

ТЕРМОСТИМУЛЬОВАНА ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ МОНОКРИСТАЛІВ $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, ВИРОЩЕНИХ ІЗ СТЕХІОМЕТРИЧНОГО РОЗПЛАВУ ТА РОЗПЛАВУ З НАДЛИШКОМ B_2O_3

Б.М.Гунда

Інститут електронної фізики НАН України
вул. Університетська, 21, Ужгород, 88016
тел/факс: (03122) 4-37-72, e-mail: hunda@tn.uz.ua

Проведено люмінесцентні дослідження монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вирощених із стехіометричного розплаву та розплаву з надлишком B_2O_3 . Виявлено, що для монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вирощених з розплаву з надлишком B_2O_3 , інтенсивність ТСЛ майже на два порядки вища, а температурні положення максимумів добре узгоджуються з аналогічними результатами для полікристалів з надлишком B_2O_3 . Зроблено припущення про фізико-хімічну природу дефектів, якими зумовлена ТСЛ.

Монокристали $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ТБЛ) широко використовуються в нелінійній оптиці, лазерній техніці та інших приладах функціональної електроніки [1–2]. Перспективною областю використання легуваного тетраборату літію також є термолюмінесцентна дозиметрія [3]. Для забезпечення відтворюваних характеристик приладів на основі цих монокристалів необхідно мати надійні методи контролю дефектів їх кристалічної структури, тому що навіть у номінально чистих монокристалах концентрація дефектів в значній мірі залежить від якості вихідної шихти, методу та умов вирощування, умов термообробки [4–6]. В залежності від цих факторів суттєво змінюється ряд характеристик кристалів, але найбільш чутливою до власних та домішкових дефектів є термостимульована люмінесценція (ТСЛ) [7].

У попередній роботі [6] ми провели дослідження більше 20 технологічних партій монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вирощених у різних лабораторіях, у різний час, з різними швидкостями витягування й обертання, з різної вихідної сировини. Однак, велика кількість контрольованих і неконтрольованих технологічних параметрів не дозволила з'ясувати їх вплив на люмінесцентні властивості та встановити

причини відмінностей між кривими ТСЛ монокристалів. З іншого боку, відомо [5, 8], що для полікристалів ТБЛ суттєву роль у формуванні люмінесцентних властивостей відіграє стехіометрія вихідної сировини, тому в даній роботі проведено порівняння властивостей монокристалів, вирощених методом Чохральського із стехіометричного розплаву $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ та розплаву з надлишком 2 і 3 ваг.% B_2O_3 . Технологія одержання монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ розглянута в [9]. Зразки розміром $6 \times 6 \times 1$ мм³ виготовлялися з найбільш якісних частин монокристалу і не містили макроскопічних дефектів (блоків, тріщин).

Експериментальні дослідження кривих ТСЛ проводилися за допомогою автоматизованої установки, детальний опис якої наведено в роботі [10]. Для збудження зразків використовувалась рентгенівська трубка з мідним антикатодом, через яку протікав струм 20 мА при напрузі 20 кВ, час опромінення становив 100 с, а вимірювання ТСЛ проводилися відразу ж після опромінення. Інтенсивність люмінесценції реєструвалася методом лічби фотонів за допомогою фотоелектронного помножувача ФЭУ-106. Використання комп'ютера дозволило

проводити лінійне нагрівання зразка від кімнатної температури до 450 °С із швидкістю 2,90 К/с, а також забезпечити високу відтворюваність температурних режимів та широкий динамічний діапазон реєстрації інтенсивності.

Термостимульована люмінесценція номінально чистих монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ незначна і майже на три порядки нижча за ТСЛ дозиметричних зразків на базі LiF та легованих міддю монокристалів тетраборату літію [11]. Криву ТСЛ нелегованого монокристалу $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ технологічної партії А представлено на рис. 1(а). Як слідує з наведеної залежності, на кривій спостерігається невеликі, але чіткі максимуми при температурах 103, 124, 140 та 160 °С. Для монокристалу технологічної партії В максимуми спостерігаються при температурах 61, 89, 116, 137, 167 та 185 °С. Оскільки криві ТСЛ для досліджених монокристалів між собою відрізняються, на рис. 1 (б) представлено результати досліджень ТСЛ монокристалів інших технологічних партій (С, D, E), з яких слідує, що максимуми ТСЛ спостерігаються практично у всіх монокристалах приблизно при одних і тих же температурах, хоча кожен монокристал характеризується індивідуальним розподілом інтенсивностей. Для більшої об'єктивності експерименту було проведено дослідження монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вирощених в Інституті монокристалів НАН України (технологічні партії F, G). Для компенсації втрат B_2O_3 на випаровування в процесі росту кристалів у вихідну шихту вводили невеликий надлишок оксиду бору [12–13]. Результати досліджень ТСЛ представлені на рис. 1 (в). Зразки партії F були виготовлені з оптично якісного монокристалу, а зразки партії G – з монокристалу гіршої якості, що містив незначну кількість макроскопічних дефектів (тріщин). Наявність дефектів у зразках партії G відразу проявилася на кривій ТСЛ – вона мала найвищу інтенсивність серед усіх нелегованих монокристалів, вирощених із стехіометричного розплаву. Останній результат

добре узгоджується із висновками [5, 6], згідно з якими світлосума ТСЛ може служити критерієм дефектності монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

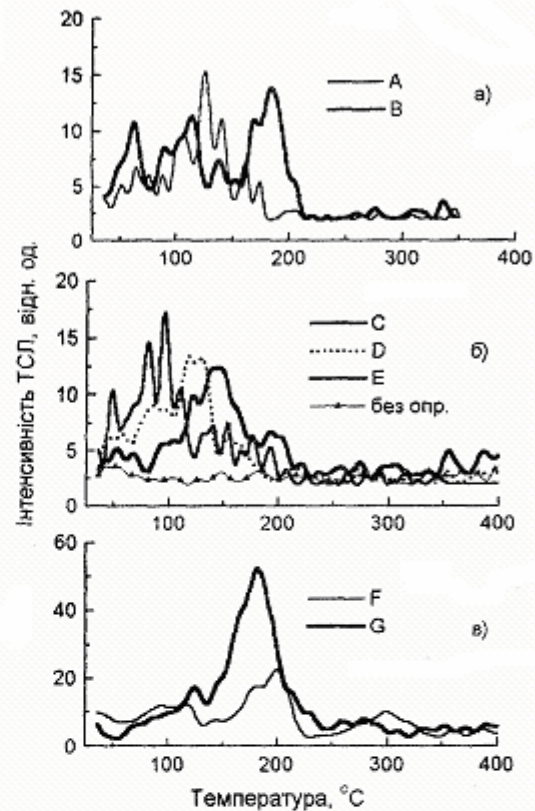


Рис. 1. Криві ТСЛ нелегованих монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ різних технологічних партій.

Аналогічні дослідження було проведено і для монокристалів, вирощених із розплаву з надлишком B_2O_3 . Виявляється, що інтенсивність їх ТСЛ набагато вища, за інтенсивність ТСЛ монокристалів, вирощених із стехіометричного розплаву. На кривих ТСЛ монокристалів, вирощених із розплаву з надлишком 2 ваг.% B_2O_3 спостерігається інтенсивний максимум при температурі 190 °С, напівширина якого становить 30 °С. (Подібний інтенсивний максимум на кривій ТСЛ при 200 °С було отримано нами раніше для нелегованих полікристалів з надлишком B_2O_3 [5, 8].) Збільшення надлишку B_2O_3 у розплаві до 3 ваг.% приводить до суттєвого зростання (в 9 разів) інтенсивності максимуму при 190 °С та утворення більш високо-

температурних максимумів в інтервалі від 230 до 300 °С, які сильно перекриваються між собою.

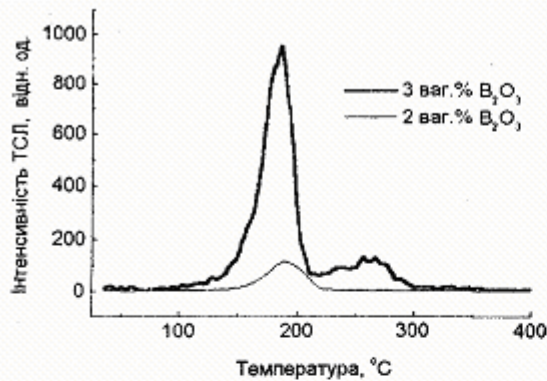


Рис. 2. Криві ТСЛ монокристалів $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, вирощених із розплаву з різним надлишком B_2O_3 .

Враховуючи особливості кристалічної будови $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [14], основний структурний блок якого утворюють два BO_3 -трикутники і два BO_4 -тетраедри, зв'язані між собою кисневими вершинами (рис. 3), можна зробити висновок, що при надлишкові в розплаві B_2O_3 у кристалі утворюються дефекти, пов'язані з заміщенням певної частини тетраедрів на трикутники (рис. 4). В результаті цього у ТБЛ можуть виникати дефекти щонайменше двох типів, перші з яких можна віднести до простих (точкових), які зумовлені руйнуванням зв'язку в містковому атомі, кисню, показаного стрілкою на рис. 4, без суттєвої зміни положень інших атомів формульної одиниці. Дефекти такого типу можуть утворюватися вже при малих надлишках B_2O_3 в кристалі, а оскільки місткові атоми кисню в кристалічній структурі ТБЛ займають специфічні високосиметричні положення [14], ці дефекти будуть мало відрізнятися своїми параметрами, що може зумовлювати невелику напівширину максимуму при 190 °С.

Другий тип дефектів може виникати при великих надлишках B_2O_3 в розплаві, а відповідно і в кристалі, коли стають можливими більш суттєві зміни бор-

кисневого каркасу, наприклад, заміна декількох сусідніх тетраедрів на трикутники (рис. 4). Зрозуміло, що такі зміни приведуть до сильної деформації кристалічної ґратки, величина якої буде залежати від кількості змінених фрагментів та їх взаємного розміщення, тому дефекти будуть суттєво відрізнятися своїми параметрами. Оскільки дефекти другого типу викликані більш істотними змінами кристалічної ґратки, ніж дефекти першого типу, вони можуть утворювати більш глибокі енергетичні рівні, носії з яких будуть звільнятися при вищих температурах, обумовлюючи максимуми на кривих ТСЛ в інтервалі від 230 до 300 °С.

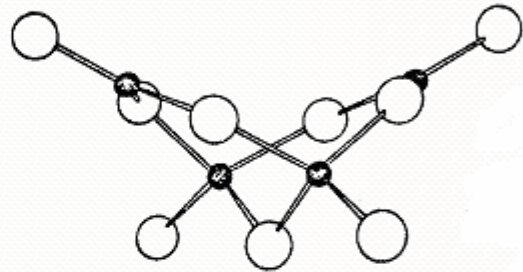


Рис. 3. Структурна одиниця $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ в напрямку осі a [14]. Малими чорними колами зображено атоми бору, великими незаштрихованими – атоми кисню.

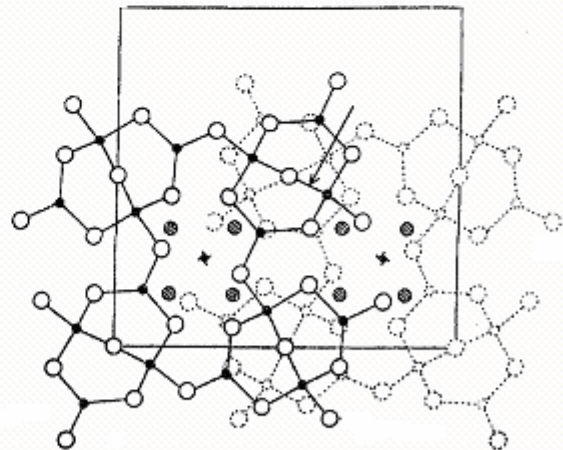


Рис. 4. Проекція структури $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ вздовж осі c [14]. Малими чорними колами зображено атоми бору, великими незаштрихованими – атоми кисню, великими заштрихованими – атоми літію.

Однак, не виключено, що висока інтенсивність ТСЛ у монокристалах ТБЛ,

вирощених з розплаву з надлишком V_2O_3 , має і зовсім інше пояснення. Можливо, що у кристалі ТБЛ внаслідок заміни одного з VO_4 -тетраедрів на VO_3 -трикутник можуть утворюватися два трикутники і один тетраедр, які є основним структурним блоком кристалів LiV_3O_5 [15]. При великих налішках V_2O_3 в розплаві, у кристалі ТБЛ можуть виникати області (фази) з кристалічною структурою триборату літію LiV_3O_5 , які можна вважати нанокристаллами або нановключеннями. З літературних даних відомо, що дефекти на границях кристалічних фаз або кристалічної і склоподібної фази часто утворюють дуже глибокі рівні прили-

пання [16], параметри яких будуть залежати від розмірів нанокристалів, їх концентрації і т.д.

Таким чином, для встановлення природи дефектів, якими зумовлена ТСЛ монокристалів ТБЛ, вирощених з розплаву з надлишком V_2O_3 , потрібні додаткові комплексні фізичні і технологічні дослідження.

Автор висловлює подяку Турку І. І. та Головею В. М. за надані для досліджень кристали та участь у обговоренні результатів.

Робота виконана при підтримці УНТЦ (проект №2172).

Література

1. M. Adachi, K. Nakazawa, A. Kawabata, *Ferroelectrics* **195**, 123 (1997).
2. T. Sugawara, R. Komatsu, S. Uda, *Sol. St. Commun.* **107**, 233 (1998).
3. S. W. S. McKeever, M. Moscovitch, P.D. Townsend, *Thermoluminescence dosimetry materials: properties and uses* (Nuclear Technology Publishing, Ashford, 1995).
4. Y. Kutomi, M.H. Kharita, S.A. Durrani, *Radiation Protection Dosimetry* **65**, 333 (1996).
5. Б.М.Гунда, *Автореферат дис... канд... фіз.-мат. наук* (Ужгород, 2000).
6. P.P.Puga, V.M.Hunda, *Наук. вісник Ужг. унів. Сер. Фіз.* **8**, 115 (2000).
7. В.И. Флеров, А.В. Флеров, В.М. Кожняев, Л.А. Литвинов, М.И. Мусатов, И.Н. Суриков, *Кристаллография* **38**, 222 (1993).
8. Б.М. Гунда, В.М. Головей, І.І. Турок, П.П. Пуга, *Патент України № 36340А Бюл. №3* (2001).
9. В.М. Головей, *Квантовая электроника*, **44**, 103 (1993).
10. Б.М. Гунда, *Наук. вісник Ужг. унів. Сер. Фіз.* **5**, 198 (1999).
11. V.M. Hunda, T.V. Hunda, P.P. Puga, A.M. Solomon, V.M. Holovey, G.D. Puga, *J. Optoelectr. and Adv. Mater.* **1**, 49 (1999).
12. Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев, В.Н. Баумер, Л.А. Гринь, В.А. Тарасов, *Письма в ЖТФ* **25**, 78 (1999).
13. V.N. Baumer, L.A. Grin, E.F. Dolzhenkova, M.F. Dubovik, A.V. Tolmachev, *Functional Materials* **6**, 154 (1999).
14. J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.* **15**, 190 (1962).
15. С.Ф. Радаев, Е.А. Генкина, В.А. Ломонов, Б.А. Максимов, Ю.В. Писаревский, М.Н. Челокон, В.И. Симонов, *Кристаллография* **36**, 1419 (1991).
16. Р. Бьюб, *Фотопроводимость твердых тел.* (Издательство иностранной литературы, Москва, 1962).

THERMOSTIMULATED LUMINESCENCE OF $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ SINGLE CRYSTALS, GROWN FROM A STOICHIOMETRIC MELT AND FROM A MELT WITH B_2O_3 EXCESS

B.M.Hunda

Institute of Electron Physics, Ukr. Nat. Acad. Sci.,
Universytetska St. 21, Uzhhorod, 88000
phone/fax (03122) 43772, e-mail: hunda@tn.uz.ua

Luminescent studies of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, grown from a stoichiometric melt and from a melt with B_2O_3 excess, are performed. For the $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single crystals, grown from the melt with B_2O_3 excess, the thermostimulated luminescence (TSL) intensity is shown to be almost by two orders of magnitude higher, and the temperature positions of the maxima are in a good agreement with the similar results for polycrystals with B_2O_3 excess. An assumption on the physical and chemical nature of the defects, responsible for the TSL, is made.