснащен детекторами: вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли; обратно-рассеянных электронов сцинтилляторного типа на основе высокочувствительного кристалла YAG; обратно-рассеянных электронов (*In-lens*), встроенного в полюсный наконечник колонны; вторичных электронов типа Эверхарта-Торнли для режима пониженного вакуума; регистрации дифракционных картин обратно-отраженных электронов HKL CHANNEL 5 EBSD System Premium; полупроводниковым энергодисперсионным детектором Inca Energy 450x-Max с разрешением 127 эВ.

Оптический микроскоп Axio CSM 700 в качестве осветителя использует ксеноновую лампу (диапазоном 400–700 нм) и имеет многощелевое освещение. Конфокальность генерируется положением CCD-матрицы. Следует отметить естественные цветные изображения в конфокальной прецизионности, скорость сканирования 7.5 кадр/сек, латеральное разрешение 320 нм. Высокая точность из-

мерений по Z оси составляет около 30 нм, что дает возможность анализа параметров шероховатости материалов, измерение геометрических параметров объектов, в т.ч. измерение толщины. Объективы $\times 10$, $\times 20$, $\times 50$, $\times 100$.

На рисунке 2.2 приведены изображения кристалловолоконных (*a*), (*б*) и монокристаллических (*в*) образцов LGBO:Ce после абразивной подготовки без травления кислотой, снятые нами под электронным микроскопом.

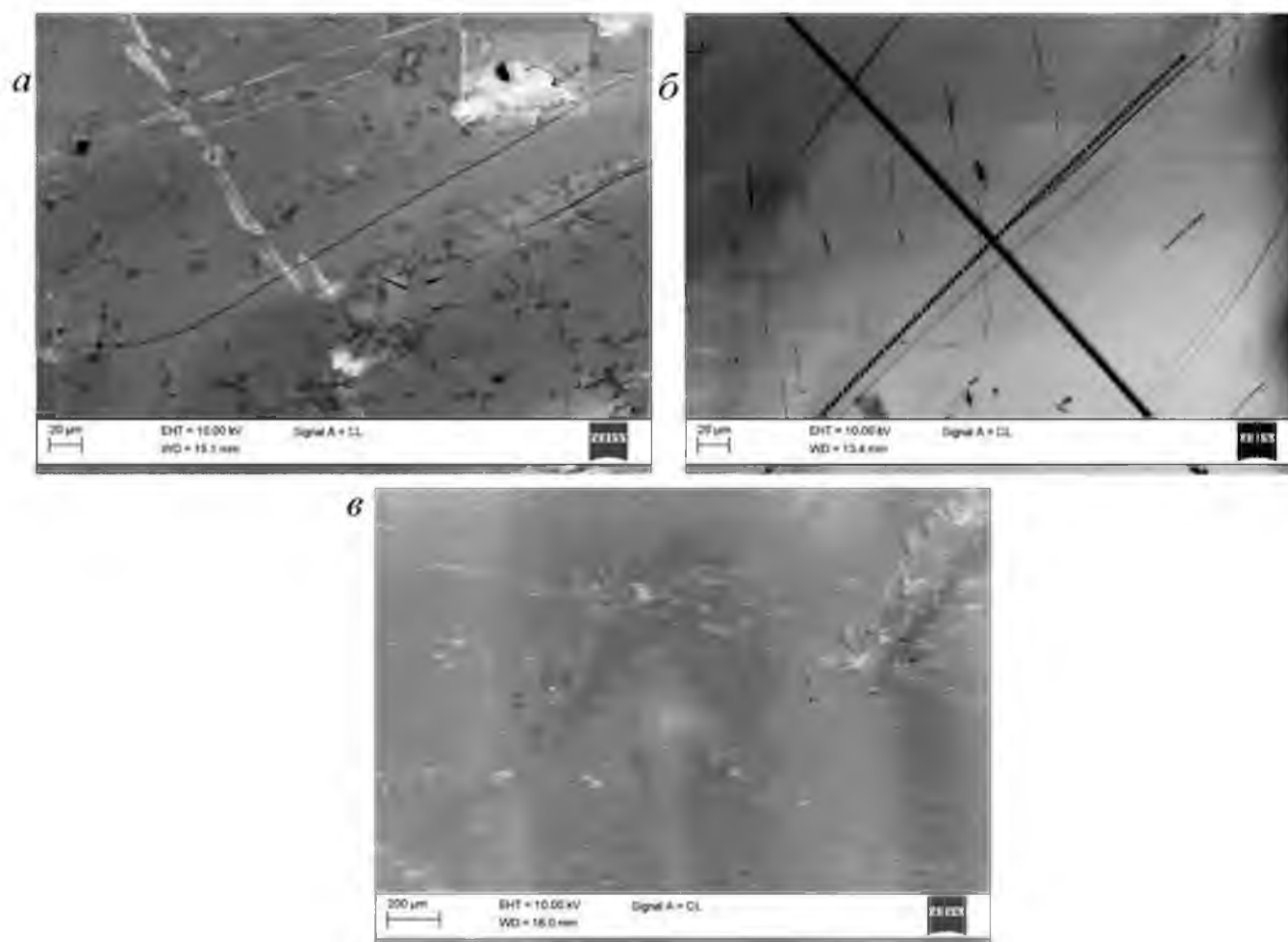


Рисунок 2.2 – Изображения различных кристалловолоконных (*a*) и (*б*) и монокристаллических (*в*) образцов LGBO:Ce, снятые под электронным микроскопом

На рисунке 2.3 приведен нормированный спектр элементарного (химического) состава кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, полученный при помощи встроенного аналитического оборудования электронного микроскопа (таблица 2.1).

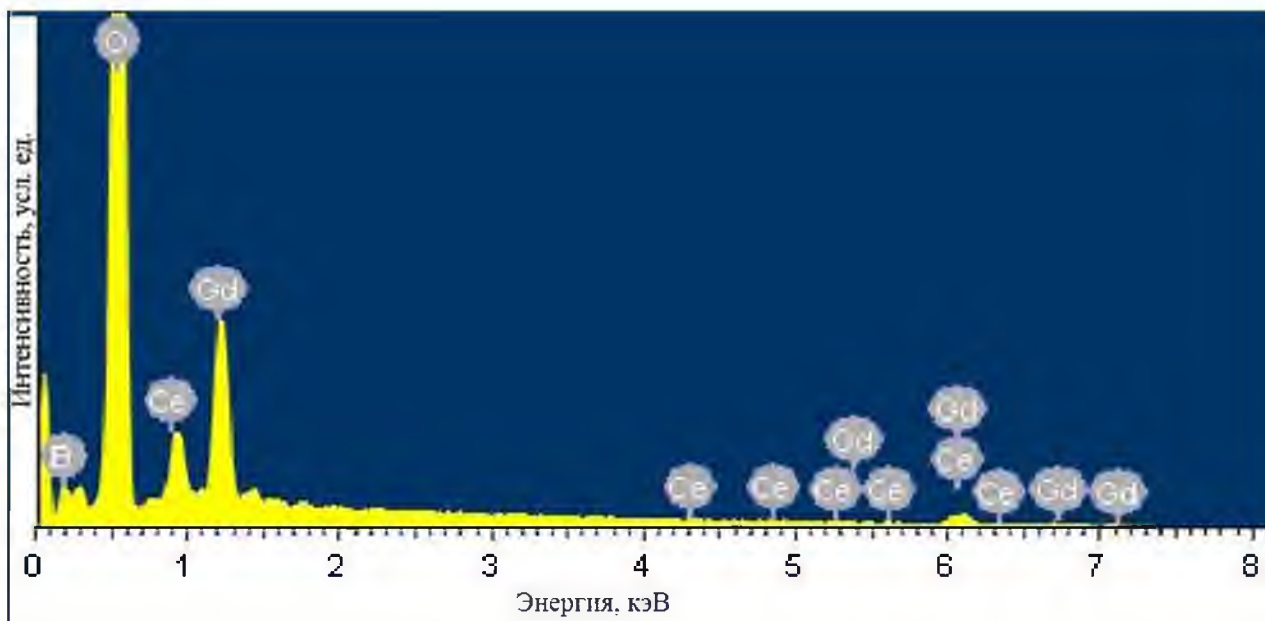


Рисунок 2.3 – Нормированный спектр элементарного (химического) состава кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, полученного при помощи встроенного аналитического оборудования электронного микроскопа

Таблица 2.1 – Элементарный (химический) состав кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, полученного при помощи встроенного аналитического оборудования электронного микроскопа

Элемент	Весовой %	Атомный %
B	7.27	15.08
O	56.89	79.76
Ce	2.85	0.46
Gd	32.99	4.71

Анализ таблицы 2.1 позволяет сделать следующие выводы. Содержание бора в исследуемом образце соответствует стехиометрическому составу (15.78 ат. %). Содержание гадолиния в образце ниже такового для стехиометрического состава (5.26 ат. %). Однако суммарное содержание гадолиния и примеси церия соответствует ожидаемому стехиометрическому содержанию ионов гадолиния в об-

разце ($4.71 + 0.46 = 5.17$ ат. %). Это означает, что примесные ионы церия в кристалловолоконных образцах замещают матричные ионы гадолиния в регулярных позициях. Это вполне согласуется с известными данными по монокристаллическим образцам LGBO [5, 18]. Содержание кислорода по данным таблицы 2 существенно (почти вдвое) превышает стехиометрическое содержание ионов кислорода в кристаллах LGBO (47.36 ат. %). Применительно к использованному аналитическому методу (электронный пучок) это может свидетельствовать о повышенном содержании нестехиометрического кислорода в приповерхностных слоях кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

На рисунке 2.4 приведены изображения кристалловолоконных (*a*) и монокристаллических (*б*) образцов LGBO:Ce после абразивной подготовки без травления кислотой, снятые нами под оптическим микроскопом.

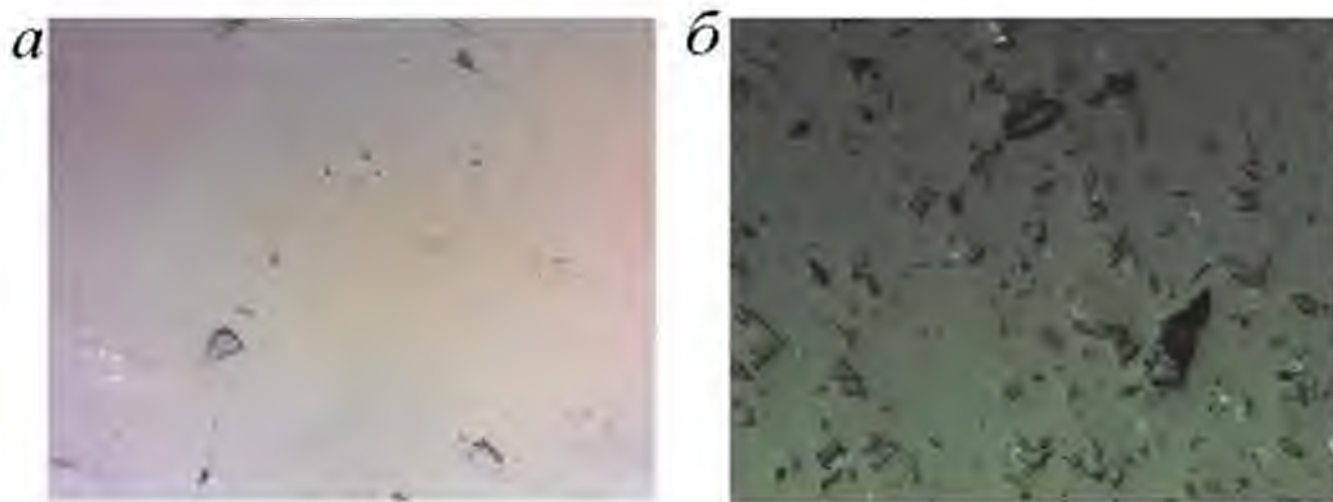


Рисунок 2.4 – Изображения кристалловолоконных (*a*) и монокристаллических (*б*) образцов LGBO:Ce, снятые под оптическим микроскопом. Увеличение $\times 100$

На качественном уровне эти данные (рисунок 2.4) могут свидетельствовать о большей степени дефектности на поверхности исследуемых монокристаллов по сравнению с таковыми для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce .

На рисунке 2.5 приведено 3D изображение кристалловолоконных образцов LGBO:Ce после абразивной подготовки без травления кислотой. Изображение получено с помощью сканирующего оптического микроскопа.

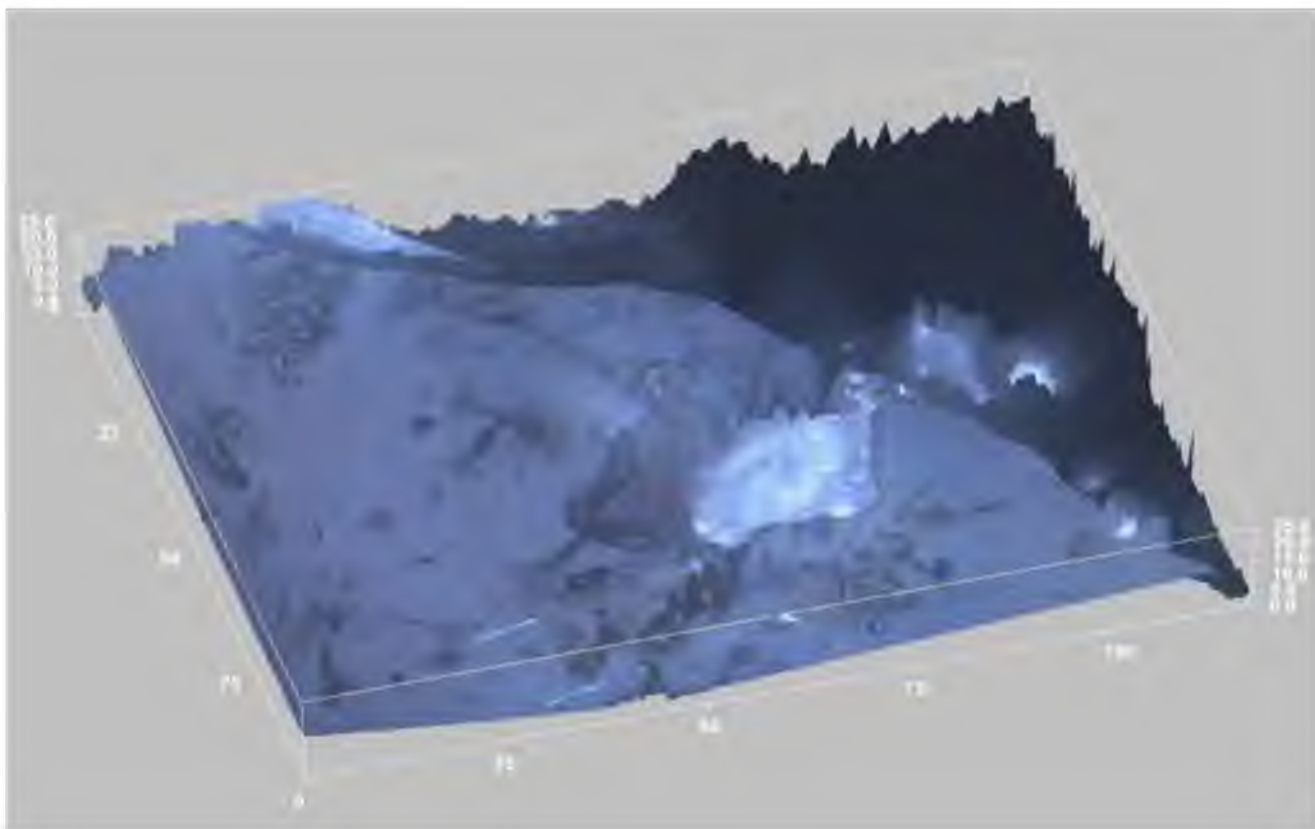


Рисунок 2.5 – 3D изображение кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, полученное с помощью сканирующего оптического микроскопа. Размеры даны в мкм.
Увеличение $\times 100$

На рисунке 2.6 приведены изображения кристалловолоконных (а) и (б) монокристаллических (в) образцов LGBO:Ce после абразивной подготовки с травлением кислотой. Анализа распределения ямок травления по поверхности кристалла позволяет сделать определенные выводы о направлении плоскостей спайности в исследуемых кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

Действительно, тепловые упругие напряжения, возникающие в кристалле после кристаллизации, могут привести к появлению трещин, распространяющихся в основном параллельно плоскостям спайности, по которым кристаллы легко раскалываются при механическом воздействии.

Для интерпретации наших результатов (рисунок 2.6) воспользуемся литературными данными [14, 45, 88] по анализу ямок травления нелегированных монокристаллических образцов LGBO.

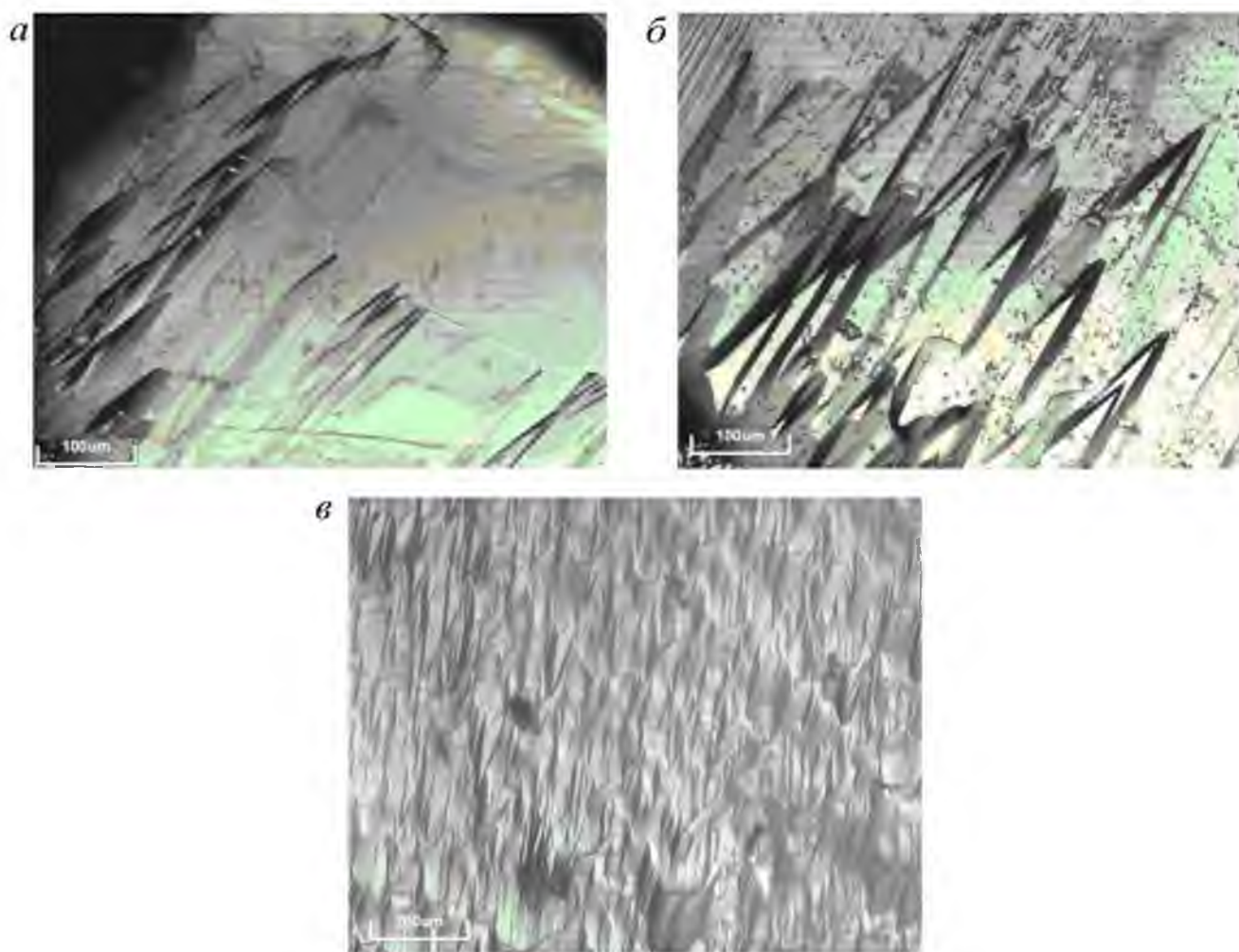


Рисунок 2.6 – Изображения различных кристалловолоконных (а) и (б) и монокристаллических (в) образцов LGBO:Ce, полученных под оптическим микроскопом.

Увеличение $\times 50$ (в), $\times 100$ (а, б)

В работах [14, 46, 88] было изучено влияние осевого температурного градиента по фронту роста путем анализа распределения ямок травления по поверхности монокристалла LGBO. Было обнаружено, что кристаллы LGBO легко расщепить в плоскостях $(1\ 0\ \bar{2})$, $(0\ 1\ 0)$ и $(1\ 2\ 1)$ из-за нарушения мостиковой связи В-О вдоль слабо связанных слоев с наибольшим межплоскостным расстоянием [23, 24, 45]. Расщепленные фрагменты имеют форму параллелепипедов (рисунок 2.7). Оптимальным направлением роста кристаллов LGBO является $(4\ \bar{3}\ 2)$ [45].

На поверхности $(0\ 1\ 0)$ были обнаружены [45] ямки травления с острыми углами, которые имеют форму искаженных или регулярных параллелограммов (рисунок 2.7).

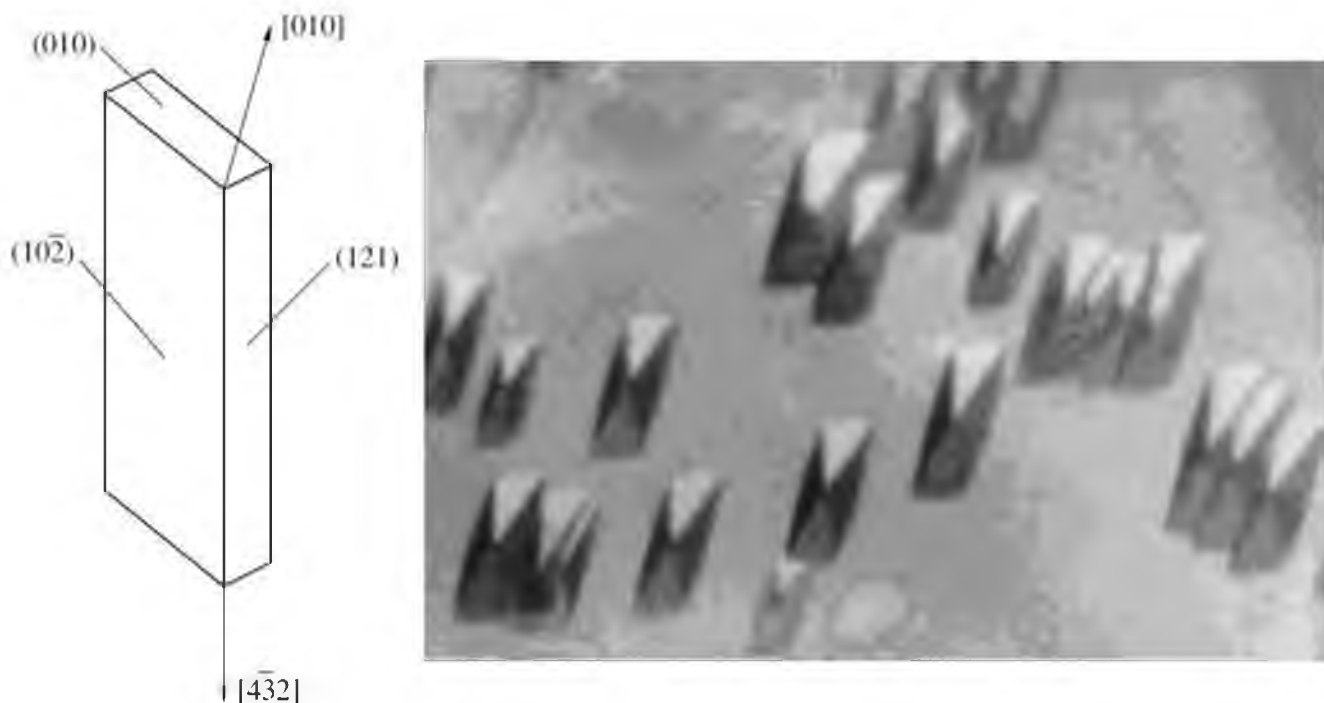


Рисунок 2.7 – Плоскость спайности монокристалла LGBO и геометрия ямок плоскости спайности (0 1 0) после травления 10% кислотой HNO_3 . По данным [45]

Геометрия рисунка травления соответствует моноклинной симметрии плоскости (0 1 0). Этот вывод сделан в предположении, что ямки травления должны быть выходами дислокаций [45, 88].

2.2. Экспериментальные методы исследования

Экспериментальные результаты, приведенные в данной работе, получены в российских и зарубежных научных центрах и лабораториях. Ниже приведено описание условий проведения экспериментов и исследовательских установок.

2.2.1. Низкотемпературная люминесцентно-оптическая вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия

Низкотемпературная ($T = 10$ и 30 К) люминесцентно-оптическая ВУФ-спектроскопия при возбуждении синхротронным излучением выполнена профессором В.А. Пустоваровым на станции SUPERLUMI (HASYLAB, DESY, г. Гамбург, Германия) [89-91].

Спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) и спектры отражения были зарегистрированы в энергетическом диапазоне от 4 до 21 эВ при селективном фотовозбуждении синхротронного излучения. В качестве камеры образца был использован гелиевый криостат, который обеспечивал вакуум лучше чем 5×10^{-8} Па. Для селективного возбуждения фотолюминесценции (ФЛ) синхротронным излучением использовался вакуумный монохроматор с фокусным расстоянием $F = 2$ м и спектральным разрешением 0.32 нм, оборудованным дифракционной решеткой с Al-покрытием. Спектры ВФЛ нормированы на равное количество падающих фотонов при помощи салицилата натрия – люминофора, имеющего постоянный квантовый выход в исследованной области энергий. Для регистрации ФЛ в диапазоне энергий 1.2-6.2 эВ, использовался монохроматор ARC Spectra Pro-308i ($F = 0.3$ м) и фотоумножитель R6358P (Hamamatsu). Одновременно со спектрами ВФЛ, были измерены спектры отражения под углом падения 17° с использованием фотоумножителя XP2230B (Valvo) и сместителя спектра в виде оптического окна, с покрытием из салицилата натрия [16, 92-94].

2.2.2. Импульсная абсорбционная спектроскопия и импульсная катодолюминесценция

Импульсная абсорбционная спектроскопия с наносекундным временным разрешением, а также спектры и кинетика катодолюминесценции монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности при $T = 300$ К были выполнены нами в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (г. Томск) при методической поддержке профессора В.Ю. Яковлева [95].

Схема эксперимента приведена на рисунке 2.8. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работах [96, 97].

Регистрация наведенного короткоживущего оптического поглощения (КОП) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) в спектральном диапазоне 1.2-4.0 эВ осуществлена фотоэлектрическим методом в соответствии с общей схемой полного внутреннего отражения (угол падения 7°) с использованием монохроматора

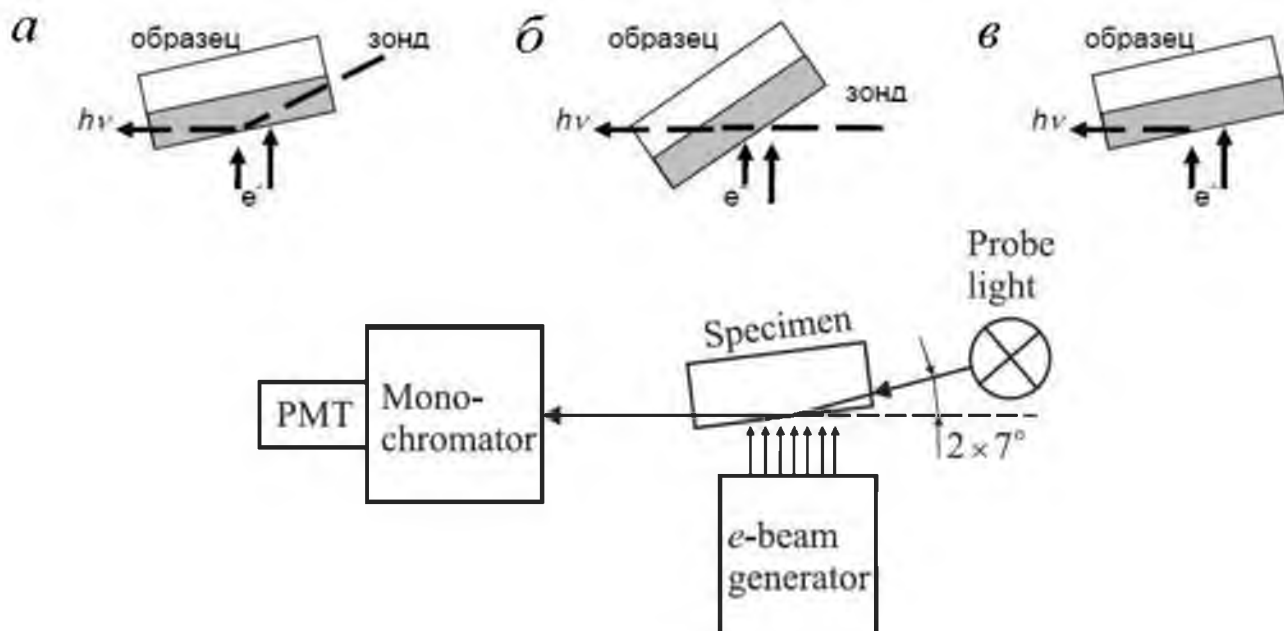


Рисунок 2.8 – Вверху - схемы измерения спектров короткоживущего оптического поглощения в режиме зондирования образцов по схеме полного внутреннего отражения – (а), «на просвет» в случае больших значений оптической плотности – (б) и схема измерения импульсной катодолуминесценции – (в); внизу - геометрия измерений для КОП и ИКЛ. PMT – фотоэлектронный умножитель

МДР-3 со сменными решетками (1200 и 600 штрихов/мм), фотоэлектронных умножителей ФЭУ-97, ФЭУ-83, ФЭУ-106 и цифрового осциллографа TDS-1030, работающего в режиме реального времени в контре с компьютером. Геометрия измерений для КОП и ИКЛ показана на рисунке 2.8.

Спектры КОП (или люминесценции) были реконструированы на основе обработки кривых кинетики затухания оптической плотности кристалла (или люминесценции), измеренных при различных длинах волн непосредственно после окончания возбуждения электронным пучком наносекундной длительности. В качестве источника возбуждения использовали наносекундный ускоритель электронов. Он состоит из генератора импульсов напряжения собранного по схеме Аркадьева-Маркса, системы вывода пучка электронов и системы запуска генератора. Параметры ускорителя: средняя энергия электронов $E = 0.25$ МэВ, длительность импульса регулируется в диапазоне от 3 до 15 нс, плотность тока в импульсе ре-

гулируется от 10 до 1000 А/см², максимальная энергия в импульсе составляет 0.16 Дж/см². В большинстве случаев, энергия импульса возбуждения в экспериментах составляла 23% от максимальной. Пучок электронов выводили через алюминиевую фольгу толщиной около 30 мкм непосредственно в вакуумное пространство криостата с кварцевыми окнами, жестко соединенного с выходным фланцем ускорителя. Импульсная лампа ИНП 5-50 использовалась в качестве источника зондирующего света в диапазоне времен затухания до 20 мкс. При изучении более медленных компонентов затухания использовали лампы накаливания КГМ 12-100 и ДДС-30 для различных участков спектра.

2.2.3. Фотолюминесцентная спектроскопия

Исследование фотолюминесцентных характеристик монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce в диапазоне температур $T = 80-500$ К выполнено нами в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированной установки для измерения ФЛ и ВФЛ [97, 98]. Геометрия измерений представлена на рисунке 2.9.

В канале возбуждения люминесценции применяется дейтериевая лампа типа ДДС-400 мощностью 400 Вт со сплошным спектром излучения в УФ области и первичный монохроматор ДМР-4. Спектры ФЛ и ВФЛ в области от 1.2 до 6.0 эВ и кривые температурной зависимости ($T = 80-500$ К) интенсивности люминесценции регистрировались с помощью вторичного монохроматора типа ДМР-4 (двойной призмный монохроматор) и фотоэлектронного умножителя R6358-10 фирмы Hamamatsu, работающими в одноэлектронном режиме. Спектры ВФЛ нормировались на равное число фотонов, падающих на образец. Все измерения выполнены в вакууме не хуже 10^{-4} Па. В качестве камеры образца использовался малоинерционный вакуумный криостат с кварцевыми окнами, позволяющий регулировать температуру образца в диапазоне от $T = 80$ до 500 К с помощью микропроцессорного терморегулятора и платинового термометра сопротивления типа HRTS-5760-B-T-1-12 с погрешностью измерения температуры не более 1 %.

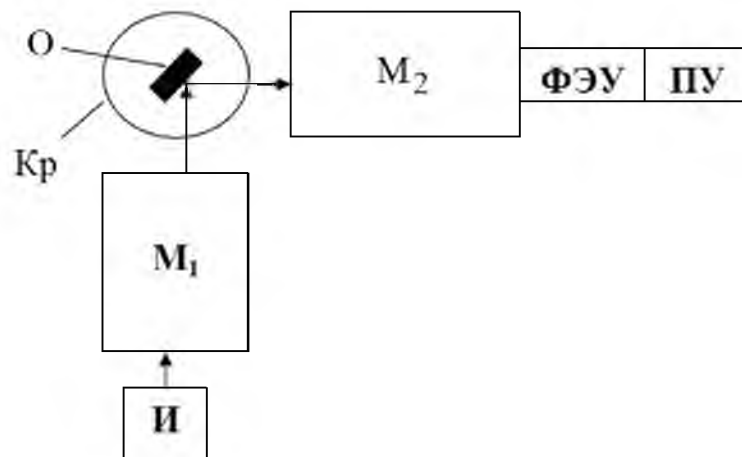


Рисунок 2.9 – Геометрия измерений на установке для исследования фотолюминесценции: И – источник света; М1, М2 – монохроматоры типа ДМР–4; Кр – азотный криостат; О – образец; ФЭУ – фотоэлектронный умножитель; ПУ – предварительный усилитель сигнала ФЭУ

2.2.4. Стационарная РЛ и ТСЛ

Исследование стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) и термостимулированной люминесценции монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при возбуждении нефильтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника в интервале температур $T = 80-500$ К выполнено нами в лаборатории физики твердого тела кафедры экспериментальной физики УрФУ с использованием специализированной установки для измерения РЛ и ТСЛ [98, 99]. Геометрия измерений, использованная при исследовании РЛ и ТСЛ, представлена на рисунке 2.10. Образцы при исследовании были помещены в малоинерционный вакуумный криостат (вакууме не хуже 10^{-4} Па) с кварцевыми окнами. Возбуждения образцов при измерениях РЛ и ТСЛ были выполнены при возбуждении нефильтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника УРС-55 с рентгеновской трубкой типа БСВ-2 (Cu-антикатод, $U_a = 40$ кВ, $I_a = 15$ мА). Спектры стационарной РЛ в области от 1.5 до 6.2 эВ и кривые температурной зависимости интенсивности люминесценции регистрировались с помощью монохроматора типа МДР-23 (решетка 1200 линий на миллиметр, обратная линейная дисперсия 1 нм/мм) и фотоэлектронного умножителя типа ФЭУ-106 (ФЭУ2 на рисунке 2.10).

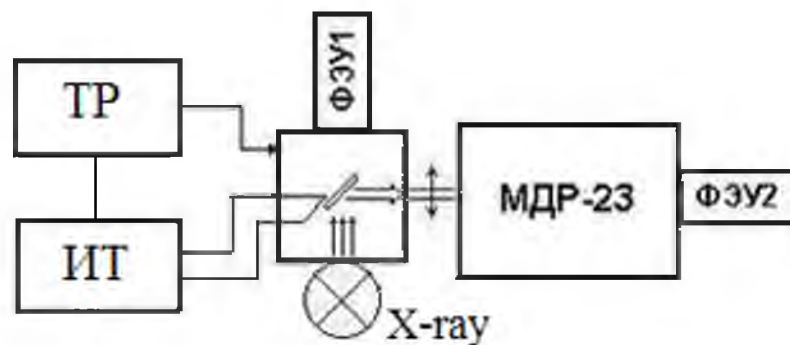


Рисунок 2.10 – Геометрия измерений на установке для исследования РЛ и ТСЛ. ТР-терморегулятор, ИТ-измеритель температуры, X-ray- источник рентгеновского излучения, ФЭУ-фотоэлектронный умножитель, МДР-23 - монохроматор

Измерение кривых ТСЛ осуществляли в двух разных режимах. Спектрально-интегральный режим – при этом для регистрации кривых ТСЛ использовали фотоумножитель типа ФЭУ-39 (ФЭУ1). В этом случае, зарегистрированная интенсивность ТСЛ спектрально интегрировалась ФЭУ1 по энергетическому диапазону от 1.5 до 6.2 эВ. Спектрально-селективный режим - при этом для регистрации кривых ТСЛ использовали монохроматор типа МДР-23 и фотоумножитель типа ФЭУ-106 (ФЭУ2). В обоих случаях, кривые ТСЛ регистрировали при линейном нагреве со скоростью 0.3 К/с. Использование цифрового терморегулятора обеспечило линейный закон нагрева в диапазоне температур от 80 до 500 К.

2.2.5. Низкотемпературная ($T = 10-300$ К) ФЛ, РЛ и ТСЛ

Исследования низкотемпературных ФЛ, РЛ и ТСЛ характеристик монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce в диапазоне температур $T = 10-300$ К выполнены нами в лаборатории кафедры экспериментальной физики УрФУ. Описание экспериментальной установки представлено в работе [100], геометрия измерений приведена на рисунке 2.11.

Спектры стационарной РЛ измерены в интервале энергий от 1.5 до 6.2 эВ при $T = 10, 50, 100, 150, 200, 250$ и 300 К. Кривые ТСЛ в спектрально-интегральном режиме были измерены при линейном нагреве 0.1 К/с в диапазоне температур от 10 до 300 К. Для возбуждения люминесценции использовали лабо-

ракторный источник рентгеновского излучения УРС-0.02 с рентгеновской трубкой типа БСМ-1 (Cu-антикатод, $U_a = 40$ кВ, $I_a = 0.4$ мА). Спектры стационарной РЛ и кривые ТСЛ в спектрально-селективном режиме регистрировали с помощью монохроматора типа МСД-1 (решетка 1200 линий на миллиметр, обратная линейная дисперсия $7.5 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$), ФЭУ Hamamatsu R1828-01 и радиометра Robotron 20 046.

Спектры ФЛ и ВФЛ измерены в интервале от 1.5 до 6.2 эВ при 10 К. Температурная зависимость интенсивности ФЛ измерена в диапазоне от 10 до 400 К. В канале возбуждения люминесценции использовали дейтериевую лампу ДДС-400 в спектральном диапазоне от 200 до 400 нм и галогеновую лампу КГМ9-70 в спектральном диапазоне от 400 до 700 нм и первичный монохроматор МСД-1.

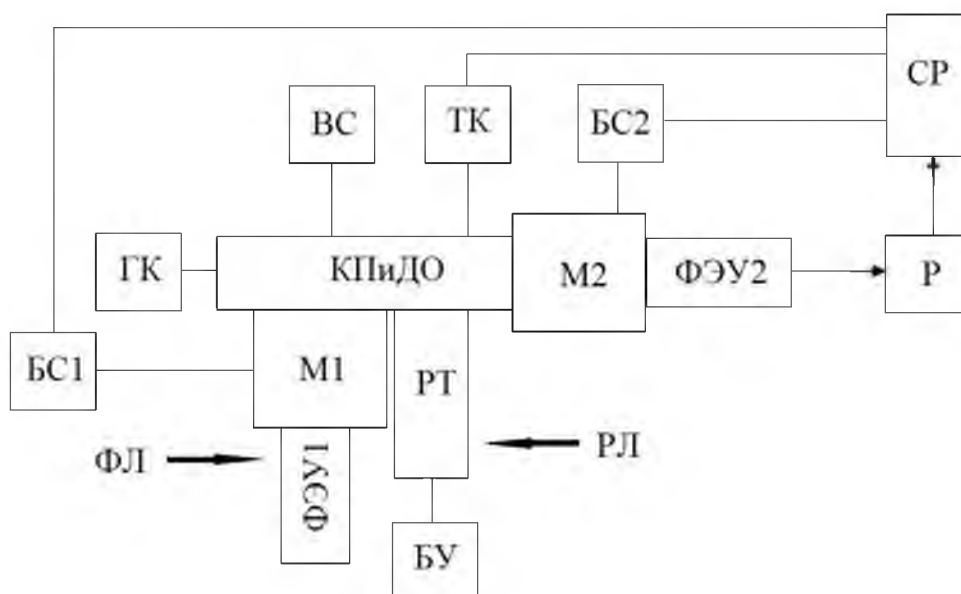


Рисунок 2.11 – Структура аппаратного комплекса для исследований твердых тел в диапазоне температур 4-300 К: ГК – гелиевый компрессор; ВС – вакуумная станция; КПиДО – криопалец с вакуумной камерой и держателем образца; ТК – термоконтроллер; М1, М2 – монохроматор; БУ – блок управления рентгеновской трубкой; РТ – рентгеновская трубка; БС1, БС2 – блок сопряжения монохроматора с ПК со встроенным счетным устройством; ФЭУ1, ФЭУ2; Р – радиометр; СР – система регистрации

Спектры ФЛ и ВФЛ регистрировали с помощью монохроматора типа МДР-23 (решетка 1200 линий на миллиметр, обратная линейная дисперсия $1 \text{ нм} \cdot \text{мм}^{-1}$), ФЭУ Hamamatsu R1828-01 и радиометра Robotron 20 046.

Все измерения проводились в вакууме не хуже 10^{-4} Па, создаваемого насосом Pfeifer Vacuum ТМН071Е. В качестве камеры образца использовался малоинерционный вакуумный криостат SHI-4H-5 с кварцевыми окнами, позволяющий регулировать температуру образца в диапазоне от 4 до 300 К с помощью специализированного термоконтроллера LakeShore331 с кремниевым датчиком температуры. Регулирование температуры происходит за счет замкнутой системы охлаждения гелием посредством компрессора СКW-21 и внешнего нагревателя, вставляемого в кристаллодержатель. Использовали головка криокуллера RDK-205D.

2.3. Обработка экспериментальных данных и численные расчеты

Экспериментальные установки, описание которых приведено в предыдущих разделах, предоставляют возможность получения подробных экспериментальных данных в виде числовых файлов. На последующих этапах, эти файлы данных обрабатывали различными компьютерными программами (пакетами программ), а также выполняли численные расчеты (математическое моделирование) с последующей аппроксимацией экспериментальных данных посредством полученных теоретических зависимостей. Ниже приведено краткое описание процессов обработки экспериментальных данных и численных расчетов.

2.3.1. Обработка экспериментальных данных

Полученные экспериментальные данные обрабатывались на персональном компьютере с помощью пакетов прикладных программ. Обработку экспериментальных данных, построение спектров и температурных зависимостей осуществляли в пакете «Origin Pro» v.8.0-8.1. Для аппроксимации температурных зависимостей интенсивности стационарной рентгенолюминесценции и фотолюминесценции нами были разработаны дополнительные функции, которые были подключены к процессу обработки, используя штатную процедуру пакета Origin. При

построении спектров данные либо нормировали на максимальное значение интенсивности спектра, либо приводились без нормировки, если условия измерения позволяли сравнение нескольких спектров по интенсивности. Для декомпозиции на элементарные составляющие гауссовой формы (например, при анализе спектров фотолюминесценции и стационарной рентгенолюминесценции) использовали встроенную функцию GaussAmp, входящую в состав пакета Origin. Аппроксимацию экспериментальных данных посредством процедуры нелинейной регрессии и получение необходимой статистической информации о процессе обработки осуществляли при помощи встроенных средств пакета Origin.

Более сложные процедуры обработки экспериментальных данных, включающие объемные вычисления, выполняли с использованием программного пакета «MatLab R2010a» v. 7.10.0.499.

2.3.2. Методы математического моделирования

В процессе исследования монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, по ряду направлений использовали также методы вычислительной физики. Нами было проведено математическое моделирование для следующих направлений исследования. Во-первых, дисперсионный анализ спектров отражения монокристаллов LGBO:Ce в области ВУФ. Особенностью выполненного анализа явился его консолидированный характер – при выполнении анализа спектров отражения осуществляли учет экспериментальных данных по спектрам возбуждения собственной люминесценции. Во-вторых, моделирование термостимулированных рекомбинационных процессов с участием примесных и собственных дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах кристаллах LGBO:Ce. Математическое моделирование осуществляли в программной среде MatLab R2010a с использованием специализированных программных модулей «SpectrFit» [101] и «ТАК-1» [102], которые были ранее разработаны научным руководителем.

Программный модуль «SpectrFit» - «Спектральные модели для анализа релаксации электронных возбуждений в области края фундаментального поглоще-

ния» [101] был применен в главе 3 для численного моделирования оптических спектров в монокристаллических образцах LGBO:Ce. Физическая модель данного модуля реализована в рамках консолидированного анализа феноменологических подходов к описанию процессов отражения света, спектров поглощения матрицы и возбуждения экситонных состояний, обуславливающих собственную люминесценцию монокристаллов. Программный модуль «SpectrFit» позволяет рассчитывать параметры набора элементарных осцилляторов, суперпозиция которых обуславливает наблюдаемые оптические спектры; спектры оптических констант; спектры возбуждения собственной люминесценции; спектры поверхностных потерь энергии в результате безызлучательной рекомбинации подвижных электронных возбуждений. Модуль предназначен для применения в научных исследованиях релаксационных процессов в области низкоэнергетического края фундаментального поглощения, для интерпретации оптических спектров в монокристаллах.

Программный модуль «ТАК-1» - «Термоактивационные кинетические модели интерактивных рекомбинационных процессов» [102] был применен в главе 4 для математического моделирования электронно-дырочных термостимулированных и туннельных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce, содержащих точечные дефекты, которые образуют локальные состояния в зоне запрещенных энергий кристалла. Физическая модель программного модуля «ТАК-1» реализована в рамках феноменологического описания кинетики интерактивных (взаимодействующих) рекомбинационных процессов. Программный модуль «ТАК-1» позволяет рассчитывать динамику изменения концентраций локализованных носителей заряда и интенсивностей излучательных и безызлучательных рекомбинационных процессов при различных температурах и условиях возбуждения. Для адекватного описания наблюдаемых экспериментальных данных в расчетах возможно использование большого числа различных типов электронных и дырочных центров. Модуль «ТАК-1» позволяет задавать требуемое число типов центров захвата, участвующих в рекомбинационном процессе. Численное моделирование осуществляется путем решения полной системы дифференциальных уравнений электронного баланса.

2.4. Выводы по главе 2

1. Объекты настоящего исследования – монокристаллические и кристалловолоконные образцы LGBO:Ce были синтезированы в ведущих отечественных (монокристаллы) и зарубежных (кристалловолоконные образцы) научных центрах. В этих же центрах была выполнена идентификация и первичная аттестация образцов, которые были переданы нам для исследования. В этой связи в данном разделе обсуждаются только некоторые детали процесса синтеза для каждого вида образцов, а именно – только те детали, которые представляю важность для последующего анализа и интерпретации наших экспериментальных и расчетных данных. Условия выращивания монокристаллов и синтеза кристалловолоконных образцов могут самым серьезным образом сказываться на формировании первичной дефектности кристаллов. Результаты этого обсуждения будут использованы в последующих разделах при интерпретации экспериментальных результатов.

2. Проведено исследование микроструктуры поверхности монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce методами электронной и оптической микроскопии. Используя встроенное аналитическое оборудование сканирующего электронного микроскопа, изучен элементный состав приповерхностных слоев кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Основные выводы анализа следующие: не было обнаружено каких-либо элементов, не входящих в формульный состав; содержание бора соответствует ожидаемому для стехиометрического состава; примесные ионы церия замещают матричные ионы гадолиния в регулярных позициях, так что их суммарное содержание соответствует стехиометрическому составу; содержание атомов кислорода в приповерхностных слоях почти вдвое превосходит ожидаемый уровень для стехиометрического состава.

3. Описаны условия экспериментов и параметры установок: люминесцентно-оптической ВУФ спектроскопии, импульсной абсорбционной спектроскопии, импульсной катодолюминесценции, фотолюминесценции, стационарной рентгенолюминесценции, термостимулированной люминесценции. Приведено описание пакетов прикладных программ, использованных нами для обработки полученных экспериментальных данных и математического моделирования.

3. ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И НИЗКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОБУЖДЕНИЯ

Несмотря на то, что кристаллы ортобората лития-гадолиния LGBO с начала восьмидесятых годов прошлого века являются предметом интенсивных исследований различных научных групп, к началу наших исследований многие важнейшие параметры этих кристаллов оставались неизвестными. Так, нам известны лишь две работы, касающиеся изучения электронной структуры кристаллов LGBO. В работе [103] были выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры LGBO, но основное внимание было уделено изучению магнитных свойств, обусловленных ионами Gd^{3+} . В экспериментальной работе [104] основное внимание было уделено определению энергетического положения $4f$ - и $5d$ -уровней редкоземельных ионов в кристалле LGBO. Однако обе работы [103, 104] не касались многих важных параметров электронной структуры LGBO, таких, например, как ширина запрещенной зоны E_g и энергетические пороги возбуждения катионных и анионных экситонов. Отметим также, что нам не известны какие-либо экспериментальные данные по рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии кристаллов LGBO.

Скудность имеющихся расчетных и экспериментальных данных по электронной структуре LGBO обусловлена сочетанием сразу нескольких осложняющих факторов. Можно выделить такие факторы, как сложная кристаллографическая структура, низкая симметрия анионных и катионных узлов, наличие разупорядочения решетки, подвижность катионов лития уже в области комнатной температуры, наличие интенсивной полосы поглощения с переносом заряда O-Gd, которая существенно затрудняет оптические исследования LGBO в ВУФ области спектра.

В настоящей работе для получения данных по электронной структуре кристаллов LGBO был использован метод низкотемпературной оптической ВУФ-спектроскопии при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением. Этот метод включает в себя исследование процессов генерации, миграции и релаксации собственных электронных возбуждений в оптических материалах при

фотовозбуждении в ВУФ-области спектра. Известно, что низкотемпературные оптические спектры нелегированных кристаллов, измеренные в области самых низкоэнергетических электронных переходов, обусловлены в значительной мере особенностями электронной структуры краев энергетических зон – потолка валентной зоны и дна зоны проводимости. Количественный анализ низкотемпературных оптических спектров позволяет во многих случаях определить значения важнейших параметров, характеризующих электронное строение кристалла. В частности, возможно определение таких энергетических порогов как порог возбуждения межзонных переходов (ширина запрещенной зоны) E_g и порог возбуждения свободных экситонов $E_{n=1}$. Поэтому метод низкотемпературной оптической ВУФ спектроскопии считается одним из наиболее информативных методов спектроскопии твердого тела.

Низкотемпературные спектры отражения под углом 17° и спектры возбуждения собственной люминесценции монокристаллов LGBO были исследованы методом низкотемпературной ($T = 10$ и 30 К) оптической ВУФ-спектроскопии при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением (SUPERLUMI, DESY Гамбург, Германия). Дисперсионный анализ полученных спектров был выполнен в рамках осцилляторной модели, которая имеет преимущества при анализе экспериментальных спектров, измеренных в ограниченной области спектра.

Основным результатом проведенного исследования являются новые экспериментальные данные по электронной структуре и экситонным состояниям монокристалла LGBO. В частности, впервые получены расчетные спектры комплексных оптических функций $\hat{\epsilon}(E)$, $\hat{n}(E)$ и $\mu(E)$, значение ширины запрещенной зоны для электронных переходов в борокислородном каркасе ($E_g = 9.4$ эВ), значения энергетических порогов возбуждения катионных и анионных экситонов, а также переходов с переносом заряда O-Gd. Основные результаты данного исследования были опубликованы в нашей приоритетной работе [89, 105-107].

3.1. Низкотемпературные спектры отражения и возбуждения ФЛ

Основной особенностью выполненного исследования является консолидированный анализ низкотемпературных спектров отражения и спектров возбуждения собственной люминесценции нелегированных кристаллов LGBO, измеренных в сопоставимых условиях с использованием одного и того же экспериментального оборудования. Необходимо особо отметить, что до сих пор были доступны лишь отрывочные данные, касающиеся низкотемпературных оптических спектров. Комплекс экспериментальных данных, необходимых для консолидированного анализа, был впервые получен в настоящей работе.

На рисунке 3.1 приведены обзорные спектры отражения (4-21 эВ) для монокристалла LGBO, зарегистрированные под углом 17° при температурах $T = 10$ и 30 К. Выбор данных температур для регистрации оптических спектров LGBO обусловлен следующими обстоятельствами. При температурах $T > 40$ К в кристаллах LGBO доминирует механизм переноса энергии, обусловленный быстрой диффузией электронных возбуждений по цепочкам матричных ионов Gd^{3+} , а при температурах $T < 40$ К вклад диффузионного механизма незначителен – при низких температурах доминируют индуктивно-резонансный или обменный механизмы переноса энергии электронных возбуждений [5, 18].

При $T > 30$ К в LGBO можно ожидать проявления всех отмеченных выше механизмов переноса энергии. Сравнение двух спектров (рисунок 3.1), измеренных при $T = 10$ и 30 К, свидетельствует об их обусловленности, по-видимому, одним и тем же набором электронных переходов. Различие наблюдается лишь в интенсивности этих спектров – при $E > 10$ эВ относительная интенсивность спектра отражения, измеренного при $T = 30$ К, демонстрирует систематический сдвиг в интенсивности по сравнению со спектром, измеренным при $T = 10$ К.

Анализ спектров отражения (рисунок 3.1) на качественном уровне не позволяет выявить различия между ними, идентифицировать электронные переходы и определить количественные значения параметров электронной структуры. Для идентификации некоторых электронных переходов одновременно со спектрами

отражения при тех же самых условиях наблюдения были зарегистрированы спектры фотолюминесценции (ФЛ) и возбуждения ФЛ (ВФЛ) (рисунок 3.2). Спектры на рисунке 3.2 нормированы по интенсивности на единицу.

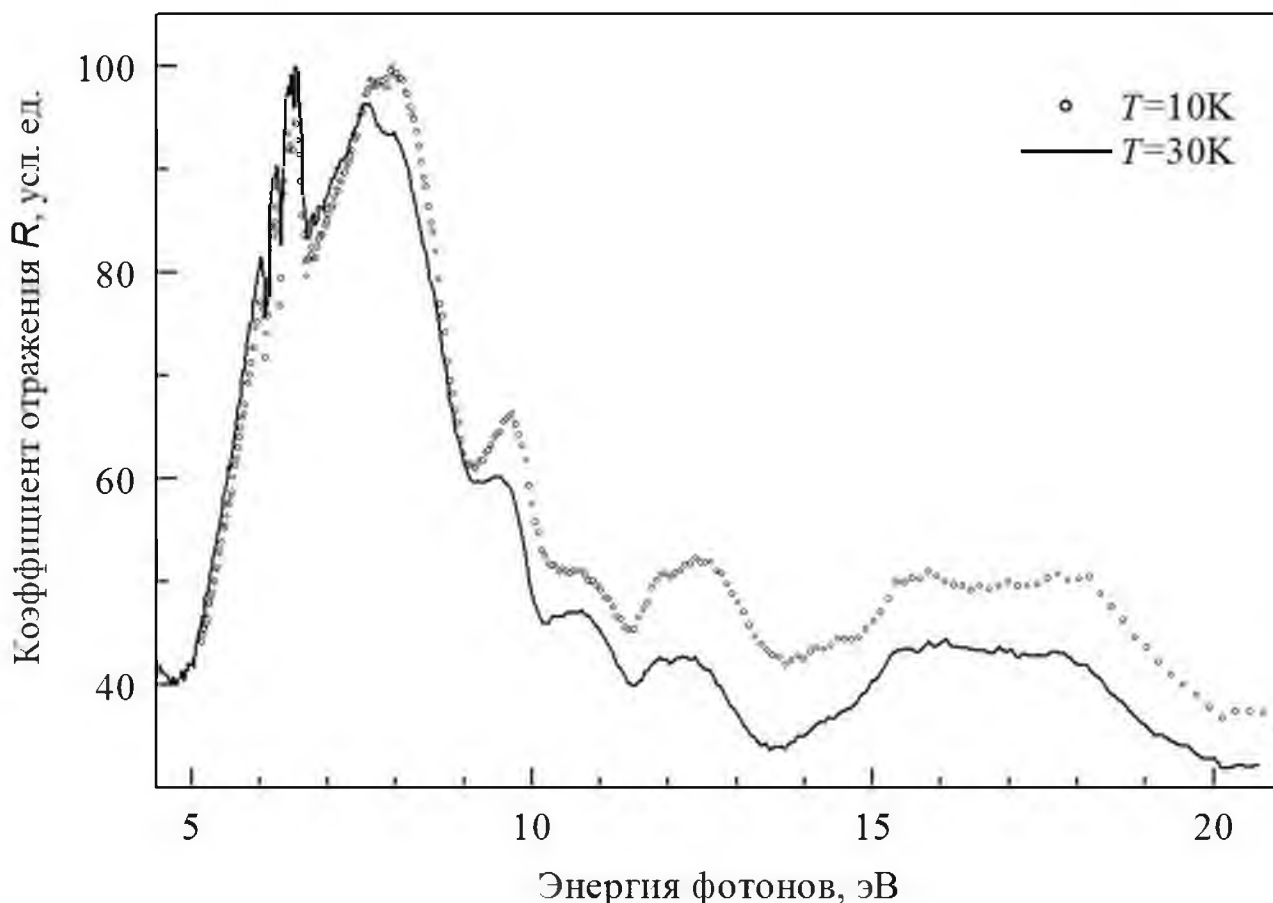


Рисунок 3.1 – Низкотемпературные спектры отражения монокристалла LGBO, зарегистрированные под углом 17° при температурах $T = 10$ и 30 К

На рисунке 3.2, б показан фрагмент спектра ФЛ LGBO при 10 К, зарегистрированный с помощью CCD-камеры. Из рисунке 3.2, б видно, что в области энергий 3.82-4.0 эВ в спектрах ФЛ нелегированных кристаллов LGBO доминирует пик при 3.95 эВ (313 нм), который обусловлен излучательными $4f-4f$ (${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$) переходами в матричных ионах Gd^{3+} [5, 26]. Люминесценция матричных ионов Gd^{3+} в кристаллах LGBO была подробно исследована ранее в работах [16, 17, 104]. Из [15, 103] следует, что интенсивный пик при 313 нм должен состоять из

ряда узких интенсивных перекрывающихся линий, однако ограниченное спектральное разрешение использованной нами аппаратуры не позволило разрешить эти линии. Необходимо отметить два важных обстоятельства. Во-первых, при измерении спектров ВФЛ (рисунок 3.2, *a*) была смонтирована собственная люминесценция кристалла LGBO при 3.95 эВ. Во-вторых, в рамках настоящего исследования не проводилось детального изучения температурной зависимости интенсивности собственной люминесценции кристаллов LGBO, поскольку температурную зависимость собственной люминесценции LGBO изучали ранее в работах [108, 109]. Отметим лишь, что интенсивность ФЛ, зарегистрированная в наших измерениях при $T = 10$ К, примерно в шесть раз превышает таковую для спектров, измеренных при температуре $T = 30$ К.

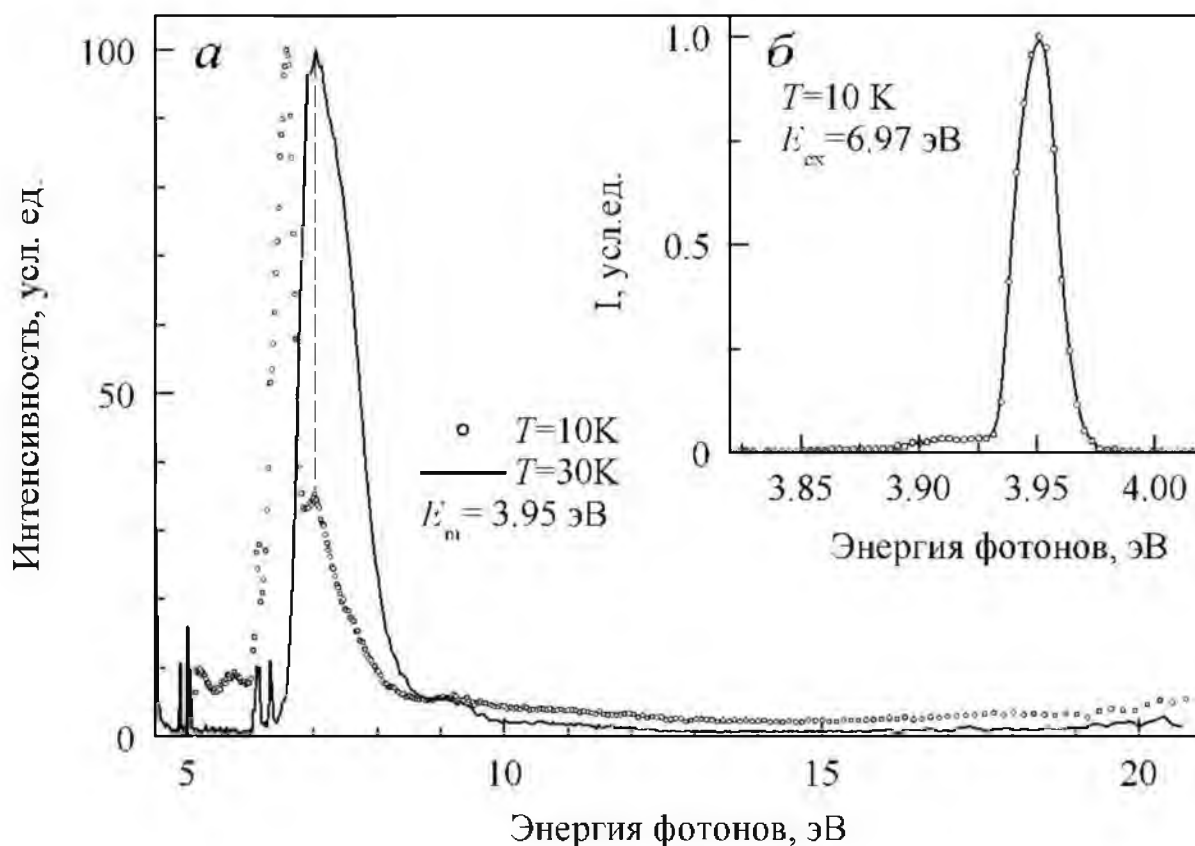


Рисунок 3.2 – Спектры ВФЛ (*a*) и ФЛ (*b*) монокристалла LGBO, зарегистрированные при температурах $T = 10$ и 30 К

На рисунке 3.3 приведены увеличенные фрагменты низкотемпературных спектров отражения под углом 17° , зарегистрированные для монокристалла LGBO при двух различных температурах ($T = 10$ и 30 К). Отметим, что спектры отражения LGBO были первоначально измерены для всего энергетического диапазона от 4 до 21 эВ, однако на рисунке 3.2 приведены только фрагменты этих спектров для области энергий от $E_1 = 5$ до $E_2 = 10.2$ эВ. Выбор энергетического диапазона для анализа обусловлен следующими обстоятельствами. Нижняя граница E_1 выбрана так, что область анализа включает в себя энергетический порог возбуждения катионных экситонов. Ниже границы E_1 доминируют 4f-4f переходы в матричных ионах Gd^{3+} . Верхняя граница E_2 выбрана так, что область анализа включает в себя интервалы энергий, где доминируют переходы с переносом заряда O-Gd, а также расположены энергетические пороги возбуждения анионных экситонов и межзонных переходов. Выше верхней границы E_2 интенсивность оптических переходов и структурированность спектров сравнительно невелики и не представляют интереса для последующего количественного анализа.

Обсудим для начала эти спектры на качественном уровне. Особенностью спектров отражения (рисунок 3.3) является отсутствие интенсивных пиков, обусловленных возбуждением свободных экситонов. В диапазоне энергий от 5.0 до 6.0 эВ (рисунок 3.3), коэффициент отражения монотонно увеличивается. В диапазоне 6.0-6.6 эВ спектр отражения демонстрирует узкие провалы интенсивности, которые могут быть обусловлены линиями оптического поглощения 4f-4f переходов. Широкий провал интенсивности в спектре отражения при 6.6-7.5 эВ (рисунок 3.3) обусловлен широкополосным оптическим поглощением, которое может быть сопоставлено с оптическими переходами с переносом заряда O-Gd. Пик отражения при 8 эВ и глубокий локальный минимум при 9.0 эВ наблюдаются в энергетическом диапазоне от 7.5 до 9.3 эВ (рисунок 3.3). Основываясь на качественной оценке энергетического порога межзонного перехода для борокислородного каркаса ($E_g = 9.3$ эВ [104]), энергетический диапазон 7.5-9.3 эВ в спектре отражения кристалла LGBO следует приписать проявлению экситонных состояний анионной подрешетки кристалла LGBO.

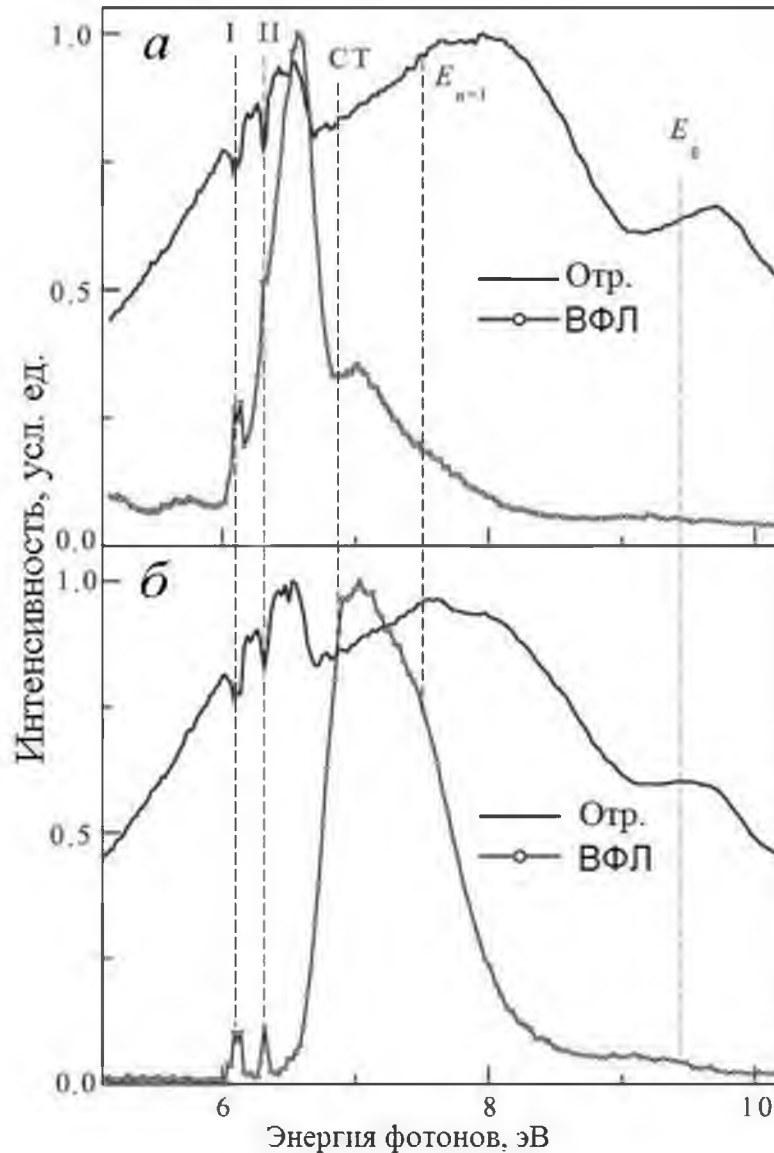


Рисунок 3.3 – Спектры отражения (Отр.) и спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) для полосы ФЛ при 3.95 эВ, зарегистрированные для монокристалла LGBO при $T = 10$ (а) и 30 К (б). Римские цифры соответствуют оптическим переходам в ионе Gd^{3+} из основного состояния $^8S_{7/2}$ на возбужденные уровни $^6G_{7/2}$ (I) и $^6G_{3/2,13/2}$ (II). Обозначения СТ, $E_{n=1}$ и E_g приведены в таблице 3.1

Для идентификации линий в спектрах ВФЛ была использована расширенная диаграмма Дж. Дике [28]. Наиболее важные результаты этой идентификации заключаются в следующем. Спектр ВФЛ (рисунок 3.3) демонстрирует узкие пики в энергетическом диапазоне 6.0-6.6 эВ, обусловленные оптическими 4f-4f перехо-

дами из основного состояния ${}^8S_{7/2}$ на возбужденные уровни ${}^6G_{7/2}$, и ${}^6G_{3/2,13/2}$ в ионе Gd^{3+} . Эти переходы обозначены римскими цифрами I и II на рисунке 3.3. Важно отметить, что пики I и II однозначно сопоставимы с узкими провалами в спектрах отражения кристаллов LGBO (рисунок 3.3). Вторая особенность спектра ВФЛ (рисунок 3.3) имеет вид доминирующей неэлементарной широкой полосы в области энергий 6.6-7.5 эВ, которая ранее была идентифицирована как полоса поглощения с переносом заряда O-Gd [16, 17, 104]. На рисунке 3.3 эта полоса в спектре ВФЛ обозначена как СТ (англ. *charge-transfer*). Широкий провал при 6.6-7.5 эВ в спектре отражения (рисунок 3.3) вполне сопоставим с неэлементарной широкой полосой в спектре ВФЛ, обусловленной оптическими переходами с переносом заряда O-Gd.

3.2. Дисперсионный анализ спектров отражения

Для количественного анализа спектров отражения в энергетическом диапазоне от $E_1 = 5.1$ до $E_2 = 10.2$ эВ при 10 и 30 К использовалась осцилляторная модель. Необходимо отметить, что осцилляторная модель имеет весомые преимущества при использовании на ограниченном энергетическом интервале, когда более продвинутая модель, основанная на преобразованиях Крамерса-Кронига, не может быть применена из-за недостатка экспериментальных данных.

В основу осцилляторной модели [110, 111] положено несколько базовых понятий. Во-первых, наблюдаемый оптический спектр считается обусловленным суперпозицией вкладов от заданного количества (N) элементарных осцилляторов. Каждому осциллятору присваивается определенный номер j ($1 \leq j \leq N$), с которым сопоставляется набор следующих спектроскопических параметров, характеризующих его полосу оптического поглощения: E_j – энергия осциллятора, соответствующая энергетическому положению максимума, Γ_j – ширина на полувысоте и M_j – амплитуда. Во-вторых, хотя это не является строго обязательным, но принято использовать представление оптических функций в комплексной форме. В рамках такого представления, основной оптической функцией в осцилляторной модели является комплексная диэлектрическая проницаемость $\hat{\varepsilon} = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$, где i – мнимая

единица, ε_1 и ε_2 - действительная и мнимая части функции диэлектрической проницаемости. Вклад каждого j осциллятора в комплексную диэлектрическую проницаемость оптического материала определяется выражением [110, 111]

$$\delta \hat{\varepsilon} = \frac{M_j}{E_j^2 - E^2 - i\Gamma_j E}, \quad (3.1)$$

где, E – энергия возбуждения. Суммарный вклад от всех электронных переходов, расположенных за пределами экспериментального спектра учитывают при помощи трех дополнительных членов. Два из них описывают вклад осцилляторов, расположенных за пределами экспериментального спектра, которые, однако, дают вклад в дисперсию оптических функций в области энергий, где получен экспериментальный спектр. Эти члены маркируются индексами $j = r$ (англ. *red*, красный) для низкоэнергетической области ($E < E_1$) и $j = b$ (англ. *blue*, синий) для высокоэнергетической области ($E > E_2$). Третий член представляет собой константу ε_∞ - высокочастотная диэлектрическая постоянная, которая может быть представлена в виде суммы: единица плюс суммарный бездисперсионный вклад всех осцилляторов, расположенных за пределами экспериментального спектра. Итоговое выражение для комплексной диэлектрической проницаемости имеет вид [110, 111]

$$\hat{\varepsilon}(E) = \varepsilon_\infty + \frac{M_r}{E_r^2 - E^2 - i\Gamma_r E} + \frac{M_b}{E_b^2 - E^2 - i\Gamma_b E} + \sum_{j=1}^N \frac{M_j}{E_j^2 - E^2 - i\Gamma_j E}, \quad (3.2)$$

где суммирование осуществляется по всем осцилляторам j от 1 до N . По известному значению комплексной диэлектрической проницаемости можно вычислить другие оптические функции.

Комплексный показатель преломления $\hat{n} = n + ik$, где n и k являются показателями преломления и поглощения, соответственно. Его связь с комплексной диэлектрической проницаемостью определяется простым соотношением $\hat{\varepsilon} = \hat{n}^2$.

Для заданного угла падения θ , амплитудный коэффициент отражения $R(E)$ для излучения s -поляризации в вакууме может быть вычислен по формуле [110]

$$R(E) = \left| \frac{\cos\theta - n\cos\hat{\theta}}{\cos\theta + n\cos\hat{\theta}} \right|^2. \quad (3.3)$$

Таблица 3.1 – Параметры наилучшей аппроксимации спектров отражения, зарегистрированных в области энергий, соответствующих низкоэнергетическому краю фундаментального поглощения кристалла LGBO при $T = 10$ и 30 К

Номер осциллятора	$T = 10$ К			$T = 30$ К			Переход
	E_j	M_j	Γ_j	E_j	M_j	Γ_j	
1	5.82	21.000	0.37	5.81	1.000	0.34	4f-4f
2	5.93	0.329	0.20	5.92	0.356	0.20	4f-4f
3	6.04	20.702	0.18	6.04	0.987	0.21	4f-4f
4	6.19	50.496	0.11	6.18	0.313	0.08	4f-4f
5	6.26	10.232	0.07	6.25	0.422	0.10	4f-4f
6	6.39	10.996	0.18	6.39	1.000	0.17	4f-4f
7	6.53	0.726	0.19	6.53	0.653	0.18	4f-4f
8	6.80	5.670	1.07	6.82	7.165	1.20	СТ
9	7.46	24.310	2.19	7.44	21.726	2.40	$E_{n=1}$
10	9.42	3.195	1.25	9.37	2.813	1.40	E_g
r	5.59	71.422	0.70	5.59	1.902	0.70	–
b	10.20	0.185	0.50	10.10	0.050	0.25	–
ϵ_∞		1.075			1.072		

Примечание: параметры спектральных линий элементарных осцилляторов: E_j – энергетическое положение максимума линии, эВ; Γ_j – ширина на полувысоте, эВ; M_j – амплитуда; j – номер осциллятора перехода, усл. ед.; «Переход» - имеется ввиду возможная интерпретация электронного перехода; СТ – электронный переход с переносом заряда O-Gd; $E_{n=1}$ и E_g – энергетические пороги возбуждения для анионных экситонов и межзонных переходов в борокислородном каркасе кристаллов LGBO.

Здесь комплексный угол отражения $\hat{\theta}$ определяется законом Снеллиуса в комплексной форме $\sin \theta = \hat{n} \sin \hat{\theta}$. Стоит отметить, что амплитудный коэффициент отражения R и модуль комплексного отражения $|r|$ связаны соотношением $R = |r|^2$.

Качество аппроксимации результатов эксперимента оценивали по формуле

$$D = \frac{100\%}{N} \sum_{l=1}^N \frac{|R_{ml} - R_{cl}|}{R_{ml}}, \quad (3.4)$$

где R_{ml} и R_{cl} – значения коэффициентов отражения в экспериментальном (m - *measured*) и рассчитанном (c - *calculated*) по формуле (3.3) спектрах; l – индекс суммирования от 1 до N , пробегающий все экспериментальные точки, использованные в процедуре аппроксимации.

В таблице 3.1 представлены параметры наилучшей аппроксимации экспериментальных спектров, приведенных на рисунке 3.3. Результаты наилучшей аппроксимации (таблица 3.1 и рисунок 3.3) были достигнуты для минимального набора из $N = 10$ осцилляторов при $D = 0.62\%$ ($T = 10$ К) и 0.63% ($T = 30$ К).

3.3. Электронные возбуждения и оптические функции

Результаты дисперсионного анализа спектров отражения кристалла LGBO (таблица 3.1) явились основанием для обсуждения природы низкоэнергетических электронных возбуждений в этом кристалле. Рассмотрим интерпретацию электронных переходов $j = 8-10$, которые характеризуются широкими и интенсивными линиями спектральных переходов (таблица 3.1). Прежде всего отметим, что характерный перепад интенсивностей между точками при $E = 8.0$ и 9.2 эВ в спектре отражения LGBO при 10 К расположен по энергии выше полосы поглощения с переносом заряда, но ниже предполагаемой оценки порога межзонных переходов. Эту часть спектра отражения следует отнести к возбуждению экситонных переходов в борокислородном каркасе. Из таблицы 3.1 следует, что характерный экситонный перепад между точками $E = 8.0$ и 9.2 эВ в спектре отражения при 10 К происходит из-за электронных переходов в осцилляторе E_9 . При охлаждении от 30

до 10 К, амплитуда осциллятора M_9 возрастает в 1.12 раза, и средний температурный коэффициент для данного перехода составляет $\partial E_9/\partial T = -7.6 \times 10^{-4}$ эВ/К. Порядок величины температурного коэффициента типичен для нерелаксированных экситонов в широкощелевых кристаллах [3]. Из этого следует, что электронный переход E_9 в кристалле LGBO сопоставим с возбуждением нерелаксированных анионных экситонов с энергией $E_{n=1} = 7.46$ эВ при 10 К. Сравнительно большая ширина осцилляторной линии при этом объясняется наличием разупорядочения кристаллической решетки LGBO. В таком случае, следующий по возрастанию энергии электронный переход E_{10} должен быть связан с энергетическим порогом для возбуждения межзонных переходов в борокислородном каркасе $E_g = 9.42$ эВ. Это соответствует ширине запрещенной зоны для борокислородного каркаса кристалла LGBO при 10 К (таблица 3.1). Электронный переход $E_8 = 6.80$ эВ расположен по энергии ниже энергетического порога возбуждения анионных экситонов $E_{n=1}$, и может быть сопоставлен с энергетическим порогом для возбуждения катионных экситонов в цепочках ионов Gd^{3+} . В кристалле LGBO эта энергия определяет также порог для возбуждения переходов с переносом заряда O-Gd.

Ниже по энергии расположены электронные переходы E_1 - E_7 . Для них характерны узкие спектральные линии, которые следует отнести к оптическим 4f-4f переходам в матричных ионах Gd^{3+} . Действительно, энергетические положения узких провалов в спектре отражения в этой области энергий полностью соответствуют узким пикам в спектре ВФЛ, которые обусловлены оптическими 4f-4f переходами в матричных ионах Gd^{3+} . Дополнительным аргументом в пользу этой интерпретации является сильная температурная зависимость амплитуд электронных переходов E_1 - E_7 (таблица 3.1). Это довольно хорошо соответствует наблюдаемому уменьшению интенсивности собственной ФЛ в кристаллах LGBO: при изменении температуры от 10 до 30 К интенсивность ФЛ понижается примерно в 6 раз.

Важно отметить, что амплитуда электронного перехода M_j прямо пропорциональна силе осциллятора f_j этого перехода [111, 112]. В данном случае, температурная зависимость силы осциллятора $f_j(T)$ определяет температурную зависи-

мость эффективности возбуждения ФЛ. Для сравнения, электронные переходы E_8-E_{10} в этом диапазоне температур характеризуется относительно слабой температурной зависимостью амплитуды спектральной линии (таблица 3.1).

Сильная температурная зависимость интенсивности собственной ФЛ в рассмотренном диапазоне температур, происходит из-за существования конкурирующих каналов излучательной релаксации собственных электронных возбуждений в кристаллах LGBO. При температурах выше 40 К в кристаллах LGBO происходит быстрая диффузия энергии электронных возбуждений вдоль цепочек катионов Gd^{3+} . Экспериментальные данные [5] и расчеты электронной структуры [103] указывают на существенный одномерный характер передачи энергии вдоль цепочек ионов Gd^{3+} в кристаллах LGBO. В кристаллах LGBO существует повышенная вероятность передачи энергии электронного возбуждения соседнему иону Gd^{3+} по сравнению с процессом излучательной релаксации энергии в возбужденном ионе Gd^{3+} . Одномерный характер миграции электронных возбуждений в сочетании с этим служит причиной отсутствия концентрационного тушения ФЛ матричных ионов Gd^{3+} в кристаллах LGBO [5, 18]. С возбуждением люминесценции ионов Gd^{3+} посредством одномерного перехода электронных возбуждений вдоль цепочек ионов Gd^{3+} связывают присутствие размытого максимума при 7.0 эВ в спектре ВФЛ, зарегистрированном наблюдаемой собственной ФЛ кристалла LGBO при 30 К (рисунок 3.3). Малоинтенсивный максимум при 7.5 эВ в спектрах ВФЛ иона Gd^{3+} соответствует процессу возбуждения анионных экситонов в борокислородном каркасе кристаллов LGBO (рисунок 3.3, таблица 3.1). Когда температура понижается ниже 30 К, диффузия электронных возбуждений вдоль цепочек катионов Gd^{3+} становится малоэффективна и начинает преобладать процесс излучательной релаксации на возбужденном ионе Gd^{3+} , который не сопровождается передачей энергии через цепочку соседних ионов Gd^{3+} [5, 18]. Для краткости, ионы Gd^{3+} в данном состоянии будем называть «изолированными ионами Gd^{3+} ».

На рисунке 3.4 показаны расчетные дисперсии для действительной и мнимой составляющих комплексных оптических функций $\hat{\epsilon}(E)$ и $\hat{n}(E)$, а на рисунке 3.5 приведен коэффициент поглощения $\mu(E)$, рассчитанный по формуле

$$\mu = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (3.5)$$

где μ – коэффициент поглощения, см^{-1} ; λ – длина волны, нм; $k = \text{Im}(\hat{n})$ – показатель поглощения. У этих спектров есть много общих черт. В полосе оптической прозрачности кристалла дисперсия оптических функций увеличивается монотонно с увеличением энергии возбуждения фотонов до 6.5 эВ. Характер спектров отражения свидетельствует, что значительный вклад в дисперсию оптических функций в этой области энергий дают оптические 4f-4f переходы в матричных ионах Gd^{3+} . Все узкие провалы, наблюдаемые в дисперсии оптических функций, сопоставимы с пиками 4f-4f переходов в спектрах ВФЛ собственной фотолюминесценции ионов Gd^{3+} (рисунок 3.3 и 3.4). Наблюдаемые особенности дисперсии оптических функций в энергетическом диапазоне от 6.6 до 7.5 эВ обусловлены переносом электрона с уровней потолка валентной зоны кристалла LGBO (O^{2-} 2p-орбитали) на 5d-уровни матричных ионов Gd^{3+} (Gd 4f⁶5d¹ состояния). Это соответствует оптическим переходам с переносом заряда $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Gd}^{3+}$. В области энергий 6.6-7.5 эВ полоса оптического поглощения с переносом заряда O-Gd обуславливает доминирующую полосу в спектрах возбуждения собственной ФЛ ионов Gd^{3+} (рисунок 3.3). Наши расчетные данные (таблица 3.1) свидетельствуют, что низкотемпературная ($T = 10$ К) полоса возбуждения при 6.6-6.7 эВ (рисунок 3.2) обусловлена оптическими переходами с переносом заряда O-Gd в изолированных ионах Gd^{3+} . При $T = 30$ К, широкая полоса ВФЛ при 6.6-7.5 эВ соответствует возбуждению катионных экситонов в цепочках матричных ионов Gd^{3+} .

Определение энергии, в которой распадающееся значение $n(E) = 1$, представляет особый интерес. Действительно, известное правило сумм [113] гласит:

$$\int_0^{\infty} [n(E) - 1] dE = 0, \quad (3.6)$$

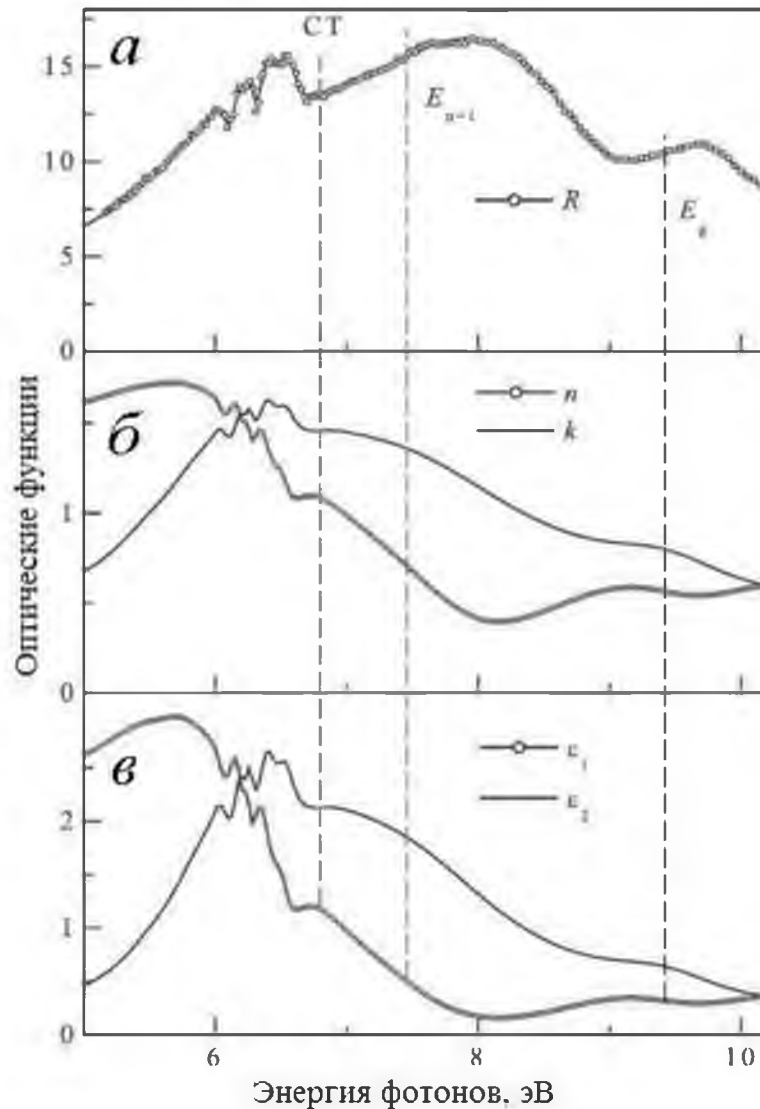


Рисунок 3.4 – Спектры кристалла LGBO при $T = 10$ К: (а) экспериментально полученный спектр отражения, (б и в) дисперсии оптических функций, рассчитанных в рамках осцилляторной модели. Обозначения СТ, $E_{n=1}$ и E_g соответствуют таблице 3.1

Из формулы (3.6) следует, что среднее значение показателя преломления $n(E) = \text{Re}(\hat{n})$ по всему энергетическому диапазону равно единице, а площади под функцией $[n(E) - 1]$ выше и ниже оси абсцисс должны иметь одинаковую величину. Как правило, характерная энергия, при которой $n(E) = 1$, соответствует истощению сил осцилляторов межзонных переходов. Обычно эта энергия располагается выше значения E_g . Наиболее низкоэнергетические оптические переходы в

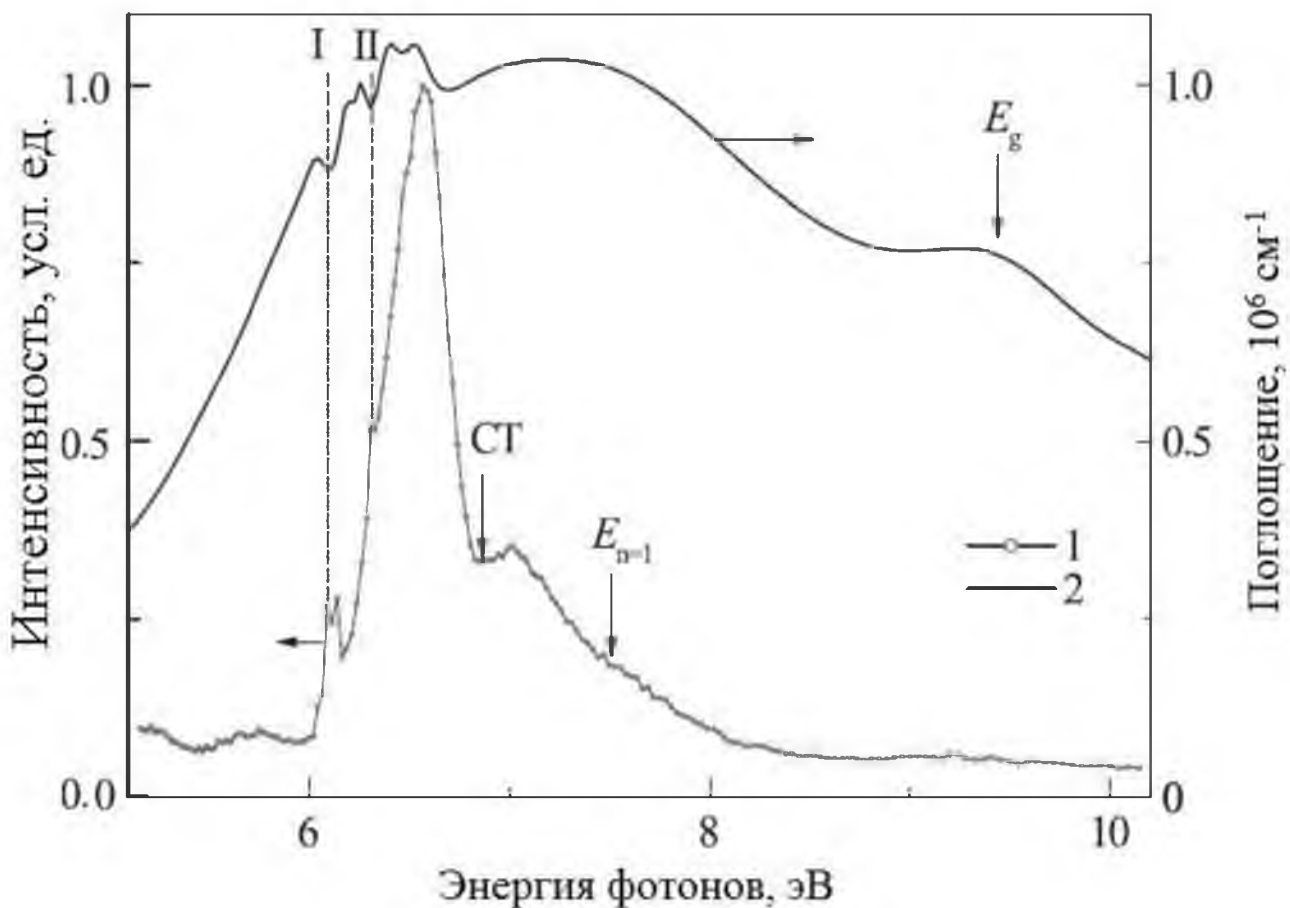


Рисунок 3.5 – Спектр ВФЛ кристалла LGBO, зарегистрированный при $T = 10$ К, наблюдаемой люминесценцию при 4.95 эВ (1), и расчетный спектр оптического поглощения $\mu(E)$ (2). Обозначения СТ, $E_{n=1}$ и E_g соответствуют таблице 3.1

кристалле LGBO обусловлены 4f-4f переходами в матричных ионах Gd^{3+} , энергетический порог которых расположен около 4 эВ. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения будет происходить возбуждение катионных экситонов и переходов переносом заряда O-Gd, которые начинаются при энергиях выше 6 эВ. Из рисунка 3.4 следует, что при 6.97 эВ функция $n(E) = 1$. Важно отметить, что энергия 6.97 эВ попадает в интервал энергий, где происходят оптические переходы с переносом заряда O-Gd. Выше этой энергии истощаются силы осцилляторов межзонных переходов. Поэтому, хотя при энергиях выше 7.5 эВ происходит эффективное возбуждение анионных экситонов борокислородного каркаса LGBO, однако они не дают сколько-нибудь значительного вклада в дисперсию оптических

функций (рисунок 3.4 и 3.5). Интересно отметить, что при дальнейшем увеличении энергии возбуждения, такая ситуация сохраняется вплоть до энергетического порога остовных переходов в матричных элементах кристалла LGBO [86]. Результаты нашего исследования свидетельствуют, что в кристаллах LGBO не наблюдается полного совпадения всех узких провалов в спектрах отражения и узких пиков в спектрах ВФЛ, полное совпадение пиков в спектрах поглощения и пиков в спектрах ВФЛ. Можно назвать несколько причин для такой картины. Действительно, ион Gd^{3+} является матричным ионом решетки LGBO, а оптические переходы в процессе поглощения и излучательной релаксации электронных возбуждений происходят при участии различных ионов Gd^{3+} . Эти ионы Gd^{3+} пространственно разнесены и между ними имеет место миграция катионных экситонов вдоль цепочек ионов Gd^{3+} на расстояния многих периодов кристаллической решетки. Кроме того, полоса ФЛ при 4.95 эВ является элементарной и представляет собой суперпозицию нескольких (около десятка) люминесцентных линий [5, 18], которые характеризуются различными спектрами ВФЛ и различной температурной зависимостью. Простая диффузионная модель [114] учитывает только подвижность электронных возбуждений. Однако она может достаточно легко объяснить это несоответствие посредством процесса миграции электронных возбуждений вдоль цепочек ионов Gd^{3+} . В то же время, за рамками простой диффузионной модели [114] остаются многие другие важные явления, которые могут также быть ответственными за неполное совпадение провалов в спектрах отражения и соответствующих пиков ВФЛ. К числу потенциально возможных причин неполного соответствия может быть отнесено электронно-фононное взаимодействие (в том числе – ангармоническое), которое в соединениях боратов гадолиния играет заметную роль [115]. Однако, применительно к монокристаллам ортобората лития-гадолиния, этот вопрос требует отдельного изучения.

3.4. Выводы по главе 3

Параметры электронной структуры монокристаллов ортобората лития-гадолиния $Li_6GdV_3O_9$ и излучательная релаксация электронных возбуждений бы-

ли исследованы методом низкотемпературной ($T = 10-30$ К) люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии при селективном возбуждении синхротронным излучением.

1. В данных экспериментах были изучены низкотемпературные спектры отражения и спектры возбуждения собственной ФЛ кристаллов LGBO при селективном фотовозбуждении в области энергий от 4 до 21 эВ. Основное внимание было уделено диапазону энергий от 5 до 10.2 эВ, где расположены энергетические пороги возбуждения многих важных процессов в LGBO. Отметим наиболее важные процессы: 4f-4f оптические переходы в матричных ионах Gd^{3+} , катионные экситоны, оптические переходы с переносом заряда O-Gd, анионные экситоны и межзонные переходы в борокислородном каркасе кристалла LGBO.

2. Расчеты дисперсии оптических функций были выполнены в рамках осцилляторной модели. Основываясь на низкотемпературных спектрах отражения и расчетах оптических функций $\hat{\epsilon}(E)$, $\hat{n}(E)$ и $\mu(E)$, были определены параметры электронной структуры кристаллов LGBO: значение минимальной энергии для межзонных переходов борокислородного каркаса кристалла LGBO при $T = 10$ К - $E_g = 9.42$ эВ, положение первого пика поглощения для анионного экситона: $E_{n=1} = 7.46$ эВ, минимальная пороговая энергия возбуждения катионных экситонов в цепочках ионов Gd^{3+} : $E_{CT} = 6.80$ эВ.

3. В области энергий, примыкающей к полосе поглощения с переносом заряда O-Gd, в спектрах возбуждения собственной люминесценции кристаллов LGBO при 10 К обнаружена новая полоса с максимумом при 6.57 эВ. Выявлена преобладающая катионная природа электронных возбуждений в процессе возбуждения собственной люминесценции и передачи энергии электронных возбуждений центрам свечения в кристаллах LGBO. Электронные возбуждения борокислородного каркаса (анионные экситоны и межзонные переходы) не оказывают заметного влияния на процессы возбуждения собственной люминесценции и передачу энергии электронных возбуждений центрам свечения в кристалле LGBO. В исследованном диапазоне энергий возбуждения выше E_g не обнаружено эффективной передачи энергии от матрицы к центрам свечения. Излучательная релак-

сация возбужденных уровней в кристаллах LGBO происходит вследствие 4f-4f переходов ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ в матричных ионах Gd^{3+} , для которых главным каналом возбуждения при температурах выше 30 К является передача энергии электронных возбуждений посредством миграции катионных экситонов. При более низких температурах доминирующим каналом возбуждения собственной люминесценции в кристаллах LGBO являются оптические переходы (полоса поглощения) с переносом заряда от уровней потолка валентной зоны (O^{2-} 2p-орбитали) кристалла LGBO на уровни $4f^6 5d^1$ в матричном ионе Gd^{3+} .

4. ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ ДЕФЕКТОВ

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования люминесценции дефектов в кристаллах LGBO:Ce. В широком интервале температур от 10 до 500 К, в едином цикле исследований впервые было выполнено экспериментальное изучение люминесценции дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. Цикл исследований включал в себя изучение спектров фотолюминесценции (ФЛ), спектров ВФЛ, а также температурных зависимостей интенсивности ФЛ при различных условиях эксперимента. Исследована d-f люминесценции примесных ионов Ce^{3+} в двух конфигурациях (Ce1 и Ce2 центры), выявлено наличие нескольких различных механизмов температурного тушения этой люминесценции; обнаружена и исследована интенсивная низкотемпературная полоса ФЛ в «красной» области спектра при 1.93 эВ, которая проявляется только в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. В дополнение к этому, впервые для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce в едином цикле измерений получены экспериментальные данные по спектрам и кинетике затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), спектрам и кинетике затухания короткоживущего оптического поглощения (КОП); предложен и экспериментально обоснован альтернативный механизм возбуждения ИКЛ, объясняющий как повышенную интенсивность ИКЛ, так и неэкспоненциальный характер кинетики затухания ИКЛ.

Несмотря на то, что люминесценцию монокристаллов LGBO исследовали неоднократно ранее (например, [4, 5, 16]), однако основное внимание при этом было уделено либо собственной люминесценции матрицы, либо люминесценции трехвалентных примесных ионов редкоземельных элементов. Люминесценция дефектов решетки практически не изучена [43]. Литературные данные по люминесценции кристалловолоконных образцов были отрывочны и фрагментарны. Сравнительное исследование люминесценции дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce выполнено нами впервые.

Основные результаты наших исследований представлены в приоритетных публикациях [95, 97, 116-121].

4.1. Особенности низкотемпературной ($T = 10$ К) фотолюминесценции

Впервые выполнено комплексное исследование особенностей фотолюминесценции кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO:Ce в диапазоне температур 10-500 К. Несмотря на то, что фрагментарные данные по низкотемпературной ФЛ монокристаллов LGBO:Ce были получены ранее в [4, 5, 18], однако низкотемпературная ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, а также сравнительное изучение монокристаллических и кристалловолоконных образцов в едином цикле измерений - были выполнены нами впервые.

4.1.1. Спектры фотолюминесценции

На рисунке 4.1, *а* приведены спектры низкотемпературной ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при температуре $T = 10$ К и энергиях фотовозбуждения $E_{ex} = 3.54, 4.14$ и 5.18 эВ. Все спектры ФЛ имеют вид широкой (FWHM = 0.45 эВ), двугорбой полосы с максимумами при 2.97 и 3.22 эВ. Обращает на себя внимание асимметричность наблюдаемой полосы ФЛ, которая проявляется в «затянутости» спектра ФЛ при энергиях ниже 2.75 эВ. Возможная причина этого может быть связана с наличием малоинтенсивных, частично-перекрывающихся полос ФЛ в этой области энергий, которые не были разрешены в наших измерениях. Основная доля интенсивности ФЛ концентрируется в спектральной области 2.5-3.3 эВ, что сопоставимо с полосами люминесценции, возникающей вследствие излучательных $5d \rightarrow 4f$ переходов в примесных ионах Se^{3+} .

На рисунке 4.1, *б* приведены спектры ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при температуре $T = 300$ К и энергиях фотовозбуждения $E_{ex} = 3.50, 4.14$ и 5.16 эВ. Спектральная форма наблюдаемой полосы излучения ФЛ при $T = 300$ К зависит от параметров эксперимента, что свидетельствует о неэлементарном характере наблюдаемого спектра ФЛ. Центральная, доминирующая часть спектра (2.5-3.0 эВ) сопоставима с d-f люминесценцией ионов Se^{3+} . За пределами центральной полосы (2.5-3.0 эВ) не отмечено каких-либо других полос ФЛ. Это касается как низкоэнергетической части спектра (1.5-2.2 эВ),

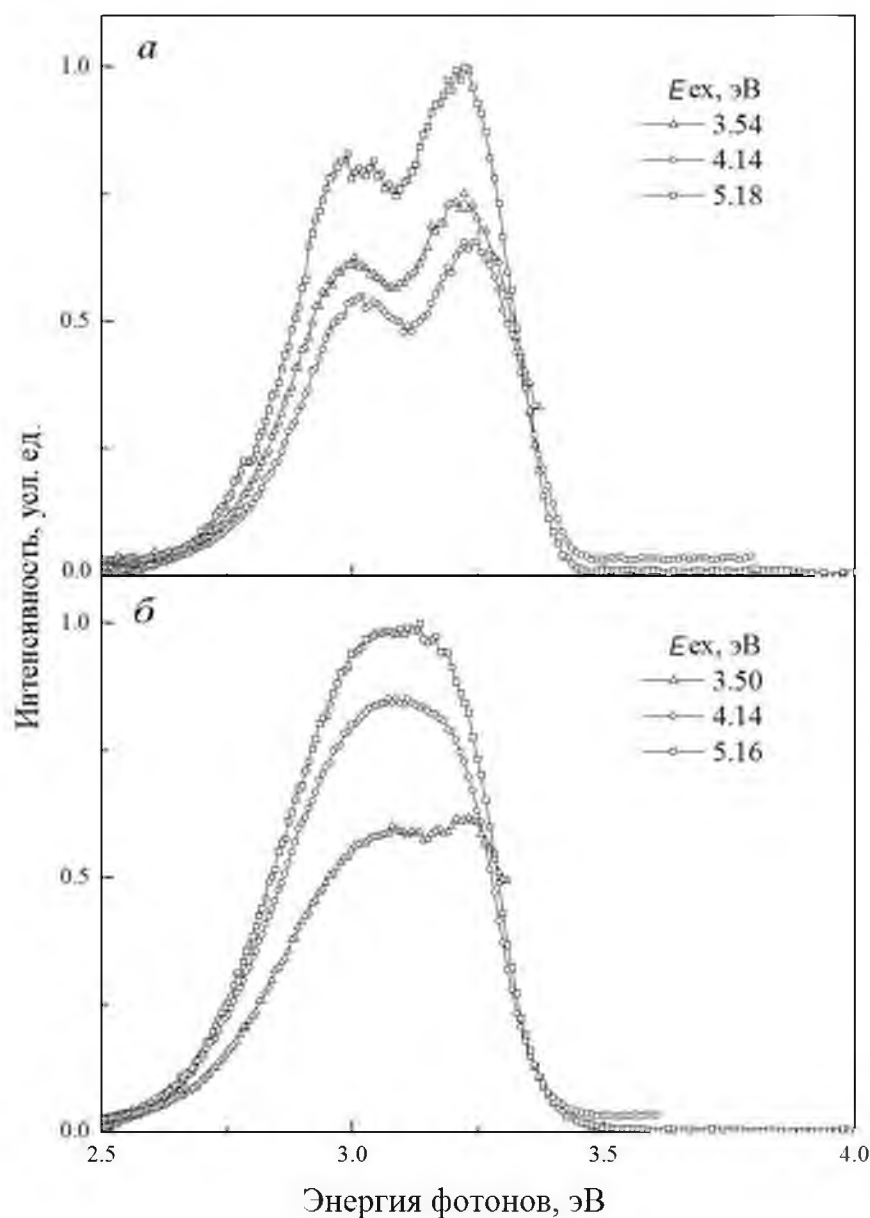


Рисунок 4.1 – Спектры ФЛ кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированные при температурах $T = 10$ (а) и 300 К (б) и энергии фотовозбуждения E_{ex} . Интенсивности спектров нормированы на интенсивность в наблюдаемом максимуме спектра для $E_{ex} = 5.16-5.18$ эВ. Точки соединены отрезками прямых линий для более удобного обозрения

так и высокоэнергетической части спектра (область энергии выше 3.5 эВ). На рисунке 4.2 приведены спектры ФЛ, зарегистрированные при $T = 10$ и 300 К для монокристалла LGBO:Ce при фотовозбуждении с энергиями $E_{ex} = 3.60, 4.05, 4.56$ и 5.13 эВ. В обоих случаях ($T = 10$ и 300 К) форма спектра зависит от эксперимен-

тальных параметров. Центральная, доминирующая часть спектра (2.5-3.0 эВ) обусловлена d-f люминесценцией ионов Ce^{3+} . При 10 К полоса ФЛ в центральной части спектра (2.5-3.0 эВ) состоит из двух частично-перекрывающихся полос при 2.97 и 3.22 эВ, с энергетическим зазором между пиками около 0.25 эВ. В диапазоне энергий 1.5-2.0 эВ нами не отмечено никаких полос излучения: наблюдаемая слабая люминесценция в этой области обусловлена "хвостом" центральной полосы, максимум которой расположен при более высоких энергиях.

Полученные экспериментальные данные вполне соответствуют современным представлениям о люминесценции ионов Ce^{3+} . Действительно, люминесценция ионов Ce^{3+} обусловлена разрешенными электродипольными переходами между самым низкоэнергетическим возбужденным состоянием $5d^1$ и основным состоянием $4f^1$. Основное состояние расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два подуровня ($^2F_{7/2}$ и $^2F_{5/2}$) с энергетическим зазором около 0.25 эВ [4, 53]. Разрешенные переходы на эти уровни обуславливают характерный двугорбый вид спектра ФЛ: наблюдаемый в эксперименте спектр d-f люминесценции Ce^{3+} состоит из дублета полос с максимумами при 2.88 и 3.13 эВ и расстоянием между пиками около 0.25 эВ. Наши экспериментальные данные по люминесценции монокристаллов LGBO:Ce согласуются с более ранними данными [4, 85, 104]. В работе [88] было показано, что в монокристалле LGBO:Ce дублет полос ФЛ при 2.88 и 3.13 эВ обусловлен излучательными d-f переходами в ионах Ce^{3+} , которые замещают регулярные ионы Gd^{3+} в бездефектной области кристалла (Ce2 центры). Наличие каких-либо дополнительных дефектов в непосредственной близости от ионов Ce^{3+} приводит к смещению полос ФЛ в низкоэнергетическую область спектра. В спектре ФЛ монокристалла LGBO:Ce на низкоэнергетическом скате основной полосы ФЛ в этом случае наблюдаются дополнительные полосы (центры Ce1) [88]. Наличие центров типа Ce1 полностью объясняет наблюдаемую в наших измерениях асимметрию основной полосы ФЛ Ce^{3+} (2.5-2.75 эВ) в кристалловолоконных и монокристаллических образцах LGBO:Ce (рисунок 4.1 и 4.2).

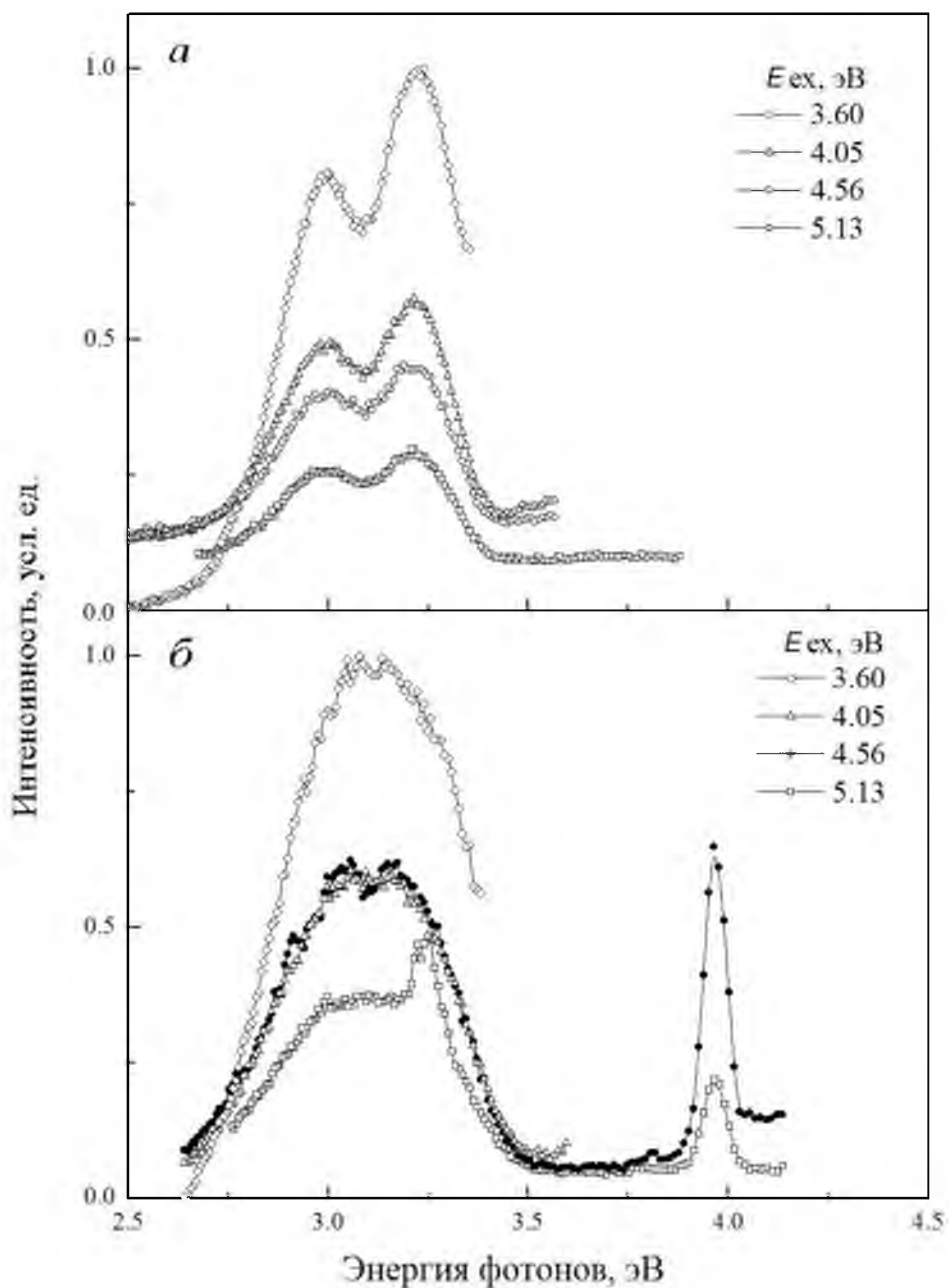


Рисунок 4.2 – Спектры ФЛ монокристалла LGBO:Ce, зарегистрированные при температурах $T = 10$ (а) и 300 К (б) и энергии фотовозбуждения E_{ex} . Интенсивности спектров нормированы на интенсивность в наблюдаемом максимуме спектра для $E_{ex} = 3.60$ эВ. Точки соединены отрезками прямых линий для более удобного обозрения

Люминесценция в диапазоне энергий 1.5-2.0 эВ может отличаться от таковой для центров типа Ce1. В случае кристалловолоконных образцов, интенсив-

ность ФЛ за пределами области 1.5-3.5 эВ не превышает уровень шума (рисунок 4.1). В случае монокристаллов LGBO:Ce, наблюдается интенсивный пик при 3.97 эВ, обусловленный излучательными $4f-4f$ (${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$) переходами в ионе Gd^{3+} , которые происходят из нижнего возбужденного состояния 6P_J на основное состояние ${}^8S_{7/2}$ [4, 5, 104].

4.1.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции

На рисунке 4.3 представлены спектры возбуждения фотолюминесценции (ВФЛ) кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 10$ и 300 К, наблюдаемой люминесценции в области энергий E_m .

Во всех исследованных случаях ($T = 10$ и 300 К) спектры ВФЛ, зарегистрированной люминесценции в области энергий ниже 2.2 эВ, не выявили каких-либо полос возбуждения. Самая низкоэнергетическая полоса ВФЛ при 3.5 эВ частично перекрывается с полосой при 4.0 эВ, а также с несколькими малоинтенсивными полосами в области энергий возбуждения около 4.5 эВ. Эти дополнительные полосы ВФЛ сливаются в квази-непрерывный спектр, интенсивность которого составляет около 25 % от максимума при 5.15 эВ (рисунок 4.3). В области высокоэнергетической области спектра доминирует широкая полоса ВФЛ с максимумом при 5.15 эВ. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения до 6.0 эВ, интенсивность люминесценции в спектре возбуждения снижается до порога детектирования.

При $T = 10$ К, спектры ВФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при 3.0 эВ, включают в себя несколько групп полос. Во-первых, это самая низкоэнергетическая полоса прямого фотовозбуждения оптических переходов $4f \rightarrow 5d$ в ионах Ce^{3+} (рисунок 4.3, а). Во-вторых, две частично-перекрывающиеся полосы при 3.5 эВ и 4.0 эВ, которые хорошо различимы при 10 К и обладают почти одинаковой интенсивностью около 70 % от максимальной интенсивности при 5.15 эВ. В-третьих, доминирующие полосы ВФЛ, расположенные при 5.15 и 5.5 эВ. Полосы ВФЛ при 4.0, 4.5 и 5.15 эВ по своему энергетическому положению совпадают с самыми низкоэнергетическими возбуж-

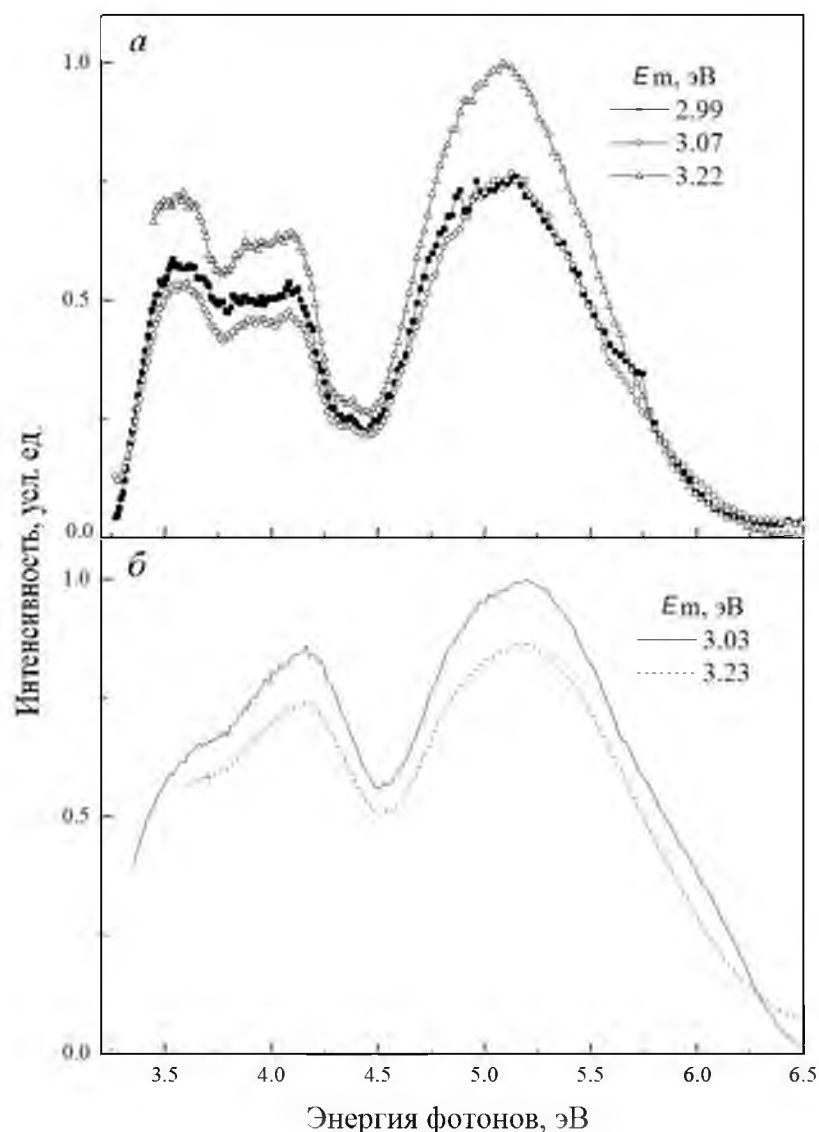


Рисунок 4.4 – Спектры ВФЛ образцов кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 10$ (а) и 300 К (б), наблюдаемой люминесценции в области энергий при E_m . Спектры сопоставимы по интенсивности в пределах панели денными состояниями матричных ионов Gd^{3+} . Это свидетельствует о возможности переноса энергии электронных возбуждений $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$. В работах [4, 5, 16] было показано, что самые низкоэнергетические электронные переходы ионов Gd^{3+} в LGBO:Ce соответствуют оптическим переходам в ионах Gd^{3+} из основного состояния ($^8S_{7/2}$) на самые низкоэнергетические возбужденные состояния 6P_J (4.0 эВ), 6I_J (4.5 эВ) и 6D_J (5.15 эВ).

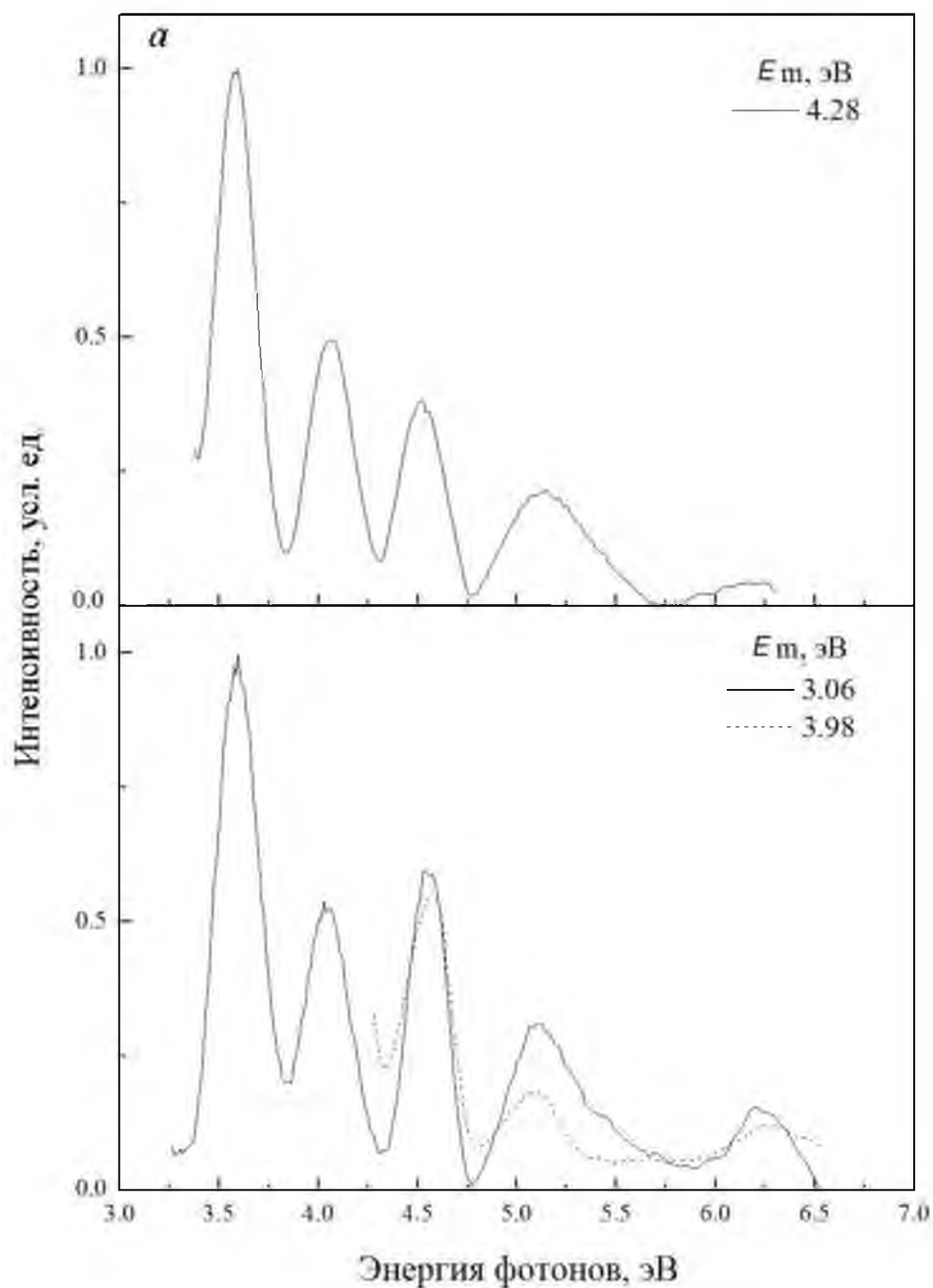


Рисунок 4.4 – Спектры ВФЛ образцов монокристалла LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 10$ (а) и 300 К (б), наблюдаемой люминесценции в области энергий при E_m . Спектры сопоставимы по интенсивности в пределах панели

При $T = 300$ К спектры ВФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при 3.0 эВ, соответствует, в основном, таковым для $T = 10$ К. Исключением являются полосы ВФЛ при 3.5 и 4.0 эВ, которые при комнатной температуре сливаются в одну полосу (рисунок 4.2, б).

На рисунке 4.4 приведены спектры ВФЛ монокристаллов LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 10$ (а) и 300 К (б), наблюдаемой люминесценции в области энергий при $E_{\text{м.}} = 3.06, 3.96$ и 4.28 эВ. Из рисунка 4.4 видно, что спектры ВФЛ, зарегистрированные для монокристалла LGBO:Ce при $T = 10$ и 300 К, наблюдаемой люминесценции при 3.0 и 4.0 эВ, состоят из нескольких интенсивных хорошо разрешенных полос (рисунок 4.4). В спектре ВФЛ доминирует самая низкоэнергетическая полоса при 3.6 эВ, которая обусловлена межконфигурационными $4f \rightarrow 5d$ переходами в ионах Ce^{3+} . Наличие интенсивных полос ВФЛ в более высокоэнергетической области спектра указывает на возможность эффективного переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным ионам. Действительно, при энергиях, соответствующих оптическим переходам на низкоэнергетические возбужденные состояния (${}^6\text{P}_J$ при 4.0 эВ, ${}^6\text{I}_J$ при 4.5 эВ, ${}^6\text{D}_J$ при 5.15 эВ и ${}^6\text{G}_J$ при 6.25 эВ) в ионах Gd^{3+} , происходит возбуждение матричных ионов. Данный процесс сопровождается переносом энергии электронных возбуждений вдоль цепочек ионов Gd^{3+} и завершается передачей этой энергии примесным ионам Ce^{3+} . Это обуславливает высокую эффективность фотовозбуждения люминесценции примесных ионов Ce^{3+} . Дальнейшее увеличение энергии возбуждения до 6.5 эВ приводит к быстрому уменьшению интенсивности люминесценции (рисунок 4.4).

4.1.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции

На рисунке 4.5 приведена температурная зависимость интенсивности ФЛ монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированная в температурном диапазоне от $T = 10$ до 400 К, наблюдаемой люминесценции при 3.0 эВ, при возбуждении в полосе при 3.65 эВ.

При анализе этой кривой отметим следующие важные обстоятельства. Во-первых, энергия $E_{\text{ex}} = 3.65$ эВ соответствует самым низкоэнергетическим оптическим переходам в ионах Ce^{3+} . При этом энергетический зазор между основным $4f$ состоянием иона Ce^{3+} и вершиной валентной зоны составляет 3.6 эВ, а зазор между нижним возбужденным $5d$ состоянием и дном зоны проводимости составляет

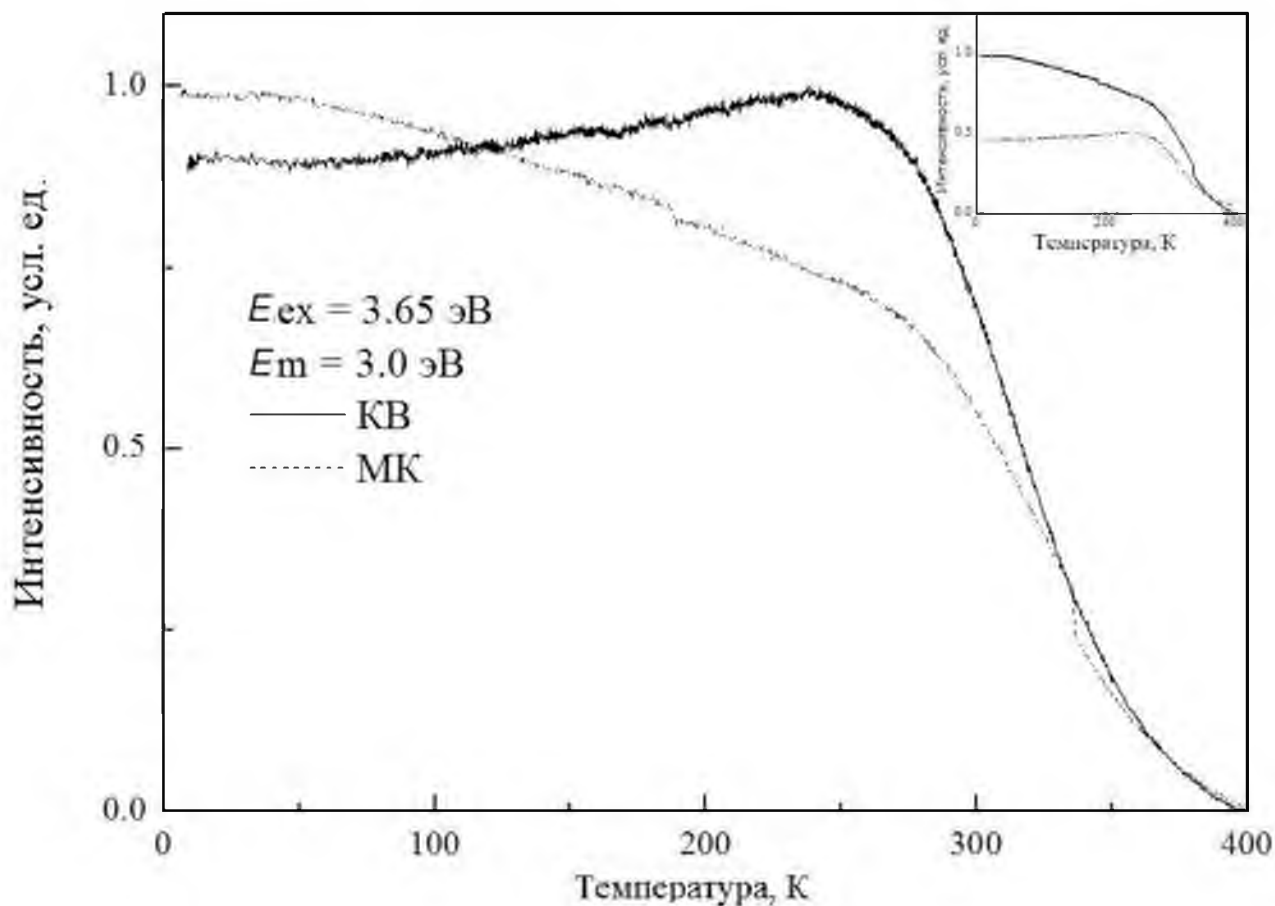


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость интенсивности ФЛ LGBO:Ce, зарегистрированная для кристалловолоконных (KV) и монокристаллических (МК) образцов, наблюдаемой люминесценции при 3.0 эВ, при возбуждении в полосе при 3.65 эВ. Интенсивности кривых (KV) и (МК) нормированы на единицу. На вставке показаны те же самые кривые при другом выборе нормировки

около 2 эВ [104]. Это исключает возможность внешнего тушения фотолюминесценции ($E_{ex} = 3.65$ эВ) во всем исследованном диапазоне температур. Во-вторых, основное тушение люминесценции во всех образцах (монокристаллы и кристалловолоконные образцы) происходит в температурной области 300-400 К (рисунок 4.5).

Это вполне согласуется с ранними данными работы [85], где при исследовании в области 80-400 К монокристаллов LGBO:Ce с малым содержанием примеси Ce^{3+} , было обнаружено внутрицентровое тушение люминесценции Ce^{3+} , подчиняющееся-

ся закону Мотта с энергией активации $E_a \approx 0.3$ эВ и характеристической температурой $T_{1/2} \approx 350$ К [85]. В третьих, в температурной области от 10 К до $T = T_{1/2}$ поведение кривых термического тушения кристалловолоконных и монокристаллических образцов существенно различается. Прежде всего, необходимо отметить немонотонный характер температурное тушения ФЛ кристалловолоконных образцов (рисунок 4.5): в области температур 80-250 К наблюдается возрастание интенсивности ФЛ (10-15 %), указывающее на наличие неидентифицированного термостимулированного процесса. В случае монокристаллических образцов, температурное тушение ФЛ происходит монотонно. Однако в температурной области 80-250 К спад интенсивности ФЛ происходит гораздо быстрее, чем это следует из закона внутрицентрального термического тушения (рисунок 4.5). Таким образом, впервые выполненное исследование температурного поведения (10-400 К) интенсивности ФЛ кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO:Ce показало, что наиболее существенные изменения интенсивности ФЛ происходят в температурной области выше $T = 80$ К. В этой связи, дальнейшие, более детальные исследования ФЛ кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO были выполнены в области температур 80-400 К.

4.2. Фотолюминесцентная спектроскопия при $T = 80-400$ К

Характеристики фотолюминесценции монокристаллов и кристалловолокон LGBO:Ce были исследованы с помощью ФЛ спектроскопии в диапазоне температур 80-500 К. Были проведены сравнительные спектроскопические исследования ФЛ (эмиссии и возбуждения) и их температурные характеристики. Была выявлена и исследована новая интенсивная полоса низкотемпературного излучения ФЛ при 1.9 эВ (FWHM = 0.3 эВ) [97].

4.2.1. Спектры фотолюминесценции

На рисунке 4.6 приведены спектры ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ К, $E_{ex} = 5.5$ и 5.2 эВ. При $E_{ex} = 5.5$ эВ, спектр ФЛ представлен широкой (FWHM = 0.45 эВ) полосой с максимумом при

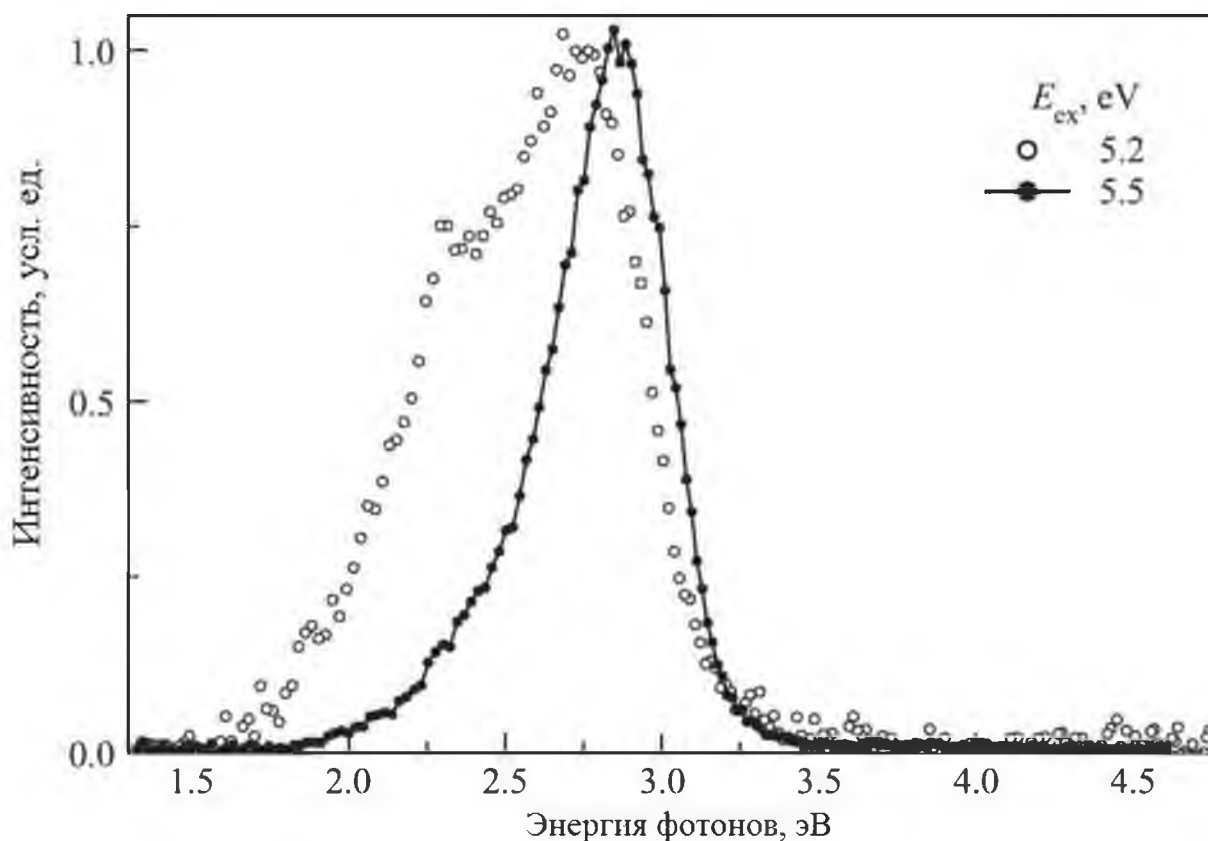


Рисунок 4.6 – Спектры ФЛ кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ К и энергии возбуждения E_{ex} . Интенсивность каждого спектра нормирована на единицу. Точки связаны отрезками прямых линий для удобства обозрения

2.85 эВ. Полоса ФЛ является асимметричной: низкоэнергетический скат (1.8-2.5 эВ) содержит серии перекрывающихся полос ФЛ меньшей интенсивности. Основная часть интенсивности ФЛ концентрируется в спектральной области 2.5-3.3 эВ, что сопоставимо с полосой ФЛ, обусловленной излучательными переходами $5d \rightarrow 4f$ в примесных ионах Ce^{3+} . Для интерпретации спектров ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce будем использовать понятие о центрах С1 (Ce^{3+} , ассоциированный с дефектом) и С2 (Ce^{3+} в бездефектной области) [85].

Наличие центров типа Сe1 вполне адекватно объясняет наблюдаемую асимметрию основной полосы ФЛ Ce^{3+} в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce (рисунок 4.6, кривая 5.5), а также изменение профиля спектров ФЛ при изменении энергии возбуждения $E_{ex} = 5.2$ эВ (рисунок 4.6, кривая 5.2). В работе

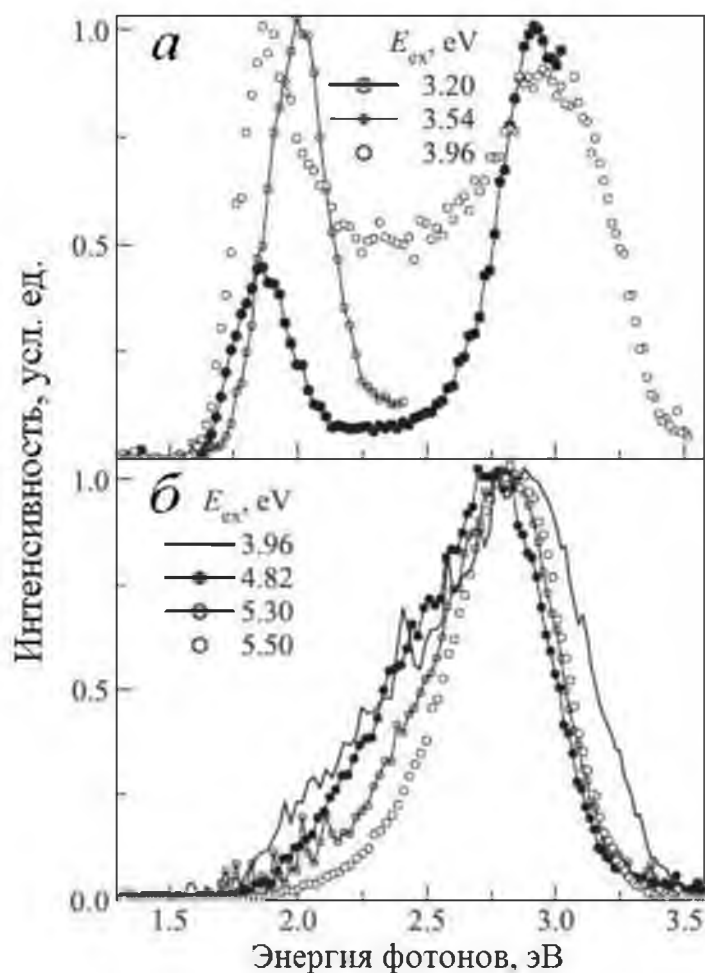


Рисунок 4.7 – Спектры ФЛ кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ (а) и 300 К (б) при возбуждении энергией E_{ex} . Интенсивность каждого спектра нормирована на единицу. Точки соединены отрезками прямых линий для удобства обозрения

[85] было показано, что спектры ВФЛ центров Ce1 и Ce2 лишь незначительно отличаются. Наши данные (рисунок 4.6) свидетельствуют, что фотоны энергией $E_{ex} = 5.2$ эВ возбуждают центры типа Ce1 более эффективно, чем это происходит при $E_{ex} = 5.5$ эВ. Это вызывает увеличение интенсивности люминесценции центров типа Ce1, которые проявляются в диапазоне энергий 2.0-2.8 эВ.

За пределами центральной области 1.5-3.5 эВ интенсивность ФЛ кристалловолоконных образцов не превышает уровень шума (рисунок 4.6). В спектрах ФЛ монокристаллов LGBO:Ce наблюдается интенсивный пик при 3.97 эВ, обусловленный излучательными 4f-4f переходами из возбужденного состояния 6P_1 в основное состояние ${}^8S_{7/2}$ в ионе Gd^{3+} [4, 5, 104].

На рисунке 4.7 приведены спектры ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированных при $T = 80$ и 300 К при фотовозбуждении различными энергиями E_{ex} .

При $T = 80$ К (рисунок 4.7, а) в спектре ФЛ кристалловолоконных образцов, зарегистрированных при энергии возбуждения $E_{ex} = 3.20$ эВ, наблюдается новая интенсивная полоса ФЛ при $E_m = 1.93$ эВ (FWHM = 0.29 эВ). Энергия возбуждения $E_{ex} = 3.20$ эВ соответствует прямому фотовозбуждению центров люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ. Энергия $E_{ex} = 3.20$ эВ находится ниже энергетического порога фотовозбуждения ионов Ce^{3+} ($E_m = 3.5$ эВ) и Gd^{3+} ($E_m = 3.97$ эВ) в LGBO:Ce. Увеличение энергии фотовозбуждения E_{ex} приводит к изменению параметров полосы фотолюминесценции (таблица 4.1).

Зависимость параметров наблюдаемого излучения ФЛ полосы при 1.93 эВ от энергии возбуждения (таблица 4.1) может указывать на неэлементарность полосы ФЛ. Действительно, низкоэнергетическая часть полосы излучения ФЛ (1.6-1.9 эВ) наблюдается только тогда, когда энергия возбуждения выше порогов возбуждения для ионов Ce^{3+} (3.5 эВ) и Gd^{3+} (3.97 эВ) в LGBO:Ce, то есть при наличии транспорта энергии электронных возбуждений с участием ионов Ce^{3+} и Gd^{3+} . Высокоэнергетическая часть полосы ФЛ (1.9-2.2 эВ) проявляется при прямом фотовозбуждении ($E_{ex} = 3.20$ эВ), рисунок 4.7, а).

Таблица 4.1 – Спектральные параметры полосы ФЛ при 1.93 эВ: энергетическое положение максимума полосы (E_m), полная ширина на полувысоте (FWHM), зарегистрированной для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при энергии возбуждения E_{ex}

Параметр	E_{ex} , эВ		
	3.20	3.54	3.96
E_m , эВ	2.00	1.85	1.85
FWHM, эВ	0.29	0.27	0.40

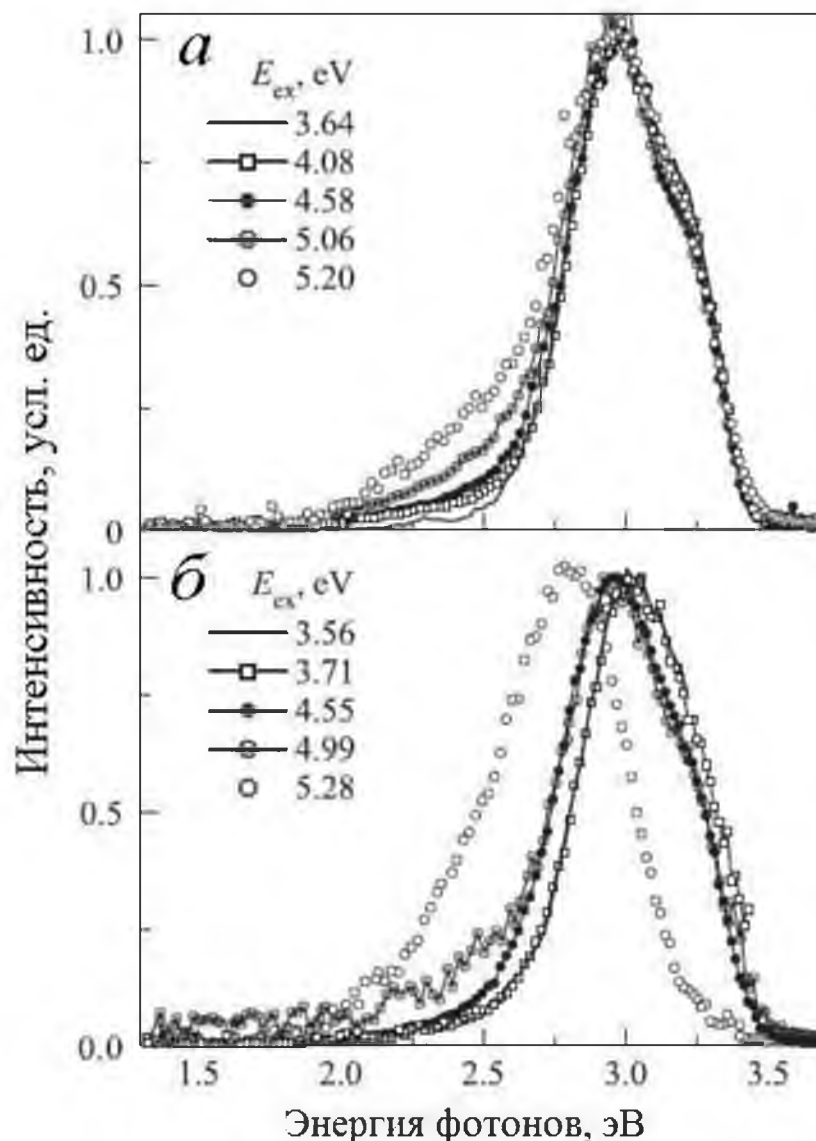


Рисунок 4.8 – Спектры ФЛ монокристалла LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ (а) и 300 К (б) при фотовозбуждении с энергией E_{ex} . Интенсивность каждого спектра нормирована на единицу. Точки соединены отрезками прямых линий для удобства обозрения

На рисунке 4.7, б приведены спектры ФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 300$ К при фотовозбуждении при различных энергиях E_{ex} . В диапазоне энергий 1.5-2.2 эВ спектры ФЛ не содержат каких-либо интенсивных полос излучения. Это подтверждает низкотемпературное происхождение полосы ФЛ при 1.85-2.0 эВ (рисунок 4.7, а). Спектральная форма наблюдаемой полосы ФЛ при $T = 300$ К зависит от параметров эксперимента, что свидетельствует в пользу неэлементарной природы спектра ФЛ. Центральная до-

минирующая часть спектра ФЛ (2.5-3.0 эВ) сопоставима с d-f люминесценцией ионов Ce^{3+} , обусловленной излучательными переходами в центрах Ce2. Малоинтенсивную ФЛ при 1.8-2.5 эВ следует отнести к люминесценции центров типа Ce1. Из рисунка 4.7, б следует, что соотношение интенсивностей ФЛ центров типа Ce1 и Ce2 ($I [\text{Ce1}] / I [\text{Ce2}]$) в кристалловолоконных образцах возрастает с уменьшением энергии возбуждающих фотонов. При определенных экспериментальных условиях в кристалловолоконных образцах наблюдается дополнительная полоса излучения ФЛ при 3.0-3.4 эВ, обусловленная наличием неидентифицированных дефектов (рисунок 4.7, б, кривая 3.96).

На рисунке 4.8 приведены спектры ФЛ монокристалла LGBO:Ce при $T = 80$ и 300 К, зарегистрированные при фотовозбуждении при различных энергиях E_{ex} . Спектральный профиль наблюдаемых полос ФЛ при $T = 80$ и 300 К зависит от экспериментальных условий. Центральная, доминирующая часть спектра (2.5-3.0 эВ) сопоставима с d-f люминесценцией ионов Ce^{3+} , обусловленной излучательными переходами в центрах Ce2. В отличие от кристалловолоконных образцов (рисунок 4.7), в спектрах ФЛ (2.0-2.5 эВ) монокристаллов LGBO:Ce (рисунок 4.8) наблюдается противоположная тенденция: отношение интенсивностей ФЛ для центров типа Ce1 и Ce2 ($I [\text{Ce1}] / I [\text{Ce2}]$) в монокристаллах LGBO:Ce уменьшается с уменьшением энергии возбуждающих фотонов. В диапазоне энергий 1.5-2.0 эВ нами не отмечено никаких полос ФЛ. Незначительная интенсивность люминесценции в этой области энергий обусловлена "хвостом" полосы ФЛ, которая расположена при более высоких энергиях. Однако имеет место одно исключение, при $E_{\text{ex}} = 5.28$ эВ фотолюминесценция монокристаллов LGBO:Ce всегда сосредоточена в диапазоне энергий 2.0-3.4 эВ (рисунок 4.8, кривая 5.28).

4.2.2. Спектры возбуждения фотолюминесценции

На рисунке 4.9 представлены спектры ВФЛ зарегистрированные для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при $T = 80$ и 300 К, наблюдаемой люминесценции при $E_m = 1.93$ и 2.85 эВ.

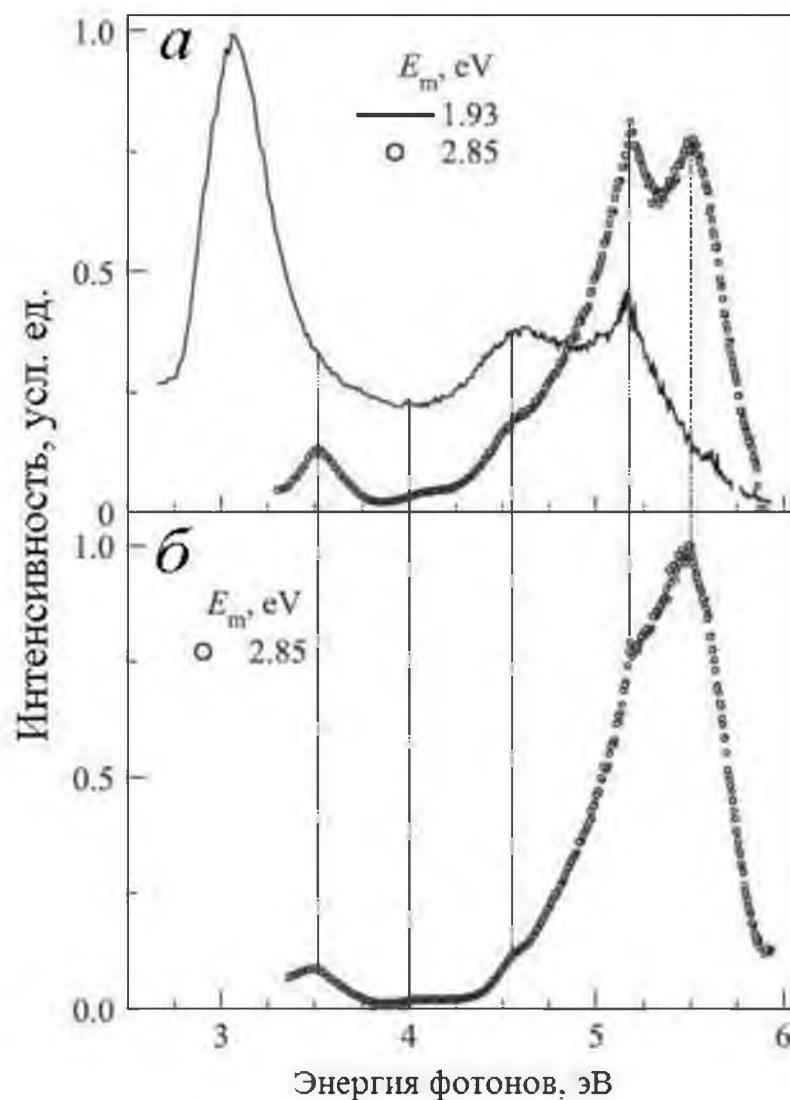


Рисунок 4.9 – Спектры ВФЛ кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ (а) и 300 К (б), наблюдаемой люминесценции при E_m . Интенсивность каждого спектра нормирована на единицу

Обсудим вначале спектры ВФЛ, зарегистрированной люминесценции в полосе при $E_m = 1.93$ эВ. Эти спектры ВФЛ представлены только для $T = 80$ К, так как при комнатной температуре полоса ФЛ при 1.93 эВ не зарегистрирована. При $T = 80$ К в спектре ВФЛ доминирует самая низкоэнергетическая полоса возбуждения при $E_{ex} = 3.0$ эВ (FWHM ≈ 0.55 эВ). Высокоэнергетический скат полосы частично перекрывается с несколькими малоинтенсивными полосами в области энергий возбуждения $E_{ex} = 3-4$ эВ. Эти дополнительные полосы ВФЛ сливаются в квази-непрерывный спектр, интенсивность которого составляет около 25 % от

максимума при $E_{\text{ex}} = 3.0$ эВ (рисунок 4.9). В более высокоэнергетической области спектра ВФЛ наблюдаются хорошо разрешенные полосы при $E_{\text{ex}} = 4.5$ и 5.15 эВ. При дальнейшем увеличении энергии возбуждения до $E_{\text{ex}} = 6.0$ эВ, интенсивность люминесценции уменьшается почти до фонового уровня. Необходимо отметить важное обстоятельство: доминирующая полоса ВФЛ при $E_{\text{ex}} = 3.0$ эВ, зарегистрированной люминесценции при $E_{\text{m}} = 1.93$ эВ, по энергетическому положению совпадает со спектром люминесценции Ce^{3+} в LGBO:Ce. Это создает предпосылки для эффективной передачи энергии электронных возбуждений от центров Ce^{3+} к центрам люминесценции при 1.93 эВ.

При наблюдении люминесценции при $E_{\text{m}} = 2.85$ эВ, спектры ВФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce были зарегистрированы при обеих температурах. При $T = 80$ К, спектры ВФЛ состоят из следующих полос. Самая низкоэнергетическая полоса соответствует прямому фотовозбуждению оптических переходов $4f \rightarrow 5d$ в ионах Ce^{3+} (рисунок 4.9, а). Интенсивность полосы возбуждения при $E_{\text{ex}} = 3.5$ эВ составляет около 15 % от максимальной интенсивности, наблюдаемой в диапазоне энергий возбуждения 3-6 эВ. Доминирующие полосы ВФЛ расположены при $E_{\text{ex}} = 5.15$ и 5.5 эВ. Кроме того, в спектре ВФЛ наблюдаются два «горба» при $E_{\text{ex}} = 4.0$ и 4.5 эВ. Отметим совпадение энергетических положений особенностей в двух различных спектрах ВФЛ. Действительно, спектры ВФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_{\text{m}} = 2.85$ эВ, включают в себя полосы возбуждения при $E_{\text{ex}} = 3.0$ и 5.15 эВ, и два «горба» при 4.0 и $E_{\text{ex}} = 4.5$ эВ. Энергетические позиции всех четырех особенностей сопоставимы с таковыми для спектров ВФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_{\text{m}} = 1.93$ эВ. Это свидетельствует в пользу наличия переноса энергии электронных возбуждений от Ce^{3+} к центрам люминесценции при 1.93 эВ. Наличие полос возбуждения при $E_{\text{ex}} = 4.0$, 4.5 и 5.15 эВ может свидетельствовать о переносе энергии от Gd^{3+} к ионам Ce^{3+} . В работах [4, 5, 16] было показано, что самые низкоэнергетические полосы ВФЛ в матрице LGBO соответствуют оптическим переходам из основного состояния ($^8\text{S}_{7/2}$) на возбужденные состояния $^6\text{P}_J$ (4.0 эВ), $^6\text{I}_J$ (4.5 эВ) и $^6\text{D}_J$ (5.15 эВ) в ионах Gd^{3+} . Полоса ВФЛ при $E_{\text{ex}} = 5.5$ эВ, зарегистрированной люминесценции при $E_{\text{m}} =$

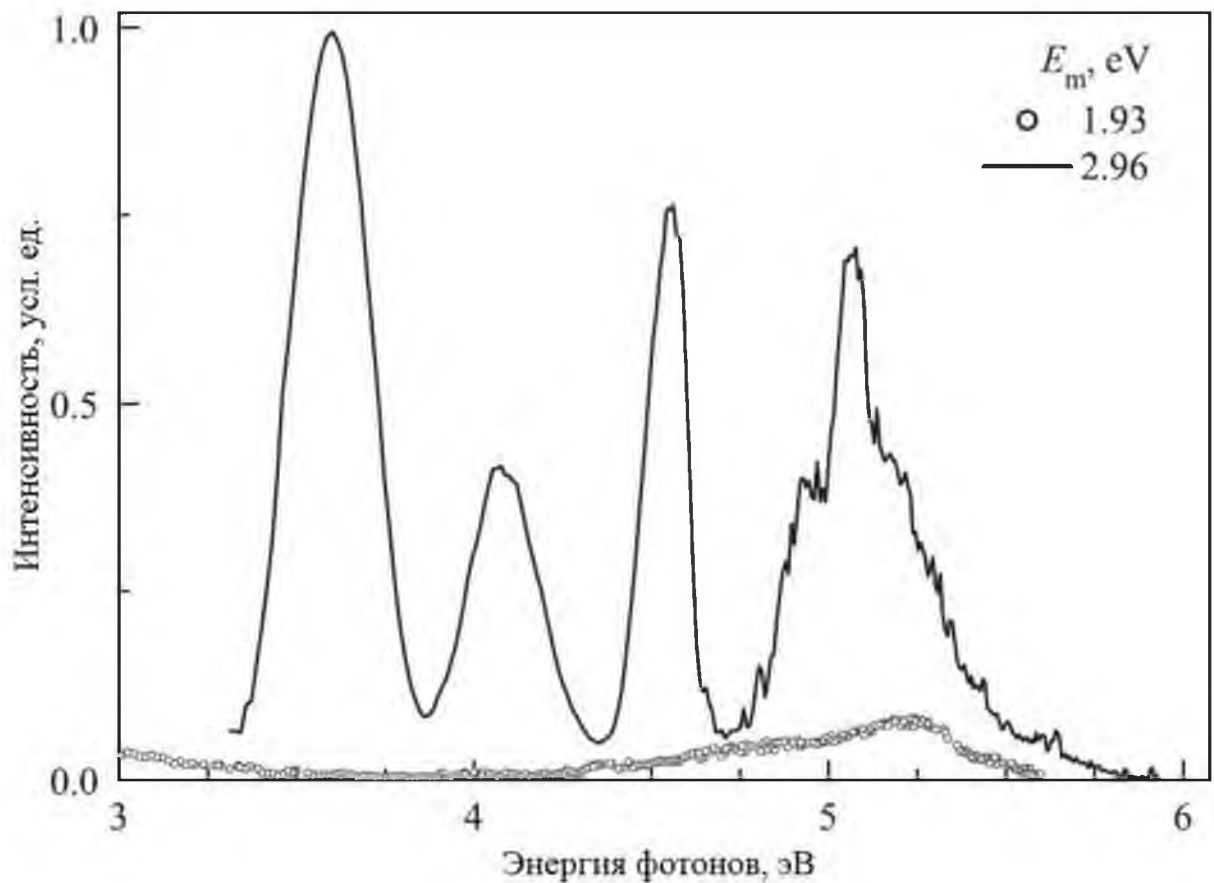


Рисунок 4.10 – Спектры ВФЛ монокристалла LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ К, наблюдаемой люминесценции при E_m . Кривые нормированы: (2.96)-на максимум интенсивности, (1.93)-произвольным образом

2.85 эВ, практически не коррелирует с характеристиками спектра ВФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ (рисунок 4.9, а).

При комнатной температуре спектры ВФЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 2.85$ эВ, соответствует, в основном, таковым для $T = 80$ К. Исключением является полоса ВФЛ при $E_{ex} = 5.15$ эВ, которая при комнатной температуре проявляется только в виде маленького «горба» (рисунок 4.9, б).

На рисунке 4.10 приведены спектры ВФЛ монокристалла LGBO:Ce, зарегистрированные при $T = 80$ К, наблюдаемой люминесценции при $E_m = 1.93$ и 2.96 эВ. Интенсивность первого спектра ВФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ, пренебрежимо низка. По нашему мнению, кривая 1.93 (ри-

сунок 4.10) обусловлена вкладами от «хвостов» других полос ФЛ. Это вполне согласуется с экспериментальными данными по спектрам люминесценции (рисунок 4.8), которые указывают на низкую интенсивность ФЛ при $T = 80$ К, зарегистрированную для монокристаллов LGBO:Ce в области энергий ниже 2.2 эВ.

Второй спектр ВФЛ монокристаллов LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 2.96$ эВ, состоит из нескольких интенсивных хорошо разрешенных полос (рисунок 4.10, кривая 2.96). Самая низкоэнергетическая полоса возбуждения при $E_{ex} = 3.6$ эВ доминирует в спектре ВФЛ, она обусловлена оптическими переходами $4f \rightarrow 5d$ в ионах Ce^{3+} . Наличие нескольких более высокоэнергетических полос возбуждения указывает на эффективную передачу энергии электронных возбуждений вдоль цепочек ионов Gd^{3+} . При энергиях, соответствующих пикам в спектре ВФЛ, происходят оптические переходы из основного состояния ионов Gd^{3+} ($^8S_{7/2}$) на нижние возбужденные состояния 6P_J (4.0 эВ), 6I_J (4.5 эВ) и 6D_J (5.15 эВ) в ионах Gd^{3+} . Дальнейшее увеличение энергии возбуждения ($E_{ex} = 5.5-6.0$ эВ) сопровождается быстрым уменьшением интенсивности люминесценции (рисунок 4.10, кривая 2.96).

4.2.3. Температурная зависимость интенсивности фотолюминесценции

На рисунке 4.11 приведена температурная зависимость ($T = 80-500$ К) интенсивности ФЛ кристалловолоконных образцов, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ, при фотовозбуждении при различных энергиях E_{ex} . В случае прямого фотовозбуждения (самая низкоэнергетическая полоса ВФЛ при $E_{ex} = 3.0$ эВ) температурная зависимость интенсивности ФЛ в Аррениусовых координатах аппроксимируется прямой линией с наклоном E_a/k_B , соответствующей энергии активации $E_a = 0.02$ эВ. Для аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 4.11) использовали следующее выражение:

$$I(T) = I_0 \left[1 + \omega \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \right]^{-1}, \quad (4.1)$$

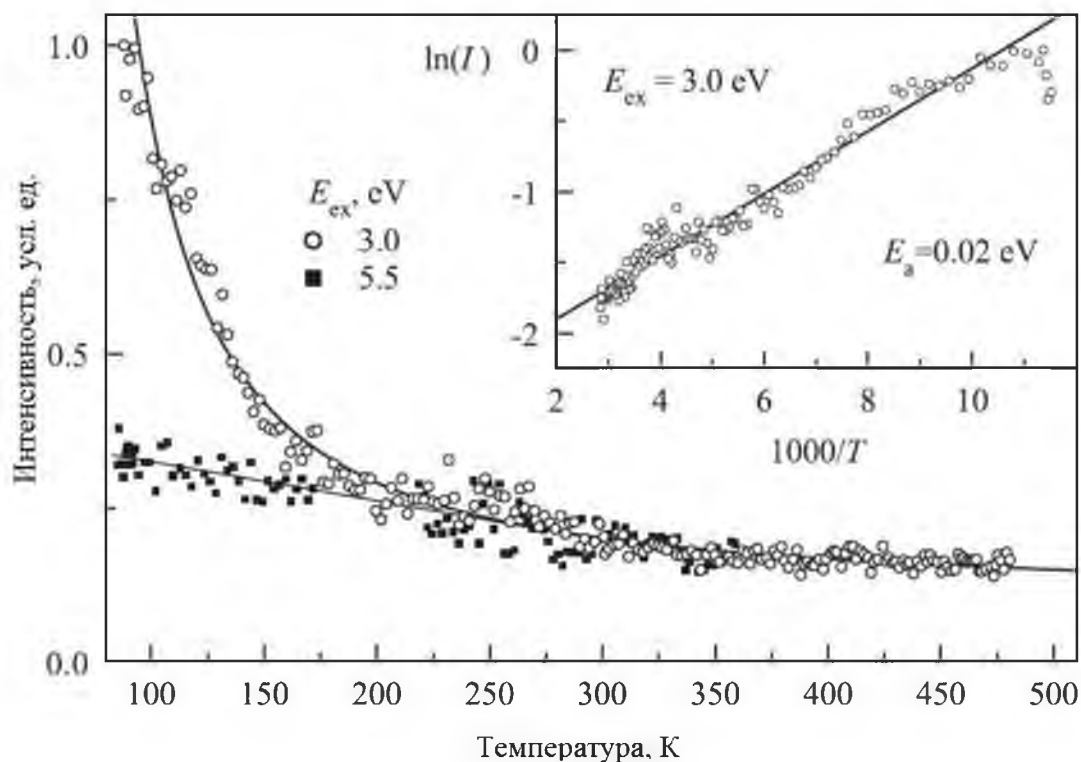


Рисунок 4.11 – Температурная зависимость интенсивности ФЛ кристалловолокна LGBO:Ce, зарегистрированной наблюдаемой люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ, при фотовозбуждении при различных энергиях E_{ex} . На вставке показан участок этой кривой в Аррениусовых координатах, используемый для определения энергии активации (E_a) термического тушения. Сплошными кривыми показаны результаты наилучшей аппроксимации

где E_a – энергия термической активации процесса тушения, эВ; ω – безразмерный предэкспоненциальный множитель; k_B – постоянная Больцмана, эВ/К; T – температура, К. Действительно, в Аррениусовых координатах, зависимость (4.1) соответствует прямой линии с наклоном E_a/k_B . В математическом смысле, зависимость (4.1) соответствует закону Мота для внутрицентрового тушения люминесценции. Однако для более детального выяснения механизма термического тушения люминесценции при $E_m = 1.93$ эВ необходимо ее исследование в области температур ниже $T = 80$ К. Технические возможности использованной низкотемпературной установки, к сожалению, не позволили выполнить такое исследование. Поэтому

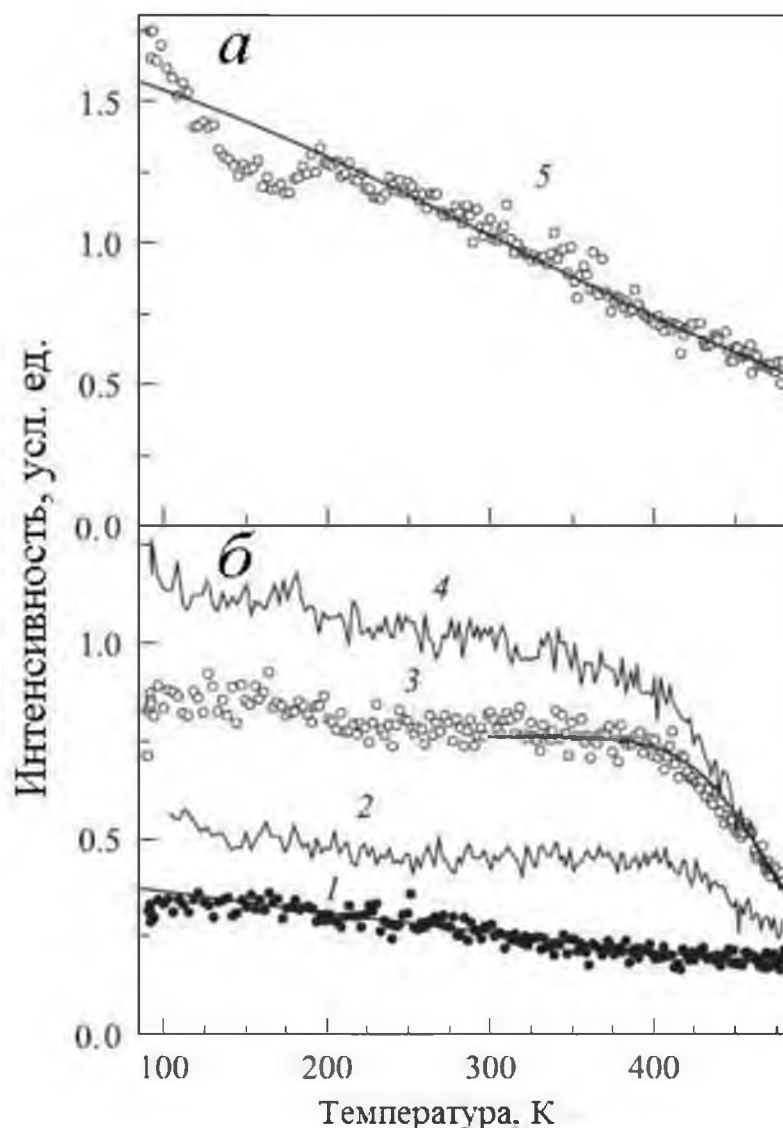


Рисунок 4.12 – Температурная зависимость интенсивности ФЛ кристалловолокон LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ при фотовозбуждении при $E_{ex} = 3.5$ (5), 4.0 (1), 4.5 (2), 5.0 (3) и 5.5 эВ (4). Сплошные гладкие линии соответствуют аппроксимации зависимостями (4.2) (кривые 5, а; 1, б) и (4.1) (кривая 3, б)

использование выражения (4.1) здесь обосновано лишь формально с точки зрения наилучшей аппроксимации.

При энергии фотовозбуждения $E_{ex} = 5.5$ эВ, возбужденные состояния ионов Gd^{3+} и Ce^{3+} участвуют в процессе переноса энергии. В этом случае (рисунок 4.11), температурная зависимость интенсивности ФЛ при $E_m = 1.93$ эВ обусловлена, в

значительной мере, процессом переноса энергии электронных возбуждений через возбужденные состояния ионов Gd^{3+} и Ce^{3+} .

На рисунке 4.12 приведены температурные зависимости интенсивностей ФЛ кристалловолоконных образцов, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ, при различных энергиях возбуждения E_{ex} .

В случае прямого фотовозбуждения (самая низкоэнергетическая полоса ВФЛ при $E_{ex} = 3.5$ эВ), наилучшая аппроксимация температурной зависимости ФЛ (рисунок 4.12, кривая 5) достигнута при использовании следующего выражения:

$$I(T) = I_0 \left[1 + P \exp\left(\frac{T}{T_0}\right) \right]^{-1}, \quad (4.2)$$

где P – безразмерный предэкспоненциальный множитель; I_0 и T_0 – константы. Наилучшее приближение было достигнуто с параметрами $P = 0.17$ и $T_0 = 170$ К. В математическом смысле, выражение (4.2) соответствует закону Стрита, однако для идентификации механизма термического тушения люминесценции в LGBO:Ce необходимы детальные исследования этой зависимости в низкотемпературной области при $T \rightarrow 0$. На данном этапе исследований, обоснованность применения выражения (4.2) вытекает только из условия наилучшей аппроксимации на исследованном интервале температур. Несмотря на это, с точки зрения математики выражение (4.2) может косвенно указывать на наличие статического разупорядочения в наблюдаемых системах. Это вполне ожидаемо для кристалловолоконных образцов и не может быть исключено для монокристаллических образцов после радиационно-термических воздействий. В ряде случаев, достижение наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по термическому тушению интенсивности ФЛ, потребовало одновременного учета обоих математических выражений (4.1 и 4.2), (рисунок 4.11 и 4.12, кривая 5).

При возрастании энергии возбуждения E_{ex} , температурная зависимость интенсивности ФЛ продолжает качественно согласовываться с формулой (4.2), но значения параметров аппроксимации незначительно изменяются. Например, при

$E_{\text{ex}} = 4.0$ эВ (рисунок 4.12, кривая 1) были получены следующие параметры наилучшей аппроксимации: $P = 0.90$ и $T_0 = 360$ К.

Однако при дальнейшем возрастании энергии возбуждения ($E_{\text{ex}} \geq 4.5$ эВ), характер температурной зависимости интенсивности ФЛ радикально меняется (рисунок 4.12, кривые 2-4). Низкотемпературная часть экспериментальных данных по-прежнему описывается уравнением (4.2), а высокотемпературная часть экспериментальных данных демонстрирует быстрый спад интенсивности ФЛ (рисунок 4.12, кривые 2-4). При температурах $T > 400$ К экспериментальные данные по термическому тушению интенсивности ФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ ($E_{\text{ex}} = 5.0$ эВ), были аппроксимированы уравнением (4.1) со следующими параметрами: $E_a = 0.699$ эВ, $\omega = 2.3 \times 10^7$. По нашему мнению, механизм температурного тушения в этом случае обусловлен внешним тушением люминесценции, который может происходить путем переноса электрона с высоковозбужденного уровня иона Ce^{3+} на состояния дна зоны проводимости (автоионизационные состояния вблизи дна зоны проводимости). Приведем ряд аргументов в пользу данного предположения. Во-первых, основной $4f^1$ уровень ионов Ce^{3+} в LGBO:Ce расположен при $E_{4f} = 3.6$ эВ выше вершины верхней валентной зоны [104]. Сумма энергий будет выглядеть следующим образом:

$$E_{4f} + E_{\text{ex}} + E_a = 3.6 + 5.0 + 0.699 = 9.299 \text{ эВ.}$$

Для LGBO:Ce это вполне согласуется со значением ширины запрещенной зоны $E_g = 9.3$ эВ [89]. Во-вторых, проведем оценку энергии активации внешнего тушения люминесценции, происходящего путем переноса электрона с возбужденного уровня центра свечения на состояния дна зоны проводимости. В работе [122] П. Доренбос обосновал применимость в таком случае следующей формулы (т.н. формула Доренбоса)

$$E_a = T_{1/2} / 680, \quad (4.3)$$

где $T_{1/2}$ – характеристическая температура, при которой начальная интенсивность ФЛ уменьшается в два раза. Приняв $T_{1/2} = 475$ К (рисунок 4.12, кривая 3), из фор-

мулы (4.3) получаем $E_a = 0.69$ эВ. Это вполне согласуется с нашими данными $E_a = 0.699$ эВ. Разумно округлить полученные значения: $E_a \approx 0.7$ эВ.

В серии изученных нами монокристаллических и кристалловолоконных образцов, только в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce наблюдались признаки внешнего тушения интенсивности фотолюминесценции путем переноса электрона с возбужденного состояния центра Ce^{3+} на уровни дна зоны проводимости. В то же время, для монокристаллов LGBO:Ce, не испытывавших значительных радиационно-термических нагрузок, характерным является внутрицентровое тушение люминесценции Ce^{3+} (формула (4.1), $E_a \approx 0.3$ эВ, $T_{1/2} \approx 350$ К).

На рисунке 4.13 приведены температурные зависимости интенсивности ФЛ для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.95\text{-}4.0$ эВ при возбуждении различными энергиями $E_{ex} = 4.5\text{-}5.5$ эВ. В случае $E_{ex} = 4.5\text{-}5.0$ эВ, интенсивность ФЛ, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.95\text{-}4.0$ эВ, монотонно возрастает в интервале температур T от 100 до 500 К. Из рисунка 4.13 (кривые 4.5 (МК) и 5.0 (МК)) видно, что отношение интенсивностей ФЛ $\eta = I(500 \text{ К}) / I(100 \text{ К})$ достигает трех. В работе [123] была предложена интерпретация температурной зависимости интенсивности собственной ФЛ кристаллов LGBO:Ce с использованием модели двух конкурирующих процессов переноса энергии электронных возбуждений. Первый процесс обусловлен миграцией электронных возбуждений вдоль цепочек ионов Gd^{3+} , а второй процесс обусловлен внутрицентральной излучательной релаксацией возбужденного состояния иона Gd^{3+} . В работе [123] было показано, что η может выступать в качестве меры совершенства монокристалла LGBO:Ce: чем выше значение параметра η , тем более совершенен монокристалл. При $E_{ex} = 5.5$ эВ, эффект «нарастания» интенсивности ФЛ в монокристаллах не наблюдается, поскольку $\eta = 1$ (рисунок 4.13, кривая 5.5 (МК)). Для случая монокристалла LGBO:Ce это может косвенно указывать, что эффективность переноса энергии электронных возбуждений посредством миграции катионных экситонов, происходящая вдоль цепочек ионов Gd^{3+} , зависит от энергии возбуждения E_{ex} . Миграция катионных экситонов по возбужденным состояниям 6P_J и 6I_J ионов Gd^{3+} явля-

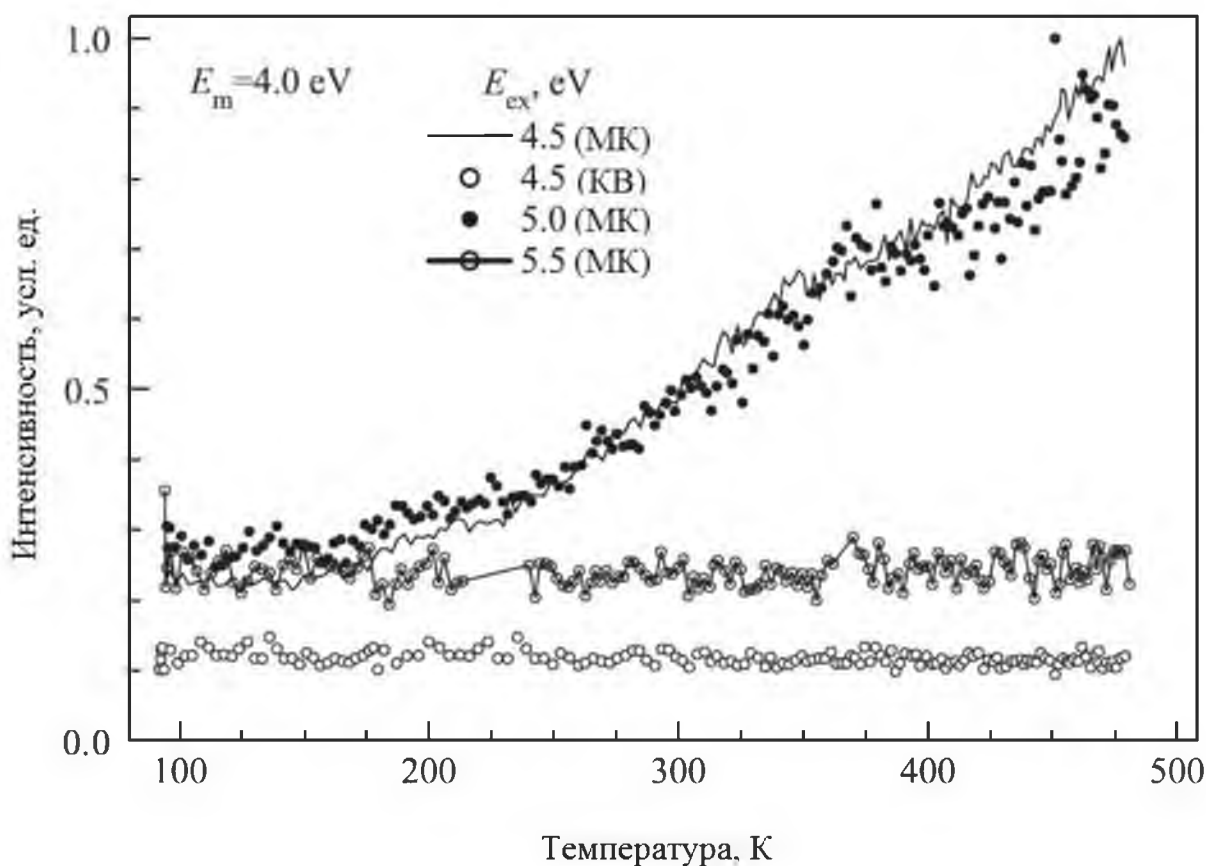


Рисунок 4.13 – Температурные зависимости интенсивностей ФЛ монокристаллов (МК) и кристалловолоконных (КВ) образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при возбуждении энергией E_{ex} , наблюдаемой люминесценции при $E_m = 4.0$ эВ. Кривые (МК) нормированы до совпадения интенсивностей при 100 К, кривая (КВ) нормирована произвольно для удобства обозрения

ется более эффективной, чем миграция по высоковозбужденным состояниям (например, 6D_1). Это вполне согласуется с модельными представлениями, развитыми в работе [123].

В случае кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, интенсивность собственной люминесценции при $E_m = 3.95-4.0$ эВ является незначительной, ее зависимость от температуры не наблюдается (рисунок 4.13, кривая 4.5 (КВ)). В этом случае значение $\eta = 1$ может соответствовать наличию статического разупорядочения кристаллической решетки, возникающей из-за большого количества различных дефектов, введенных в процессе производства кристалловолоконных образцов.

4.3. Катодолюминесценция и короткоживущее оптическое поглощение

Дополнительная информация о точечных дефектах монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce была получена методом импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности. В рамках данного метода исследованы спектры и кинетика импульсной катодолюминесценции (ИКЛ), а также спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения (КОП). Несмотря на то, что монокристаллы LGBO были изучены этим методом ранее [43, 42], однако результаты по ИКЛ и КОП кристалловолоконных образцов LGBO получены нами впервые. Основные экспериментальные результаты данного цикла представлены в нашей приоритетной публикации [95]¹.

4.3.1. Спектры и кинетика затухания ИКЛ

Воздействие импульсным электронным пучком наносекундной длительности приводит к возбуждению интенсивной катодолюминесценции LGBO:Ce. На рисунке 4.14 приведен спектр ИКЛ с временным разрешением, зарегистрированный для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при $T = 80$ и 300 К. Спектральный профиль люминесценции в области энергий 2.5-3.4 эВ сопоставим со спектром ФЛ (например, рисунок 4.1), обусловленным межконфигурационными излучательными d-f переходами в примесных ионах Ce^{3+} . Отметим, что в сравнении со спектром фотолюминесценции (рисунок 4.1), времяразрешенные спектры ИКЛ (рисунок 4.14) характеризуются заметным «разбросом» экспериментальных точек, что на качественном уровне указывает на существенную дисперсию экспериментальных данных. Это обусловлено инструментальными причинами, а именно, некоторой девиацией плотности электронного пучка (см. гл. 2) при регистрации спектра ИКЛ «по точкам». Из сравнения спектров ИКЛ с временным разрешением, зарегистрированных при комнатной температуре (рисунок 4.14, а), видно, что основная доля светосуммы затухает во временном интервале до 250 нс. Кроме то-

¹ Публикация [94] выполнена совместно с М.С. Киселевой, осуществившей численное моделирование кинетики пострадиационных процессов в LGBO. Эти результаты не включены в нашу работу.

го, во всех случаях затухание происходит равномерно по спектру. При $T = 80$ К интенсивность ИКЛ затухает сравнительно медленно, что может свидетельствовать о «замораживании» термостимулированных процессов, участвующих в возбуждении люминесценции. Изучение термостимулированных процессов в кри-

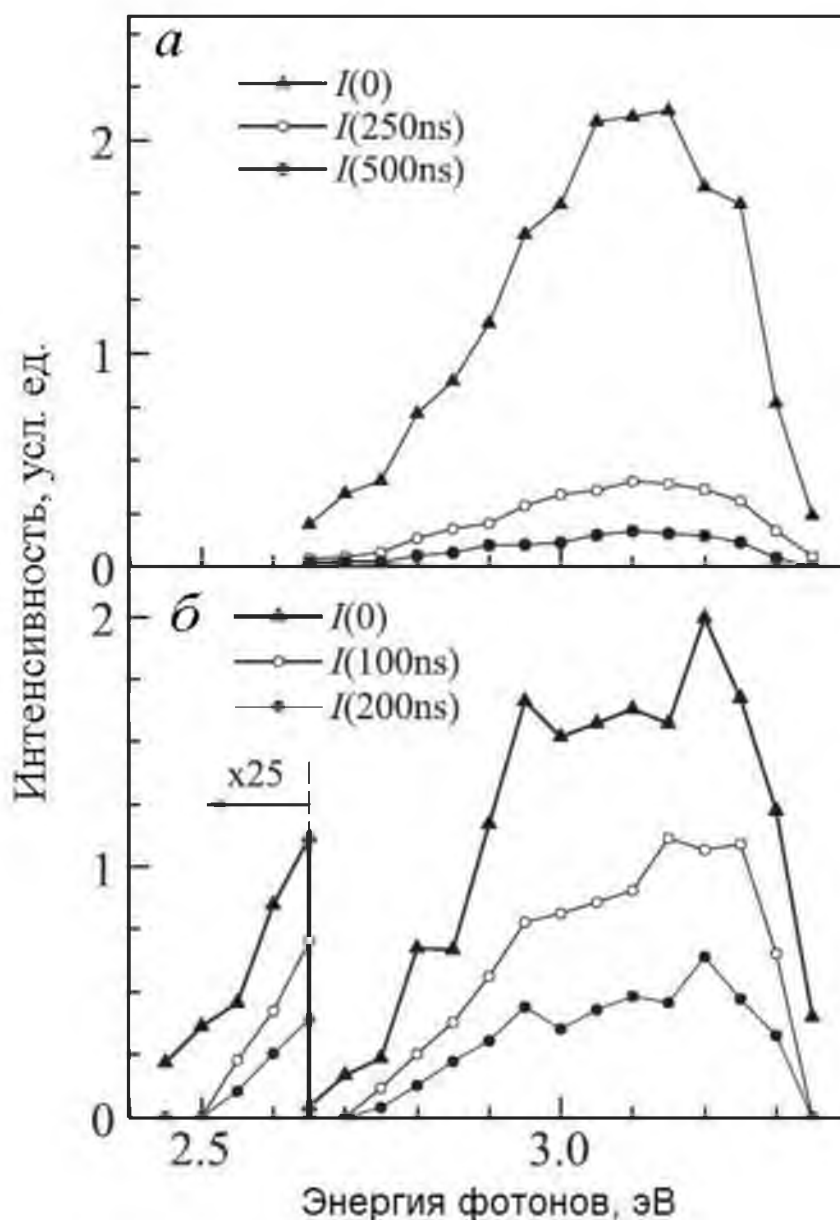


Рисунок 4.14 – Спектры ИКЛ кристалловолокна LGBO, зарегистрированные при $T = 300$ (а) и 80 К (б) сразу после окончания импульса возбуждения ($I(0)$) и с задержкой на заданное время ($I(\Delta T)$). Точки соединены отрезками прямых линий для удобства обозрения

сталловолоконных и монокристаллических образцах LGBO:Ce выполнено нами в гл. 5. Экспериментальные данные по спектрам ИКЛ монокристаллов LGBO:Ce были также нами получены, однако мы их не приводим, поскольку они совпадают с данными более ранних исследований спектров ИКЛ монокристаллов LGBO:Ce, которые приведены в [85]. Важно отметить, что в обоих случаях (кристалловолоконные и монокристаллические образцы LGBO:Ce) при воздействии пучка электронов наносекундной длительности наблюдается эффективное возбуждение люминесценции Ce^{3+} ионов. Это свидетельствует о значительной роли термостимулированных рекомбинационных процессов в механизме возбуждения ИКЛ.

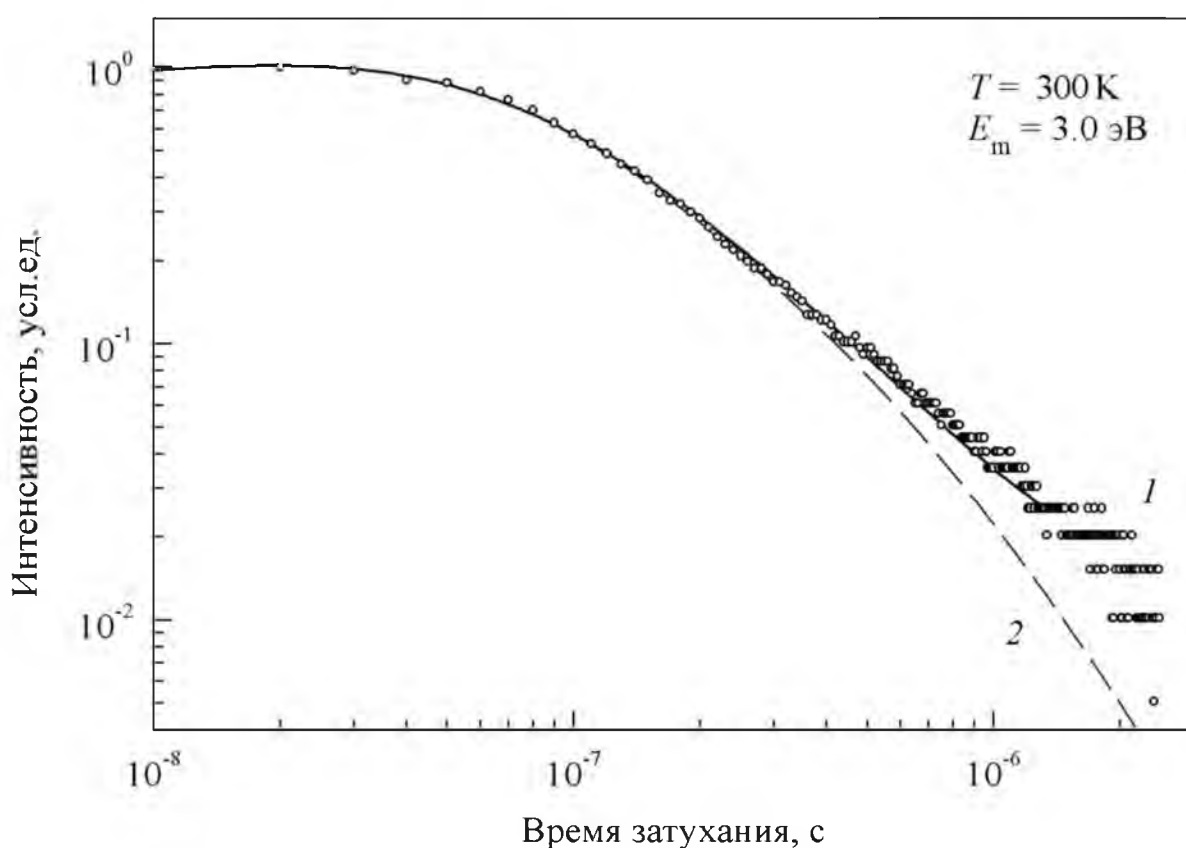


Рисунок 4.15 – Кинетика затухания ИКЛ кристалловолоконна LGBO:Ce при $T = 300$ К, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ (1). Для сравнения приведен расчетный вклад туннельного компонента (2), полученный в работе [95]

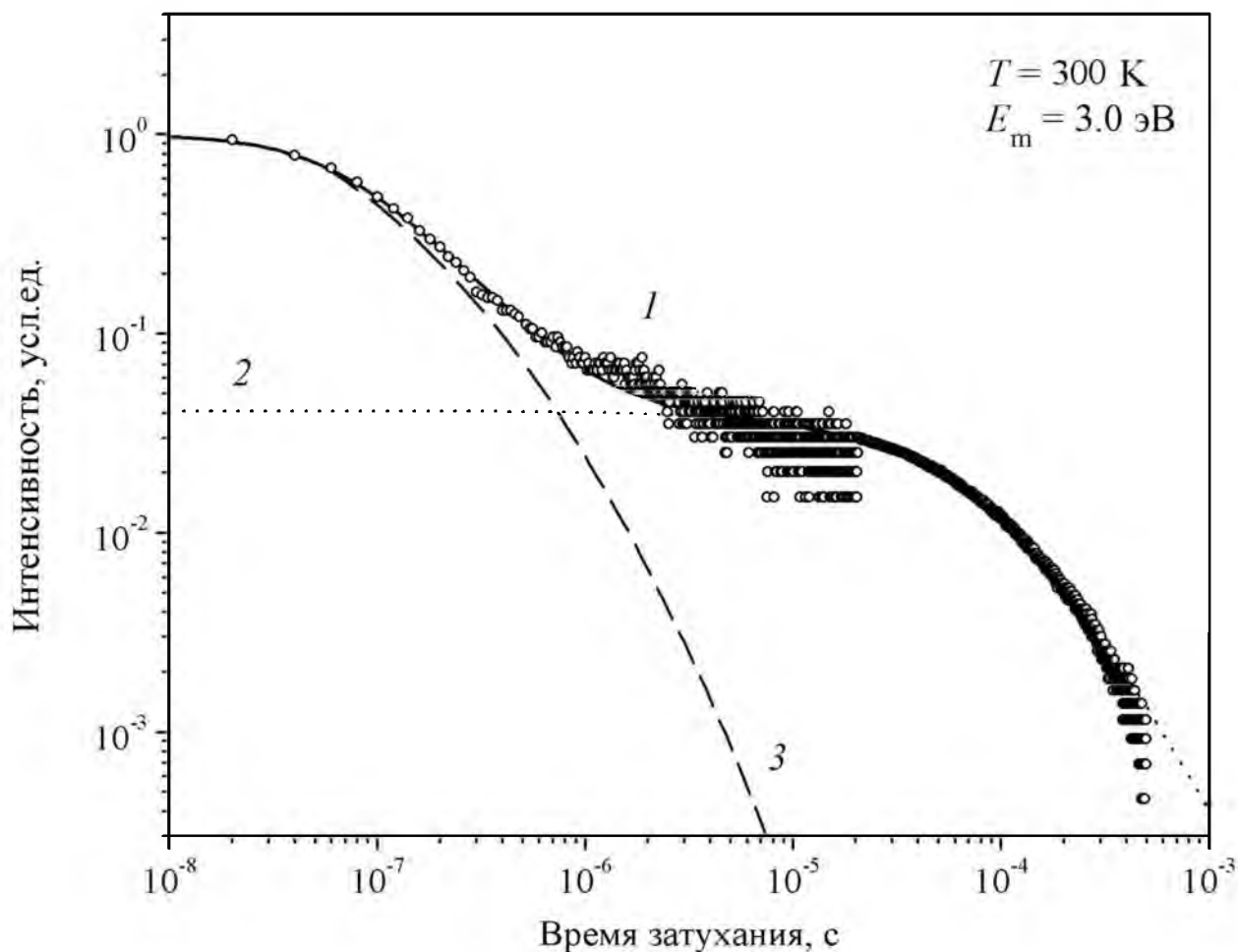


Рисунок 4.16 – Кинетика затухания ИКЛ монокристалла LGBO:Ce при $T = 300$ К, зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ (1) и гиперболическая зависимость второго порядка (2), соответствующая вкладу рекомбинационного процесса. Для сравнения приведен расчетный вклад туннельного компонента (3), полученный в работе [95]

На рисунке 4.15 и 4.16 приведены кривые затухания ИКЛ кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO при $T = 300$ К зарегистрированной люминесценции при $E_m = 3.0$ эВ. Поскольку во всех случаях, затухание ИКЛ происходит равномерно по спектру (рисунок 4.14), то кривые кинетики затухания ИКЛ (рисунок 4.15, 4.16) показаны только для одной точки спектра ($E_m = 3.0$ эВ), хотя измерения были выполнены нами также в других спектральных точках.

В обоих случаях (монокристаллы и кристалловолоконные образцы), интенсивность ИКЛ уменьшается на порядок величины за несколько сотен наносекунд времени затухания. При дальнейшем затухании, медленный спад интенсивности

соответствует инерционным рекомбинационным процессам. В случае монокристаллов нами был в явном виде выделен компонент кинетики затухания ИКЛ, подчиняющийся гиперболической зависимости второго порядка с характерным временем около 100 мкс и начальной интенсивностью около 4 % от общей начальной интенсивности (рисунок 4.16, кривая 2).

4.3.2. Спектры и кинетика затухания КОП

На рисунке 4.17 приведены спектры КОП с наносекундным временным разрешением, зарегистрированные для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Все измерения спектров и кинетики затухания КОП были выполнены при $T = 300$ К.

Спектр КОП монокристалла LGBO:Ce (рисунок 4.17, *a*) был зарегистрирован зондирующим светом с энергией фотонов $E_m > 1.2$ эВ. Спектр представлен круто восходящей кривой, максимум которой находится в окрестности $E_m = 2$ эВ, а при дальнейшем увеличении энергии фотонов зондирующего света до $E_m = 3$ эВ, оптическая плотность $D(E)$ постепенно снижается. Менее интенсивный широкий пик наблюдается при $E_m = 3.4-3.8$ эВ. Интенсивность сигнала $D(t)$ убывает по спектру довольно равномерно. Кроме того, затухание относительно медленное: интенсивность сигнала затухает примерно в два раза за первые 10 мкс после окончания импульса возбуждения.

Спектры КОП для кристалловолоконных образцов были измерены только в ограниченном интервале энергий. На рисунке 4.17, *б* приведены спектры КОП кристалловолоконных образцов, зарегистрированные непосредственно после окончания импульса возбуждения, наблюдая сигнал в интервале энергий зондирующего света $E_m = 1.4-2.0$ эВ. Это «амплитудные» спектры КОП, обозначенные $D(0)$. Кроме того (рисунок 4.17, *б*) приведены спектры КОП, зарегистрированные с фиксированной задержкой ΔT после окончания импульса облучения, наблюдая сигнал в интервале энергий зондирующего света $E_m = 1.4-2.8$ эВ. Это «время разрешенные» спектры КОП, обозначенные $D(\Delta T)$. Есть несколько причин, ограни-

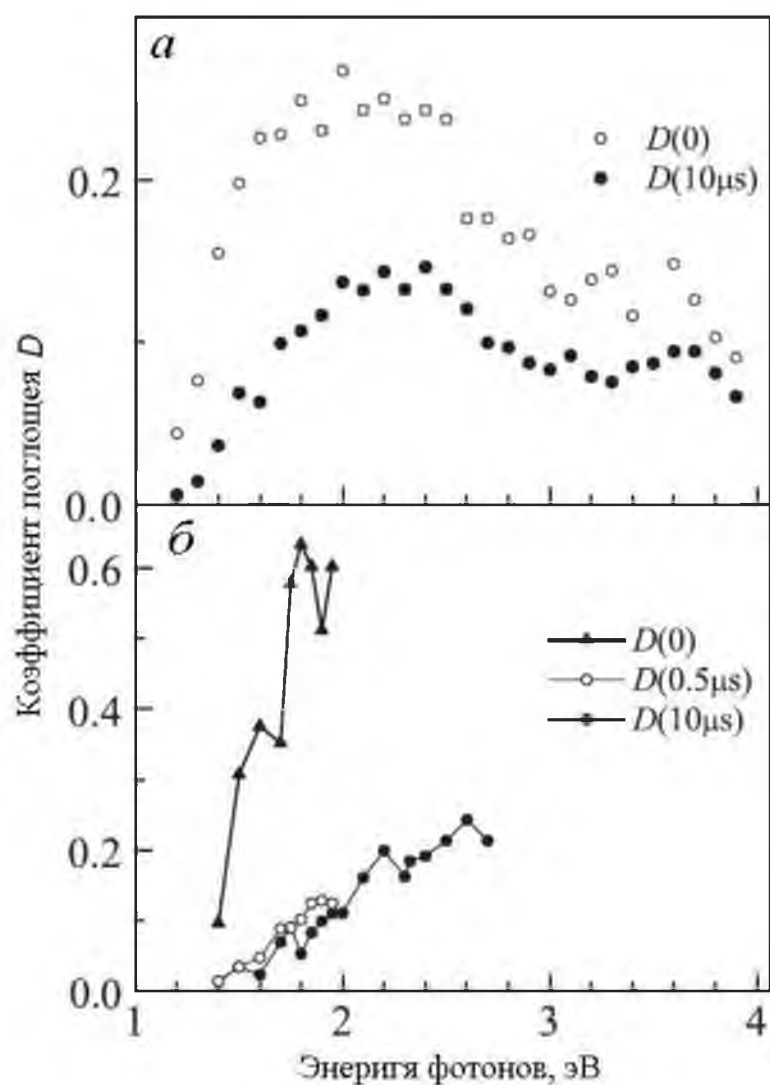


Рисунок 4.17 – Спектры КОП LGBO:Ce при $T = 300$ К, зарегистрированные для монокристаллических (а) и кристалловолоконных образцов (б) непосредственно после окончания импульса возбуждения ($D(0)$) и с задержкой на заданное время ($D(\Delta T)$). Точки соединены отрезками прямых линий для удобства обозрения

чивающих интервал энергий при регистрации спектров КОП кристалловолоконных образцов.

Во-первых, наличие яркой катодолюминесценции, которая наблюдается в области энергий $E_m = 2.5-3.5$ эВ. Ее интенсивность сопоставима с интенсивностью зондирующего света при регистрации КОП. Во-вторых, вблизи $E_m = 1.8$ эВ, оптическая плотность более чем в три раза превышает уровень, наблюдаемый для слу-

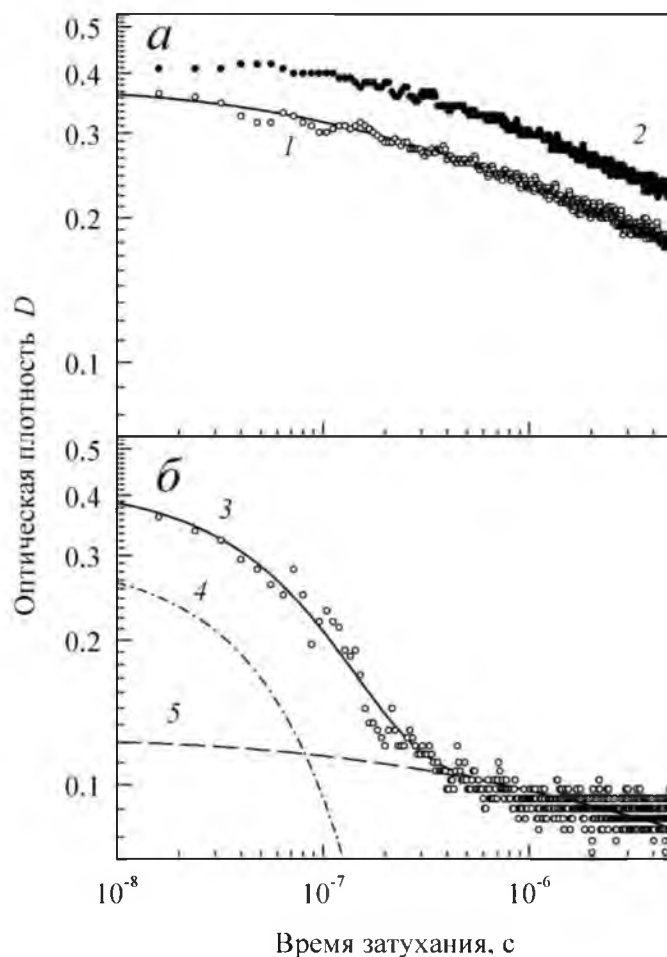


Рисунок 4.18 – Кинетика затухания КОП монокристаллических (*a*) и кристалловолоконных (*б*) образцов LGBO:Ce при $T = 300$ К, зарегистрированная при $E_m = 1.8$ (1, 3) и 2.10 эВ (2). Выделенный экспоненциальный компонент с постоянной времени затухания $\tau = 90$ нс (4). Для сравнения приведен расчетный вклад туннельного компонента (5), полученный в работе [95]

чая монокристаллов LGBO:Ce. С инструментальной точки зрения, это значительно осложняет процесс регистрации КОП в выбранной геометрии измерения.

Из рисунка 4.17 видно, что основным отличием спектров КОП кристалловолоконных образцов (рисунок 4.17, *б*) является наличие быстро затухающих компонентов. Анализ времяразрешенных спектров КОП кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, зарегистрированных при $E_m = 1.8$ эВ (рисунок 4.17, *б*), показывает, что оптическая плотность $D(t)$ уменьшается на порядок в первые 500 нс времени затухания. При дальнейшем увеличении времени затухания, скорость за-

тухания оптической плотности становится сопоставимой с таковой для монокристаллов.

На рисунке 4.18 приведены кривые кинетики затухания КОП монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при $T = 300$ К, зарегистрированные при двух различных значениях энергии зондирующего света $E_m = 1.8$ и 2.10 эВ.

Кривые кинетики затухания КОП монокристаллических образцов LGBO:Ce, зарегистрированные при $E_m = 1.8$ и 2.10 эВ в двойных логарифмических координатах представляет из себя плавно затухающие кривые (рисунок 4.18, *a*). В области времен затухания 10 нс – 5 мкс, профили этих кривых практически совпадают. Различие между ними состоит только в их интенсивности. Оптическая плотность $D(t)$ уменьшается от 0.36 до 0.18 при $E_m = 1.8$ эВ, и от 0.42 до 0.22 при $E_m = 2.1$ эВ. В области времен затухания 10 нс – 5 мкс, между обсуждаемыми кривыми кинетики затухания КОП и кривыми кинетики затухания ИКЛ наблюдается соответствие. Это соответствие может косвенным образом указывать на единую природу рекомбинационных процессов, обуславливающих КОП и ИКЛ. Отметим, что кинетика затухания КОП монокристаллов была зарегистрирована также при значении энергии зондирующего света $E_m = 1.65$ эВ. Однако, в этом случае, мы не наблюдали никакого соответствия между кривыми кинетики затухания КОП и ИКЛ.

Для измерения кинетики затухания КОП кристалловолоконных образцов были предусмотрены условия измерения, при которых значение сигнала $D(0)$ было практически идентичным таковому для монокристаллических образцов. Из рисунка 4.18, *b* видно, что основная часть оптической плотности $D(t)$ затухает в интервале времени до 300 нс. Количественный анализ свидетельствует о наличии быстрозатухающей экспоненциальной компоненты с постоянной времени затухания около 90 нс (рисунок 4.18, *b*). Кроме быстрозатухающей экспоненциальной компонент, наблюдается также медленный компонент кинетики затухания КОП (рисунок 4.18, *b*, кривая 5), который сопоставим с таковым для монокристаллических образцов LGBO:Ce (рисунок 4.18, *a*).

4.3.3. Оптические переходы и рекомбинационные процессы

Обсудим на качественном уровне возможную интерпретацию экспериментальных данных по спектрам и кинетике затухания КОП и ИКЛ, полученных нами для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce.

При выращивании легированных монокристаллов LGBO, примесные ионы Ce^{3+} замещают матричные ионы Gd^{3+} в регулярных позициях восьмерной координации по кислороду [4, 5]. Согласно представлениям [39], возможны два различных зарядовых состояния для примесных ионов церия: (1) ион Ce^{3+} замещает матричные ионы Gd^{3+} в регулярных позициях в бездефектной области кристалла; во втором случае, (2) ион Ce^{4+} замещает матричный ион Gd^{3+} в регулярной позиции в непосредственной близости от какого-либо зарядокompенсирующего дефекта, например, вакансии лития. Соотношение концентраций ионов Ce^{3+} и Ce^{4+} зависит от условий выращивания и режимов термообработки. В некоторых случаях доля ионов Ce^{4+} может достигать 3/4 от общего содержания примесей церия в кристалле LGBO [39, 124]. Оптическое поглощение кристалла в видимой и УФ областях спектра (3.3-6.2 эВ) [86] обусловлено фотоиндуцированными оптическими переходами с переносом заряда от $2p$ -орбиталей кислорода к вакантным $4f$ -орбиталям иона церия в соответствии со схемой



Такие оптические переходы с участием ионов Ce^{4+} , ранее наблюдались во многих кристаллах [49]. Отметим также, что в кристаллах LGBO также наблюдается другая интенсивная полоса – полоса оптического поглощения с переносом заряда O-Gd. Однако эта полоса оптического поглощения расположена в области энергий 6.5-8.5 эВ (диапазон ВУФ) и не вносит вклада в оптическое поглощение в области энергий ниже 6.3 эВ [16, 90, 104].

Межконфигурационные $5d \rightarrow 4f$ переходы в ионах Ce^{3+} являются доминирующими излучательными переходами в кристаллах, содержащих ионы Ce^{3+} . Заключительный этап излучательного процесса соответствует схеме



При внутрицентровом возбуждении ионов Ce^{3+} , эта схема является единственно возможной. Известно [125], что излучательные $5d-4f$ переходы в спектрах люминесценции ионов Ce^{3+} проявляются в виде дублета широких, частично перекрывающихся полос излучения. Эти полосы обусловлены излучательными переходами с самого нижнего возбужденного $5d$ -состояния в основное $4f$ -состояние. Основное состояние иона Ce^{3+} расщеплено спин-орбитальным взаимодействием на два подуровня ${}^2F_{5/2}$ и ${}^2F_{7/2}$. Расщепление зависит от многих факторов и варьируется от кристалла к кристаллу. Его среднее значение около 0.25 эВ [125]. Это вполне согласуется с наблюдаемыми нами спектрами люминесценции в диапазоне энергий 2.5-3.4 эВ (рисунок 4.14). В кристаллах LGBO:Ce эта схема обеспечивает эффективную передачу энергии электронного возбуждения от матричных ионов Gd^{3+} к примесным ионам Ce^{3+} , так как спектр излучения иона Gd^{3+} ($E_m = 3.97$ эВ) совпадает с полосой оптического поглощения иона Ce^{3+} . В связи с этим, в спектре стационарной люминесценции наряду с собственной люминесценцией Gd^{3+} всегда наблюдаются интенсивные полосы люминесценции, обусловленные примесными ионами Ce^{3+} (рисунок 4.14). Излучательные переходы в ионе Ce^{3+} происходят по схеме (4.5) после переноса энергии электронных возбуждений (3.97 эВ), возникающих в результате безызлучательной релаксации в ионе Gd^{3+} .

При возбуждении зона-зона, имеют место два дополняющих друг друга механизма рекомбинации зонных электронов и дырок с участием ионов церия [126]. В первом случае, электрон, локализованный на $4f$ -орбитали иона Ce^{3+} , безызлучательно рекомбинирует с дыркой из валентной зоны:



Безызлучательный процесс (4.6) можно представить в виде захвата дырки из валентной зоны на локальный уровень дырочного центра захвата в виде иона Ce^{3+} .

Это приводит к образованию короткоживущего иона Ce^{4+} , который на следующей стадии (4.7) может захватить электрон из зоны проводимости. Захваченный электрон релаксирует к метастабильному $5d$ -состоянию, соответствующему самому нижнему возбужденному состоянию иона Ce^{3+} . Итогом этого процесса является излучательный $5d \rightarrow 4f$ переход, соответствующий схеме (4.5). Наличие в кристалле дополнительных центров захвата для электронов может приводить к некоторой задержке между стадиями (4.6) и (4.7), что обусловлено процессом термостимулированной делокализации захваченных электронов из дополнительных центров захвата.

Рассмотренный механизм является достаточно универсальным и объясняет люминесценцию ионов Ce^{3+} , которая возникает в процессе рекомбинации зонных носителей заряда с участием примесных ионов церия. В связи с этим, мы считаем, что широкая полоса люминесценции при 2.5-3.4 эВ, которая наблюдается в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce при возбуждении зона-зона, обусловлена излучательными $5d \rightarrow 4f$ переходами в примесных ионах церия (рисунок 4.14). Однако интенсивность катодолюминесценции, во-первых, существенно выше, таковой для фотолюминесценции и рентгенолюминесценции (гл. 5). Во-вторых, кинетика затухания ИКЛ имеет определенную специфику, которая не может быть объяснена с точки зрения простого механизма, описанного уравнениями (4.6) и (4.7). Это подразумевает существование альтернативного механизма возбуждения люминесценции примесных ионов церия при воздействии электронного пучка.

Для интерпретации экспериментальных данных нами на качественном уровне предложена следующая модель рекомбинационных процессов с участием примесных и собственных дефектов решетки, возникающих в кристалловолоконных и монокристаллических образцах LGBO:Ce после воздействия электронного пучка наносекундной длительности. Ключевая идея предложенной модели заключается в том, что воздействие электронного пучка при возбуждении ИКЛ приводит к формированию короткоживущих дефектов решетки в виде электронных центров (Li^0), окруженных четырехвалентными ионами церия. Возможность возникновения центров Li^0 в кристаллах LGBO при воздействии электронного пучка

наносекундной длительности была доказана экспериментально в работах [42, 43, 95, 127]. Туннельный перенос электрона между центрами Li^0 и Ce^{4+} приводит к перезарядке примесного иона и формированию короткоживущего примесного центра Ce^{3+} в возбужденном состоянии. Снятие возбуждения в результате излучательной релаксации приводит к дополнительному вкладу в полосу d-f люминесценции ионов Ce^{3+} .

Согласно развиваемым представлениям, кристалловолоконные образцы LGBO:Ce в исходном состоянии содержат преимущественно четырехвалентные примесные ионы церия. Это, в частности, подтверждается результатами нашего исследования фотолюминесценции примесных ионов Ce^{3+} . Интенсивность фотолюминесценции Ce^{3+} в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce сравнительно невелика. Кроме того, после окончания импульса возбуждения, в кинетике затухания ИКЛ не наблюдается характерный интенсивный быстрый компонент затухания с временем жизни 30-40 нс. Предложенный нами альтернативный механизм возбуждения ИКЛ объясняет эти факты. Согласно разработанной модели, под воздействием электронного пучка наносекундной длительности происходит создание антиморфной пары дефектов Френкеля, таких как {междоузельный ион лития - литиевая вакансия}. После перезарядки эти пары дефектов преобразуются в O^- -центр захвата дырок (локализация дырки происходит на $2p$ -орбитали кислорода в непосредственной близости от вакансии лития) и подвижный Li^0 -центр захвата электронов [127]. Следует отметить, что в кристалле LGBO:Ce может существовать несколько различных видов O^- центров, которые различаются глубиной потенциальной ямы при локализованной дырки [34]. Кроме того, образец может содержать также какие-либо другие типы центров захвата дырок. Большинство таких центров захвата достаточно мелкие и они могут соответствовать пикам термостимулированной люминесценции в области температур 100-130 К или 250-300 К [99]. Детальное обсуждение этих процессов приведено в главе 5.

4.4. Выводы по главе 4

Впервые в широком интервале температур от 10 до 500 К, в едином цикле исследований было выполнено экспериментальное изучение люминесценции дефектов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. Цикл исследований включал в себя изучение спектров ФЛ, ВФЛ, а также температурных зависимостей интенсивностей ФЛ при различных условиях эксперимента. В дополнение к этому, исследованы спектры и кинетика затухания ИКЛ ($T = 80$ и 300 К) и КОП ($T = 300$ К). Основные результаты заключаются в следующем.

1. В кристаллах LGBO:Ce обеих форм (монокристаллы и кристалловолоконные образцы) при всех рассмотренных видах возбуждения наблюдается широкая полоса d-f люминесценции примесных ионов Ce^{3+} . Спектроскопические данные свидетельствуют о наличии центров свечения двух типов: центр типа Ce1 (полоса ФЛ при 2.0-2.5 эВ) и центр типа Ce2 (полоса ФЛ при 2.5-3.1 эВ).

2. Обнаружена и исследована интенсивная низкотемпературная ($T = 80$ К) полоса ФЛ в «красной» области спектра при $E_m = 1.93$ эВ, которая проявляется только в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. Спектральный профиль полосы является неэлементарным: энергетическое положение максимума варьируется от 1.8 до 2.0 эВ (FWHM = 0.29-0.40 эВ) в зависимости от условий эксперимента; низкоэнергетический скат полосы (1.6-1.9 эВ) наблюдается только при наличии переноса энергии электронных возбуждений $\text{Gd}^{3+} \rightarrow \text{Ce}^{3+}$; высокоэнергетический скат полосы (1.9-2.2 эВ) проявляется только при прямом фотовозбуждении. Доминирующая полоса возбуждения при $E_{ex} = 3.0$ эВ совпадает с полосой d-f люминесценции ионов Ce^{3+} , что обеспечивает эффективную передачу энергии электронных возбуждений от ионов Ce^{3+} к центрам «красной» люминесценции.

3. В отличие от монокристаллов, кристалловолоконные образцы LGBO:Ce характеризуются низкой эффективностью собственной люминесценции при 3.97 эВ, обусловленной 4f-4f переходами в ионах Gd^{3+} . Спектроскопические данные свидетельствуют, что вероятной причиной этого в кристалловолоконных об-

разцах является повышенное содержание различных дефектов, которые блокируют перенос энергии катионных экситонов вдоль цепочек матричных ионов Gd^{3+} .

4. Выявлено наличие нескольких различных механизмов температурного тушения d-f люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах LGBO:Ce. В случае возбуждения нижних 5d-уровней ионов Ce^{3+} ($E_{ex} = 3.6-4.5$ эВ) наблюдается внутрицентровое тушение, соответствующее закону Мотта ($E_a = 0.3$ эВ, $T_{1/2} = 350$ К). Стимулирование высоковозбужденных 5d-состояний ионов Ce^{3+} ($E_{ex} > 4.5$ эВ) в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce приводит к внешнему тушению, происходящему через перенос электрона с высоковозбужденных 5d-уровней ионов Ce^{3+} на состояния дна зоны проводимости кристалла ($E_a = 0.7$ эВ, $T_{1/2} = 470$ К).

5. Для монокристаллов и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce в едином цикле исследования при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности были получены экспериментальные данные по спектрам и кинетике затухания ИКЛ ($T = 80$ и 300 К) и КОП ($T = 300$ К).

6. Предложен и экспериментально обоснован альтернативный механизм возбуждения ИКЛ, ключевым моментом которого является учет ранее установленного факта, что воздействие электронного пучка наносекундной длительности приводит к образованию короткоживущих дефектов катионной подрешетки в виде междоузельных атомов лития (Li^0). Экспериментально обосновано, что туннельный перенос электрона между центрами Li^0 и Ce^{4+} ведет к перезарядки примесного иона церия и формированию короткоживущего Ce^{3+} центра в возбужденном состоянии. Излучательное снятие возбуждения приводит к дополнительному вкладу в полосу d-f люминесценции ионов Ce^{3+} . Предложенный альтернативный механизм возбуждения LGBO:Ce объясняет как повышенную интенсивность люминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности, так и неэкспоненциальный характер кинетики затухания ИКЛ.

5. ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ

Результаты изучения температурной зависимости люминесценции (гл. 4) свидетельствуют, во-первых, о вкладе в эту зависимость термостимулированных процессов с участием дефектов решетки; во-вторых, об эффективном возбуждении люминесценции в результате рекомбинационных процессов с участием дефектов решетки. Литературные данные по ТСЛ монокристаллов LGBO:Ce известны только для температур выше $T = 300$ К [39, 40, 128]. До начала наших исследований не было данных о ТСЛ кристалловолоконных образцов.

В данном разделе представлены результаты впервые выполненного комплексного исследования термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в диапазоне температур от 10 до 500 К. В рамках единого подхода, для обоих типов образцов были исследованы термостимулированные рекомбинационные процессы с участием мелких центров захвата. Следует отметить две отличительные особенности выполненного исследования монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Во-первых, экспериментальные результаты (спектры стационарной РЛ и кривые ТСЛ) были дополнены результатами математического моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов. Численное моделирование было выполнено путем решения полной системы дифференциальных уравнений электронного баланса в рамках единой унифицированной модели. При интерпретации результатов были учтены все доступные экспериментальные данные по кристалловолоконным и монокристаллическим образцам нелегированного ортобората лития-гадолиния [128]. Во-вторых, при изучении кривых ТСЛ после предварительного облучения нефльтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника при $T = 10$ и 80 К были использованы как спектрально-интегральный, так и спектрально-селективный режимы измерения. Результаты наших исследований представлены в приоритетной публикации [90, 119-121].

5.1. Низкотемпературная рекомбинационная люминесценция

Стационарная рентгенолюминесценция (РЛ) обусловлена кинетикой рекомбинационных процессов при стационарном возбуждении нефильтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника. Спектры стационарной РЛ несут важную информацию о спектральном составе рекомбинационной люминесценции. Такую же информацию, в принципе, могут дать спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Однако, кристалловолоконные образцы LGBO отличаются низкой интенсивностью ТСЛ даже в спектрально-интегральном режиме регистрации. В этих условиях, спектры стационарной РЛ являются единственным источником информации о спектральном составе рекомбинационной люминесценции в кристалловолоконных образцах LGBO. Исследование спектров стационарной РЛ кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO при температурах 10-300 К, было выполнено нами впервые.

5.1.1. Низкотемпературные ($T = 10-300$ К) спектры стационарной РЛ

Возбуждение монокристаллов LGBO рентгеновским излучением приводит к появлению стационарной РЛ, которая наблюдается во всем изученном диапазоне температур (рисунок 5.1). Интенсивность каждого спектра (рисунок 5.1) нормирована на единицу интенсивности в наблюдаем максимуме. Отметим, что при $T = 10$ К максимальная интенсивность в спектре стационарной РЛ кристалловолоконных образцов превышает в полтора раза таковую для монокристаллов LGBO. В длинноволновой области, спектры стационарной РЛ всех образцов LGBO содержат по две доминирующие, частично-перекрывающиеся полосы (дублет) при 2.95–3.1 эВ (400-420 нм). Этот дублет обусловлен излучательными $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионах Ce^{3+} . В работах [123, 129, 130] представлены подробные спектроскопические исследования этих полос люминесценции для случая монокристаллов LGBO. В коротковолновой области спектра РЛ наблюдается узкая полоса при 3.97 эВ (313 нм), которая проявляется только в случае монокристалла (рисунок 5.1, а). В соответствие с расширенной диаграммой Дж. Дике [29], эти полосы

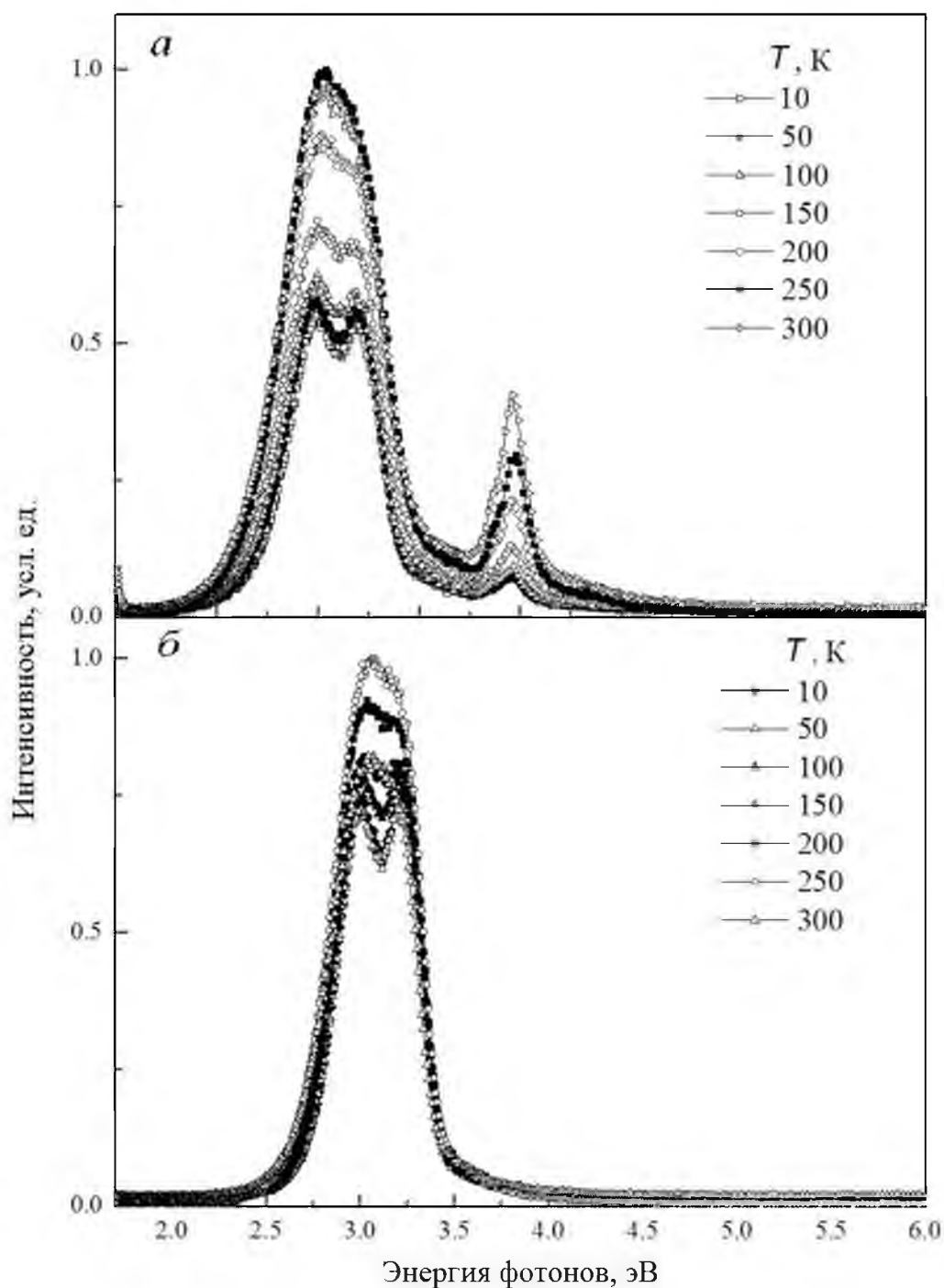


Рисунок 5.1 – Спектры стационарной РЛ LGBO зарегистрированные при 10, 50, 100, 150, 200, 250 и 300 К для образцов монокристаллов (а) и кристалловолокон (б). В пределах каждой панели интенсивности сопоставимы

обусловлены излучательными ${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ переходами в трехвалентных ионах Gd^{3+} . Необходимо отметить, что в спектрах стационарной РЛ кристалловолоконных образцов узкая полоса при 3.97 эВ (313 нм) не наблюдается (рисунок 5.1, б).

5.1.2. Послесвечение кристалловолоконных образцов LGBO:Ce

На рисунке 5.2 приведены кривые затухания послесвечения записанные для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при $T = 10$ К через 1 минуту после облучения рентгеновским излучением, длительностью $t = 2$ и 10 минут. Необходимо отметить, что попытка зарегистрировать при тех же самых условиях эксперимента, послесвечение монокристаллических образцов LGBO:Ce дала отрицательный результат. Таким образом, длительное послесвечение при $T = 10$ К присуще только кристалловолоконным образцам LGBO:Ce, что может свидетельствовать о наличии некоторых отличий в свойствах дефектов в кристалловолокне.

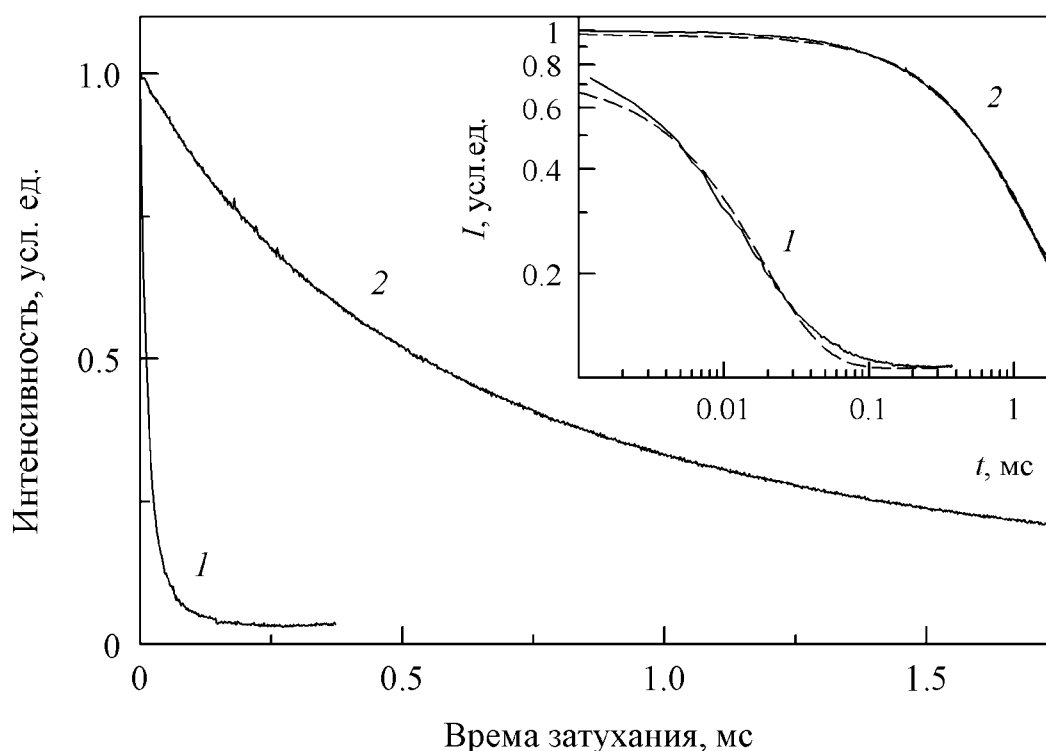


Рисунок 5.2 – Кривые затухания послесвечения кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при $T = 10$ К, зарегистрированные через 1 минуту после прекращения облучения рентгеновским излучением длительностью 2 (1) и 10 (2) минут. Интенсивность каждой кривой нормирована на единицу. На вставке представлены те же самые кривые в двойных логарифмических координатах. Штриховые линии соответствуют аппроксимации экспоненциальными зависимостями с постоянными времени $\tau = 19$ (1) и 590 мкс (2)

Кривая (1) на рисунке 5.2 представлена круто спадающей зависимостью, которая близка по интенсивности к порогу детектирования уже в области 0.2 мс. Отметим, что кривые на рисунке 5.2 нормированы на единицу в максимуме интенсивности каждой кривой. Наблюдаемая интенсивность кривой (1) почти в пять раз меньше интенсивности кривой (2). Интенсивность кривой (1) снижается примерно в два раза за первые 10 мкс после радиационного воздействия. Кривая (2) является более пологой кривой, и достигает порога детектирования в области 1.8 мс. Интенсивность кривой в этом случае затухает примерно в два раза в первые 0.4 мс после радиационного воздействия.

На вставке к рисунку 5.2 представлены те же самые кривые (1) и (2), но в двойных логарифмических координатах. Штриховыми линиями показаны результаты наилучшей аппроксимации экспериментальных данных экспоненциальными зависимостями с постоянными времени $\tau = 19$ (1) и 590 мкс (2). Результаты аппроксимации (рисунок 5.2) свидетельствуют о двух важных фактах. Во-первых, моноэкспоненциальная аппроксимация экспериментальных данных возможна лишь в качестве очень грубого приближения. Во-вторых, даже в случае грубой аппроксимации, постоянные времени экспоненциальных компонентов изменяются более чем на порядок величины при изменении времени облучения вдвое. На наш взгляд, это может означать только одно – кинетика затухания послесвечения при $T = 10$ К не является мономолекулярной. Она обусловлена термостимулированными рекомбинационными процессами с участием различных мелких центров захвата. Для исследования кинетики рекомбинационных процессов необходимо изучение термостимулированной люминесценции.

5.1.3. Кривые низкотемпературной ТСЛ

В данном разделе представлены впервые полученные кривые низкотемпературной ТСЛ кристалловолоконных и монокристаллических образцов LGBO:Ce. Перед началом каждого измерения, образцы LGBO:Ce, находящиеся в вакууме при температуре $T_0 = 10$ К, подвергались предварительному облучению рентгеновским излучением лабораторного источника в течение 10 минут. После воздей-

ствия образцы находились при T_0 в течение нескольких минут. На следующем этапе осуществляли линейный нагрев со скоростью 0.1 К/с. Кривые низкотемпературной ТСЛ регистрировали в спектрально-интегральном режиме, поскольку интенсивность ТСЛ была недостаточно высокой для применения спектрально-селективной техники измерения.

На рисунке 5.3 приведены экспериментальные кривые низкотемпературной ТСЛ, зарегистрированные для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Кривые ТСЛ были зарегистрированы в динамическом диапазоне восьми десятичных порядков изменения интенсивности. В этой связи, экспериментальные данные (рисунок 5.3) представлены в логарифмических (по оси ординат) координатах. Для краткости обсуждения, обнаруженные пики спектрально-интегральной ТСЛ на рисунке 5.3 были маркированы символами. В низкотемпературной области 10-80 К были использованы обозначения ‘?1’, ‘?2’ и ‘?3’; в температурной области 80-350 К были использованы буквенные обозначения от ‘A’ до ‘F’; в высокотемпературной области при $T > 350$ К использовали обозначение ‘?4’. Обсудим наблюдаемые пики ТСЛ, представленные на рисунке 5.3 и таблице 5.1.

?1-пик ТСЛ, гипотетический пик в низкотемпературной области $T = 10-25$ К, который обуславливает наблюдаемое послесвечение в кристалловолоконных образцах при $T = 10$ К.

?2-пик ТСЛ, расположен в температурной области $T = 50-70$ К, с наблюдаемым максимумом при $T = 67$ К. Надежно регистрируется для обоих типов образцов: кристалловолоконные и монокристаллические образцы LGBO:Ce.

?3-пик ТСЛ, расположен в температурной области $T = 70-90$ К, с наблюдаемым максимумом при $T = 81$ К. В монокристаллических образцах этот пик перекрывается с соседними пиками и не может быть явно выделен.

A-пик ТСЛ - неэлементарный пик, расположен в области температур $T = 100-140$ К, с максимумом при 122 (монокристалл) и 105 К (кристалловолокно).

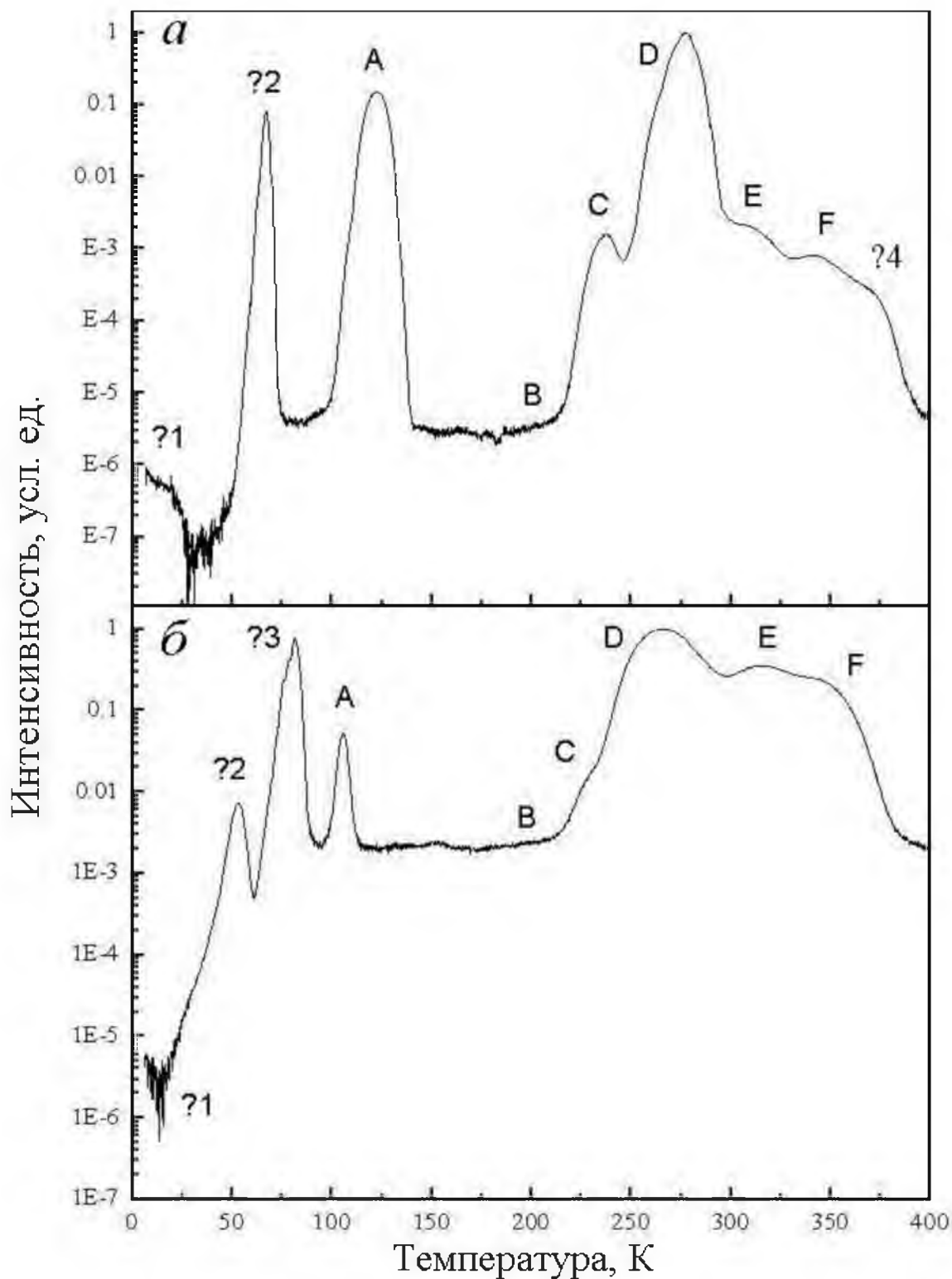


Рисунок 5.3 – Кривые низкотемпературной ТСЛ монокристаллических (*a*) и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce (*б*) при $T = 10$ К

B-пик ТСЛ, на кривых низкотемпературной ТСЛ этот пик явно не разрешен, однако на кривых ТСЛ, зарегистрированных в области 80-400 К (п. 5.3) этот пик хорошо разрешен, он расположен при 170-200 К. На рисунке 5.3 можно обсуждать только интенсивность ТСЛ в температурной области *B*-пика. Стоит отметить, что интенсивность в области *B*-пика кристалловолоконных образцов превосходит таковую для монокристаллов более, чем на два порядка интенсивности.

C-пик ТСЛ расположен между в температурной области $T = 225-245$ К. Максимум пика наблюдается при $T = 237$ К (монокристалл) и $T = 228$ К (кристалловолокно).

D-пик ТСЛ, неэлементарный пик ТСЛ расположен между в температурной области $T = 245-300$ К, с максимумом при $T = 277$ К (монокристалл) и $T = 265$ К (кристалловолокно). Этот пик ТСЛ частично перекрывается с *C*-пиком в низкотемпературной области и *E*-пиком в высокотемпературной области.

E-пик ТСЛ расположен между в температурной области $T = 300-330$ К, с максимумом при $T = 319$ К (монокристалл) и $T = 315$ К (кристалловолокно).

F-пик ТСЛ присутствует в виде «горба» на кривых ТСЛ в области $T = 345-355$ К.

?4-пик ТСЛ – это добавочный пик ТСЛ в температурной области $T = 358-390$ К, с максимумом при $T = 373$ К, который наблюдается только в монокристаллических образцах LGBO:Ce.

Таблица 5.1 – Экспериментальные параметры пиков ТСЛ в кристалловолоконных (КВ) и монокристаллических (МК) образцах LGBO:Ce, касающихся температурных положений (T_m) наблюдаемых пиков ТСЛ в монокристаллах (МК) и кристалловолоконках (КВ)

Параметр	Пики низкотемпературной ТСЛ, К									
	?1	?2	?3	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	?4
T_m (МК)	~10	67.0	81.0	122.0	--	237.0	277.0	319.0	360.0	373.0
T_m (КВ)	~10	67.0	81.0	105.0	200.0	228.0	265.0	315.0	360.0	--

5.2. Рекомбинационная люминесценция в области $T = 80-400$ К

Результаты изучения низкотемпературной ТСЛ (п. 5.1) свидетельствуют, что наиболее интенсивные пики ТСЛ наблюдаются в области температур $T = 80-350$ К. В этой связи, дальнейшее, более детальное исследование ТСЛ монокристаллических и кристалловолоконных образцов было выполнено в температурной области $T = 80-350$ К. Образцы LGBO:Ce, находящиеся в вакууме при температуре $T_0 = 80$ К, были предварительно облучены рентгеновским излучением в течение 15 минут. После воздействия образцы находились при T_0 в течение нескольких минут, и затем осуществляли линейный нагрев со скоростью 0.3 К/с. Достаточно высокий уровень интенсивности ТСЛ монокристаллов LGBO:Ce позволил применить технику спектрально-селективной ТСЛ (рисунок 5.4). Для исследования спектрального состава, кривые спектрально-селективной ТСЛ регистрировали через монохроматор в полосах люминесценции при 313 и 400 нм, где наблюдалась стационарная РЛ. Монохроматор уменьшает интенсивность оптического сигнала приблизительно на один-полтора порядка величины. Поэтому, зашумленность кривых ТСЛ на рисунке 5.4 связана, главным образом, с недостаточно высокой интенсивностью оптического сигнала. Скорость линейного нагрева была выбрана такой же, что и для спектрально интегральной ТСЛ. На рисунке 5.4 приведены кривые спектрально-селективной ТСЛ при скорости линейного нагрева 0.3 К/с, зарегистрированной люминесценции монокристалла LGBO:Ce в полосах при 313 нм (3.97 эВ) и 400 нм (3.0 эВ). Из рисунка 5.4 следует, что в монокристаллах LGBO:Ce наблюдаются следующие пики ТСЛ: пик 'A', который является суперпозицией двух пиков с различным спектральным составом, пик 'D', который проявляется в спектральной области при 313 нм, и пики 'C' и 'E', которые проявляются в области спектра при 400 нм. Для удобства эти результаты собраны в таблице 5.2. Интенсивность ТСЛ кристалловолоконных образцов оказалась недостаточно высокой для применения техники спектрально-селективной ТСЛ. Поэтому кристалловолоконные образцы будут обсуждаться только на основе спектрально-интегральных кривых ТСЛ.

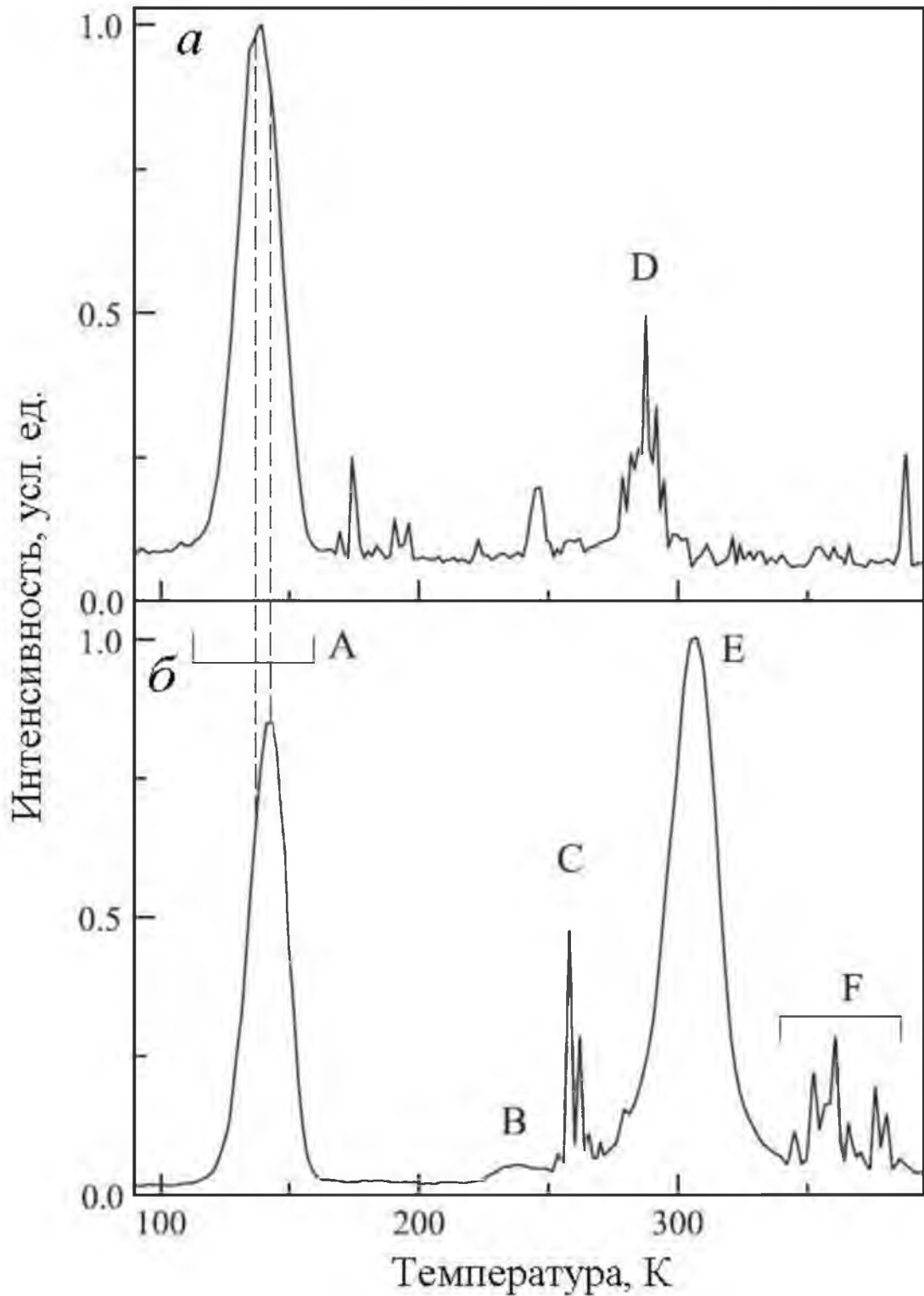


Рисунок 5.4 – Кривые спектрально-селективной ТСЛ при скорости линейного нагрева 0.3 К/с, зарегистрированной люминесценции монокристалла LGBO:Ce в полосах при 313 нм (3.97 эВ) (а) и 400 нм (3.0 эВ) (б)

Таблица 5.2 – Экспериментальные параметры пиков ТСЛ в кристалловолоконных (КВ) и монокристаллических (МК) образцах LGBO:Ce : температурное положение (T_m) наблюдаемых пиков ТСЛ, спектральное положение (λ_m) полос ТСЛ, зарегистрированных (+) в монокристаллических образцах. Интерпретация пиков ТСЛ соответствует модели и касается дырочных (TH) и электронных (TE) центров захвата, обуславливающих пики ТСЛ; центров повторного захвата (RT) и центров излучательной рекомбинации (RC)

Параметр	Пики ТСЛ, К						
	<i>A</i>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>	<i>F</i>	
T_m (МК), К	135.0	–	235.5	290.0	319.0	360.0	
T_m (КВ), К	142.5	199.5	270.5	–	312.5	–	
$\lambda_m = 313$ нм	+	–	–	–	+	–	–
$\lambda_m = 400$ нм	–	+	+	+	–	+	+
TH -центры	<i>H2</i>	–	–	–	<i>H4</i>	–	–
					<i>H6</i>		
TE -центры	–	<i>E3</i>	<i>E5</i>	<i>E7</i>	–	<i>E9</i>	<i>EF</i> ^a
RT -центры	<i>H4</i>						
	<i>H6</i>						
RC -центры	<i>E5</i>	<i>H4</i>	<i>H4</i>	<i>H4</i>	–	–	–
	<i>E7</i> ^c	<i>H6</i>	<i>H6</i>	<i>H6</i>	–	–	–
	<i>E9</i>	<i>H8</i>	<i>H8</i>	<i>H8</i>	<i>E9</i>	<i>H8</i>	<i>H8</i>
	<i>E11</i> ^c	<i>H10</i> ^b	<i>H10</i> ^b	<i>H10</i> ^b	<i>E11</i> ^c	<i>H10</i> ^b	<i>H10</i> ^b

^a *EF* обозначает неидентифицированные центры захвата электронов, обуславливающих пик ТСЛ при $T = 360$ К (*F*-пик).

^b *H10* обозначает центры дырочный центр захвата, используемый при моделировании ТСЛ только в случае кристалловолоконного образца.

^c Центры рекомбинации, ответственные за излучательную рекомбинацию в монокристаллах, и безызлучательную рекомбинацию в кристалловолоконках.

5.3. Моделирование рекомбинационных процессов

5.3.1. Основные положения модели

На рисунке 5.5 представлена качественная картина рекомбинационных процессов, ожидаемых для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Для большей наглядности, энергетические позиции уровней на этой диаграмме показаны не в масштабе. Для количественного описания модели использовали полную систему дифференциальных уравнений электронного баланса

$$\begin{cases} \frac{dn_i}{dt} = A_i N^- (v_i - n_i) - \omega_i n_i - I_{\text{tun}} \delta_{9i}; \\ \frac{dn_k}{dt} = A_k N^+ (v_k - n_k) - \omega_k n_k - I_{\text{tun}} \delta_{10k}; \\ \frac{dN^-}{dt} = P_{\text{ex}} + \sum_i (\omega_i n_i - A_i N^- (v_i - n_i)) - N^- \sum_k r_k n_k; \\ \frac{dN^+}{dt} = P_{\text{ex}} + \sum_k (\omega_k n_k - A_k N^+ (v_k - n_k)) - N^+ \sum_i r_i n_i; \\ 0 = N^- + \sum_i n_i - N^+ - \sum_k n_k. \end{cases} \quad (5.1)$$

Здесь мы использовали обозначения: P_{ex} – скорость перемещения электронов из валентной зоны в зону проводимости при возбуждении, $\text{см}^{-3}\text{с}^{-1}$; N^- – концентрация электронов в зоне проводимости, см^{-3} ; N^+ – концентрация дырок в валентной зоне, см^{-3} ; A_k, A_i – скорости захвата дырок и электронов, $\text{см}^3/\text{с}$; v_k, v_i – концентрации доступных центров для захвата дырок и электронов, см^{-3} ; n_k, n_i – концентрации дырок и электронов, захваченных на центрах, см^{-3} ; r_k, r_i – скорости рекомбинаций для дырочных и электронных центров, $\text{см}^3/\text{с}$; $k = 2, 4, 6$ – индексы маркирующие центры захвата дырок; $i = 1, 3, 5$ – индексы маркирующие центры захвата электронов; I_{tun} – учитывает вклад туннельной рекомбинации между центрами $E9$ и $H10$; δ_{mn} – дельта символ Кронекера ($\delta_{m=n} = 1, \delta_{m \neq n} = 0$); ω_k, ω_i – вероятность термостимулированной делокализации дырок и электронов, с^{-1}

$$\omega = S \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (5.2)$$

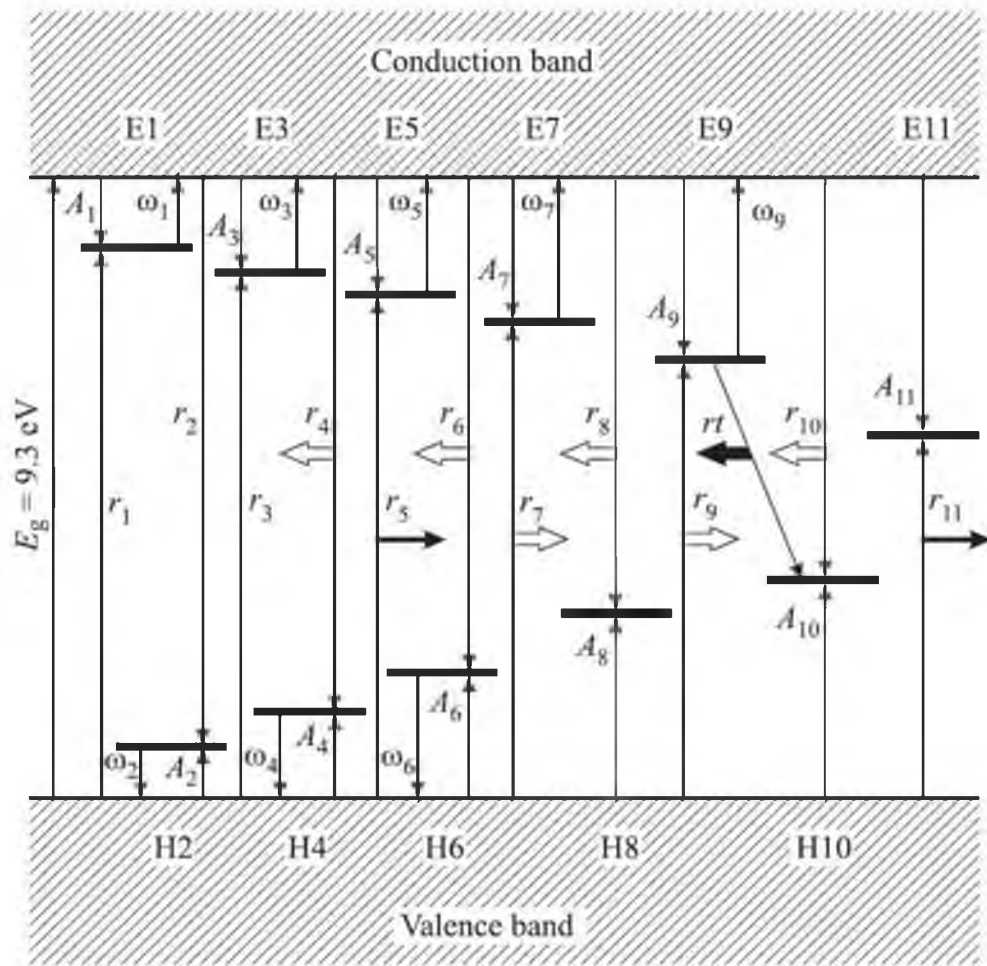


Рисунок 5.5 – Схематическая диаграмма зонных рекомбинационных процессов в LGBO:Ce. Для большей наглядности положения энергетических уровней показаны не в масштабе. Светлые объемные стрелки символизируют процессы люминесцентной рекомбинации электронов (стрелка влево) и дырок (стрелка вправо). Темные объемные стрелки соответствует процессу туннельной рекомбинации. Определение параметров приведено в тексте здесь S – частотный фактор, с^{-1} ; E – энергия активации, эВ; T – температура, К; k_B – постоянная Больцмана.

Туннельный перенос электрона между центрами захвата электронов ($E9$) и дырок ($H10$) в самом простом случае можно представить отношением

$$I_{\text{tun}} = r_{\text{tun}} n_9 n_{10} \frac{\ln^2(\omega_0 t)}{t}, \quad (5.3)$$

где r_{tun} – коэффициент пропорциональности; соответствующий объему сферы туннельной рекомбинации, см^3 ; ω_0 – вероятность парной туннельной рекомбинации, отнесенная к единице времени, с^{-1} .

Первые два уравнения системы (5.1) описывают изменения концентраций локализованных носителей заряда для центров захвата электронов (n_i) и дырок (n_k). Третье и четвертое уравнения описывают баланс частиц в зоне проводимости и валентной зоне. Пятое уравнение является уравнением электронейтральности образца.

5.3.2. Параметризация модели

Для численного решения системы дифференциальных уравнений (5.1) использовали программное обеспечение [108, 109], которое позволяет учитывать в модели различные типы центров захвата. При моделировании неизотермических процессов использовали линейный закон нагрева:

$$T = T_0 + \beta t, \quad (5.4)$$

где T_0 – начальная температура, К; β – скорость линейного нагрева, К/с; t – время от начала нагрева, с. При регистрации в спектрально-интегральном режиме, интенсивность люминесценции (I) определяется как сумма вкладов от процессов излучательной электронной (I_e) и дырочной (I_h) рекомбинации.

$$I(T) = I_e(T) + I_h(T) + I_{\text{tun}}(T); \quad (5.5)$$

Если принять, что относительный вклад люминесценции для каждого вида рекомбинации, равен единице, то спектрально-интегральная интенсивность каждого вида люминесценции, может быть написан следующим образом

$$I_e(T) = N^-(T) \sum_k r_k n_k(T); \quad (5.6)$$

$$I_h(T) = N^+(T) \sum_i r_i n_i(T). \quad (5.7)$$

Это вполне резонно, принимая во внимание отсутствие каких-либо экспериментальных данных о квантовом выходе люминесценции для каждого из элементарных процессов рекомбинации. Это предположение хорошо выполняется для монокристаллов, результаты аппроксимации приведены в таблице 5.3. Однако, в случае кристалловолоконных образцов, оказалось не так. С точки зрения наилучшей аппроксимации, три процесса дырочной рекомбинации следует считать безызлучательными. Иными словами, вклад этих процессов в спектрально-интегральную люминесценцию был принят равным нулю (таблица 5.4). Необходимо подчеркнуть, что вывод о том, что три дырочных рекомбинационных процесса в кристалловолоконных образцах осуществляются безызлучательным образом, был сделан исключительно по результатам аппроксимации экспериментальных данных. Обоснование физических причин безызлучательного характера трех дырочных рекомбинационных процессов, требует отдельного будущего исследования.

Таблица 5.3 – Параметры модели для монокристалла LGBO:Ce

Параметр	Центры захвата электронов						Центры захвата дырок			
	<i>E1</i>	<i>E3</i>	<i>E5</i>	<i>E7</i>	<i>E9</i>	<i>E11</i>	<i>H2</i>	<i>H4</i>	<i>H6</i>	<i>H8</i>
T_a , К	102.5	142.9	200.8	248.7	316.0	–	130.5	281.5	293.2	–
E , мэВ	110	265	376	703	735	–	190	792	710	–
S , ГГц	1×10^{-5}	0.1	0.1	5020.0	10.0	–	1×10^{-3}	5000.0	99.9	–
A , $\times 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$	0.4	3.3	0.1	0.3	0.2	9.9	5.9	2.2	7.7	5.0
r , $\times 10^{-8}$ $\text{см}^3/\text{с}$	2×10^{-4}	7.9	19.0	0.1	0.2	10.0	49.9	52.2	320.4	600.0
ν , 10^{18} см^3	1.0	1.0	0.6	1.0	1.0	2.0	2.0	1.0	1.0	1.0
n_0/ν , %	0.7	11.3	0.1	1.9	1.7	25.0	24.2	9.9	6.3	2.3

T_a – вычисленное значение температуры делокализации для определенного центра захвата; прочерк соответствует глубоким центрам захвата для которых в изучаемом диапазоне температур $\omega_8 = \omega_{11} = 0$. В случае монокристаллов LGBO:Ce было принято $n_0(H10) = 0$.

Таблица 5.4 – Параметры модели для кристалловолоконных образцов LGBO

Параметр	Центры захвата электронов					Центры захвата дырок				
	<i>E3</i>	<i>E5</i>	<i>E7</i>	<i>E9</i>	<i>E11</i>	<i>H2</i>	<i>H4</i>	<i>H6</i>	<i>H8</i>	<i>H10</i>
T_a , К	139.0	198.0	269.5	310.5	–	131.3	277.0	293.5	–	–
E , мэВ	267	376	763	777	–	190	792	710	–	–
S , ГГц	0.1	0.1	5020.0	100.0	–	1×10^{-3}	5000.0	99.9	–	–
A , $\times 10^{-8}$ см ³ /с	3.1	7.2	0.2	2.9	6.7	17.2	2.1	7.6	5.0	8.8
r , $\times 10^{-8}$ см ³ /с	[9.6]	[18.5]	0.1	0.2	[0.6]	49.4	57.3	323.8	600.0	10.4
ν , 10^{18} см ³	0.4	0.6	13.0	1.0	2.0	1.8	1.0	1.0	1.0	2.0
n_0/ν , %	16.4	24.0	2.2	22.4	30.3	28.5	3.9	2.78	1.0	37.8

T_a – вычисленное значение температуры делокализации для определенного центра захвата; прочерк соответствует глубоким центрам захвата для которых в изучаемом диапазоне температур $\omega_8 = \omega_{10} = \omega_{11} = 0$; квадратными скобками отмечены процессы безызлучательной дырочной рекомбинации; параметры для центров захвата электронов $E1$, полностью соответствуют таковым в таблице 5.3.

Адекватное описание экспериментальных данных, полученных для монокристаллов и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, потребовало использование модели, состоящей из шести типов электронных центров захвата ($E1$, $E3$, $E5$, $E7$, $E9$, $E11$) и пяти типов дырочных центров захвата ($H2$, $H4$, $H6$, $H8$, $H10$). Подчеркнем, что это минимально возможный набор центров захвата, позволяющий осуществить адекватное описание экспериментальных данных для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Параметризация была сделана с учетом всех доступных экспериментальных данных, известных для нелегированных кристаллов боратов лития. Особенностью процесса параметризации явилось требование минимальной вариации параметров, описывающих экспериментальные данные, при переходе от монокристаллов к кристалловолоконным образцам LGBO:Ce. Несмотря на субъективный характер этого требования, оно отражает единую физическую и химическую природу всех образцов LGBO:Ce.

Качество аппроксимации было оценено, используя стандартные критерии качества аппроксимации - FOM (англ. *Figure Of Merit* (показатель качества (добротность)))

$$\text{FOM}|\%| = \frac{\sum_i |y_i - y(T_i)|}{\sum_i y_i} 100\%, \quad (5.8)$$

здесь y_i – экспериментальные данные в канале i , $y(T_i)$ и T_i – значения функции аппроксимации и температуры в центре канала i . Для численного соответствия экспериментальным данным, на основании расчетной зависимости $I(T)$, полученной по формуле (5.5), был рассчитан коэффициент пропорциональности SF

$$y(T) = I(T)/\text{SF}. \quad (5.9)$$

Наилучшая аппроксимация экспериментальных данных для спектрально-интегральной ТСЛ монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce была достигнута с FOM = 3.9 % для монокристаллов и 11.4 % для кристалловолоконных образцов. В обоих случаях, значение коэффициента пропорциональности было $\text{SF} = 2.75 \times 10^{15}$. В случае кристалловолоконных образцов некоторое ухудшение качества аппроксимации было вызвано, главным образом, вкладом температурно-независимого туннельного фона, который доминировал между пиками ТСЛ и не мог быть адекватно учтен в рамках модели.

Ключевая идея выполненного исследования заключается в одновременном использовании нескольких экспериментальных методов, объединенных с математическим моделированием. При моделировании можно проверить различные наборы типов и параметров для актуальных центров захвата. Все они влияют на кинетику термостимулированной люминесценции. В итоге был обнаружен только один уникальный набор параметров, включая типы центров и их параметры, при которых удастся воспроизвести все экспериментальные данные: кривые ТСЛ для спектрально-интегрального и для спектрально-селективного режимов. Только совместное рассмотрение нескольких экспериментальных методов и математиче-

ского моделирования дали синергетический эффект и позволили определять знаки и параметры пиков ТСЛ. Численное моделирование представляется единственным методом для определения этих параметров в кристаллах $\text{LGBO}:\text{Ce}$, потому что нет возможности получения дополнительной информации о центрах захвата при помощи более простых методов. Главные причины этого следующие: частичное перекрытие пиков ТСЛ, делокализация электронов, и дырок в одних и тех же диапазонах температур, взаимодействие между центрами захвата.

Обсуждение результатов моделирования будет выполнено с учетом всех известных экспериментальных данных для боратов лития. Для краткости будем использованы обозначения модельных центров, показанных на рисунке 5.5 и представленных в таблице 5.2-5.4.

5.3.3. Точечные дефекты в кристаллах боратов лития

Наиболее детально, собственные дефекты решетки в кристаллах боратов лития были изучены ранее для кристаллов трибората лития LiB_3O_5 (LBO). Кристалл LBO мы будем рассматривать как модельный кристалл для обсуждения дефектов решетки в кристаллах боратах лития. В цикле работ [131-142] ранее было установлено, что облучение рентгеновским излучением при $T = 80$ К приводит к формированию различных типов электронных и дырочных центров захвата. Несколько различных типов дырочных центров захвата с обобщенным названием O^- -центр были идентифицированы в [131-142] методами электронного парамагнитного резонанса и ядерного магнитного резонанса. Согласно современным представлениям, O^- -центр представляет собой дырку, локализованную на $2p$ -орбитали иона кислорода, расположенного в точке сопряжения двух структурных фрагментов VO_3 и VO_4 с существенной делокализацией электронной плотности по направлению к p_z -орбитали атома бора. Различные типы дырочных O^- -центров в кристаллах LBO отличаются только механизмами стабилизации локализованной дырки на ионе кислорода.

В случае O^- -центра *A*-типа, локализованная дырка стабилизирована тетраэдрической структурой VO_4 , которая слегка искажена вследствие релаксации ре-

шетки после локализации дырки. В некотором смысле, этот центр похож на самозахваченную (автолокализованную) дырку. Его термическая устойчивость, ограничена температурой $T = 130$ К [135, 139, 140].

В случае O^- -центра B -типа, локализованная дырка стабилизирована на ионе кислорода посредством отрицательно заряженной вакансии лития расположенной в первой координационной сфере. Вследствие дополнительной стабилизации связанной с катионной вакансией, область температурной стабильности центра B -типа возрастает до $T = 200$ К [135, 139, 140].

Электронные центры захвата B^{2+} -типа были идентифицированы методом электронного парамагнитного резонанса в кристаллах LBO после воздействия рентгеновским излучением при $T = 80$ К [132, 133, 139]. Этот центр представляет собой междоузельный ион бора, который захватил дополнительный электрон [143, 144]. B^{2+} центры в LBO устойчивы при нагревании до $T = 170$ К.

Дырочные центры захвата появляются также в спектре оптического поглощения кристаллов LBO при низкой температуре как широкая область поглощения с максимумом при $E = 3.7$ эВ [143]. Кривые термообесцвечивания сопоставимы с температурными зависимостями неизотермической релаксации сигналов электронного парамагнитного резонанса от парамагнитных O^- и B^{2+} центров [132]. Отжиг центров окраски происходит за две стадии в окрестности температур $T = 130$ и 200 К [133]. В данном диапазоне температур наблюдается несколько интенсивных пиков ТСЛ. Доминирующие пики ТСЛ расположены при $T = 130$ и 240 К [135, 138, 145, 146].

Дырочные центры A -и B -типов играют важную роль в термостимулированных рекомбинационных процессах в кристаллах боратов лития. Ранее, это позволило выдвинуть унифицированную модель рекомбинационных процессов в кристаллах бинарных боратов лития LBO и $Li_2B_4O_7$ (LTB) [108, 109]. Однако распространение этой модели на более сложный материал - ортоборат лития-гадолиния, потребовало учет точечных дефектов в подрешетке катионов гадолиния. Действительно, идеи, первоначально развитые для бинарных боратов LTB и LBO, позволяют уверенно интерпретировать некоторые центры. Центр $H2$ может быть ин-

терпретирован как дырочный центр захвата *A*-типа, расположенный в относительно бездефектной области матрицы, а центры *H4* и *H6* могут быть интерпретированы, как дырочные центры захвата *B*-типа, расположенные по соседству с каким-либо отрицательно заряженным дефектом, например, вакансией катиона лития или около примесного центра. В свете этой модели, центр *E5*, наблюдаемый в кристалловолоконных образцах, может быть связан с электронными центрами захвата V^{2+} -типа. В то же самое время, для других электронных центров захвата (*E3*, *E7*, *E9* и *E11*), так же как и для других глубоких дырочных центров захвата (*H8* и *H10*) не существуют прямые аналоги в модели рекомбинационных процессов, развитых для бинарных боратов лития [108, 109]. Разумно предположить, что эти центры обусловлены дефектами подрешетки катионов гадолиния. В частности, *H8*-центр может быть сопоставлен с примесным центром Ce^{3+} . При внедрении в матрицу LGBO примесного иона Ce^{3+} , он замещает катион Gd^{3+} в регулярной позиции. Основной *4f*-уровень примесного иона Ce^{3+} расположен на 3.6 эВ выше вершины валентной зоны [104]. При зонном возбуждении реализуются два взаимосвязанных механизма рекомбинации зональных электронов и дырок с участием ионов церия [86]. В первом случае, *4f* электрон иона Ce^{3+} рекомбинирует с дыркой расположенной в валентной зоне:



Процесс (5.10) является безызлучательным и может быть представлен как захват дырки из валентной зоны на локальный уровень центра захвата дырок, то есть, в данном случае - на ион Ce^{3+} . Этот процесс завершается формированием иона Ce^{4+} , который на следующей стадии (5.11) может захватить электрон из зоны проводимости. Захваченный электрон релаксирует на метастабильный *5d*-уровень, соответствующий самому нижнему возбужденному состоянию иона Ce^{3+} . Далее, в ионе Ce^{3+} происходит излучательный *5d*→*4f* переход. Вследствие этого, харак-

терная полоса люминесценции примесного иона Ce^{3+} может появиться в спектрах электронной рекомбинационной люминесценции.

Отметим также, что перенос энергии электронного возбуждения из центра рекомбинации, расположенного в непосредственной близости от Ce^{3+} иона, может также привести к возбуждению Ce^{3+} люминесценции в монокристалле LGBO.

5.3.4. ТСЛ монокристаллов LGBO:Ce

На рисунке 5.6, *a* приведены расчетные кривые ТСЛ, зарегистрированные в спектрально-интегральном режиме при скорости линейного нагрева $\beta = 0.3$ К/с, а также температурные зависимости нормированных значений концентрации локализованных носителей заряда для монокристаллов LGBO:Ce. Детали эксперимента и основные параметры приведены в таблице 5.2. Параметры наилучшей аппроксимации приведены в таблице 5.3. Обсудим результаты расчета.

A-пик - неэлементарный пик ТСЛ, расположен в области температур $T = 120-150$ К, имеет максимум при $T = 135$ К. Пик обусловлен суперпозицией двух элементарных пиков ТСЛ.

Низкотемпературный компонент *A*-пика обусловлен делокализацией дырки из центра *H2*. Центры захвата дырок *H2* в LGBO сопоставимы с дырочными центрами захвата *A*-типа, которые ранее наблюдались в бинарном борате лития LBO и LTB [108, 109]. Процесс рекомбинации дырок может произойти на любом электронном центре *E5–E11*. После делокализации дырок из *H2*-центров возможен их повторный захват на центрах *H4* и *H6*. Это приводит к увеличению в концентрации n_4 и n_6 (рисунок 5.6, *a*).

Высокотемпературный компонент *A*-пика обусловлен делокализацией электронов из центров *E3*. Происхождение электронных центров захвата *E3* в монокристаллах LGBO:Ce на данном этапе не установлено. Процесс электронной рекомбинации может произойти на любых дырочных центрах *H4–H8*.

B-пик ТСЛ. Интенсивность этого пика в монокристаллах чрезвычайно мала. Он был включен в унифицированную модель, чтобы в дальнейшем можно было описать рекомбинационные процессы в кристалловолоконных образцах.

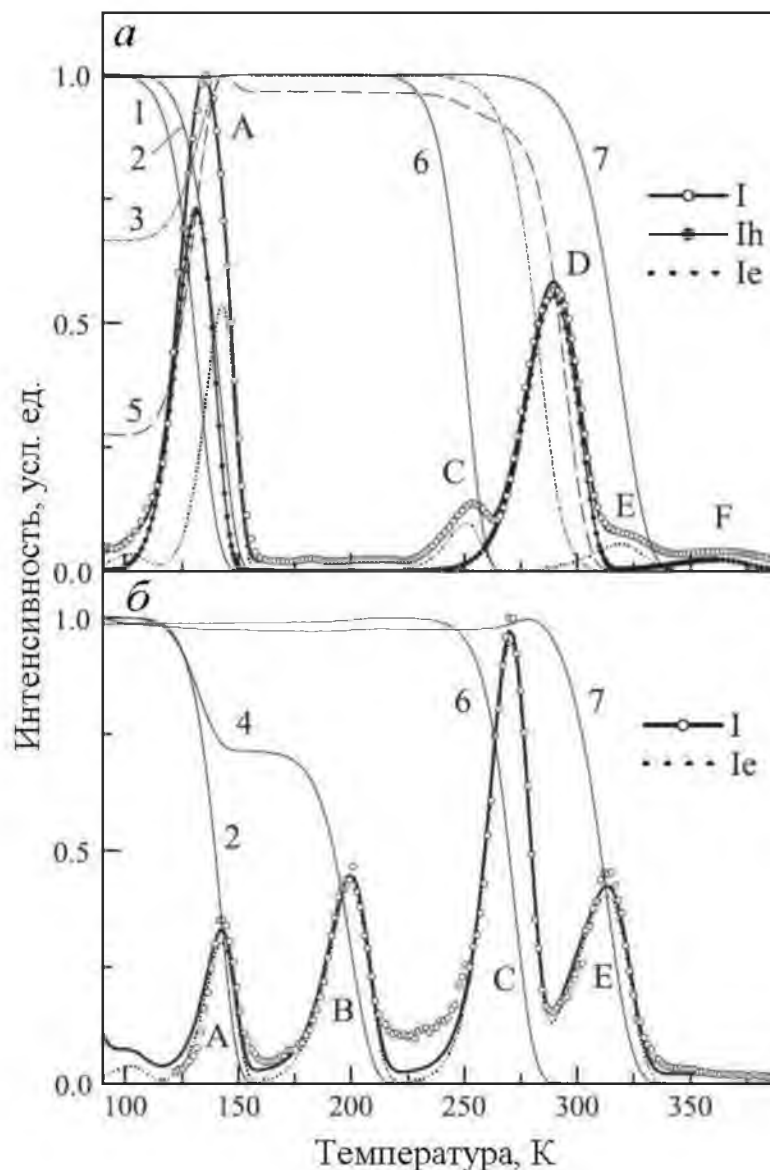


Рисунок 5.6 – Расчетные кривые ТСЛ для монокристаллических (а) и кристалловолоконных образцов (б): спектрально-интегральная люминесценция (I); вклад дырочных (I_h) и электронных (I_e) рекомбинационных процессов в спектрально-интегральную ТСЛ; нормированные значения концентрации для носителей заряда на центрах захвата: n_2 – (1), n_3 – (2), n_4 – (3), n_5 – (4), n_6 – (5), n_7 – (6), n_9 – (7). Светлые кружки показывают экспериментальные данные для спектрально-интегральной ТСЛ; символы A – F маркируют экспериментально наблюдаемые пики ТСЛ

S -пик расположен при $T = 230$ – 280 К, максимум при 253.5 К. Он обусловлен делокализацией электронов из $E7$ центров. Рекомбинация делокализованных электронов происходит на любом дырочном центре захвата $H4$ – $H8$. Происхождение электронного центра захвата $E7$ на данном этапе еще не установлено.

D-пик - неэлементарный пик ТСЛ расположен между 260 и 310 К с максимумом при 290 К. Этот пик частично перекрывается с *C*-пиком в низкотемпературной области и *E*-пиком в высокотемпературной области. Неэлементарный *D*-пик обусловлен делокализацией дырок из центров *H4* и *H6*. Его низкотемпературный скат обусловлен делокализацией дырок из центров *H4*, а высокотемпературный скат обусловлен делокализацией дырок из центров *H6*. Дырочная рекомбинация происходит с участием электронных центров *E9* и *E11*. Происхождение этого пика ТСЛ на данном этапе можно обсуждать только гипотетически. Отметим, что похожий пик ТСЛ в кристаллах LBO и LTB проявляется при $T = 240$ К и обусловлен термостимулированной делокализацией дырок из каких-либо собственных дефектов решетки. В простых боратах, два дырочных центра захвата *B*-типа формируют систему конкурирующих ловушек. Эти ловушки взаимодействуют через валентную зону. Последующая рекомбинация делокализованных дырок на электронных центрах, приводит к дырочной рекомбинационной люминесценции.

E-пик ТСЛ расположен между 290 и 330 К, с максимумом при 319 К. Он обусловлен делокализацией электронов из центров *E9*. Рекомбинация делокализованных электронов происходит на дырочных центрах *H8*. Происхождение центров захвата электронов *E9* на данном этапе не установлено.

F-пик. Малоинтенсивный широкий пик, который в расчетах моделировали мелким центром захвата электронов *EF* (таблица 5.2). Хотя вклад этого центра в рекомбинационную люминесценцию относительно мал, но его наличие необходимо для сходимости итерационного процесса при численных расчетах.

На рисунке 5.6, *a* показаны также кривые ТСЛ, рассчитанные для процессов электронной рекомбинации.

Мелкие центры захвата электронов *E1* обуславливают электронную рекомбинационную люминесцентную, которая доминирует при температурах ниже $T = 100$ К. Наличие этого центра объясняет длительное послесвечение кристаллов LGBO:Ce после облучения при температурах ниже $T = 100$ К. Необходимость учета этого центра обусловлена исключительно требованием наилучшей аппроксимации. Его физическая природа на данном этапе не известна. Возможные вкла-

ды от центров рекомбинации $H2$ не существенны. Центр $H2$ действует, как центр рекомбинации для электронов делокализованных только из центров захвата $E1$.

Расчетные кривые ТСЛ для процесса электронной рекомбинации представлены высокотемпературной частью пика, так же как пики 'С' и 'Е'. Из таблицы 5.4 следует, что центры рекомбинации $H6$ и $H8$ обеспечивают самый высокий вклад в этот рекомбинационный процесс. В свете развитой модели, глубокому центру захвата дырок $H8$ соответствует примесный ион Ce^{3+} , который замещает матричный ион Gd^{3+} в регулярной позиции кристалла LGBO:Ce. Действительно, основной уровень $4f$ примесного иона Ce^{3+} расположен на 3.6 эВ выше вершины валентной зоны кристалла LGBO [104], таким образом, этот центр может служить глубоким центром захвата дырок, который в температурном диапазоне наших измерений не подвержен термостимулированной делокализации носителей заряда. Однако, после захвата дырок, возможна электронная рекомбинация, приводящая к формированию возбужденных центров Ce^{3+} . В этом случае, электронная рекомбинационная люминесценция должна появиться в спектральной области люминесценции Ce^{3+} . Это вполне сопоставимо с экспериментальной кривой высвечивания ТСЛ, зарегистрированной в спектрально-селективном режиме при наблюдении люминесценции при 400 нм через монохроматор. Спектры электронной рекомбинационной люминесценции, зарегистрированные при температурах ниже и выше пика 'D' при 290 К должны несколько отличаться, так как вклады от центров $H6$ и $H8$ сопоставимы по величине. Это вполне соответствует нашему эксперименту.

На рисунке 5.6, а показаны также кривые ТСЛ, вычисленные для дырочных рекомбинационных процессов. Из таблицы 5.3 можно видеть, что дырочная рекомбинационная люминесценция в монокристаллах LGBO:Ce обусловлена рекомбинационными процессами с участием центров $E5$ – $E11$. Возможные вклады от рекомбинации на центрах $E1$ и $E3$ не являются существенными. Действительно, центр $E1$ может внести вклад в дырочную рекомбинационную люминесценцию только при температурах ниже 100 К. Центр $E3$, может действовать как рекомбинационный центр для дырок, делокализованных из центров захвата $H2$. Од-

нако, центры $E3$ и $H2$ подвержены термостимулированной делокализации в одном и том же температурном диапазоне в окрестности A -пика. Поэтому, доминирующий вклад в рекомбинационный процесс вносят глубокие центры рекомбинации, то есть центры $E5$ – $E11$.

Глубокий центр захвата электронов $E11$ играет важную роль в процессе дырочной рекомбинации, но природа этого центра не установлена. Действительно, расчетные кривые ТСЛ для дырочного рекомбинационного процесса сопоставимы с экспериментальной кривой ТСЛ, зарегистрированной в спектрально-селективном режиме при наблюдении люминесценции при 313 нм. Эта область излучения соответствует $4f$ – $4f$ люминесценции матричных ионов Gd^{3+} .

Основной $4f$ -уровень матричного иона Gd^{3+} расположен ниже вершины валентной зоны LGBO [104]. В этой связи, матричный ион Gd^{3+} не может служить центром рекомбинации или захвата зонных электронов. Можно предположить, что полоса люминесценции Gd^{3+} в спектрах ТСЛ обусловлена процессом дырочной рекомбинации. Возможен следующий сценарий.



Возбуждение зона-зона при облучении рентгеновским излучением приводит к процессу (5.12). Известно [122], что основной $4f$ -уровень матричного иона Gd^{2+} расположен чуть ниже дна зоны проводимости LGBO. В этой связи, процесс дырочной рекомбинации (5.13) может привести к возбуждению иона Gd^{3+} .

Передача энергии электронного возбуждения из центра рекомбинации, расположенного в ближайшей окрестности иона Gd^{3+} , может также привести к возбуждению излучения Gd^{3+} в монокристаллах LGBO:Ce.

Центры захвата дырок $H10$ не востребованы для моделирования спектрально-интегральной ТСЛ монокристаллов LGBO:Ce, поэтому концентрация таких центров в монокристаллах LGBO была принята равной нулю. Согласно уравнению (5.3), это приводит также к нулевому вкладу туннельной люминесценции.

5.3.5. ТСЛ кристалловолоконных образцов LGBO:Ce

На рисунке 5.6, б приведены расчетные кривые ТСЛ для спектрально-интегрального режима регистрации, а также температурные зависимости нормированных концентраций локализованных носителей заряда для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при скорости линейного нагрева $\beta = 0.3$ К/с. Подробности эксперимента приведены в таблице 5.2. Параметры наилучшей аппроксимации приведены в таблице 5.4.

Для расчета рекомбинационных процессов в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce использовали на качественном уровне ту же самую модель, которую применяли для монокристаллов LGBO:Ce. Параметры наилучшей аппроксимации, полученные для монокристаллов LGBO:Ce, были взяты в качестве исходных параметров при параметризации уравнений для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Дальнейшие изменения касаются следующих параметров.

Во-первых, в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce потребовался учет процессов безызлучательной дырочной рекомбинации на электронных центрах $E3$, $E5$ и $E11$. Экспериментально наблюдаемая кривая ТСЛ обусловлена, главным образом, процессами электронной рекомбинации на дырочных центрах. Поэтому при расчете процессов рекомбинации оставили неизменными параметры кинетики (E , S , A , r) для центров $E3$, $E5$ и $E11$. Однако, при вычислении интенсивности спектрально-интегральной ТСЛ по формуле (5.7), не учитывали вклад процессов дырочной рекомбинации на этих центрах (таблица 5.4).

Во-вторых, решающим фактом явилась туннельная рекомбинация между электронными и дырочными центрами, поскольку туннельная люминесценция обуславливает существенный уровень люминесценции в температурной области между пиками ТСЛ. Вклад туннельной рекомбинации становится незначительным после делокализации носителей заряда из центров $E9$ (пик E). Это означает что центр $E9$ является одним из партнеров туннельной рекомбинации. В качестве второго партнера при моделировании туннельной рекомбинации использовали глубокие дырочные центры $H10$. Учет этих центров был крайне важным при расчете рекомбинационных процессов в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

Присутствие дырочного центра захвата $H10$ и туннельной рекомбинации с его участием, является вероятной причиной для безызлучательного характера процесса дырочной рекомбинации в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. В процессе расчета был оценен туннельный перенос электрона только для случая одной пары $\{E9, H10\}$. Были получены следующие параметры наилучшей аппроксимации: $r_{\text{tun}} = 1 \times 10^{-23} \text{ см}^3$, и $\omega_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Очевидно, что другие центры могут также давать вклад в процесс туннельной рекомбинации.

Отметим, что хотя мелкий центр захвата электронов $E1$ не является необходимым для расчета спектрально-интегральной кривой ТСЛ для кристалловолоконных образцов LGBO, он был сохранен для совместимости с моделью для расчета ТСЛ монокристаллов. Параметры для центра $E1$ (таблица 5.4) были оставлены неизменными. Параметры кинетики (E, S, A, r) для дырочных центров захвата $H2, H4, H6, H8$ (таблица 5.4) также были вначале оставлены неизменными. Однако из-за появления нового дырочного центра захвата $H10$, пришлось в 1.8 раз увеличить значение параметра $\nu(H2)$ и в небольших пределах варьировать начальные концентрации носителей заряда n_0 для всех дырочных центров захвата (таблица 5.4). Самые важные изменения для параметров электронных центров захвата заключаются в следующем (таблица 5.4): энергия активации для центров $E7$ и $E9$ была увеличена на 5-10 %; предэкспоненциальный множитель для центра $E9$ был увеличен на порядок величины; начальная концентрация для центров $E7$ была увеличена в 13 раз; начальная концентрация для центра $E3$ была уменьшена в 2.5 раза; коэффициенты заполнения n_0/ν для центров $E5$ и $E9$ были увеличены в 240 и 13 раз, соответственно. Изменения других параметров следует рассматривать как незначительные.

Самые существенные результаты для кристалловолоконных образцов заключаются в следующем.

A -пик ТСЛ имеет максимум при 142.5 К. В кристалловолоконных образцах он сопоставим с высокотемпературным компонентом A -пика в монокристаллах. В кристалловолоконных образцах A -пик обусловлен делокализацией электронов из центров $E3$ с последующей электронной рекомбинацией на центрах $H4-H10$.

Дырочный компонент этого пика обусловлен делокализацией дырок из центров $H2$. Этот компонент неотличим от экспериментальной кривой высвечивания ТСЛ. Из результатов численного моделирования следует, что дырочная рекомбинация на центрах $E7$ и $E11$ происходит безызлучательно. Отметим, что дырочная рекомбинация на центрах $E5$ и $E9$ дает относительно незначительный вклад в кривые ТСЛ.

B -пик - зарегистрировано интенсивное свечение ТСЛ имеющее пик при 199.5 К в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce (рисунок 5.6, б). У этого пика в монокристаллах LGBO была чрезвычайно низкая интенсивность, которая была сопоставима с порогом обнаружения ТСЛ. В кристалловолоконных образцах этот пик обусловлен делокализацией электронов из центров $E5$. Процесс электронной рекомбинации происходит на любом дырочном центре $H4$ – $H10$. Частичное снижение концентрации n_5 в температурной области 120–140 К может быть объяснено частичной рекомбинацией дырок, которые делокализованы из центров $H2$. Происхождение B -пика может быть обсуждено только гипотетически. B -пик в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce подобен пику ТСЛ при 240 К в кристаллах LBO. В этой связи, электронные центры захвата $E5$ в LGBO:Ce сопоставимы с дефектами решетки типа B^{2+} , которые обуславливают пик ТСЛ при 240 К в LBO [104, 105]. Кроме того, температурная зависимость концентрационных кривых n_5 в монокристаллах LGBO совпадает по профилю с экспериментальной кривой неизотермической релаксации сигнала электронного парамагнитного резонанса от парамагнитного центра B^{2+} в монокристаллах LBO [132].

C -пик. Этот пик в кристалловолоконных образцах смещен и его максимум находится при 270.5 К. Этот пик происходит из-за делокализации электронов из центров $E7$. Рекомбинация делокализованных электронов происходит на любом дырочном центре $H4$ – $H10$. Происхождение центра захвата электронов $E7$ на данном этапе не известно.

D -пик в кристалловолоконных образцах почти неразличим на фоне от накладывающихся электронных C - и E -пиков. Его параметры были идентифицированы только при подгонке экспериментальным данным (рисунок 5.6, б, табли-

ца 5.4). Неэлементарный D -пик обусловлен делокализацией дырок из центров $H4$ и $H6$. Дырочная рекомбинация может произойти на любом электронном центре $E9$ и $E11$. Однако только центр $E9$ обуславливает излучающую перекомбинацию. В случае кристалловолоконных образцов, центр $E11$ обуславливает безызлучательную рекомбинацию.

E -пик ТСЛ с максимумом при 312.5 К. Он обуславливает делокализацию электронов из центров $E9$. Рекомбинация делокализованных электронов может произойти на любом дырочном центре $H8$ и $H10$.

F -пик характеризуется теми же самыми свойствами, что и в случае монокристаллов, но рекомбинация делокализованных электронов может происходить на любом дырочном центре захвата $H8$ и $H10$.

Из анализа результатов расчета для кристалловолоконных образцов LGBO (таблица 5.4) следует, что значения коэффициентов начального заполнения (n_0/v) для двух глубоких центров захвата пришлось увеличить. Эти центры не подвергаются термостимулированной делокализации носителей заряда во всем экспериментальном диапазоне температур. Коэффициенты заполнения в данном случае составляют 72.8 % ($E11$) и 82.6 % ($H10$). Эти значения совместимы со значениями параметров центров захвата (5.3) и они не противоречат уравнению электронного баланса (5.1). Однако при исследовании других систем было показано, что это значение редко превышает 30 % [147].

5.4. Выводы по главе 5

Впервые выполнено комплексное исследование термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce в широкой области температур 10-500 К. Для всей области температур получены экспериментальные результаты по спектрам стационарной РЛ и кривым ТСЛ, которые были дополнены результатами математического моделирования термостимулированных рекомбинационных процессов. Численное моделирование было выполнено путем решения полной системы дифференциальных уравнений электронного баланса в рамках единой унифицированной модели.

1. Установлено, что во всей исследованной области температур спектры стационарной РЛ всех исследованных образцов LGBO:Ce характеризуются дублетом при 400–420 нм (2.95–3.1 эВ), который обусловлен излучательными d-f переходами в примесных ионах Ce^{3+} . Максимальная интенсивность люминесценции наблюдается при температуре $T = 250$ К. Кроме того, в спектрах РЛ монокристаллических образцов LGBO:Ce наблюдается узкая полоса (пик) при 313 нм, которая обусловлена излучательными ${}^6P_1 \rightarrow {}^8S_{7/2}$ переходами в матричных ионах Gd^{3+} .

2. Изучены кривые ТСЛ после предварительного возбуждения рентгеновским излучением при $T = 10$ и 80 К. Особенностью данного цикла измерений явилось использование двух (спектрально-интегральный и спектрально-селективный) режимов регистрации ТСЛ. Экспериментальные данные по спектрально-селективной ТСЛ, зарегистрированной люминесценции в полосах при 400–420 нм и 313 нм, позволили выделить кривые ТСЛ, обусловленные процессами электронной рекомбинации и процессами дырочной рекомбинации.

3. Выдвинута и экспериментально обоснована унифицированная математическая модель, которая описывает процессы термостимулированной рекомбинации в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. С точки зрения рекомбинационных процессов, кристалловолоконные образцы характеризуются наличием двух отличительных особенностей: во-первых, наличием безызлучательной дырочной рекомбинации на электронных центрах $E3$, $E5$ и $E11$; во-вторых, наличием глубоких дырочных центров захвата $H10$. Результатом для кристалловолоконных образцов является преобладающий электронный характер рекомбинационных процессов и существенный вклад туннельной рекомбинации. Центр $E11$ является одним из возможных партнеров туннельной рекомбинации.

4. Основные результаты интерпретации экспериментальных данных в рамках выдвинутой модели заключаются в следующем. Обнаружен низкотемпературный неэлементарный пик ТСЛ при 125–155 К (пик 'A'). Низкотемпературная часть пика обусловлена делокализации дырок из центров $H2$, высокотемпературная часть пика обусловлена делокализации электронов из центров $E3$. В кристалловолоконных образцах наблюдается только высокотемпературная часть пика 'A'.

Дырочный центр захвата $H2$ сопоставим с собственным дефектом A -типа, который ранее наблюдали в бинарных боратах лития и интерпретировали как O^- -центр в виде дырки, локализованной на $2p$ -орбитали иона кислорода.

5. Показано, что пик ' D ' в температурной области 250-310 К обусловлен системой двух конкурирующих дырочных центров $H4$ и $H6$. Пик ' B ' обусловлен делокализацией электронов из центра $E5$. Глубокие дырочные центры захвата $H8$ можно связать с примесным центром Ce^{3+} .

6. Выполнение объединенного цикла экспериментальных и теоретических исследований для образцов монокристаллов и кристалловолокон литий гадолиниевого ортобората позволило, впервые получить значительное количество новых данных о механизмах термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах $LGBO:Ce$. Это заложило научные основы для дальнейшего исследования процессов формирования дефектов и переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллических и кристалловолоконных образцах $LGBO:Ce$ при легировании различными примесями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В едином цикле измерений впервые выполнено комплексное экспериментальное исследование параметров электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce с использованием инструментальных методов люминесцентной и оптической спектроскопии в широком температурном (10-500 К) и энергетическом (1.2-21 эВ) диапазонах, интегральной и спектрально-селективной термостимулированной люминесценции, а также времяразрешенными методами импульсной абсорбционной спектроскопии и импульсной катодолюминесценции. В качестве источников возбуждения использованы: селективное возбуждение синхротронным излучением (ВУФ-область), селективное возбуждение лабораторными источниками оптического излучения (видимая-УФ область). В области межзонных переходов использовали нефильТРованное рентгеновское излучение лабораторного источника (40 кВ) и наносекундный электронный пучок (200-250 кэВ).

В дополнение к инструментальным методам в работе использованы расчетные методы: дисперсионный анализ оптических спектров и математическое моделирование термостимулированных рекомбинационных процессов в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce.

Основные выводы проведенной работы состоят в следующем.

1. Методом низкотемпературной люминесцентно-оптической ВУФ-спектроскопии впервые получены низкотемпературные ($T = 10$ и 30 К) спектры отражения и возбуждения собственной ФЛ монокристаллов LGBO при селективном фотовозбуждении синхротронным излучением. Основываясь на результатах дисперсионного анализа низкотемпературных спектров отражения и расчетах оптических функций $\hat{\epsilon}(E)$, $\hat{n}(E)$ и $\mu(E)$, определены параметры электронной структуры кристаллов LGBO: значение минимальной энергии межзонных переходов в борокислородном каркасе LGBO $E_g = 9.4$ эВ ($T = 10$ К), положение первого максимума при возбуждении анионного экситона $E_{n=1} = 7.5$ эВ, энергетическое поло-

жение и свойства полосы поглощения с переносом заряда O-Gd - $E_{CT} = 6.8$ эВ, пороговая энергия возбуждения катионных экситонов в цепочках ионов Gd^{3+} - $E_{CT} = 6.6$ эВ.

2. В широком интервале температур от 10 до 500 К были изучены спектры ФЛ, возбуждения ФЛ, а также температурные зависимости интенсивности ФЛ при различных условиях эксперимента. Помимо двух типичных полос d-f люминесценции примесных ионов Ce^{3+} при 2.0-2.5 эВ (Ce1) и 2.5-3.1 эВ (Ce2), обусловленных ионами церия в различных кристаллографических позициях; обнаружена новая интенсивная низкотемпературная полоса ФЛ в «красной» области спектра, которая проявляется только в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce при 80 К. Положение максимума этой неэлементарной полосы варьируется от 1.8 до 2.0 эВ (FWHM = 0.29-0.40 эВ) в зависимости от условий эксперимента; низкоэнергетическая часть полосы (1.6-1.9 эВ) наблюдается только при наличии переноса энергии электронных возбуждений $Gd^{3+} \rightarrow Ce^{3+}$; высокоэнергетическая часть полосы (1.9-2.2 эВ) проявляется только при прямом фотовозбуждении. Доминирующая полоса возбуждения при $E_{ex} = 3.0$ эВ совпадает с полосой d-f люминесценции ионов Ce^{3+} , что обеспечивает эффективную передачу энергии электронных возбуждений от ионов Ce^{3+} к центрам «красной» люминесценции.

3. Выявлено наличие различных механизмов температурного тушения d-f люминесценции ионов Ce^{3+} в кристаллах LGBO:Ce. При возбуждении самых нижних 5d-уровней ионов Ce^{3+} ($E_{ex} = 3.6-4.5$ эВ) наблюдается внутрицентровое тушение, соответствующее закону Мотта ($E_a = 0.3$ эВ, $T_{1/2} = 350$ К). Стимулирование высоковозбужденных 5d-состояний ионов Ce^{3+} ($E_{ex} > 4.5$ эВ) в кристалловолоконных образцах LGBO:Ce приводит к внешнему тушению, происходящему через перенос электрона с высоковозбужденных 5d-уровней ионов Ce^{3+} на состояния дна зоны проводимости кристалла ($E_a = 0.7$ эВ, $T_{1/2} = 470$ К).

4. На основании данных, полученных времяразрешенными методами импульсной абсорбционной спектроскопии и импульсной катодолюминесценции, предложен и экспериментально обоснован альтернативный механизм возбужде-

ния ИКЛ, ключевым моментом которого является учет ранее установленного факта, что воздействие электронного пучка наносекундной длительности приводит к образованию короткоживущих дефектов катионной подрешетки в виде междоузельных атомов лития (Li^0). Экспериментально обосновано, что туннельный перенос электрона между центрами Li^0 и Ce^{4+} ведет к перезарядке примесного иона церия и формированию короткоживущего Ce^{3+} центра в возбужденном состоянии. Излучательное снятие возбуждения приводит к дополнительному вкладу в полосу d-f люминесценции ионов Ce^{3+} . Предложенный альтернативный механизм возбуждения LGBO:Ce объясняет как повышенную интенсивность люминесценции при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности, так и неэкспоненциальный характер кинетики затухания ИКЛ.

5. Термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce впервые исследованы в широком диапазоне температур 10-500 К с применением методов стационарной РЛ, интегральной и спектрально-селективной ТСЛ. Экспериментальные данные по спектрально-селективной ТСЛ позволили экспериментально выделить термостимулированные процессы, обусловленные электронной и дырочной рекомбинациями.

6. Выдвинута и экспериментально обоснована унифицированная математическая модель, которая описывает термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Ce. С точки зрения рекомбинационных процессов, кристалловолоконные образцы характеризуются наличием двух отличительных особенностей: во-первых, наличием безызлучательной дырочной рекомбинации на электронных центрах $E3$, $E5$ и $E11$; во-вторых, наличием глубоких дырочных центров захвата $H10$. Результатом для кристалловолоконных образцов выявили преобладающий электронный характер рекомбинационных процессов и существенный вклад туннельной рекомбинации. Центр $E11$ является одним из возможных партнеров туннельной рекомбинации. Консолидированный анализ экспериментальных данных и результатов математического моделирования позволил установить знаки делокализуемых носителей

для всех пиков ТСЛ в области 80-350 К и высказать обоснованные предположения относительно интерпретации центров захвата и рекомбинации.

7. Основные отличия между монокристаллическими и кристалловолоконными образцами заключаются в следующем:

- наличие дефектов, присутствующих только в кристалловолокне и проявляющихся в виде интенсивной полосы ФЛ в «красной» области спектра при 1.9 эВ и интенсивной туннельной люминесценции при температурах ниже комнатной;

- альтернативный механизм возбуждения катодолуминесценции церия в кристалловолокне через формирование короткоживущих Ce^{3+} центров в результате взаимодействия с дефектами решетки;

- преимущественно электронный характер рекомбинационных процессов в кристалловолокне в отличие от монокристалла, где в равной степени наблюдаются процессы электронной и дырочной рекомбинации. Установление этого факта позволило дать объяснение многим наблюдаемым явлениям в кристалловолокне LGBO, в частности, объяснить различия в картине ТСЛ кристалловолокна и монокристалла в области 80 – 300 К, а также объяснить отсутствие (или крайне низкую интенсивность) полосы люминесценции при 3.95 эВ в кристалловолокне.

Выполнение объединенного цикла экспериментальных исследований и расчетов для монокристаллических и кристалловолоконных образцов двойного ортобората лития-гадолиния LGBO:Ce позволило впервые получить значительное количество новых данных о механизмах рекомбинационных процессов, динамике электронных возбуждений и люминесценции. Это создает научные основы как для практических приложений данного оптического материала, так и для дальнейшего исследования процессов формирования дефектов и переноса энергии электронных возбуждений в монокристаллических и кристалловолоконных образцах LGBO:Re.

Перспективы дальнейшего изучения образцов LGBO:Re заключаются в проведении цикла экспериментальных и теоретических исследований параметров

электронной структуры и процессов переноса энергии электронных возбуждений с использованием инструментальных методов люминесцентной и оптической спектроскопии в широком энергетическом диапазоне в области температур ниже 10 К. Необходимо провести окончательную идентификацию полученных пиков ТСЛ. Выполнить комплекс исследований по изучению туннельной люминесценции. На основе полученных данных о параметрах электронной структуры изучить саму электронную структуру.

В заключении автор выражает благодарность научному руководителю профессору, доктору физико-математических наук Огородникову Игорю Николаевичу; профессору, доктору физико-математических наук Пустоварову Владимиру Алексеевичу; заведующему кафедрой экспериментальной физики, кандидату физико-математических наук Иванову Владимиру Юрьевичу за постоянное внимание и помощь при выполнении работы.

Автор признателен за помощь в проведении исследований профессору, доктору физико-математических наук Яковлеву В.Ю.; профессору, доктору физико-математических наук Шульгину Б.В.; профессору, доктору технических наук Исаенко Л.И.; доценту, кандидату физико-математических наук Седуновой И.Н.; доценту, кандидату физико-математических наук Ищенко А.В.; Педрини К.; Леббу К.; Королевой Т.С.; аспирантам Киселевой М.С. и Сарычеву М.Н.; всему коллективу УрФУ, а также всем коллегам из других университетов и научных учреждений, перечисленным в тексте диссертации.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

LGBO	–	$\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$
FWHM	–	Full Width Half Maximum (полная ширина на полувысоте)
p-PD	–	micro pulling down (метод микровытягивания)
ВУФ	–	вакуумный ультрафиолет
ВФЛ	–	возбуждение фотолюминесценции
ИК	–	инфракрасный
ИКЛ	–	импульсная катодолюминесценция
РЛ	–	рентгенолюминесценция
КОП	–	короткоживущее оптическое поглощение
ТСЛ	–	термостимулированная люминесценция
УФ	–	ультрафиолет
ФЛ	–	фотолюминесценция
ФЭУ	–	фотоэлектронный умножитель

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Czirr, J.B. Low-energy neutron detector based upon lithium lanthanide borate scintillators. United States Patent 5734166 / J.B. Czirr. – 1998.
2. Carel, W.E. Inorganic scintillators for thermal neutron detection / W.E. Carel, van Eijk // *Radiation Measurements*. – 2004. – № 38 (4–6). – P. 337-342.
3. Czirr, J.B. Performance and characteristics of a new scintillator / J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray, P.J. Seddon // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research. Section A*. – 1999. – № 424. – P. 15-19.
4. Chaminade, J.P. Crystal growth and optical properties of new neutron detectors $\text{Li}_6\text{R}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ (R=Gd,Y) / J.P. Chaminade, O. Viraphong, F. Guillen, C. Fouassier, B. Czirr // *IEEE Transactions Nuclear Science*. – 2001. – № 48 (41). – P. 1158-1161.
5. Garapon, C.T. Energy transfer in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ / C.T. Garapon, B. Jacquier, J.P. Chaminade, C. Fouassier // *Journal of Luminescence*. – 1985. – № 34 (4). – P. 211-222.
6. Огородников, И.Н. Люминесцентные свойства кристалловолокон $\text{Li}_6\text{Gd}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ при возбуждении в области остовных $4d \rightarrow 4f$ -переходов / И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, В.Ю. Иванов, Б.В. Шульгин, А.В. Ищенко, М.М. Кидибаев, Т.С. Королева // *Оптика и спектроскопия*. – 2013. – № 115 (1). – С. 78-90.
7. Sedunova, I.N. Recombination processes and luminescence in $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3\text{-Eu}$ crystals / I.N. Sedunova, V.Y. Ivanov, V.I. Arbuzov, K.V. Dukelsky, Shulgin B. V., S.I. Gorkunova, V.N. Churmanov, I.L. Vitovsky // *IOP Conference Series: Materials Science Engineering*. – 2010. – № 15 (1). – P. 012072.
8. Абдуллаев, Г.К. Кристаллическая структура ортобората лантана / Г.К. Абдуллаев, Г.Г. Джафаров, Х.С. Мамедов // *Азербайджанский химический журнал*. – 1976. – № 3. – С. 117-120.
9. Абдуллаев, Г.К. Синтез и структурное исследование кристаллов двойного ортобората лития и гольмия / Г.К. Абдуллаев, Х.С. Мамедов, П.Ф. Рза-

- заде, Ш.А. Гусейнова, Г.Г. Джафаров // Журнал неорганической химии. – 1977. – № 22 (12). – С. 3239-3242.
10. Buijs, M. Energy migration in one-dimensional $\text{Li}_6\text{Eu}(\text{BO}_3)_3$ / M. Buijs, J.I. Vree, G. Blasse // Chemical Physics Letters. – 1987. – № 137 (4). – P. 381-385.
 11. Jubera, V. Luminescent properties of Eu^{3+} -activated lithium rare earth borates and oxyborates / V. Jubera, J.-P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier // Journal of Luminescence. – 2003. – № 101. – P. 1-10.
 12. Sablayrolles, J. Crystal growth, luminescent and lasing properties of the ytterbium doped $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3$ compound / J. Sablayrolles, V. Jubera, J.-P. Chaminade, I. Manek-Honnirger, S. Murugan, T. Cardinal, R. Olazcuaga, A. Garcia, F. Salin // Optical Materials. – 2005. – № 27. – P. 1681-1685.
 13. Yavetskiy, R.P. Czochralski growth and optical properties of $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_3$ ($x=0-1$) single crystals / R.P. Yavetskiy, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev // Journal of Crystal Growth. – 2005. – № 276. – P. 485-490.
 14. Yavetskiy, R.P. Thermally stimulated luminescence mechanism of $\text{Li}_6\text{Y}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}^{3+}$ single crystals / R.P. Yavetskiy, A.V. Tolmachev, E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer // Journal of Alloys and Compounds. – 2007. – № 429. – P. 77-81.
 15. Огородников, И.Н. Люминесцентная вакуумная ультрафиолетовая спектроскопия кристаллов боратов лития, легированных церием и европием / И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, С.И. Омельков, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Оптика и спектроскопия. – 2007. – № 102 (1). – С. 66-74.
 16. Огородников, И.Н. Динамика электронных возбуждений и перенос энергии в боратах лития-гадолиния, легированных редкими землями / И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Физика твердого тела. – 2008. – № 50 (9). – С. 1620-1622.
 17. Carel, W.E. New scintillators, new light sensors, new applications. / W.E. Carel, van Eijk // Proceedings of the 4th International Conference on Inorgan-

- ic Scintillators and Their Applications. – Shanghai: CAS Shanghai Branch, 1997. – P. 3-12.
18. Carel, W.E. Inorganic scintillators for the next generation of neutron-beam facilities / W.E. Carel, van Eijk // Proceedings of the 5th International Conference on Inorganic Scintillators and Their Applications. – М.: МГУ, 1999. – С. 22-32.
 19. Шульгин, Б.В. Методы синтеза кристаллов различной размерности / Б.В. Шульгин, Е.В. Черепанова, А.Н. Черепанов, Ю.Д. Афонин, Ю.Ю. Упова. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 136 с.
 20. Фукуда, Ц. Выращивание кристалловолокон из расплава: пер. с англ. / Ц. Фукуда; пер. А.Н. Черепанова, А.В. Ищенко; под ред. Б.В. Шульгина. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – 368 с.
 21. Абдуллаев, Г.К. Кристаллическая структура двойного ортобората лития и иттербия $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ / Г.К. Абдуллаев, Х.С. Мамедов // Кристаллография. – 1977. – № 22 (4). – С. 389-392.
 22. Шеховцов, А.Н. Радиационно-индуцированные дефекты в кристаллах боратов LaB_3O_6 и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$, активированных церием: дисс ... к.ф.-м.н. / А.Н. Шеховцов. – Харьков, 2004. – 133 с.
 23. Баумер, В.Н. Выращивание и структура кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ / В.Н. Баумер, Б.В. Гринев, М.Ф. Дубовик, Е.Ф. Долженкова, Т.И. Коршикова, А.В. Толмачев, А.Н. Шеховцов // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2002. – № 5. – С. 62-64.
 24. Shekhovtsov, A.N. Structure and growth of pure and Ce^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ single crystals / A.N. Shekhovtsov, A.V. Tolmachev, M.F. Dubovik, E.F. Dolzhenkova, T.I. Korshikova, B.V. Grinyov, V.N. Baumer, O.V. Zelenskaya // Journal of Crystal Growth. – 2002. – № 242 (1/2). – P. 167-171.
 25. Ивановских, К.В. Люминесцентная спектроскопия кристаллов, легированных редкоземельными ионами: учебное пособие / К.В. Ивановских, В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2007. – 35 с.

26. Рябчиков, Д.И. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия / Д.И. Рябчиков, В.А. Рябухин. – М.: Наука, 1966. – 381 с.
27. Dieke, G.H. Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals / G.H. Dieke. – New York: Interscience Publishers, 1968.
28. Wegh, R.T. Extending Dieke's diagram / R.T. Wegh, A. Meijerink, R.-J. Lamminmaki, J. Holsa // Journal of Luminescence. – 2000. – № 87-89. – P. 1002-1004.
29. Dorenbos, P. Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors / P. Dorenbos // Journal of luminescence. – 2007. – № 122-123. – P. 315-317.
30. Dorenbos, P. 5d-level energies of Ce and the crystalline environment. IV. Aluminates and «simple» oxides / P. Dorenbos // Journal of Luminescence. – 2002. – № 99. – P. 283-299.
31. Morrison, C.A. Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals / C.A. Morrison, R.P. Leavitt // Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. – 1982. – № 5. – P. 461-692.
32. Dorenbos, P. Crystal field splitting of lanthanide $4f^{n-1}5d$ -levels in inorganic compounds / P. Dorenbos // Journal of Alloys and Compounds. – 2002. – № 341. – P. 156-159.
33. Hou, D. Luminescence of Ce at two different sites in a-Sr₂P₂O₇ under vacuum ultraviolet-UV and X-ray excitation / D. Hou, B. Han, W. Chen, H. Liang, Q. Su, P. Dorenbos, Y. Huang, Z. Gao, Y. Tao // Journal of Applied Physics. – 2010. – № 108. – P. 083527.
34. Holsa, J. Simulation of the Gd³⁺ energy level scheme in GdOCl / J. Holsa, R.-J. Lamminmaki, M. Lastusaari, P. Porcher // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – № 323. – P. 811-815.
35. Chen, J. Growth and characterization of pure Li₆Gd(BO₃)₃ single crystals by the modified Bridgman method / J. Chen, Y. Li, G. Song, D. Yao, L. Yuan, S. Wang // Journal of Crystal Growth. – 2006. – № 294. – P. 411-415.

36. Dubovik, M.F. Activator centers in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ln}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}, \text{Eu}$) single crystals / M.F. Dubovik, O.V. Gayduk, B.V. Grinyov, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov, R.P. Yavetskiy // *Functional Materials*. – 2004. – № 11 (2). – P. 247-250.
37. Baumer, V.N. Radiation-stimulated defects into LaB_3O_6 and $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ single crystals / V.N. Baumer, M.F. Dubovik, B.V. Grinyov, T.I. Korshikova, A.V. Tolmachev, A.N. Shekhovtsov // *Radiation Measurements*. – 2004. – № 38. – P. 359-362.
38. Явецкий, Р.П. Термостимулированная люминесценция модифицированных монокристаллов ортобората лития и гадолиния $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ / Р.П. Явецкий, А.В. Толмачев // *Письма в журнал технической физики*. – 2004. – № 30 (23). – С. 8-14.
39. Yavetskiy, R. Radiation defects in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ single crystals / R. Yavetskiy, M. Dubovik, A. Tolmachev, V. Tarasov // *Physica Status Solidi C: Conferences*. – 2005. – № 2 (1). – P. 268-271.
40. Явецкий, Р.П. Получение монокристаллов модифицированного ортобората лития и гадолиния $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ / Р.П. Явецкий, Б.В. Гринев, Е.Ф. Долженкова, Т.И. Коршикова, А.В. Толмачев // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2004. – № 9. – С. 30-33.
41. Огородников, И.Н. 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 // *Физика твердого тела*. – 2009. – № 51 (6). – С. 1097-1103.
42. Ogorodnikov, I.N. Short-living defects and recombination processes in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals / I.N. Ogorodnikov, N.E. Poryvay, V.A. Pustovarov, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy, V.Y. Yakovlev // *Radiation Measurements*. – 2010. – № 45. – P. 336-339.

43. Порывай, Н.Е. Люминесценция, дефекты и рекомбинационные процессы в кристаллах боратов лития: дисс ... к.ф.-м.н. / Н.Е. Порывай. – Екатеринбург, 2009. – 156 с.
44. Долженкова, Е.Ф. Макро- и микродефекты в кристаллах $\text{Li}_6\text{GdBO}_3\text{O}_9$ и $\text{Li}_{6-x}\text{Na}_x\text{GdBO}_3\text{O}_9$, выращенных методом Чохральского / Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Неорганические материалы. – 2004. – № 40 (8). – С. 981-985.
45. Явецкий, Р.П. Радиационно-индуцированные дефекты в кристаллах сложных боратов $\text{Li}_{6-x}(\text{Na},\text{Mg})_x\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ и $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{Y})_{1-x}\text{Eu}_x(\text{BO}_3)_3$: автореферат дисс ... к.ф.-м.н. / Р.П. Явецкий. – Харьков, 2005. – 20 с.
46. Kuanyshev, V.T. Fundamental processes of radiation energy storage in KDP (KH_2PO_4) and ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) crystals / V.T. Kuanyshev, T.A. Belykh, I.N. Ogorodnikov, B.V. Shulgin, M.K. Satybaldieva, M.M. Kidibaev // Radiation Measurements. – 2001. – № 33. – P. 503-507.
47. Omelkov, S.I. Luminescence of the Ce-doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals under inner shell excitations / S.I. Omelkov, V.A. Pustovarov, I.N. Ogorodnikov, M. Kirm, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy. – Jahresbericht. DESY, HASYLAB, Hamburg, 2009. – P. 2008177(2)
48. Garapon, C.T. Effect of the one-dimensional structure on the energy transfer in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ / C.T. Garapon, B. Jacquier, Y. Salem, R. Moncorge // Journal de physique. Colloque C7. – 1985. – № 46, – P. C7-141-C7-145.
49. Blasse, G. A study of the energy transfer processes in sensitized gadolinium phosphors / G. Blasse, H.S. Kiliaan, J. De Vries // Journal of Less-Common Metals. – 1986. – № 126. – P. 139-146.
50. Ogorodnikov, I.N. A time-resolved luminescence spectroscopy study of the Ce and Eu doped borate crystals / I.N. Ogorodnikov, S.I. Omelkov, V.A. Pustovarov, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy. – Jahresbericht. DESY, HASYLAB, Hamburg, 2006. – P. 249-250.
51. Ogorodnikov, I.N. Elementary processes of energy transfer in the lithium borate crystals doped with Ce and Eu / I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, S.I.

- Omelkov, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskiy // Известия вузов. Физика. – 2006. – № 49 (10). – С. 36-38.
52. Kiliaan, H.S. A study of the sensitizer in the luminescent systems $(Y,Gd)_2O_2SO_4:Bi,Tb$ and $Li_6(Y,Gd)(BO_3)_3:S,Tb$ ($S=Ce^{3+}$, Pr^{3+} or Bi^{3+}) / H.S. Kiliaan, G. Blasse // Materials Chemistry and Physics. – 1987. – № 18. – P. 155-170.
53. Chen, J.-F. Temperature dependence of luminescence and decay time under optical excitation from $Li_6Gd(BO_3)_3:Ce$ single crystals: на китайском языке / J.-F. Chen, Y. Li, G.-L. Song, D.-M. Yao, L.-Y. Yuan, X.-J. Qi, S.-H. Wang // Journal of Inorganic Materials. – 2007. – № 22 (1). – P. 25-29.
54. Yang, F. Growth and optical properties of the Ce-doped $Li_6Gd(BO_3)_3$ crystal grown by the modified Bridgman method / F. Yang, S.K. Pan, D.Z. Ding, X.F. Chen, S. Lu, W.D. Zhang, G.H. Ren // Journal of Alloys and Compounds. – 2009. – № 484 (1-2). – P. 837-840.
55. Гинтер, Р. Сцинтилляционные стекла с цериевым активатором. Сборник материалов симпозиума по отдельным вопросам дозиметрии / Р. Гинтер. – М.: Госатомиздат, 1962. – С. 157-167.
56. Ален, В.Д. Регистрация нейтронов / В.Д. Ален. – М.: Госатомиздат, 1962. – 196 с.
57. Атлас эффективных нейтронных сечений элементов. – М.: АН СССР, 1955. – 260 с.
58. Ананьев, В.П. Основы геологии, минералогии и петрографии / В.П. Ананьев, А.Д. Потапов. – М.: Высшая школа, 2005. – 304 с.
59. Каденская, М.И. Руководство к практическим занятиям по минералогии и петрографии / М.И. Каденская. – М.: МГЗПИ, 1976. – 180 с.
60. Креггер, Ф. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Креггер. – М.: Мир, 1969. – 654 с.
61. Урусов, В.С. Теоретическая кристаллохимия / В.С. Урусов. – М.: МГУ, 1987. – 275 с.

62. Мюллер, Г. Выращивание кристаллов из расплава / Г. Мюллер. – М.: Мир, 1991. – 149 с.
63. Вильке, К.Т. Выращивание кристаллов / К.Т. Вильке. – Л.: Недра, 1977. – С. 597.
64. Листвин, А.В. Оптические волокна для линий связи / А.В. Листвин, В.Н. Листвин, Д.В. Швырков. – М.: ЛЕСАРпт, 2003. – 288 с.
65. Gambling, W.A. The rise and rise of optical fibers. Selected topics in quantum electronics / W.A. Gambling // IEEE Journal on Selected Topics in Quantum Electronics, 2000. – № 6 (6). – P. 1084-1093.
66. Hecht, J. City of light, the story of fiber optics / J. Hecht. – New York: Oxford University Press, 1999.
67. Nagel, S.R. An overview of the modified chemical vapor deposition (MCVD) process and performance / S.R. Nagel, J.B. MacChesney, K.L. Walker // IEEE Journal of Quantum Mechanics, – 1982. – № 18 (4). – P. 459-476.
68. Ramaswami, R. Optical networks: a practical perspective / R. Ramaswami, K.N. Sivarajan. – San Francisco: Morgan Kaufmann Publishers, 1998. – 632 p.
69. Ляпидевский, В.К. Методы детектирования излучений / В.К. Ляпидевский. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 320 с.
70. Абрамов, А.И. Основы экспериментальных методов ядерной физики / А.И. Абрамов, Ю.А. Казанский, Е.С. Матусевич. – 3-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1985. – 488 с.
71. Дианов, Е.М. Волоконные лазеры / Е.М. Дианов // Успехи физических наук. – 2004. – № 174 (10). – С. 1139-1142.
72. Скляр, О.К. Волоконно-оптические сети и системы связи: учебное пособие / О.К. Скляр. – 2-е изд. СПб.: Лань, 2010. – 272 с.
73. Digonnet. Rare-earth-doped fiber lasers and amplifiers / Digonnet, J.F. Michel. – 2-nd ed. Marcel Dekker Inc, 2001. – 792 p.

74. Дианов, Е.М. Достижения в области создания фотонно-кристаллических волокон и сверхширокополосных усилителей / Е.М. Дианов // Journal of Lightwave. Russian Edition. – 2004. – № 1. – С. 8-11.
75. Наний, О.Е. Фотонно кристаллические волокна / О.Е. Наний, Е.Г. Павлова // Journal of Lightwave. Russian Edition. – 2004. – № 3. – С. 47-53.
76. Russell, P. St. J. Photonic crystal fibers / P.St.J. Russell // Journal of Lightwave Technology. – 2006. – № 24 (12). – P. 4729-4749.
77. Balakireva, T.P. Czochralski growth of lithium single-crystals / T.P. Balakireva, V.V. Lebold, V.A. Nefedov, M.V. Provotorov, A.A. Maier // Inorganic Materials. – 1989. – № 25 (3). – P. 462-464.
78. Fan, S.J. growth of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystals / S.J. Fan, G.S. Shen, W. Wang, J.L. Li, X.H. Le // Journal of Crystal Growth. – 1990. – № 99 (1-4). – P. 811-814.
79. Koroleva, T.S. Development of lithium-based Ce^{3+} -doped borates single crystals fibers, elaboration and optical properties / T.S. Koroleva, M.M. Kidibaev, C. Pedrini, K. Lebbou, A.N. Belsky, A.N. Tcherepanov, A.V. Ishchenko, V.Yu. Ivanov, I.N. Sedunova, B.V. Shulgin. – Books of abstracts EURODIM 2010: 11th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials. Pecs: Universitas, 2010. – P. 40.
80. Koroleva, T.S. Synthesis of monocrystalline lithium borate fibers / T.S. Koroleva, M.M. Kidibaev, C. Pedrini, K. Lebbou, A.N. Belsky, A.N. Tcherepanov, A.V. Ishchenko, V.Yu. Ivanov, I.N. Sedunova, B.V. Shulgin. – Physics. Scientific journal. Bishkek: SCORPH, 2010. – P. 71-77.
81. Ищенко, А.В. Кристалловолокна $\text{LYBO}:\text{Ce}$. Выращивание и сцинтилляционные характеристики / А.В. Ищенко, И.Н. Седунова, Л.В. Викторов, О.С. Тесленко, А.Н. Черепанов, В.Ю. Иванов, Б.В. Шульгин, М.М. Кидибаев, Т.С. Королева, Ц. Педрини, К. Леббоу, А.Н. Бельский // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – № 27. – С. 3-21.
82. Королева, Т.С. Синтез и люминесцентные свойства кристалловолокон $\text{LGBO}:\text{Ce}$ / Т.С. Королева, М.М. Кидибаев, Ц. Педрини, К. Леббоу, А.Н.

- Бельский, А.Н. Черепанов, А.С. Бекташов, А.В. Ищенко, В.Ю. Иванов, И.Н. Седунова, Б.В. Шульгин // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2010. – № 27. – С. 22-28.
83. Koroleva, T.S. Characterization of Ce-doped borates fibers grown by μ -PD method / T.S. Koroleva, M.M. Kidibaev, C. Pedrini, K. Lebbov, A.N. Belsky, A.N. Tcherepanov, A.V. Ishchenko, V.Yu. Ivanov, I.N. Sedunova, B.V. Shulgin // Проблемы спектроскопии и спектрометрии: межвузовский сборник научных трудов. – Екатеринбург: УрФУ, 2011. – № 28. – С. 109-121.
84. Седунова, И.Н. Люминесценция, электронные возбуждения и дефекты в объемных и волоконных кристаллах ортобората лития: дисс ... к.ф.-м.н. / И.Н. Седунова. – Екатеринбург, 2012. – 162 с.
85. Огородников, И.Н. Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ / И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, Л.И. Исаенко, С.А. Журков // Физика твердого тела. – 2012. № 54 (3). – С. 457-464.
86. Огородников, И.Н. Ультрафиолетовая люминесценция кристаллов $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ при селективном возбуждении в области $4d \rightarrow 4f$ переходов / И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, В.Ю. Иванов, Л.И. Исаенко // Физика твердого тела. – 2012. – № 54 (10). – С. 1914-1924.
87. Исаенко, Л.И. Создание монокристаллических материалов для преобразования лазерного излучения: дисс ... д.т.н. / Л.И. Исаенко. – Новосибирск, 1996. – 78 с.
88. Dolzhenkova, E.F. Cleavage system and slip system in single crystals of $\text{Li}_6\text{RB}_3\text{O}_9$ (R = Gd, Eu, Y) / E.F. Dolzhenkova, V.N. Baumer, A.V. Tolmachev, R.P. Yavetskii // Materials Research Bulletin. – 2006. – № 41. – P. 530-535.
89. Ogorodnikov, I.N. Optical and luminescence spectroscopy studies of electronic structure of $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ single crystals / I.N. Ogorodnikov, V.A. Pusto-

- varov, S.I. Omelkov, D.O. Vostrov, L.I. Isaenko // *Optical Materials*. – 2014. – № 36. – P. 1060-1064.
90. Larsson, C.U.S. First results from the high resolution XUV undulator beam-line BW3 at HASYLAB / C.U.S. Larsson, A. Beutler, O. Bjorneholm, F. Federmann, U. Hahn, A. Rieck, S. Verbin, T. Moller // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. – 1994. – № 377. – P. 603-608.
91. Zimmerer, G. SUPERLUMI: A unique setup for luminescence spectroscopy with synchrotron radiation / G. Zimmerer // *Radiation Measurements*. – 2007. – № 42 (4-5). – P. 859-864.
92. Огородников, И.Н. Автолокализованные экситоны в боратах лития LiB_3O_5 и $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Низкотемпературная люминесцентная ВУФ-спектроскопия с временным разрешением / И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер // *Физика твердого тела*. – 2000. – № 42 (3). – С. 454-462.
93. Огородников, И.Н. Электронные возбуждения и люминесценция в кристаллах $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ / И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер // *Физика твердого тела*. – 2000. – № 42 (10). – С. 1800-1807.
94. Огородников, И.Н. Электронные возбуждения в кристаллах LiB_3O_5 с дефектами / И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко // *Физика твердого тела*. – 2001. – № 43 (8). – С. 1396-1404.
95. Ogorodnikov, I.N. Cathodoluminescence kinetics of $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ crystals / I.N. Ogorodnikov, M.S. Kiseleva, D.O. Vostrov, V.Yu. Yakovlev // *Journal of Luminescence*. – 2015. – № 158. – P. 252-259.
96. Гриценко, Б.П. Установка для исследования быстропротекающих процессов в твердых телах при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности / Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов // Тезисы докладов Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинема-

- тографии и метрологии быстропротекающих процессов». – М.: ВНИИОФИ, 1978. – С. 61-70.
97. Ogorodnikov, I.N. A comparative spectroscopic study of photoluminescence in $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}$ single crystals and crystal-fibers / I.N. Ogorodnikov, D.O. Vostrov, V.A. Pustovarov, I.N. Sedunova // *Journal of Luminescence*. – 2015. – № 159. – P. 258-264.
98. Пустоваров, В.А. Физика твердого тела: лабораторный практикум / В.А. Пустоваров. – Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. – 67 с.
99. Ogorodnikov, I.N. Thermoluminescence kinetics of $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ crystals / I.N. Ogorodnikov, D.O. Vostrov, V.A. Pustovarov, I.N. Sedunova // *Optical Materials*. – 2014. – № 36. – P. 1571-1579.
100. Сарычев, М.Н. Аппаратурный комплекс для исследований термостимулированных процессов при 4-500 К / М.Н. Сарычев, В.Ю. Иванов, И.И. Мильман, А.И. Сюрдо // *Проблемы спектроскопии и спектрометрии*. – 2013. – № 23. – С. 77-83.
101. Огородников, И.Н. Программный модуль «Спектральные модели для анализа релаксации электронных возбуждений в области края фундаментального поглощения ("SpectrFit")». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2014614310 / И.Н. Огородников. – Дата поступления 13 марта 2014 г. – Зарегистрировано в едином реестре программ для ЭВМ 22 апреля 2014 г.
102. Огородников, И.Н. Программный модуль «Термоактивационные кинетические модели интерактивных рекомбинационных процессов ("ТАК-1")». Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2009613045 / И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай. – Дата поступления 20 апреля 2009 г. – Зарегистрировано в едином реестре программ для ЭВМ 10 июня 2009 г.
103. Rivas-Silva, J.F. Ab initio calculations for absorption and emission energies of alkali halide crystals doped with thallium / J.F. Rivas-Silva, A. Flores-

- Riveros, M. Berrondo // International Journal of Quantum Chemistry. – 2003. – № 94. – P. 105-112.
104. Ogorodnikov, I.N. Luminescence of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals upon ultraviolet and inner-shell excitations / I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov // Journal of Luminescence. – 2013. – № 134. – P. 113-125.
105. Kiseleva, M.S. Optical and luminescence properties of lithium gadolinium orthoborate crystals / M.S. Kiseleva, I.N. Ogorodnikov, I.N. Sedunova, D.O. Vostrov, V.Yu. Yakovlev // Известия высших учебных заведений. Физика. – 2014. – № 12 (3). – С. 32-35.
106. Kiseleva, M.S. Optical and luminescence properties of lithium gadolinium orthoborate crystal / M.S. Kiseleva, I.N. Ogorodnikov, I.N. Sedunov, D.O. Vostrov, V.Yu. Yakovlev // Abstracts of 4th International Congress on Energy Fluxes and Radiation Effects. – 2014. – С. 448.
107. Киселева, М.С. Оптические и люминесцентные свойства кристаллов ортобората лития-гадолиния / М.С. Киселева, И.Н. Огородников, И.Н. Седунова, Д.О. Востров, В.Ю. Яковлев // Тезисы. Первая международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института. – 2014. – С. 80-81.
108. Ogorodnikov, I.N. Thermoluminescence kinetics of lithium borate crystals / I.N. Ogorodnikov, N.E. Poryvai // Journal of Luminescence. – 2012. – № 132 (6). – P. 1318-1324.
109. Огородников, И.Н. Кинетика термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития / И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай // Физика твердого тела. – 2012. – № 54 (6). – С. 1072-1079.
110. Weissbluth, M. Atoms and Molecules / M. Weissbluth. – Academic Press, New York, San Francisco, London, 1978. – 713 p.
111. Milonni, P.W. Laser Physics / P.W. Milonni, J.H. Eberly. – John Wiley & Sons, International, Hoboken, New Jersey, 2010. – 831 p.
112. Борн, М. Основы оптики / М. Борн, Э. Вольф. – М.: Мир, 1970. – 885 с.

113. Пайнс Д. Элементарные возбуждения в твердых телах / Д. Пайнс. – М.: Мир, 1963. – 382 с.
114. Васильев, А.Н. Введение в спектроскопию твердого тела / А.Н. Васильев, В.В. Михайлин. – М.: МГУ, 1987. – 192 с.
115. Mefleh, A. Electron-phonon contribution to electrooptical coefficient in $\text{Ca}_4\text{GdO}(\text{BO}_3)_3$ single crystals / A. Mefleh, S. Benet, S. Brunet, H. Kaddouri, B. Sahraoui, I.V. Kityk, M. Makowska-Janusik // *Optical Materials*. – 1999. – № 13 (3). – P. 339-347.
116. Vostrov, D.O. Luminescence of $\text{Li}_6(\text{Gd,Y})(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ fibers / D.O. Vostrov, I.N. Sedunova, I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Ivanov // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2012. – № 11 (3). – С. 256-260.
117. Vostrov, D.O. Luminescence of $\text{Li}_6(\text{Gd,Y})(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ fibers / D.O. Vostrov, I.N. Sedunova, I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Ivanov // *Abstracts of 3rd International Congress on Radiation Physics, High current electronics, and modification of materials*. – 2012. – С. 55.
118. Sedunova, I.N. Luminescence properties of $\text{Li}_6(\text{Gd,Y})(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ fibers / I.N. Sedunova, D.O. Vostrov, I.N. Ogorodnikov, V.Yu. Ivanov // *Сборник докладов X Иссык-Кульской Международной конференции по радиационной физике SCORPH-2013*. – 2013. – С. 147-153.
119. Vostrov, D.O. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{Ce}$ crystal-fibers / D.O. Vostrov, I.N. Ogorodnikov, N., V.A. Pustovarov, I.N. Sedunova // *Известия высших учебных заведений. Физика*. – 2014. – № 12 (3). – С. 80-84.
120. Vostrov, D.O. Thermoluminescent and photoluminescent spectroscopy of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3\text{Ce}$ crystal-fibers / D.O. Vostrov, I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, I.N. Sedunova // *Abstracts of 4th International Congress on Radiation Physics, High Current Electronics, and Modification of Materials; 15th International Conference on Radiation Physics and Chemistry of Condensed Matter*. – 2014. – С. 427.

121. Востров, Д.О. Изучение термолюминесцентных и фотолюминесцентных спектров кристалло-волокна $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}$ / Д.О. Востров, И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, И.Н. Седунова // Тезисы. Первая международная молодежная научная конференция, посвященная 65-летию основания Физико-технологического института. – 2014. – С. 67-68.
122. Dorenbos, P. 5d electron delocalization of Ce^{3+} and Pr^{3+} in Y_2SiO_5 and Lu_2SiO_5 / P. Dorenbos // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2005. – № 17 (50). – P. 8103-8111.
123. Огородников, И.Н. Люминесцентные и термолюминесцентные рекомбинационные процессы в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ / И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Оптика и спектроскопия. – 2011. – № 110 (2). – С. 296-306.
124. Yang, F. Problems in the growth of Ce^{3+} -doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals by Czochralski method / F. Yang, S.K. Pan, D.Z. Ding, G.H. Ren // Crystal Research and Technology. – 2009. – № 44 (2). – P. 141-145.
125. Яковлев, В.Ю. Время-разрешенная оптическая спектроскопия кристаллов CsCl при каскадном импульсном возбуждении / В.Ю. Яковлев // Физика твердого тела. – 1992. – № 34 (4). – С. 1231-1237.
126. Месяц, Г.А. Генерирование мощных наносекундных импульсов / Г.А. Месяц. – М.: Советское радио, 1974. – 256 с.
127. Огородников, И.Н. Кинетика туннельного переноса электрона, стимулированного подвижностью катионов лития в кристаллах ортобората лития-гадолиния / И.Н. Огородников, М.С. Киселева, И.Н. Седунова // Химия высоких энергий. – 2012. – № 46 (3). – С. 1-6.
128. Singh, A.K. Understanding energy transfer in Ce doped $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$: A study of millisecond decay kinetics in 77-300 K range / A.K. Singh, M. Tyagi, S.G. Singh, D.G. Desai, S. Sen, S.C. Gadkari // Journal of Luminescence. – 2013. – № 137. – P. 208-213.
129. Огородников, И.Н. Термостимулированные процессы и люминесценция в кристаллах $\text{Li}_6(\text{Y}, \text{Gd}, \text{Eu})(\text{BO}_3)_3$ / И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай,

- И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Физика твердого тела. – 2011. – № 53 (2). – С. 247-253.
130. Огородников, И.Н. Люминесценция и рекомбинационные процессы в объемных кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}_x\text{Y}_{1-x}(\text{BO}_3)_3:\text{Eu}$ / И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай, И.Н. Седунова, А.В. Толмачев, Р.П. Явецкий // Оптика и спектроскопия. – 2011. – № 111 (3). – С. 473-482.
131. Scripsick, M.P. Point defects in lithium triborate (LiB_3O_5) crystals / M.P. Scripsick, X.H. Fang, G.J. Edwards, L.E. Halliburton, J.K. Tuminiski // Journal of Applied Physics. – 1993. – № 73 (3). – P. 1114-1118.
132. Огородников, И.Н. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров в кристаллах LiB_3O_5 / И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.Ю. Кузнецов, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая // Письма в журнал технической физики. – 1993. – № 19 (13). – С. 77-80.
133. Огородников, И.Н. Радиационные центры окраски в нелинейных кристаллах LiB_3O_5 / И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.А. Маслаков, А.Ю. Кузнецов, В.А. Маслов // Письма в журнал технической физики. – 1993. – № 19 (16). – С. 42-46.
134. Ogorodnikov, I.N. Point defects and short-wavelength luminescence of LiB_3O_5 single crystals / I.N. Ogorodnikov, A.Y. Kuznetsov, A.V. Kruzhalov, V.A. Maslov // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1995. – № 136 (1-4). – P. 233-237.
135. Ogorodnikov, I.N. Thermally stimulated luminescence and lattice defects in crystals of alkali metal borate LiB_3O_5 (LBO) / I.N. Ogorodnikov, L.I. Isaenko, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov // Radiation Measurements. – 2001. – № 33 (5). – P. 577-581.
136. Ogorodnikov, I.N. ESR study of trapped hole center in non-linear LiB_3O_5 crystals / I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, S.V. Kudyakov, A.V. Kruzhalov // Materials Science Forum. – 1997. – № 239-241. – P. 337-340.
137. Поротников, А.В. ЭПР дырочного центра в нелинейных кристаллах LiB_3O_5 / А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружа-

- лов, С.Л. Вотяков // Физика твердого тела. – 1997. – № 39 (8). – С. 1380-1383.
138. Ogorodnikov, I.N. Lattice defects and recombination processes in non-linear crystals LiB_3O_5 / I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov, V.Y. Yakovlev // Radiation Effects and Defects in Solids. – 1999. – № 150 (1-4). – P. 299-303.
139. Hong, W. Identification of point defects responsible for laser-induced ultraviolet absorption in LiB_3O_5 (LBO) crystals / W. Hong, N.Y. Garces, M.M. Chirila, L.E. Halliburton // Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering. – 2003. – № 4932. – P. 309-318.
140. Hong, W. Electron paramagnetic resonance and electron-nuclear double resonance study of trapped-hole centers in LiB_3O_5 crystals / W. Hong, M.M. Chirila, N.Y. Garces, L.E. Halliburton, D. Lupinski, P. Villeval // Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics. – 2003. – № 68 (9). – P. 941111-941119.
141. Lim, A.R. Local structure of LiB_3O_5 single crystal from ^7Li nuclear magnetic resonance / A.R. Lim, J.W. Kim, C.S. Yoon // Journal of Applied Physics. – 2003. – № 94 (8). – P. 5095-5099.
142. Ogorodnikov, I.N. A pulsed optical characterization of nonlinear lithium borate crystals / I.N. Ogorodnikov, M.S. Kiseleva, V.Y. Yakovlev // Journal of the Optical Society of America B: Optical Physics. – 2012. – № 29 (3). – P. 370-376.
143. Кузнецов, А.Ю. Моделирование парамагнитного V^{2+} -центра в триборате лития / А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов // Физика твердого тела. – 1994. – № 36 (12). – С. 3530-3536.
144. Кузнецов, А.Ю. Электронная структура кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия / А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев // Физика твердого тела. – 1999. – № 41 (1). – С. 57-59.

145. Огородников, И.Н. Радиационно-стимулированные эффекты в кристаллах трибората лития (LiB_3O_5) / И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.Ю. Кузнецов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая // Письма в журнал технической физики. – 1993. – № 19 (2). – С. 14-17.
146. Огородников, И.Н. Особенности рекомбинационных процессов в кристаллах LiB_3O_5 / И.Н. Огородников, А.Ю. Кузнецов, А.В. Поротников // Письма в журнал технической физики. – 1994. – № 20 (13). – С. 66-71.
147. McKeever, S.W.S. Thermoluminescence of Solids / S.W.S. McKeever. – Cambridge University Press, New-York, 1983. – P. 376.