

СПЕКТРОСКОПИЯ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ

УДК 535.37

ВЛИЯНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ РЕЛАКСАЦИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ НА ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ СВОЙСТВА MgWO_4

© 2016 г. Н. Р. Крутяк*, Д. А. Спасский***, И. А. Тупицына****, А. М. Дубовик****

* Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

** Научно-исследовательский институт ядерной физики им. Д.В. Скобелева Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

*** Институт физики Тартуского университета, 50411 Тарту, Эстония

**** Институт сцинтилляционных материалов НАН Украины, 61001 Харьков, Украина

E-mail: krutyakn@yahoo.com, deris2002@mail.ru

Поступила в редакцию 15.09.2015 г.

Представлены результаты исследований люминесцентных свойств монокристаллов вольфрамата магния, выращенных двумя разными методами. В кристаллах наблюдалась исключительно собственная экситонная люминесценция. Температурная зависимость низкоэнергетического края в спектрах возбуждения люминесценции описывается правилом Урбаха. Коэффициент крутизны $\sigma_0 = 0.74$, полученный из данной зависимости, указывает на автолокализацию экситонов в MgWO_4 . Рассмотрены процессы релаксации электронных возбуждений в зависимости от структуры валентной зоны MgWO_4 и других вольфраматов ZnWO_4 и CdWO_4 . В отличие от ZnWO_4 и CdWO_4 в формировании валентной зоны MgWO_4 не принимают участия d -состояния катиона. С использованием спектров возбуждения, измеренных в области фундаментального поглощения (4–20 эВ), показано, что это отличие проявляется при релаксации электронных возбуждений и может быть причиной относительно низкого светового выхода MgWO_4 .

DOI: 10.7868/S0030403416070126

ВВЕДЕНИЕ

Люминесцентные свойства MgWO_4 известны с первой половины 20 века, когда материал использовался в качестве фосфора для флуоресцентных ламп [1]. Вольфрамат магния характеризуется широкой интенсивной полосой люминесценции в синей спектральной области (470–490 нм), которая не тушится вплоть до комнатных температур [2, 3]. Недавно данный материал также привлек внимание исследователей в связи с перспективами его применения в качестве криогенного сцинтиллятора для поиска редких событий [4, 5]. Вольфрамат магния вызывает особый интерес для подобного применения из-за благоприятной комбинации тяжелых и легких элементов в своем составе [4]. Однако фазовый переход ниже температуры плавления (1358°C [6]) в MgWO_4 являлся серьезным препятствием для получения объемных монокристаллов, которые требуются для сцинтилляционных детекторов. Только недавно методом выращивания из расплава впервые были получены объемные монокристаллы вольфрамата магния [7].

Люминесцентные характеристики MgWO_4 , такие как положение полосы люминесценции и время затухания люминесценции, подобны изо-

структурным ему кристаллам CdWO_4 и ZnWO_4 . Однако световой выход MgWO_4 заметно ниже по сравнению с CdWO_4 и ZnWO_4 . Действительно, значения светового выхода вольфрамата магния при комнатной температуре по разным данным составляют 35–37% относительно CdWO_4 [4, 8] и 50–90% относительно ZnWO_4 [5, 8]. При низких температурах (9 К) относительный световой выход MgWO_4 становится еще ниже: 27% относительно CdWO_4 и 33% относительно ZnWO_4 [8].

Вышеупомянутые вольфраматы могут быть выращены в виде монокристаллов высокого оптического качества. Таким образом, качество кристаллов не должно определять подобное отличие сцинтилляционных свойств, и оно имеет фундаментальную природу. В настоящей работе будут рассмотрены люминесцентные свойства MgWO_4 , а также особенности релаксации электронных возбуждений в вольфрамитах MgWO_4 , ZnWO_4 и CdWO_4 , возникающие из-за различия строения валентной зоны.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Были исследованы два образца монокристаллов MgWO_4 , выращенных из раствора в расплаве

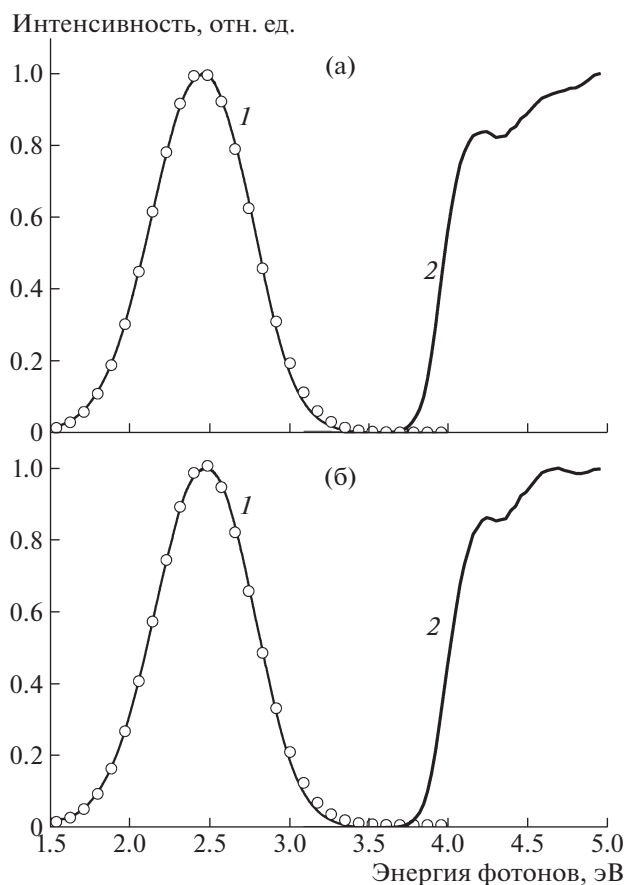


Рис. 1. Спектры свечения при $E_{\text{возб}} = 4.2$ эВ (1) и спектры возбуждения люминесценции при $E_{\text{свеч}} = 2.5$ эВ (2) образцов MgWO_4 (а – №1, б – №2), $T = 300$ К.

разными методами: № 1 – вытягиванием на вращающуюся затравку в Институте сцинтилляционных материалов (Харьков, Украина), № 2 – спонтанной кристаллизацией во ВНИИСИМС (Александров, Россия). Для измерений использовалась поверхность свежего скола, соответствующая плоскости [010].

Измерения были проведены на станции Superlumi [9], расположенной в канале I синхротронного излучения накопителя DORIS III (DESY, Германия), а также на лабораторных установках Института Света и Материи (Лион, Франция) и отдела ФПКЭ НИИЯФ МГУ (Москва, Россия). Спектры люминесценции и возбуждения люминесценции, кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ), а также спектры отражения были измерены на станции Superlumi в энергетическом диапазоне 3.7–25 эВ и в температурном интервале 10–300 К. Лабораторные установки использовались для измерения спектров свечения и возбуждения люминесценции при УФ возбуждении, а также рентгенолюминесценции и кривых

ТСЛ при рентгеновском облучении в температурном диапазоне 88–450 К. Для измерений использовали источник рентгеновского излучения с вольфрамовым анодом, работающим при напряжении $U = 30$ кВ и токе $I = 20$ мА.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Люминесценция автолокализованных экситонов в MgWO_4

Спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции исследованных образцов при комнатной температуре представлены на рис. 1. Люминесценция MgWO_4 при возбуждении в области прямого образования экситона ($E_{\text{возб}} = 4.2$ эВ) характеризуется одной интенсивной полосой свечения с максимумом при 2.45 эВ и шириной на полувысоте 0.7 эВ. При межзонном возбуждении фотонами ВУФ диапазона ($E_{\text{возб}} = 11$ эВ) или рентгеновским излучением во всем температурном диапазоне измерений 10–450 К в спектрах люминесценции исследованных образцов также наблюдалась только эта полоса свечения. При облучении кристаллов фотонами энергии менее 3.8 эВ не было зарегистрировано сигнала свечения, что указывает на отсутствие люминесценции, связанной с дефектами кристаллической структуры или с присутствием неконтролируемых примесей. Таким образом, в исследованных кристаллах присутствует исключительно собственная люминесценция.

Сходство характеристик люминесценции вольфрамов со структурой вольфрамитов (MgWO_4 , CdWO_4 и ZnWO_4) указывает на то, что центры свечения в данных кристаллах одной природы и не связаны с катионом [10]. Согласно литературным данным, собственная люминесценция вольфрамитов приписывается излучательной аннигиляции экситонов, автолокализованных на оксианионных комплексах WO_6 [10–12]. Однако до настоящего времени нет экспериментального подтверждения возможности автолокализации экситонов в MgWO_4 . Анализ спектральных особенностей в области края фундаментального поглощения (ФП) позволяет получить такую информацию.

Край ФП вольфрамата магния определяется экситонными эффектами. Известно, что первый пик в спектре отражения при 4.78 эВ ($T = 10$ К) связан с прямым созданием экситонов [10]. Действительно, постепенное смещение этого низкоэнергетического пика в спектрах отражения MgWO_4 в область низких энергий от 4.73 до 4.68 эВ и его уширение с ростом температуры от 10 до 300 К является характерным проявлением экситонов в области края ФП (рис. 2, вставка б).

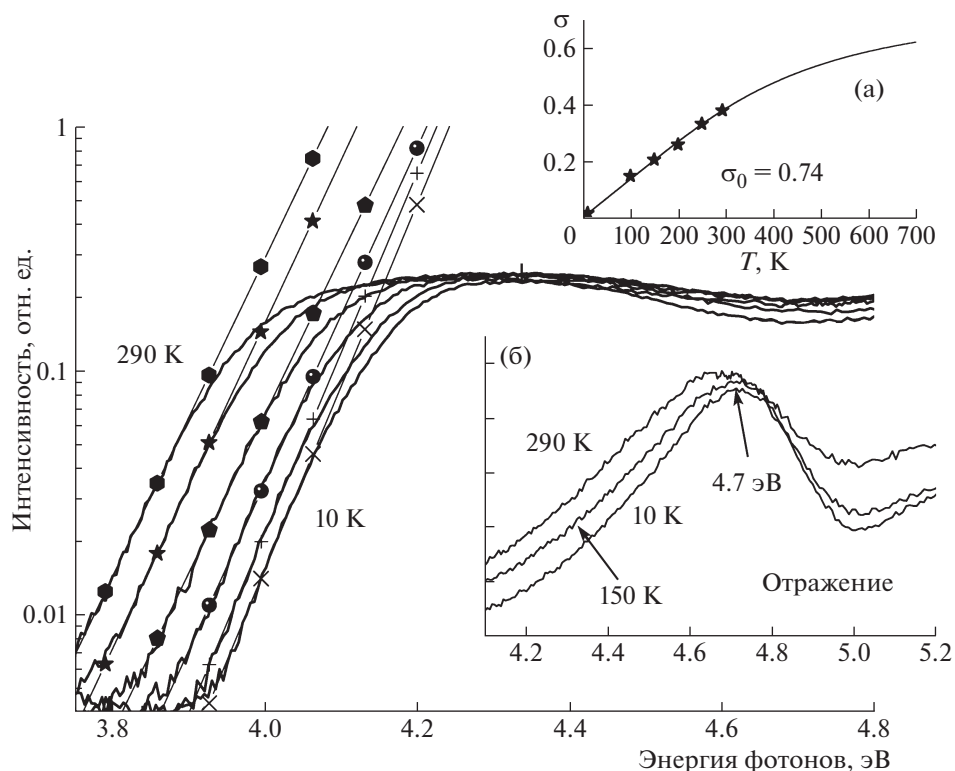


Рис. 2. Низкоэнергетический край спектров возбуждения при $T = 10, 100, 150, 200, 250, 290$ К (линия) и их аппроксимация согласно правилу Урбаха (точки + линии) для MgWO_4 (№ 2). На вставке а — температурная зависимость эмпирического коэффициента наклона σ и его аппроксимация по формуле (2). На вставке б — температурная зависимость экситонного пика в спектре отражения.

В спектре возбуждения люминесценции первый пик наблюдается в области края ФП при 4.1–4.2 эВ и связан с прямым созданием экситонов [10]. Рассмотрим температурную зависимость низкоэнергетического края в спектрах возбуждения люминесценции MgWO_4 (рис. 2). Край смещается в низкоэнергетическую область при росте температуры от 10 до 290 К. Подобный температурно зависимый сдвиг характерен для урбаховского хвоста края ФП. Спектры возбуждения собственной люминесценции совпадают со спектрами поглощения при относительно низких значениях коэффициента поглощения [13]. В связи с этим спектры возбуждения на краю области ФП можно также аппроксимировать с использованием формулы Урбаха [14]

$$\alpha(E) = \alpha_0 \exp\left(-\sigma \frac{E_0 - E}{kT}\right), \quad (1)$$

где k — константа Больцмана, E_0 и α_0 — координаты точки пересечения кривых Урбаха, продленных в область больших значений коэффициента поглощения, σ — эмпирический коэффициент наклона.

Результаты расчетов для температур 10, 100, 150, 200, 250 и 290 К представлены прямыми линиями на рис. 2. Отклонение экспериментальных кривых от рассчитанных кривых в высокоэнергетической области имеет место из-за насыщения излучательных переходов, когда падающее излучение полностью поглощено в кристалле. Коэффициент наклона σ , так же как и параметр E_0 , были определены из аппроксимации. Известно, что E_0 соответствует положению экситонного пика [14]. Значение E_0 составляет 4.7 эВ и хорошо согласуется с положением первого экситонного пика в спектрах отражения MgWO_4 (рис. 2, вставка б).

Полученные значения коэффициента наклона σ были использованы для определения возможности автолокализации экситонов в MgWO_4 . Действительно, σ зависит от температуры согласно формуле

$$\sigma = \sigma_0 \frac{2kT}{\hbar\omega_p} \tanh\left(\frac{\hbar\omega_p}{2kT}\right), \quad (2)$$

где $\hbar\omega_p$ — энергия принципиально взаимодействующей фононной моды и σ_0 — предельное значение коэффициента σ при высоких температу-

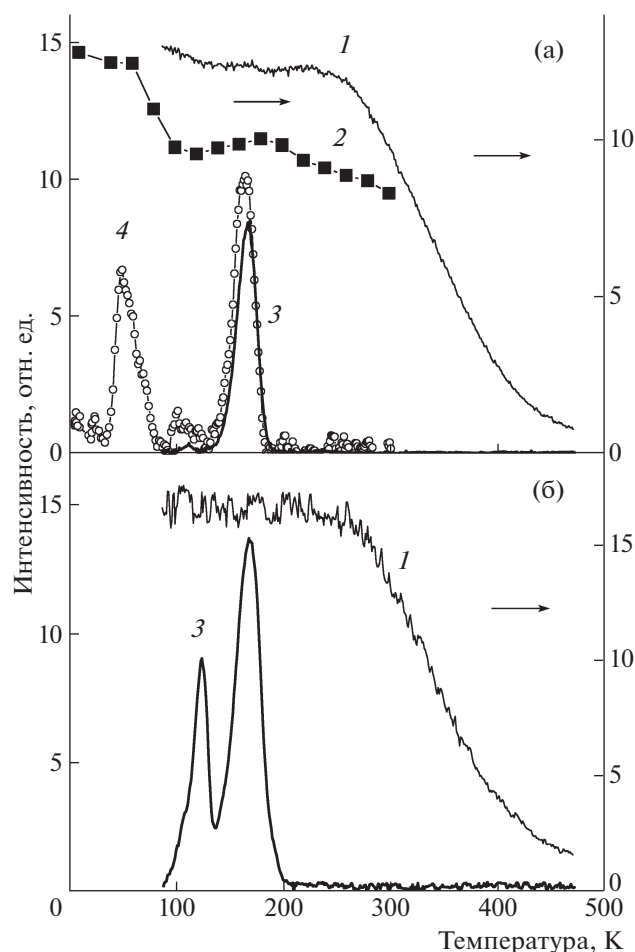


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивности люминесценции и кривые ТСЛ при рентгеновском облучении (кривые 1 и 3) и $E_{\text{возб}} = 11$ эВ (кривые 2 и 4) для кристаллов MgWO_4 (а – № 1, б – № 2).

рах. Такая зависимость σ от температуры происходит из того, что средняя колебательная амплитуда множества квантовых механических осцилляторов нелинейно зависит от температуры при низкой температуре и стремится к нулевому значению [14]. Значения $\sigma_0 < 1$ характерны для соединений, в которых происходит автолокализация экситонов. Значение $\sigma_0 = 0.74$ получено для MgWO_4 из аппроксимации, представленной на рис. 2, вставка а. Такое значение предполагает автолокализацию экситонов в MgWO_4 .

Ранее было показано, что край ФП подчиняется правилу Урбаха и для изоструктурных вольфраматов магния кристаллов вольфраматов цинка и кадмия [15, 16]. Для CdWO_4 было рассчитано значение $\sigma_0 = 0.31$, которое также указывает на автолокализацию экситонов в вольфраматах со структурным типом вольфрамита.

Таким образом, на основе полученных данных можно заключить, что собственная люминесцен-

ция вольфрамата магния связана с излучательным распадом экситонов, автолокализованных на оксианионных комплексах WO_6 .

Влияние ловушек и особенностей зонной структуры на релаксацию электронных возбуждений в вольфрамитах

Несмотря на то, что природа собственной люминесценции MgWO_4 такая же, как у ZnWO_4 и CdWO_4 , световой выход этого кристалла заметно ниже при 300 К (в 1.1–2.8 раза). Частичное температурное тушение люминесценции при комнатной температуре может объяснить полученное различие. При низкой температуре этот фактор полностью исключен, однако при 10 К относительный световой выход MgWO_4 еще ниже (в 3.0–3.7 раз). В свете перспектив использования вольфрамитов в криогенных сцинтилляционных детекторах эта проблема представляет не только фундаментальный, но и практический интерес. Относительная интенсивность люминесценции вольфрамитов при возбуждении в области прямого создания экситонов в условиях низких температур сравнима, интенсивность свечения MgWO_4 составляет около 80% от свечения кристалла ZnWO_4 . Это свидетельствует о том, что различие квантового выхода центров свечения MgWO_4 , с одной стороны, и ZnWO_4 и CdWO_4 , с другой стороны, весьма незначительно. Таким образом, отличия светового выхода связаны с особенностями релаксации высокоэнергетических возбуждений в этих кристаллах. Далее рассмотрим две возможные причины различий релаксации электронных возбуждений при низких температурах: 1) различное влияние ловушек, 2) отличие зонной структуры.

При низких температурах даже мелкие ловушки принимают участие в захвате разделенных носителей заряда и тем самым негативно влияют на световой выход. Как правило, это проявляется и в температурной зависимости интенсивности свечения. Например, для PbWO_4 была показана корреляция между интенсивным пиком ТСЛ при 50 К и уменьшением интенсивности свечения до 50% в температурной области 50–10 К [17]. Можно предположить, что в MgWO_4 мелкие ловушки играют более заметную роль в релаксации энергии электронных возбуждений по сравнению с ZnWO_4 и CdWO_4 и приводят к существенному уменьшению интенсивности свечения при понижении температуры до 10 К.

Рассмотрим температурную зависимость интенсивности люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) и кривые ТСЛ для исследованных образцов MgWO_4 (рис. 3). Спектры свечения были измерены как при ВУФ возбуждении ($E_{\text{возб}} = 11$ эВ) в температурном диапазоне 10–

290 К, так и при рентгеновском возбуждении в области 88–480 К. Также были записаны кривые ТСЛ после облучения образцов ВУФ излучением при 10 К и рентгеновским излучением при 88 К. Заметное уменьшение интенсивности свечения выше 260 К для обоих образцов MgWO_4 связано с внутрицентровым температурным тушением люминесценции (рис. 3а, 3б, кривые 1). При $E_{\text{возб}} = 11$ эВ температурная зависимость демонстрирует более сложное поведение с увеличением интенсивности с перегибом в области примерно 100 К (рис. 3а, кривая 2). Следует отметить, что подобная тенденция к росту интенсивности свечения при понижении температуры наблюдалась и для ZnWO_4 [18]. Для ZnWO_4 нами ранее было показано, что различия в температурной зависимости интенсивности люминесценции при ВУФ и рентгеновском возбуждении связаны с зависимостью пространственного распределения разделенных электронов и дырок от энергии возбуждения.

Для обоих исследованных образцов получены кривые ТСЛ при рентгеновском возбуждении, которые несколько отличаются (рис. 3а и 3б, кривая 3). Действительно, для образца № 1 наблюдается слабый пик при 103 К и интенсивный при 165 К, тогда как для образца № 2 – пик при 125 К и более интенсивный пик при 169 К. Спектральный состав люминесценции в пиках ТСЛ характеризуется наличием одной полосы свечения, совпадающей по положению с полосой АЛЭ. В более широком температурном диапазоне (от 10 К) измерения кривых ТСЛ были проведены для MgWO_4 (№ 1) после облучения кристалла фотонами ВУФ диапазона. Помимо пиков при 103 и 165 К кривая ТСЛ MgWO_4 (№ 1) характеризуется низкотемпературным пиком при 50 К (рис. 3а, кривая 4). Насколько нам известно, кривые ТСЛ для MgWO_4 ранее не публиковались.

Измеренные кривые ТСЛ хорошо согласуются с данными для других вольфрамитов [18, 19]. Ранее показано, что для ZnWO_4 пики ТСЛ в области 50–75 К связаны с термическим освобождением дырок, автолокализованных на двух неэквивалентных положениях кислорода на регулярном комплексе WO_6^{6-} [19]. Кроме того, пик ТСЛ при 169 К в ZnWO_4 приписан наличию в структуре монокристалла сопутствующей примеси Li [18]. В MgWO_4 именно пики при 50 и 165–169 К наиболее интенсивные. Можно предположить, что природа этих пиков также связана с термическим распадом автолокализованных дырок и неконтролируемой примесью лития в составе кристалла соответственно.

Следует отметить, что корреляции пиков ТСЛ и температурных зависимостей для исследованных образцов вольфрамата магния не наблюдает-

ся. Это свидетельствует о слабом влиянии ловушек на процессы релаксации энергии возбуждения. Таким образом, наше предположение о связи низких значений световых выходов с более эффективным захватом носителей заряда на ловушки в MgWO_4 не подтверждается.

Другой причиной отличий светового выхода MgWO_4 , с одной стороны, и CdWO_4 и ZnWO_4 , с другой, могут быть особенности строения энергетических зон. Такие особенности должны проявляться в процессе релаксации электронных возбуждений и наблюдаться в спектрах возбуждения люминесценции, измеренных в области ФП. Спектры возбуждения люминесценции MgWO_4 (№ 1 и № 2), ZnWO_4 и CdWO_4 при температурах 10 и 300 К представлены на рис. 4. Представленные спектры нормированы на интенсивность первого пика возбуждения. Рассмотрим особенности формирования спектров возбуждения в области ФП.

Порог при $E_{\text{возб}} > 3.8$ эВ в спектрах возбуждения соответствует области края ФП, а первый пик при 4.2–4.4 эВ связан с прямым созданием экситонов. Известно, что ширина запрещенной зоны для MgWO_4 ($E_g = 5.0$ эВ) больше, чем для ZnWO_4 и CdWO_4 ($E_g = 4.5$ –4.6 эВ) приблизительно на 10% [9, 20]. Различие в значениях E_g проявляется в спектрах возбуждения как сдвиг низкоэнергетического края при ~4 эВ и порога умножения электронных возбуждений при 11–12 эВ и выше. Это означает, что средняя энергия для образования одной электрон-дырочной пары выше для MgWO_4 по сравнению с ZnWO_4 и CdWO_4 . Значение светового выхода обратно пропорционально E_g согласно хорошо известной формуле расчета светового выхода ($N_{\text{ph}} = ((E/(\beta E_g))SQ$, где N_{ph} – сцинтилляционный выход, E – энергия поглощенных фотонов, E_g – ширина запрещенной зоны материала, S и Q – квантовые эффективности стадий транспорта и люминесценции, β – феноменологический параметр, значение которого обычно составляет от 2 до 3 для большинства материалов) [21]). Увеличение E_g на 10% приведет к соответствующему уменьшению светового выхода.

С дальнейшим ростом энергии возбуждения вероятность образования АЛЭ, как правило, уменьшается, поскольку разделенные электроны и дырки могут захватываться ловушками или центрами свечения, конкурирующими с АЛЭ. Если предположить отсутствие любых энергетических потерь на стадии миграции термализованных разделенных электрон-дырочных пар до образования экситона, интенсивность в спектре возбуждения должна быть приблизительно на одном уровне в энергетическом диапазоне от области прямого образования экситона (4.1 эВ) и до порога процесса фотонного умножения (приблизи-

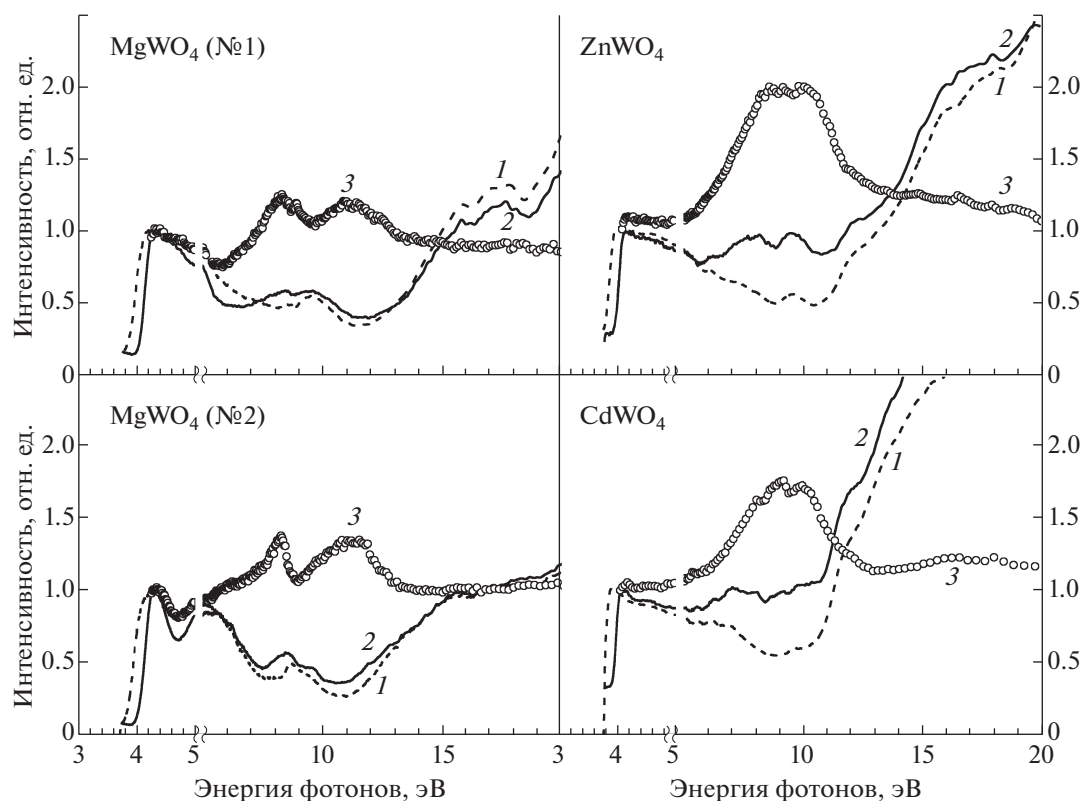


Рис. 4. Спектры возбуждения люминесценции MgWO_4 , ZnWO_4 и CdWO_4 при $T = 300$ К (1) и 10 К (2). 3 — отношение спектров возбуждения при 10 и 300 К.

тельно 11.5 эВ). Однако наблюдаемое уменьшение интенсивности в спектрах возбуждения АЛЭ как MgWO_4 , так CdWO_4 и ZnWO_4 при $T = 300$ К указывает на существование конкурирующих безызлучательных каналов релаксации. Незначительные различия в профиле спектров разных образцов MgWO_4 связаны с разной ориентацией кристаллографических осей кристаллов относительно вектора $\mathbf{E}$ падающего поляризованного синхротронного излучения.

Вероятность создания АЛЭ из разделенных электронов и дырок в ZnWO_4 и CdWO_4 существенно зависит от температуры. Действительно, для этих кристаллов наблюдается рост интенсивности в спектрах возбуждения свечения в области выше 6 эВ при уменьшении температуры до 10 К. В результате интенсивность в спектрах возбуждения люминесценции практически постоянна в области энергий от прямого создания АЛЭ и до порога фотонного умножения. Такой эффект связывается с увеличением вероятности образования экситона из разделенных электрон-дырочных пар за счет роста радиуса сферы эффективной рекомбинации электронов и дырок (сферы Онсагера) с уменьшением температуры [22]. Это означает, что с понижением температуры радиус сферы Онсагера превышает среднюю длину раз-

лета разделенных термализованных электрон-дырочных пар в ZnWO_4 и CdWO_4 [18, 23], так что вероятность создания АЛЭ из таких пар приблизительно равна вероятности их создания в области прямого возбуждения АЛЭ. Соответственно роль конкурирующих безызлучательных каналов релаксации при понижении температуры становится незначительной. В отличие от ZnWO_4 и CdWO_4 профиль спектров возбуждения MgWO_4 характеризуется слабой зависимостью от температуры. Интенсивность в спектре возбуждения в области 6–11 эВ практически не растет при понижении температуры от 300 до 10 К. Наглядно это отличие представлено с использованием отношения спектров возбуждения люминесценции, измеренных при 10 и 300 К (рис. 4, кривая 3 для всех образцов). Отношение спектров возбуждения достигает 1.8–2.0 для ZnWO_4 и CdWO_4 , тогда как для кристаллов MgWO_4 отношение составляет лишь 1.2–1.4.

Наблюдаемый эффект может быть связан как с меньшим радиусом сферы Онсагера, так и с большей средней длиной разлета термализованных электрон-дырочных пар в MgWO_4 . Согласно формуле, определяющей радиус сферы Онсагера [18], разность радиусов разных соединений определя-

ется разностью их статических диэлектрических проницаемостей. Поскольку значения статической диэлектрической проницаемости для MgWO_4 и ZnWO_4 различаются незначительно [24], можно сделать вывод, что изменение радиуса сферы Онсагера не может объяснить наблюдаемый эффект. Таким образом, слабая зависимость спектров возбуждения от температуры в случае MgWO_4 связана с тем, что средняя длина разлета разделенных термализованных электрон-дырочных пар в MgWO_4 больше, чем в ZnWO_4 и CdWO_4 .

Мы полагаем, что отличие длины разлета определяется разным строением энергетических зон этих кристаллов. Наиболее выраженной особенностью структуры валентной зоны, которая отличает CdWO_4 и ZnWO_4 от MgWO_4 , является наличие d -состояний катиона (Cd и Zn) в нижней части валентной зоны [20, 25]. Отсутствие d -состояний катиона в нижней части валентной зоны MgWO_4 приводит к изменению энергетического распределения вторичных электронов и дырок в зонах по сравнению с ZnWO_4 и CdWO_4 . Кроме того, особенностью электронной структуры зоны проводимости всех трех соединений является наличие щели примерно на 2 эВ выше дна зоны проводимости, которая разделяет ее на две подзоны [26]. Переход электрона при термализации через эту щель может существенно тормозить релаксацию горячих электронов. Такая структура позволяет предполагать малую длину диффузии электронов с энергией ниже энергии этой щели и существенно большую — для электронов выше этой энергии. После неупругого рассеяния высокоэнергетических электронов и дырок в кристаллах ZnWO_4 и CdWO_4 доля электронов с низкой кинетической энергией (ниже энергии щели) и дырок с высокой кинетической энергией будет выше, чем в MgWO_4 . Принимая во внимание низкую подвижность электронов в нижней подзоне зоны проводимости, следует ожидать уменьшение среднего расстояния разлета между термализованными электронами и дырками в ZnWO_4 и CdWO_4 по сравнению с MgWO_4 . В результате увеличение радиуса сферы Онсагера с уменьшением температуры заметно влияет на вероятность создания АЛЭ в кристаллах ZnWO_4 и CdWO_4 с d -состояниями на дне валентной зоны и практически не проявляется для кристалла MgWO_4 , где такие состояния отсутствуют.

Необходимо также отметить, что вследствие отсутствия d -состояний катиона в валентной зоне спектр возбуждения MgWO_4 демонстрирует менее заметный рост интенсивности при более высоких энергиях возбуждения в области фотонного умножения (>11 эВ) (рис. 4). Действительно, при комнатной температуре при энергии 20 эВ интенсивность свечения относительно первого

пика спектра возбуждения увеличивается в 2.5 и 3.5 раза для ZnWO_4 и CdWO_4 соответственно, тогда как для MgWO_4 лишь в 1.1–1.7 раза. При $T = 10$ К тенденция сохраняется — интенсивность увеличивается в 2.4 и 4.2 раза для ZnWO_4 и CdWO_4 соответственно, а для MgWO_4 только в 1.2–1.4 раза.

Таким образом, представленные результаты показывают, что низкие значения световых выходов MgWO_4 относительно ZnWO_4 и CdWO_4 имеют фундаментальную природу и связаны с различиями строения энергетических зон.

ВЫВОДЫ

Исследованы люминесцентные свойства двух образцов монокристаллов MgWO_4 , выращенных разными методами. Для обоих образцов наблюдалась исключительно собственная экситонная люминесценция. Показано, что температурная зависимость низкоэнергетического края спектров возбуждения подчиняется правилу Урбаха. Коэффициент крутизны, полученный из данной зависимости, $\sigma_0 = 0.74$ указывает на автолокализацию экситонов в MgWO_4 . Изучены особенности релаксации электронных возбуждений в MgWO_4 . На основе полученных температурных зависимостей интенсивности свечения и кривых ТСЛ показано несущественное влияние ловушек на релаксацию энергии возбуждения в MgWO_4 . При этом на основе анализа спектров возбуждения люминесценции показано, что низкие значения световых выходов MgWO_4 по сравнению с изоструктурными ZnWO_4 и CdWO_4 имеют фундаментальную природу и связаны с различиями строения энергетических зон, а именно с отсутствием d -состояний катиона в валентной зоне MgWO_4 .

Авторы благодарны проф. А.Н. Бельскому за обсуждение результатов работы. Работа выполнена при финансовой поддержке и в рамках выполнения работ по соглашению RFMEFI61614X0006 ФЦП Министерства образования и науки РФ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Phosphor Handbook / Ed. under the Auspices of the Phosphor Research Society. CRC Press, 1999.
2. Vlam Chr.C. // Physica. 1949. V. 15. № 7. P. 609.
3. Tyner C.E., Drickamer H.G. // J. Chem. Phys. 1977. V. 67. № 9. P. 4103.
4. Danevich F.A., Chernyak D.M., Dubovik A.M., Grinyov B.V., Henry S., Kraus H., Kudovbenko V.M., Mikhailik V.B., Nagornaya L.L., Podviyanuk R.B., Polischuk O.G., Tupitsyna I.A., Vostretsov Yu.Ya. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2009. V. 608. № 1. P. 107.
5. Mikhailik V.B., Kraus H., Kapustanyuk V., Panasyuk M., Prots Yu., Tsybul'skyi V., Vasylechko L. // J. Phys. Condens. Matt. 2008. V. 20. № 36. P. 365219.

6. Chang Luke L.Y., Scroger M.G., Phillips B. // J. Am. Ceram. Soc. 1966. V. 49. № 7. P. 385.
7. Nagornaya L.L., Danevich F.A., Dubovik A.M., Grinyov B.V., Henry S., Kapustyanyk V., Kraus H., Poda D.V., Kudovbenko V.M., Mikhailik V.B., Panasyuk M., Polischuk O.G., Rudyk V., Tsybul'skyi V., Tupitsyna I.A., Vostretsov Yu.Ya. // IEEE Trans. Nuclear Science. 2009. V. 56. № 4. P. 2513.
8. Mikhailik V.B., Kraus H. // Phys. Stat. Sol. B. 2010. V. 247. № 7. P. 1583.
9. Zimmerer G. // Radiat. Meas. 2007. V. 42. P. 859.
10. Kolobanov V.N., Kamenskikh I.A., Mikhailin V.V., Shpinkov I.N., Spassky D.A., Zadneprovsky B.I., Potkin L.I., Zimmerer G. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2002. V. 486. P. 496.
11. Ovechkin A.E., Ryzhikov V.D., Tamulaitis G., Žukauskas A. // Phys. Stat. Sol. A. 1987. V. 103. P. 285.
12. Blasse G., Dirksen G.J., Hazenkamp M., Gunter J.R. // Mat. Res. Bull. 1987. V. 22. P. 813.
13. Spassky D., Vasil'ev A., Kamenskikh I., Kolobanov V., Mikhailin V., Savon A., Ivleva L., Voronina I., Berezovskaya L. // Phys. Stat. Sol. A. 2009. V. 206. № 7. P. 1579.
14. Song K.S., Williams R.T. Self-Trapped Excitons. Springer, 1996. 404 p.
15. Nagirnyi V., Kirm M., Kotlov A., Lushchik A., Jonsson L. // J. Luminesc. 2003. V. 102–103. P. 597.
16. Nagirnyi V., Dorenbos P., Feldbach E., Jönsson L., Kerikmäe M., Kirm M., van der Kolk E., Kotlov A., Kraus H., Lushchik A., Mikhailik V., Sarakvasha R., Watterich A. // Proc. 8th Int. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Use in Scient. and Indust. Applications, SCINT 2005. Alushta, Ukraine, 2005. P. 36.
17. Крутяк Н.Р., Михайлин В.В., Спасский Д.А., Колобанов В.Н., Космына М.Б., Назаренко Б.П., Пузилов В.М., Шеховцов А.Н. // ЖПС. 2012. Т. 79. № 2. С. 216.
18. Krutyak N.R., Mikhailin V.V., Vasil'ev A.N., Spassky D.A., Tupitsyna I.A., Dubovik A.M., Galashov E.N., Shlegel V.N., Belsky A.N. // J. Luminesc. 2013. V. 144. P. 105.
19. Watterich A., Kovacs L., Wurz R., Schon F., Hofstaetter A., Scharmann A. // J. Phys.: Cond. Mat. 2001. V. 13. P. 1595.
20. Kim D.W., Cho In-Sun, Shin S.S., Lee S., Noh T.H., Kim D.H., Jung H.S., Hong K.S. // J. of Sol. St. Chem. 2011. V. 184. P. 2103.
21. Nikl M. // Meas. Sci. Technol. 2006. V. 17. P. R37.
22. Васильев А.Н., Михайлин В.В. Введение в спектроскопию диэлектриков. Часть II. Вторичные процессы. М.: КДУ, 2010. 238 с.
23. Ржевская О.В., Спасский Д.А., Колобанов В.Н., Михайлин В.В., Нагорная Л.Л., Тупицына И.А., Заднепровский Б.И. // Опт. и спектр. 2008. Т. 104. № 3. С. 415.
24. Emmenegger F.P., Roetschi H. // J. Phys. Chem. Solids. 1971. V. 32. № 4. P. 787.
25. Ruiz-Fuertes J., L'opez-Moreno S., L'opez-Solano J., Errandonea D., Segura A., Lacombe-Perales R., Munoz A., Radescu S., Rodriguez-Hernandez P., Gospodinov M., Nagornaya L.L., Tu C.Y. // Phys. Rev. B. 2012. V. 86. P. 125202.
26. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Atuchin V.V., Galashov E.N., Shlegel V.N. // Mat. Chem. and Phys. 2013. V. 140. P. 588.