

УДК 535.373:2, 535.343:2, 535.377

К.П. Попович, М.С. Кленівський, М.М. Биров, І.І. Чичура

Інститут електронної фізики НАН України, 88017, Ужгород, вул. Університетська, 21
e-mail: kostyu@gmail.com

АНИЗОТРОПІЯ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ В ПОЛЯРИЗОВАНОМУ СВІТЛІ

На монокристалах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ в неполяризованому і поляризованому світлі досліджено спектральний розподіл фотолюмінесценції (ФЛ) в залежності від їх кристалографічної орієнтації. Виявлено складну структуру головного піка ФЛ. Встановлено, що в неполяризованому світлі орієнтація зразків не впливає на положення спектральних максимумів. У поляризованому світлі спостерігається перерозподіл інтенсивності окремих складових головного піка ФЛ в залежності від орієнтації зразків.

Ключові слова: монокристал $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$, фотолюмінесценція, поляризоване світло.

Вступ

Легований міддю кристалічний тетраборат літію $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ (ЛТВ:Cu) знайшов використання для виготовлення тканиноеквівалентних термолюмінесцентних детекторів (ТЛД) іонізуючого випромінювання [1, 2]. Оскільки монокристалічні детектори мають низку переваг у порівнянні з полікристалічними детекторами тотожного складу [3], останнім часом інтенсивно досліджуються термо- (ТСЛ), рентгено- (РЛ) і фотолюмінесцентні (ФЛ) властивості монокристалічного ЛТВ:Cu [4-12]. При аналізі літературних даних звертає на себе увагу наявність розбіжностей в кількості і положенні максимумів на кривих спектрального розподілу люмінесцентного випромінювання. Це може бути пов'язано як з технологічними особливостями одержання монокристалів, так і з кристалографічною орієнтацією виготовлених з них зразків. Хоча ЛТВ належить до оптично анізотропних кристалів [13], усі роботи з вивчення люмінесцентних властивостей монокристалічного ЛТВ:Cu здійснювали на неорієнтованих зразках [4-12]. Тому завданням даної роботи є дослідження залежностей спектрального розподілу інтенсивності ФЛ монокристалічного ЛТВ:Cu від кристалографічної орієнтації зразків і кута поляризації люмінесцентного випромінювання.

Методика експерименту

Монокристали ЛТВ:Cu вирощувалися методом Чохральського з платинових тиглів на повітрі [5, 12]. Відповідність отриманих монокристалів складу ЛТВ контролювалася за допомогою рентгено-фазового аналізу на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-2 [12]. З урахуванням належності монокристала ЛТВ до просторової групи симетрії $I4_1cd$ [14], виміри проводилися на монокристалічних зразках, які мали вигляд паралелепіпедів розмірами $7 \times 5 \times 5$ мм з полірованими поверхнями, площини яких були перпендикулярні кристалографічним осям. Вміст міді в зразку ЛТВ:Cu, визначений за допомогою атомно-абсорбційного аналізу, складав 0.02 мас. %.

Дослідження кутових залежностей спектрального розподілу ФЛ монокристала ЛТВ здійснювалося на автоматизованій експериментальній установці, блок-схема якої наведена на рис. 1. Її система реєстрації містила монохроматор-спектрограф MS 7504i і фотоприймач (PSI-камеру фірми Hamamatsu HS101). ФЛ збуджувалася імпульсним лазером LF117 на основі монокристала Nd:YAG з енергією випромінювання 4,86 еВ. Його потужність складала 125 мДж/імпульс при частоті імпульсів 5 Гц. Вимірювання

проводили при кімнатній температурі (RT). Отримані спектральні

залежності інтенсивності ФЛ LTV:Cu коректувалися з урахуванням спектральної чутливості установки в діапазоні вимірів.

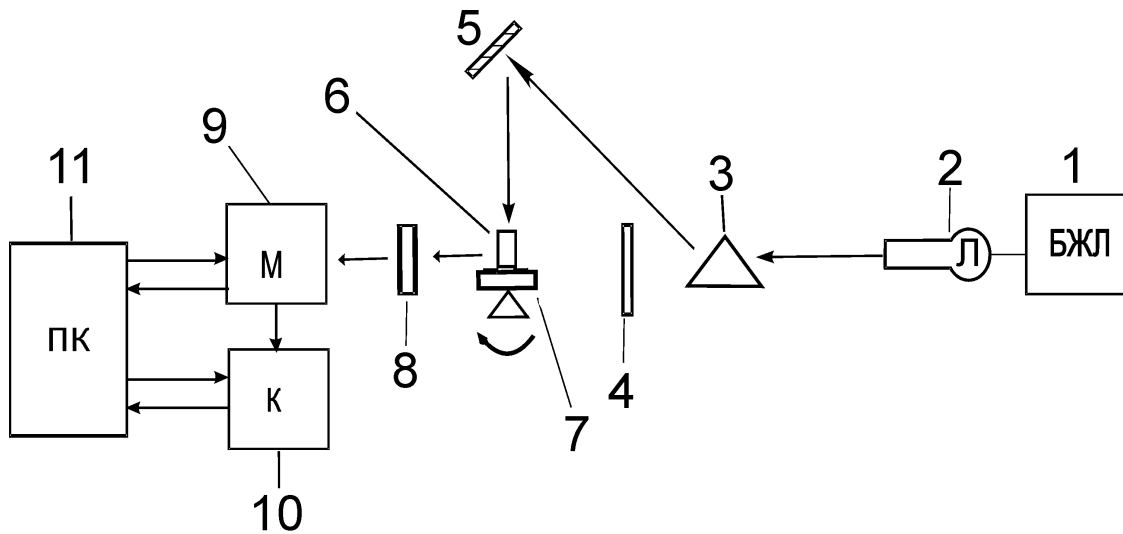


Рис. 1. Блок-схема установки для дослідження ФЛ: 1 – блок живлення лазера; 2 – лазер LF117; 3 – призма; 4 – екран; 5 – дзеркало; 6 – зразок; 7 – поворотний столик з кутоміром; 8 – поляризатор; 9 – монохроматор-спектрограф MS 7504i; 10 – PSI-камера; 11 – персональний комп'ютер.

Результати та їх обговорення

Залежності інтенсивності спектрального розподілу неполяризованої ФЛ монокристалу LTV:Cu для різних кристалографічних напрямків наведено на рис. 2 а, б. Так, на рис. 2а показано куту залежність інтенсивності спектрального розподілу при збудженні ФЛ в напрямку осі четвертого порядку Z і обертанні монокристалу навколо неї. Реєстрація ФЛ випромінювання здійснювалася перпендикулярно осі обертання. Обертання розпочиналося з положення, при якому фотоприймач знаходився перпендикулярно осі Z в напрямку X. Оскільки кристалічна ґратка LTV належить до тетрагональної сингонії, напрямки X і Y у ній рівноцінні.

Як впливає з одержаних результатів (рис. 2а), пік на спектральній залежності ФЛ має складну структуру. На ньому окрім основного максимуму при $\sim 3,35$ еВ наявні щонайменше два плеча з максимумами при 3,2 і 3,5 еВ. При обертанні монокристалу навколо осі Z зміщення спектральних максимумів не спостерігається. Положення найбільш інтенсивного максимуму добре співпадає з даними більшості літературних джерел. Його пов'язують із забороненим переходом іона Cu^+

$3d^{10} \rightarrow 3d^9 4s^1$ [7, 8]. Разом з тим спостерігаються і інші піки, наприклад, пов'язаний з дозволим переходом $3d^{10} \rightarrow 3d^9 4p$ [10].

Різницю інтенсивності піків можна пояснити характером дефектної структури кристалу, зміною потужності лазера під час вимірів, а також частковою поляризацією люмінесцентного випромінювання. Так, відомо, що люмінесцентне випромінювання, як правило, є частково поляризованим навіть в ізотропних зразках і у випадку збудження неполяризованим світлом, якщо кут між напрямками збудження і спостереження відрізняється від нуля. Найбільший ступінь поляризації спостерігається у випадках, коли напрямки збудження, спостереження і поляризації збуджуючого світла взаємно перпендикулярні. Він визначається співвідношенням інтенсивностей компонент люмінесценції I_x і I_z , поляризованих у напрямках X і Z, відповідно [15].

На рис. 2 б показано куту залежність інтенсивності спектрального розподілу при збудженні монокристалу в напрямку X і обертанні його навколо осі другого порядку X. Обертання розпочиналося з положення, при якому фотоприймач знаходився перпендикулярно осі X в напрямку

Z. Як бачимо, спектральна залежність загалом близька до наведеної на рис. 2а. Її індивідуальні спектральні максимуми знаходяться у тотожних положеннях, але мають дещо інше співвідношення інтенсивностей.

Вимірювання ФЛ монокристалів LTV:Cu у поляризованому світлі проводилося аналогічно, але в оптичну схему між монокристалом і фотоприймачем додатково вводився поляризатор, налаштований таким чином, щоб інтенсивність люмінесцентного випромінювання, яке проходить крізь нього у початковій установці, була максимальною. В процесі вимірювань поляризатор обертало навколо осі на 360° .

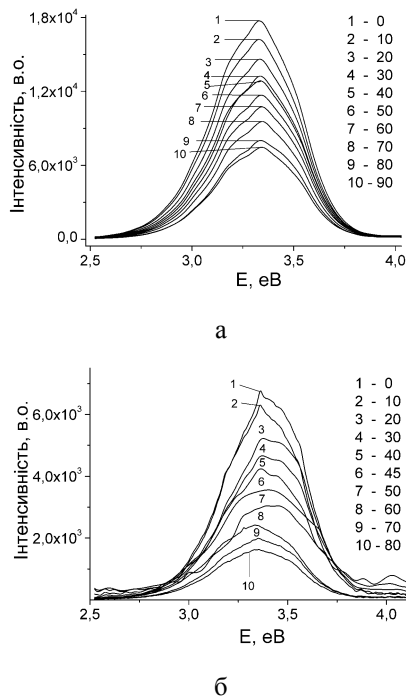


Рис. 2. Залежності інтенсивності спектрального розподілу неполяризованої ФЛ для кристалографічних напрямків Z (а), X (б) монокристала LTV:Cu

Спектральні залежності поляризованого ФЛ люмінесцентного випромінювання наведено на рис.3 а,б. Як впливає з рис. 3 а, на якому представлено спектральні залежності поляризованої люмінесценції при збудженні зразка в напрямку Z і при початковій установці фотоприймача в напрямку X, вони мають виразні максимуми при 3,15; 3,22; 3,34 3,48 еВ і менш інтенсивні при 3,01 і 3,52 еВ.

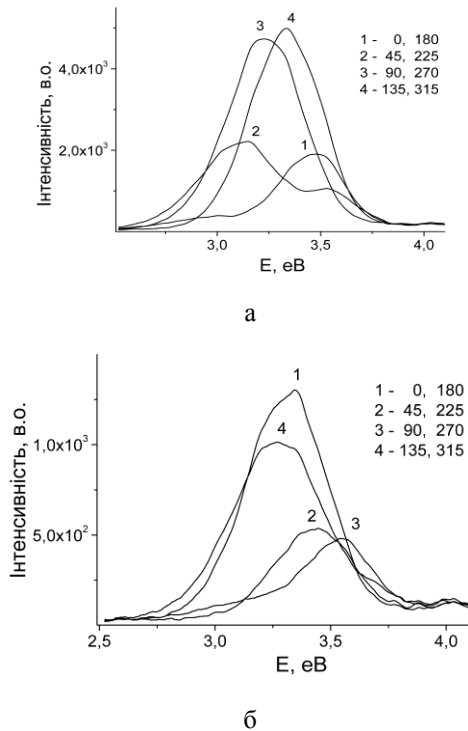


Рис. 3. Залежності інтенсивності спектрального розподілу для кристалографічних напрямків Z (а), X (б) від кута поляризації монокристала LTV:Cu

На рис. 3,б наведено спектральні залежності поляризованої ФЛ люмінесценції при збудженні зразка в напрямку X і при початковій установці фотоприймача в напрямку Z. На них спостерігаються виразні максимуми при 3,22; 3,34; 3,43 і 3,50 еВ. Як впливає з одержаних результатів (рис. 3 а,б) спектральні максимуми пов'язані з певними кристалографічними напрямками і відтворюється при обертанні монокристала на 180° . Отже, для ФЛ монокристалів LTV:Cu у поляризованому світлі спостерігається зміщення спектральних максимумів при повороті кута поляризатора, причому його положення і інтенсивність ФЛ змінюються в досить широких межах. Такі особливості ФЛ свідчать про наявність у монокристалах LTV:Cu декількох типів точкових дефектів, що мають певним чином орієнтований дипольний момент і висвічуються окремо. Очевидно, саме різна орієнтація окремих точкових дефектів (як власних, так і домішкових) спричиняє зміщення загального спектрального максимуму ФЛ монокристала LTV:Cu і зміну його інтенсивності при спостереженні в поляризованому світлі.

Згідно кристалографічних даних, тетраборат літію належить до так званих каркасних структур. Її основу складає бор-киснева аніонна підгратка, яку утворюють бор-кисневі тетраедри і трикутники у співвідношенні 2:2. В аніонній підгратці знаходяться гвинтові скрізні канали, орієнтовані вздовж осі Z, в яких розміщені іони літію, відносно слабо зв'язані з аніонною підграткою [14], завдяки чому тетраборат літію при підвищених температурах стає одновимірним іонним провідником [16, 17]. До основних типів власних точкових дефектів у ньому належать катіонні і аніонні вакансії. Утворення аніонних вакансій супроводжується порушенням співвідношення таких структурних одиниць, як бор-кисневі тетраедри і трикутники на користь останніх, внаслідок чого утворюються дефектні структурні групи $3\Delta+\square$, 4Δ , тощо [8, 18].

Домішка міді, за результатами досліджень ФЛ і ЕПР [19-22], входить у кристалічну гратку LTB:Cu, утворюючи одночасно тверді розчини заміщення і вкорінення. Твердий розчин заміщення утворюється переважно у вигляді домішкового дефекту Cu^+_{Li} , коли одновалентний іон міді заміщує одновалентний іон літію (ізовалентне заміщення). Інший тип дефекту заміщення $\text{Cu}^{2+}_{\text{Li}}-\text{V}_{\text{Li}}$ містить двовалентний іон міді в позиції літію, а його надлишковий заряд компенсує асоційована з ним вакансія у катіонній підгратці. Згідно даних V. Nagirny et al. [19], іон Cu^+ дещо зміщений з позиції іона Li^+ і має симетрію C_1 . За даними A.T. Brant et al. [22], кристалічна гратка тетраборату літію містить також іони Cu^+ у міжвузлових позиціях. Слід зауважити, що найближче оточення іонів міді може дещо відрізнятися, що спричиняє зміни кристалічного поля і, відповідно, зміщення спектральних максимумів. Загалом дефектну структуру тетраборату літію слід розглядати як суперпозицію сукупності низки власних і домішкових дефектів.

Згідно [23], анізотропні центри випромінювання люмінесценції, які моделюються лінійними або круговими осциля-

торами, що знаходяться у сильних кристалічних полях з певними напрямками, цілком або частково орієнтуються. Різні електронні переходи у конкретному центрі можуть бути описані осциляторами, які мають різну орієнтацію відносно осей анізотропного центра. Тому, стан поляризації люмінесценції кристалів може відрізнятися для різних ліній і смуг у спектрі випромінювання. Відповідно, ступінь поляризації буде цілком визначатися ступенем орієнтації центрів люмінесценції і їх анізотропією. Анізотропні центри люмінесценції, які знаходяться у кристалічній гратці, орієнтуються у ній вздовж осей її симетрії. Характер орієнтації визначається структурою центра, який сам по собі може бути складним утворенням, що займає декілька вузлів кристалічної гратки, або асиметрією у найближчому оточенні, яка виникає внаслідок необхідності локальної компенсації надлишкового заряду при ізоморфному заміщенні гетеровалентних іонів.

Складність структури спектрального розподілу ФЛ у монокристалах LTB:Cu і перерозподіл інтенсивності окремих піків, в залежності від кристалографічної орієнтації зразків, при спостереженні в поляризованому світлі свідчить про наявність декількох типів дефектів з різною орієнтацією.

Висновки

1. Виявлено складну структуру головного піка ФЛ. Встановлено, що в не поляризованому світлі орієнтація зразків не впливає на положення окремих спектральних максимумів.
2. В поляризованому світлі спостерігається перерозподіл інтенсивності окремих складових головного піка ФЛ в залежності від орієнтації зразків.
3. В монокристалах LTB:Cu наявні точкові дефекти з різною кристалографічною орієнтацією.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Yamashita T. Lithium borate // *Thermoluminescent Materials* / T. Yamashita; Ed. D.R. Vij. - Englewood Cliffs, New Jersey: PTR Prentice Hall. - 1993. - P. 298-312.
2. Lopez-Ponte M.A., Castellani C.M., Curri van L., VanDijk J.W.E., Falk R., Olko P., Wernli C. A catalogue of dose-meters and dosimetric services within Europe - an update // *Radiat. Prot. Dosim.* – 2004. - Vol. 112, - № 1. - P. 45-68.
3. Непомнящих А.И., Мироненко С.Н., Афонин Г.И., Селявко А.И. Монокристаллические детекторы на основе фтористого лития // *Атомная энергия.* - 1985. - Т. 58, № 4. - С. 257-259.
4. Martini M., Meinardi F., Kovacs L., Polgar K. Spectrally resolved thermoluminescence of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ single crystals // *Radiat. Prot. Dosim.* - 1996. - Vol. 65, № 1-4. - P. 343-346.
5. Hunda B.M., Hunda T.V., Puga P.P., Solomon A.M., Holovey V.M., Puga G.D. Concentration and temperature dependence of luminescence for the copper-doped lithium tetraborate single crystals // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* – 1999. – Vol. 1, N 4. – P. 49-56.
6. Ishii M., Kuwano Y., Asaba S. et al. Luminescence of doped lithium tetraborate single crystals and glass // *Radiat. Meas.* - 2004. - Vol. 38. - P. 571-574.
7. Ignatovych M., Holovey V., Watterich A., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Chuiko O. Luminescence characteristics of Cu- and Eu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ // *Radiat. Meas.* - 2004. - Vol. 38. - P. 567-570.
8. Burak Ya.V., Adamiv V.T., Antonyak O.T., Malnych S.Z., Pidzyrailo M.S., Teslyuk I.M. Thermoluminescence in doped single crystals $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:A}$ (A = Cu, Ag) // *Ukr. J. Phys.* - 2005. - Vol. 50, № 10. - P. 1153-1158.
9. Ignatovych M., Holovey V., Vidoczy T., Baranyai P., Kelemen A., Laguta V., Chuiko O. Spectroscopy of Cu- and Ag-doped single crystal and glassy lithium tetraborate: luminescence, optical absorption and ESR study // *Func. Mater.* – 2005. – Vol. 12, N 2. – P. 313-317.
10. Huy B.T., Quang V.X., Ishii M. Radioluminescent mechanism of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ crystal // *J. Luminescence.* – 2010. - Vol. 130, N 11. – P. 2142-2145.
11. Babita Tiwari, Rawat N.S., Desai D.G., Singh S.G., Tyagi M., Ratna P., Gadkari S.C., Kulkarni M.S. Thermoluminescence studies on Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals // *J. Luminescence.* – 2010. Vol. 130, N11. - P. 2076-2083.
12. Holovey V.M., Popovych K.P., Klenivskiy M.S., Gomonnai A.V. Temperature dependence features of the photoluminescence spectral distribution of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ and $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{:Cu}$ // *J. Luminescence.* – 2012. – Vol. 132, № 8. – P. 1982-1986.
13. Sugawara T., Komatsu R., Uda S. Linear and nonlinear optical properties of lithium tetraborate // *Solid State Commun.* - 1998. - Vol. 107, № 5. - P. 233-237.
14. Sennova N., Bubnova R., Shepelev Yu., Filatov S., Yakovleva O. $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ crystal structure in anharmonic approximation at 20, 200, 400 and 500°C // *J. Alloy. Compd.* - 2007. – Vol. 428, № 1-2. – P. 290-296.
15. Люминесценция. <http://www.xumuk.ru/encyklopedia/2372.htm>
16. Aliev A.E., Kholmanov I.N., Khabibulaev P.K. Study of the thermoelectric power in amorphous and single crystalline lithium tetraborate $\text{Li}_2\text{O}+2\text{B}_2\text{O}_3$ // *Solid State Ionics.* – 1999. – Vol. 118, №12. – P. 111-116.
17. Ризак И.М., Ризак В.М., Байса Н.Д., Биланич В.С., Богуславский М.В., Стефанович С.Ю., Головей В.М. Перенос заряда в $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в монокристаллическом и стеклообразном состояниях // *Кристаллография.* – 2003. – Т. 48, № 4. - С. 727-733.
18. Гунда Б.М., Головей В.М., Турок И.И., Соломон А.М., Пуга П.П., Пуга Г.Д. Люминесцентные свойства монокристаллов тетрабората лития, выращенных из расплавов различного состава // *Неорган. материалы.* - 2005. - Т. 41, № 9. - С. 1125-1129.

19. Nagirnyi V., Kotlov A., Corradi G., Watterich A., Kirm M. Electronic transitions in $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals // Phys. Stat. Sol. C. - 2007. - Vol. 4, № 3. - P. 885-888.
20. Corradi G., Watterich A., Polgár K., Nagirnyi V., Hofstaetter A., Rakitina L.G., Meyer M. EPR of Cu^{2+} in lithium tetraborate single crystals // Phys. Stat. Sol. C. - 2007. - Vol. 4, № 3. - P. 1276-1279.
21. Corradi G., Nagirnyi V., Kotlov A., Watterich A., Kirm M., Polgar K., Hofstaetter A., Meyer M. Investigation of Cu-doped $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals by electron paramagnetic resonance and time-resolved optical spectroscopy // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20. – P. 025216-025224.
22. Brant A.T., Buchanan D.A., McClory J.W., Dowben P.A., Adamiv V.T., Burak Ya.V., Halliburton L.E. EPR identification of defects responsible for thermoluminescence in Cu-doped lithium tetraborate ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) crystals // J. Luminescence. – 2013. – Vol. 139. – P. 125-131.
23. Феофилов П.П. Поляризованная люминесценция атомов, молекул и кристаллов. – М.: Гос. изд-во физ.-мат. лит-ры. – 1959. - 288 с.

Стаття надійшла до редакції 29.05.2013

К.Р. Popovich, M.S. Klenivskiy, M.M. Birov, I.I. Chichura
Institute of Electron Physics NAS Ukraine, 88017, Uzhhorod, Universitetska Str., 21

ANISOTROPY OF PHOTOLUMINESCENCE OF $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ SINGLE CRYSTALS IN POLARIZED LIGHT

Spectral distribution of photoluminescence (PL) of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ single crystals in unpolarized and polarized light is studied depending on their crystallographic orientation. A complex structure of the main PL peak is detected. The sample orientation is shown to produce no effect on the positions of the spectral maxima in unpolarized light. In polarized light, a redistribution of intensities of components of the main PL peak is observed depending on the sample orientation.

Keywords: single crystal $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Cu, photoluminescence, polarized light.

К.П. Попович, М.С. Кленивский, Н.Н. Биров, И.И. Чичура
Институт электронной физики НАН Украины, 88017, Ужгород, ул. Университетская 21

АНИЗОТРОПИЯ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ В ПОЛЯРИЗОВАННОМ СВЕТЕ

На монокристаллах $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7:\text{Cu}$ изучен характер спектрального распределения фотолюминесценции (ФЛ) в неполяризованном и поляризованном свете в зависимости от их кристаллографической ориентации. Выявлена сложная структура основного пика ФЛ. Установлено, что при наблюдении в неполяризованном свете положение спектральных максимумов не зависит от ориентации образцов. В поляризованном свете наблюдается перераспределение интенсивности отдельных составляющих основного пика ФЛ в зависимости от ориентации образцов.

Ключевые слова: монокристалл $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$: Cu, фотолюминесценция, поляризованный свет.