

**ОКСИАНИОННЫЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ
КРИСТАЛЛЫ: ЗОННАЯ СТРУКТУРА И
ЭЛЕКТРОННЫЕ ВОЗБУЖДЕНИЯ**

АЛЕКСЕЙ КОТЛОВ



TARTU UNIVERSITY
PRESS

Работа выполнена в Институте Физики Тартуского Университета.

Диссертация принята на защиту по соисканию ученой степени Doctor of Philosophy (PhD) по специальности физика твердого тела на ученом совете физического отделения 29.06.2004 года.

Руководители: кандидат физ.-мат. наук, В. Нагирный, Институт Физики Тартуского Университета
доктор физ.-мат. наук, профессор А. Лущик, Институт Физики Тартуского Университета

Оппоненты: доктор физ.-мат. наук В. Махов, Институт Физики имени П. Лебедева, Москва, Россия
доктор физ.-мат. наук Р. Кинк, Институт Физики Тартуского Университета

Защита: 20.10.2004, Институт Физики Тартуского Университета, Тарту, Эстония

© Aleksei Kotlov, 2004

Tartu Ülikooli Kirjastus
www.tyk.ut.ee
Tellimus nr. 470

СОДЕРЖАНИЕ

Список публикаций автора.....	6
Список основных сокращений и обозначений.....	8
Наиболее важные результаты работы.....	9
1. Введение	10
2. Объекты и методика эксперимента.....	12
3. Кристаллическая структура и оптические свойства вольфрамов.....	16
3.1. Кристаллическая структура вольфрамов.....	16
3.2. Зонная структура вольфрамов.....	16
3.3. Оптические свойства.....	19
3.4. Сцинтилляционные свойства.....	20
4. Результаты.....	21
4.1. Основное излучение кристаллов $ZnWO_4$ и $CdWO_4$	21
4.2. Излучения в длинноволновой области.....	23
4.3. Быстрая люминесценция вольфрамов.....	25
4.4. Создание электронно-дырочных пар.....	27
4.5. Структура зоны проводимости кристаллов $CdWO_4$ и $ZnWO_4$	31
4.6. Порог создания электронно-дырочных пар в вольфраматах.....	36
4.7. Оптические характеристики кристаллов $PbWO_4$	38
4.8. Релаксация электронных возбуждений в кристаллах $PbWO_4$ и $CaWO_4:Bi$	41
Заключение.....	47
Kokkuvõtte.....	49
Summary.....	51
Список использованной литературы.....	53
Благодарности.....	57
Публикации.....	59

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ

Список публикаций, выносимых на защиту:

- I V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, Ch. Lushchik, L. Nagornaya, V. Ryzhikov, G. Svensson, I. Tupitsina, M. Åsberg-Dahlborg, Exciton and electron-hole processes in tungstate crystals under synchrotron irradiation, in *Tungstate Crystals, Proc. of the International Workshop on Tungstate Crystals*, Rome, 1998 Roma: Universita degli Studi La Sapienza, 155, 1999.
- II E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, V. Nagirnyi, G. Svensson, M. Åsberg-Dahlborg, Polarized emission of PbWO_4 and CdWO_4 crystals, *J. Luminescence*, **87–89**, 1213, 2000.
- III V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, G. Svensson, M. Åsberg-Dahlborg, Relaxation of electronic excitations in PbWO_4 and $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$, in *Proc. 5th Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Editor V. Mikhailin, Moscow State University, Moscow, 315, 2000.
- IV V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, L. Nagornaya, F. Savikhin, G. Svensson, Study of oriented CdWO_4 scintillating crystals using synchrotron radiation, *Radiation Measurements*, **33**, 601, 2001.
- V V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, V. Nefedov, B. Zadneprovski, Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A 486**, 395, 2002.
- VI L. Grigorjeva, V. Pankratov, D. Millers, S. Chernov, V. Nagirnyi, **A. Kotlov**, A. Watterich, Time-resolved spectroscopy in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **158**, 135, 2003.
- VII V. Nagirnyi, S. Chernov, L. Grigorjeva, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, D. Millers, V. Nefedov, V. Pankratov, B. Zadneprovski, Iron-related luminescence centres in $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **157**, 1123, 2002.
- VIII V. Nagirnyi, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, L. Jönsson, Separation of excitonic and electron-hole processes in metal tungstates, *J. Luminescence*, **102–103C**, 597, 2003.
- IX V. Nagirnyi, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, I. Martinson, A. Watterich, B. Zadneprovski, Luminescence study of pure and Fe or Mo doped ZnWO_4 crystals, *Radiation Measurements*, **38**, 519, 2004.
- X **A. Kotlov**, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, V. Nagirnyi, A. Watterich, B. Zadneprovski, E. Rivkin, Luminescence study of self-trapped holes in pure and Fe or Mo doped ZnWO_4 crystals, *Radiation Measurements*, **38**, 715, 2004.

- XI V. Nagirnyi, **A. Kotlov**, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, Emission decay kinetics in $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ crystal, *Nuclear Instruments and Methods A*, SCINT'2003 (in press).
- XII **A. Kotlov**, S. Dolgov, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, V. Nagirnyi, G. Svensson, and B. Zadneprovski, Excitonic and recombination luminescence of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals, *Phys. Stat. Sol. (c)*, ICDIM'2004, (in press).

Список публикаций, не касающихся темы работы:

- XIII V. Denks, **A. Kotlov**, V. Nagirnyi, T. Savikhina, G. Jones, Impurity-related excitonic processes in $\text{CaF}_2\text{:Sr}$, *Physica Status Solidi (a)*, **191**, 2, 628, 2002.
- XIV A. Lushchik, M. Kirm, **A. Kotlov**, P. Liblik, Ch. Lushchik, A. Maaros, V. Nagirnyi, G. Zimmerer, Intrinsic and impurity luminescence and multiplication of excitations in complex oxides, *J. Luminescence*, **102–103**, 38, 2003.
- XV A. Lushchik, Ch. Lushchik, **A. Kotlov**, I. Kudryavtseva, A. Maaros, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko, Spectral transformers of VUV radiation on the basis of wide-gap oxides, *Radiation Measurements*, **38**, 747, 2004.

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

e-h	электронно-дырочный
ВЗ	валентная зона
ЗП	зона проводимости
ТСЛ	термостимулированная люминесценция
УФ, ВУФ	ультрафиолет, вакуумный ультрафиолет
ФСЛ	фотостимулированная люминесценция
ФЭУ	фотоэлектронный умножитель
ЩГК	щелочно-галогидные кристаллы
ЭПР	электронный парамагнитный резонанс

НАИБОЛЕЕ ВАЖНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Методами термостимулированной и фотостимулированной люминесценции обнаружены проявления автолокализованных дырок в кристаллах ZnWO_4 и автолокализованных электронов в кристаллах PbWO_4 .
2. Показано, что пороговая энергия создания свободных носителей заряда в исследованных кристаллах вольфраматов превосходит значение энергии края фундаментального поглощения на 0.5–4.0 eV. При энергиях ниже пороговой в этих кристаллах создаются только экситоны, локализованные на оксианионном комплексе. Создание электронно-дырочных пар в этих кристаллах связывается с электронными переходами с состояний кислорода на состояния катиона (в MgWO_4 , CaWO_4 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$), либо с возможной автоионизацией экситона (в ZnWO_4 , CdWO_4). Показано, что один из носителей заряда в исследованных кристаллах обладает высокой эффективной массой.
3. Методом спектроскопии временного разрешения установлена триплетная природа релаксированных возбужденных состояний кристалла ZnWO_4 , ответственных за основное излучение 2.5 eV, связанное с излучательными переходами в оксианионном комплексе WO_6 , и за примесное излучение 1.8 eV, обусловленное электронными переходами в примесном оксианионе MoO_6 .
4. В $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ выявлена эффективная передача энергии от катионной примеси Bi^{3+} к анионному комплексу WO_4^{2-} .

1. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы значительно вырос интерес исследователей всего мира к кристаллам с оксианионной структурой, в которых в качестве строительных блоков выступают оксидные молекулярные комплексы. Такие материалы находят широкое применение в качестве нелинейных оптических сред и детекторов ионизирующего излучения. Особое внимание уделяется специфичным сцинтилляционным системам, которые характеризуются отдельными свойствами, важными для практического применения: высоким эффективным атомным номером и большой плотностью, высокой радиационной стойкостью, низким уровнем послесвечения, быстрым сцинтилляционным откликом (ns) даже при невысоком выходе, либо наоборот, высоким выходом излучения с относительно длинным временем затухания (μ s) (см. [1–3]). К числу таких систем относятся и вольфраматы двухвалентных металлов – соединения типа MeWO_4 , где $\text{Me} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Pb}$.

Перспективным сцинтиллятором для применения в физике высоких энергий является PbWO_4 (особенно для создания компактных калориметров). В частности, интерес к вольфрамату свинца резко возрос в связи с крупными денежными вложениями в строительство LHD (Large Hadron Collider) в Центре ядерных исследований в Женеве (CERN), где в качестве детектирующего элемента будет использовано более 100 тонн сцинтиллятора [3]. CaWO_4 широко используется как люминофор в различных экранах, так как обладает интенсивным свечением в видимой области спектра и высоким энергетическим выходом. Материалом, активно внедряемым в практику, является также и вольфрамат кадмия CdWO_4 . Этот материал используется как сцинтиллятор для детектирования рентгеновских и γ -лучей. Относительно большой коэффициент поглощения ионизирующей радиации и высокий сцинтилляционный выход в спектральной области максимальной чувствительности фотодиодов делает этот материал эффективным сцинтиллятором для детектирования рентгеновского излучения, как в медицинских, так и в промышленных томографах [2–5]. Кристалл вольфрамата цинка ZnWO_4 имеет такую же кристаллографическую структуру, что и кристалл CdWO_4 . Их спектры излучения близки и находятся в области, где в качестве детекторов излучения удобно применять как фотоумножители, так и фотодиоды.

Несмотря на широкое использование этих систем и появившееся в связи с этим большое количество публикаций, посвященных различным аспектам физики кристаллов MeWO_4 , основные вопросы, связанные с созданием и релаксацией электронных возбуждений в этих системах, остаются еще окончательно не выясненными. Нет единого мнения даже относительно того, является ли основное излучение CdWO_4 собственным излучением. До сих пор обсуждается вопрос о том, катионный или анионный экситон отвечает за основное излучение PbWO_4 . Мы попытались прояснить некоторые проблемы, связанные с релаксацией электронных

возбуждений и переносом энергии к центрам люминесценции в кристаллах вольфрамов. Особое внимание уделено разделению экситонных и электронно-дырочных (e-h) механизмов возбуждения различных излучений.

Предпринята попытка изучения взаимодействия между катионной и анионной подрешетками, включая сложные процессы кросс-релаксации между возбужденными состояниями катиона и аниона кристалла PbWO_4 . Наконец, мы пытались найти характеристики, позволяющие разделить собственные и несобственные свечения в кристаллах вольфрамов. Исследовались кристаллы MgWO_4 , CaWO_4 , $\text{CaWO}_4\cdot\text{Bi}$, CdWO_4 , PbWO_4 , ZnWO_4 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$.

В работе использовался широкий набор экспериментальных методик исследования анизотропных твердых тел, включая методы оптической и термоактивационной спектроскопии и поляризационной спектроскопии временного разрешения. При синхротронном возбуждении исследование поляризационных свойств вольфрамов проводилось впервые.

Работа базируется на экспериментальных результатах, опубликованных в выносимых на защиту статьях [I–XII]. Большинство приведенных в работе экспериментальных результатов получены автором данной работы лично, в частности в ходе экспериментов с синхротронным излучением в MAX-Lab, Лунд, Швеция и HASYLAB, Гамбург, Германия. Результаты синхротронных экспериментов использовались и при интерпретации ряда данных, полученных в Тарту. Обсуждение результатов и подготовка публикаций проводились совместно с научными руководителями В. Нагирным и А. Лушиком.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для проведения комплексного исследования кристаллов необходимо использование достаточного количества методик, обеспечивающих создание более или менее полной картины исследуемых объектов. В ходе проведенного нами изучения кристаллов вольфрамов были измерены спектры поглощения, отражения и излучения кристаллов, а также спектры возбуждения обычной люминесценции, фосфоресценции, термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и фотостимулированной люминесценции (ФСЛ). Исследовались кристаллы, облученные как синхротронным излучением, так и рентгеновской радиацией. Кроме того, проведены исследования кинетики затухания излучений и температурные зависимости кинетики затухания. Часть работы посвящена исследованию эффектов, связанных с оптической анизотропией кристаллов вольфрамов, например, исследовались ориентационная зависимость спектров отражения и поляризационные свойства излучения ориентированных кристаллов. В зависимости от поставленных задач использовалась аппаратура

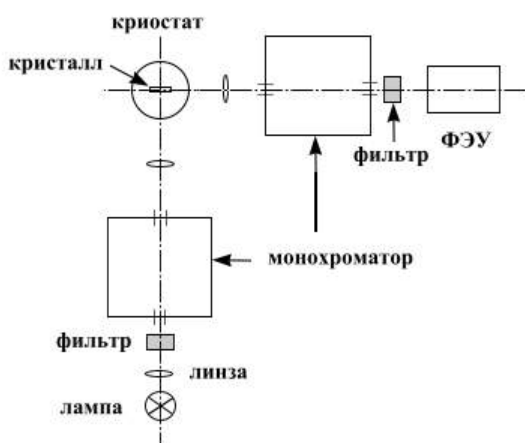


Рис. 2.1. Экспериментальная установка.

ДМР-4. Излучение выделялось еще одним монохроматором ДМР-4 и набором оптических светофильтров. Излучение регистрировалось при помощи фотоэлектронных умножителей ФЭУ-39, ФЭУ-106 либо интегральных головок Hamamatsu H6240-01, Hamamatsu H6240SEL.

Спектры с временным разрешением измерены на этой же установке. В качестве импульсного источника возбуждения использовалась лампа Perkin-Elmer FX-1152 с длительностью импульса 1 μ s. Запись кривых

разных лабораторий.

В Институте Физики Тартуского Университета основной рабочей установкой была система для регистрации спектров излучения, возбуждения и поляризации, работающая в режиме счета фотонов (в редких случаях – в токовом режиме) (рис. 2.1). Люминесценция исследовалась при возбуждении дейтериевой лампой ДДС-400 или ртутной лампой СВД-120 через систему кварцевых линз и двойной призмный монохрома-

затухания осуществлялась при помощи анализатора Ortec MSC-pci Card с разрешением 100 ns. Времена затухания τ_i определялись путем разложения экспериментальной кривой на экспоненциальные компоненты. Сумма S_i каждого компонента, в свою очередь, определялась как произведение $S_i = \tau_i \times A_i$, где A_i – начальная амплитуда соответствующего компонента.

Для возбуждения кристалла в экспериментах по изучению быстрого излучения кристалла CdWO_4 использовался ускоритель электронов с длительностью импульса 3 ns. Плотность тока составляла 10–100 А/см² при энергии электронов 300 keV. Люминесценция регистрировалась системой, состоящей из ФЭУ ЕМ19863 В1Q, быстрого осциллографа и телекамеры. Временное разрешение регистрирующей системы было 2 ns.

Поглощение тонкого кристалла CdWO_4 в области температур 6–300 К измерялось на спектрофотометре Jasco-V570 (Япония) в гелиевом криостате, снабженном системой контроля и стабилизации температуры с точностью до 0.5 К. Базовая линия измерялась через кварцевые окошки криостата. Для исключения влияния излучения кристалла использовался ультрафиолетовый оптический фильтр УФС-5, обладающий в исследуемой спектральной области пологим спектром.

Система для изучения поляризационных свойств излучения кристаллов аналогична установке, описанной выше (рис. 2.1). Однако, вместо второго монохроматора ДМР-4 использовался пленочный анализатор и система оптических фильтров, выделяющая необходимую спектральную область. Для возбуждения люминесценции расположенного в криостате кристалла линейно-поляризованным светом использовали призму Глана-Томсона. При исследовании поляризации излучения образец крепился таким образом, чтобы его кристаллическая ось **c** была параллельна или перпендикулярна вектору поляризации возбуждающего света. При изучении кристаллов шеелита измерялись два значения интенсивности излучения $I_{\perp}$ и $I_{\parallel}$ или две зависимости $I_{\perp}(t)$ и $I_{\parallel}(t)$ при положениях анализатора перпендикулярном и параллельном кристаллической оси **c** кристалла. Степень поляризации определялась по формуле:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}} \times 100\% .$$

При изучении моноклинных кристаллов вольфрамита измерялась интенсивность при положениях анализатора, параллельных каждой из кристаллических осей **a**, **b** и **c** и затем вычислялась соответствующая степень поляризации, например:

$$P_{ab} = \frac{I_a - I_b}{I_a + I_b} \times 100\% .$$

Эксперименты по изучению поляризационных свойств вольфрамов проводились также в лабораториях MAX-lab, Лунд, Швеция и HASYLAB, Гамбург, Германия. В таких экспериментах использовалась естественная поляризация синхротронного излучения. Измерения спектров возбуждения и отражения производились в энергетической области 3.5–35 eV. Образцы крепились таким образом, что кристаллические оси *a* или *c* были в плоскости поляризации синхротронного излучения. Геометрия экспериментов изображена на рис. 2.2.

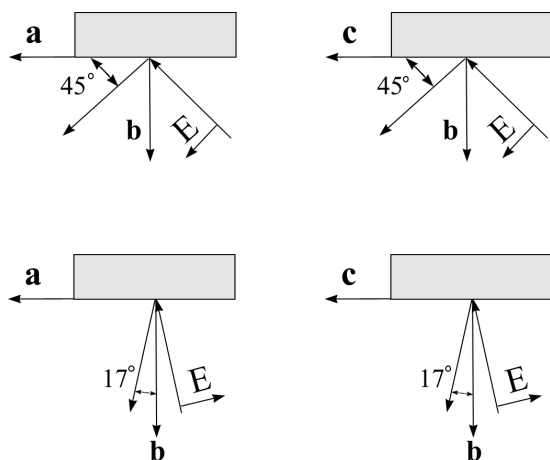


Рис. 2.2. Схематическое описание условий возбуждения и отражения ориентированных кристаллов.

Важным методом для идентификации рекомбинационных центров является метод оптической стимуляции радиационных центров окраски предварительно облученного кристалла, с последующей регистрацией возникающей рекомбинационной ФСЛ. В эксперименте кристалл облучался УФ, рентгеновским, либо синхротронным излучением при 4.2 или 8 К, затем при стимуляции фотонами из красной области спектра измерялась временная зависимость интенсивности рекомбинационного излучения. При измерении температурной зависимости ФСЛ предварительно облученный при 4.2 К кристалл нагревался до определенной температуры, затем охлаждался до 4.2 К, после чего измерялась временная зависимость интенсивности ФСЛ.

Объекты исследования

Исследованные нами кристаллы CdWO_4 , ZnWO_4 , CaWO_4 , PbWO_4 , были выращены методом Чохральского в химических лабораториях Института монокристаллов АН Украины в Харькове; Vicon, США; Furukawa, Япония; Института Физики, Прага, Чешская Республика; Богородицкого технико-химического завода, Россия, а кристаллы MgWO_4 , $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$, $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ – методом роста из раствора в расплаве в Чалмерском Институте Технологии, Швеция.

Относительно сложная структура вольфрамов служит источником значительных трудностей при попытках выращивания высокосвершенных кристаллов. В первую очередь это связано с трудностью очистки

первичного сырья. В результате номинально чистые кристаллы могут содержать значительное количество неконтролируемых примесей, главным образом, ионов металлов, замещающих либо катион в узлах решетки, либо W в оксианионе. Во-вторых, существенным недостатком кристаллов может являться нестехиометрия из-за разной температуры плавления оксидов катионов и вольфрама. Степень нестехиометричности зависит от способа выращивания кристаллов. Как неконтролируемые примеси, так и нестехиометричность могут существенно влиять на оптические свойства исследуемого несовершенного кристалла, вызывая заметный разбой как в получаемых результатах, так и в их интерпретации.

3. КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛЬФРАМАТОВ

3.1. Кристаллическая структура вольфрамов

К настоящему времени известны две основные структурные конфигурации кристаллов MeWO_4 – шеелиты, к которым принадлежат вольфраматы кальция, стронция, бария и свинца; и вольфрамиты, представленные вольфраматами кадмия, цинка и магния.

Кристаллическая структура шеелитов характеризуется тетрагональной пространственной группой $I4_1/a$ или C_{4h}^6 . В такой структуре примитивная ячейка содержит две структурные единицы AWO_4 . Параметры элементарной ячейки исследованных в настоящей работе кристаллов CaWO_4 и PbWO_4 следующие: $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5.243 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 11.376 \text{ \AA}$, $\mathbf{c/a} = 2.170$ и $\mathbf{a} = \mathbf{b} = 5.462 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 12.049 \text{ \AA}$, $\mathbf{c/a} = 2.206$, соответственно [6]. Кристаллическая структура этих кристаллов описывается как высокоионная с катионом Me^{2+} и тетраэдральным анионом WO_4^{2-} [7].

Изученные в настоящей работе вольфраматы кадмия и цинка имеют структуру типа вольфрамита, которая относится к классу моноклинных с одной осью, не ортогональной к двум другим [6]. Такая структура вольфрамита имеет пространственную группу $P2_1/c$ или C_{2h}^4 . Анионные комплексы вольфрамитов расположены таким образом, что в окружении иона W^{6+} оказываются 6 ионов O^{2-} , два из которых принадлежат соседним WO_4^{2-} , а два участвуют в связях с ними, являясь так называемыми мостиковыми ионами кислорода. Четыре собственных иона O^{2-} расположены значительно ближе к иону W^{6+} и связаны сильнее, чем несобственные [7,8]. Поэтому в грубом приближении можно сопоставлять оптические свойства, обусловленные переходами в оксианионном комплексе, для кристаллов со структурой шеелита и вольфрамита [7].

Параметры элементарной ячейки кристалла CdWO_4 и ZnWO_4 при $T = 25^\circ\text{C}$ следующие: $\mathbf{a} = 5.029 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5.859 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 5.074 \text{ \AA}$, $\beta = 91.47^\circ$ и $\mathbf{a} = 4.691 \text{ \AA}$, $\mathbf{b} = 5.720 \text{ \AA}$, $\mathbf{c} = 4.925 \text{ \AA}$, $\beta = 89.36^\circ$, соответственно [6]. В кристаллическом направлении $\mathbf{b}$ кристаллы имеют слоистую структуру и очень легко скалываются в плоскости, перпендикулярной этому направлению. Это свойство использовалось нами, когда было необходимо получить свежую поверхность.

3.2. Зонная структура вольфрамов

Зонная структура шеелитов рассчитывалась кластерным методом молекулярных орбиталей и методом приведенных линеаризованных плоских волн [9–12]. Оба метода дали близкие результаты о взаиморасположении электронных термов в валентной зоне (ВЗ) и в зоне проводимости (ЗП).

Как видно из расчетов парциальных плотностей состояний CaWO_4 и PbWO_4 в области энергий, актуальных для ВЗ и ЗП [10], в структуре обоих кристаллов наблюдается некоторое сходство (рис. 3.1). Основной вклад в потолок ВЗ вносят состояния $\text{O } 2p$, а в дно ЗП состояния $\text{W } 5d$. Вырожденные состояния $\text{W } 5d$ расщепляются в кристаллическом поле тетрагональной симметрии на e - и t_2 -термы. В шеелитах e -термы являются нижними, а t_2 -термы верхними, причем в CaWO_4 они разделены энергетической щелью (рис. 3.1).

Заметное различие, наблюдаемое в структуре ЗП и ВЗ для CaWO_4 и PbWO_4 , вероятно объясняется неравнозначностью вкладов состояний Pb и Ca . В CaWO_4 в дополнение к состояниям $\text{Ca } 3s$ имеется вклад в ЗП от $\text{Ca } 3d$ -состояний в область приблизительно на 3 эВ выше дна зоны. Вклад же Pb в ЗП главным образом определяется $6p$ -состояниями.

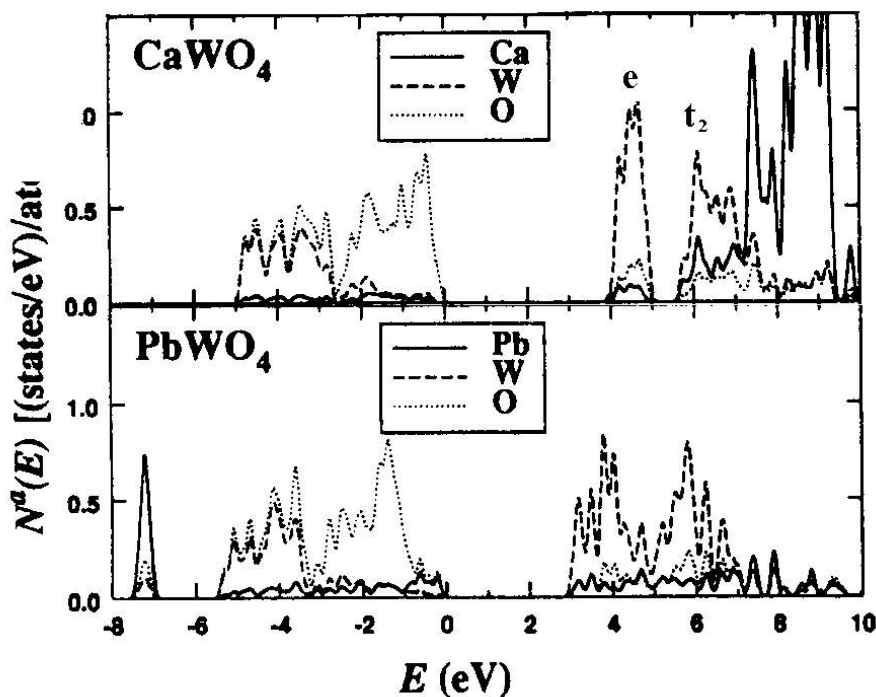


Рис. 3.1. Парциальные плотности состояний, определяющие вклад Pb , Ca , W и O , для ВЗ и ЗП кристаллов PbWO_4 и CaWO_4 со структурой шеелита [10].

Таким образом, при возбуждении кристаллов шеелита в области фундаментального поглощения могут наблюдаться электронные переходы с переносом заряда двух типов: либо в пределах молекулярного аниона, с кислорода на вольфрам, либо переход с кислорода в катионную сферу, на ион свинца или кальция. В связи с заметным вкладом состояний $\text{Pb } 6s$ в потолок ВЗ PbWO_4 , некоторыми авторами рассматривается возможная

роль катионных возбуждений в оптических характеристиках этого кристалла. На рис. 3.2 представлена схематическая диаграмма расщепления кристаллического поля и гибридизации молекулярных орбиталей оксианионного тетраэдрального комплекса кристалла PbWO_4 .

Рассмотрим типичного представителя вольфрамитных соединений – кристалл CdWO_4 . Рассчитанное в [11] распределение парциальных плотностей электронных состояний кристалла CdWO_4 приведено на рис. 3.3.

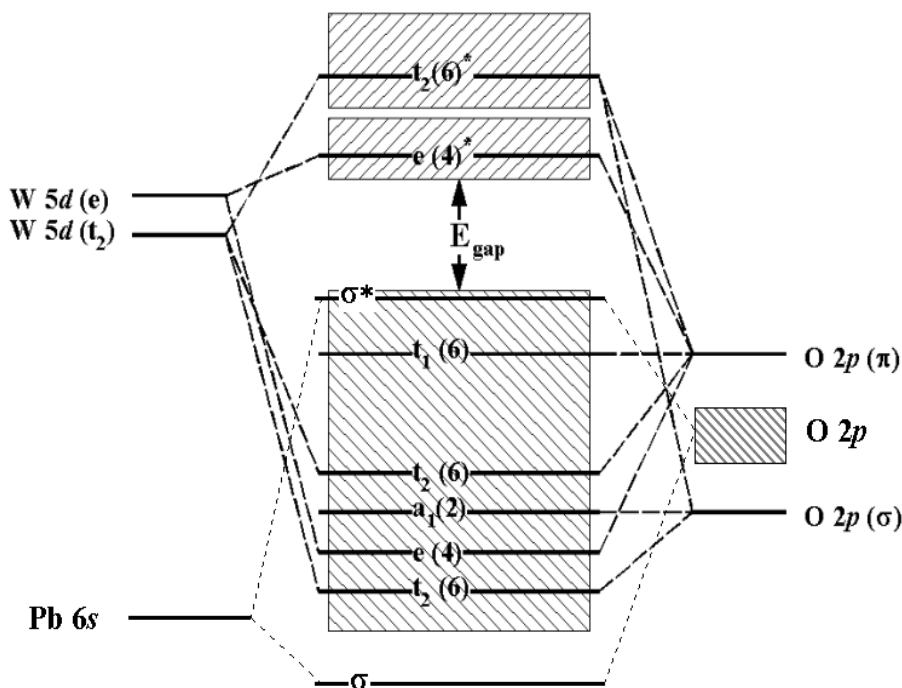


Рис. 3.2. Схематическая диаграмма молекулярных орбиталей для переходов W-O и Pb-O наложена на заштрихованные области представляющие ВЗ и ЗП, вычисленные для кристалла PbWO_4 [11].

В кристаллах вольфрамита кристаллообразующими комплексами являются оксианионы WO_6^{6-} . Одной из особенностей кристалла CdWO_4 является большой вклад состояний $\text{Cd } 4d$ в дно ВЗ, выраженный в двойном пике с приблизительно шириной 1 eV. Состояния $\text{O } 2p$ не только доминируют в верхней части ВЗ, но и вносят существенный вклад на всем протяжении в ВЗ. ЗП в основном формируется состояниями $\text{W } 5d$, образуя две группы повышенной плотности. Причем группа в области 4 eV относится к молекулярной орбитали триплетного типа t_2 , а в области 8 eV – к дублету e . Таким образом, как и у шеелитов, d -состояния W расщепляются на t_2 - и e -термы, однако порядок их расположения обратный [11]. Распределение плотности состояний катиона $\text{Cd } 5s$ в ЗП очень диффузно.

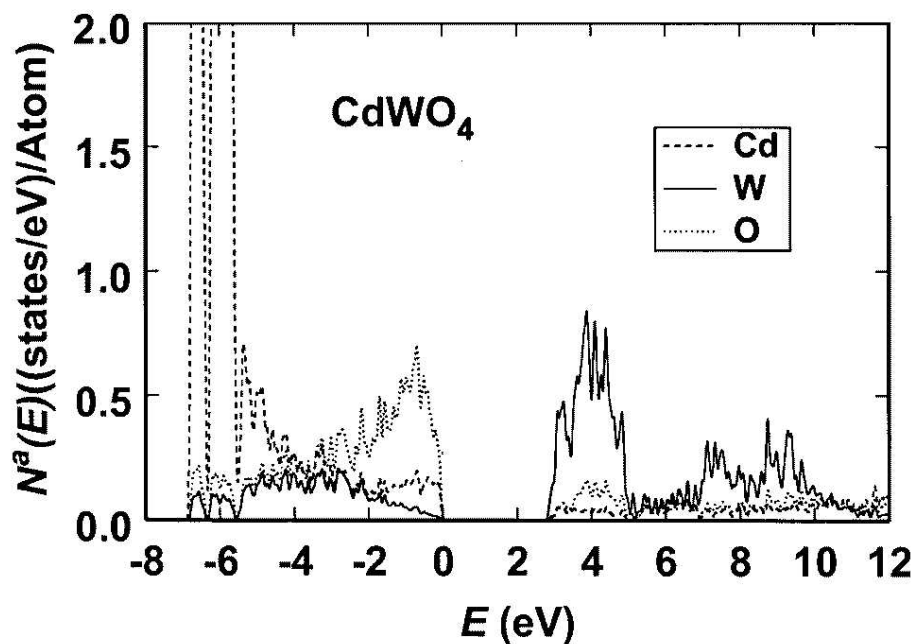


Рис. 3.3. Парциальная плотность состояний, определяющая вклад Cd, W и O в ВЗ и ЗП кристалла CdWO_4 [11].

3.3. Оптические свойства

Исследованию оптических характеристик кристаллов со структурой шеелита и вольфрамита посвящено значительное количество работ, выполненных в большинстве в последние два десятилетия [13–19]. Обобщая обширные и часто противоречивые данные, в спектре излучения для кристаллов вольфрамовых можно выделить две главные полосы излучения. Это полосы с максимумами при 2.88 и 2.3 eV в CaWO_4 [18], при 2.5 и 1.8 eV в ZnWO_4 и CdWO_4 [13,19], и при 2.9 и 2.5 eV в PbWO_4 [17]. Коротковолновое излучение имеет собственную природу и описывается электронными переходами в оксианионной группе WO_4 . Длинноволновые полосы – несобственные и происходят из дефектных мест решетки (WO_3 , примесных MoO_4 комплексов и др.). Спектры возбуждения этих излучений различные, так как отражают различные процессы переноса энергии к соответствующему центру люминесценции [20].

Для MgWO_4 существовали только предварительные данные по свойствам излучения порошка [21] и тонких пленок [22], которые показывают единственную полосу излучения при 2.58 eV.

3.4. Сцинтиляционные свойства

Физико-химические свойства кристаллов ZnWO_4 , CdWO_4 , CaWO_4 , PbWO_4 делают их привлекательными для некоторых применений в качестве сцинтилляторов. Как видно из таблицы 1, эти материалы характеризуются высокой плотностью, а полосы излучения вольфрамовых хорошо перекрываются с областью чувствительности современных регистрирующих приборов. В результате разработок последнего десятилетия (см. [2,23]) появились высокосовершенные кристаллы, обладающие высоким выходом люминесценции при комнатной температуре и очень низким уровнем послесвечения. Время затухания основной полосы излучения перечисленных вольфрамовых при комнатной температуре варьируется в широких пределах. Выход свечения PbWO_4 невелик, но высокая радиационная стойкость, короткое время затухания излучения и невысокая стоимость дают этому кристаллу большие преимущества среди других сцинтилляторов [3,17]. В CdWO_4 время затухания излучения достаточно короткое для работы в интенсивных потоках рентгеновского излучения [2]. Высокий эффективный атомный номер и, соответственно, большая плотность обеспечивают эффективную регистрацию при небольших физических размерах кристалла. Кроме этого CdWO_4 имеет преимущества перед другими сцинтилляторами по содержанию радионуклидов [24] и обладает большим световыходом (вдвое больше известного сцинтиллятора, тригерманата висмута $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$). Как результат, в мире сейчас широко используется множество систем для компьютерной томографии, базирующихся на сцинтиляционных свойствах CdWO_4 [2,4,5].

Таблица 1. Некоторые характеристики сцинтилляторов на основе вольфрамовых.

Кристалл	CdWO_4	ZnWO_4	PbWO_4	CaWO_4
Плотность (g/cm^3)	7.77 [6]	7.87 [26]	8.23 [6]	6.06 [6]
Максимум полосы излучения (nm)	495 [2]	490 [26]	410 [17]	431 [25]
Время затухания	2 μs [2]	21 (3) μs [26]	2 ns [17]	7.8 μs [25]

4. РЕЗУЛЬТАТЫ

4.1. Основное излучение кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4

Вольфраматы ZnWO_4 и CdWO_4 обладают схожей кристаллической структурой и их оптические характеристики также близки. В частности, максимум основной полосы излучения обоих кристаллов при 4.2 К находится около 2.5 эВ, а полуширины различаются незначительно (рис. 4.1.1, кривые 1 и 2). Измеренные нами спектры полностью согласуются с

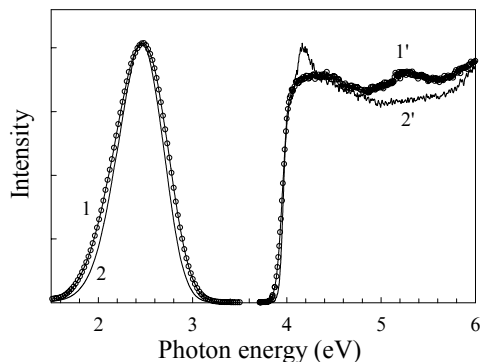


Рис. 4.1.1. Спектры основного излучения при возбуждении 4.1 эВ (1, 2) и возбуждения излучения 2.5 эВ (1', 2') кристаллов ZnWO_4 (1, 1') и CdWO_4 (2, 2') при $T = 4.2$ К.

данными работ [14,15,27], в которых данное излучение приписывается электронным переходам в оксианионном комплексе WO_6 . Этот вывод косвенно подтверждается и тем, что в наиболее чистых кристаллах CdWO_4 высокого структурного качества квантовый выход излучения 2.5 эВ наибольший [2]. Для кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4 основное излучение эффективно возбуждается фотонами с энергией выше 4.1 эВ (рис. 4.1.1, кривые 1', 2'). Нами обнаружено, что как спектры основного излучения, так и форма длинноволнового края

спектра его возбуждения полностью совпадают в кристаллах ZnWO_4 , $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ и $\text{ZnWO}_4:\text{Fe}$, независимо от концентрации примеси железа или молибдена, которые являются основными непреднамеренными примесями в номинально чистых кристаллах. Это означает, что электронные возбуждения, создаваемые около этих примесей, либо захватываются, либо релаксируют безизлучательно, не создавая возмущенных примесью WO_6 – центров люминесценции и не внося вклада в спектр излучения в области расположения главной полосы. Следует отметить, что примесь Fe негативно влияет на основное излучение кристалла ZnWO_4 , сильно уменьшая его интенсивность в зависимости от концентрации из-за перепоглощения основного излучения Fe^{2+} ионами, полоса поглощения которых имеет максимум около 2.56 эВ.

Для выяснения природы релаксированных возбужденных состояний, ответственных за основное излучение, мы провели исследование кинетики затухания излучения 2.5 эВ кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 . Вывод о триплетной структуре релаксированного возбужденного состояния WO_6^{6-} комплекса в CdWO_4 был сделан Ламмерсом [13] на основании

исследования кинетики затухания основного излучения при температурах 1.5–65 К. Результаты нашего исследования, выполненного на более совершенных кристаллах в диапазоне температур 4.2–300 К, подтверждает это заключение (рис. 4.1.2). Кривые затухания основного излучения кристалла CdWO_4 описываются одной экспонентой. При возбуждении 4.1

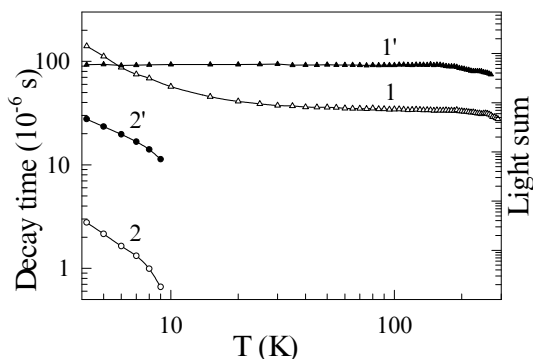


Рис. 4.1.2. Температурная зависимость времен затухания (1, 2) и светосумм (1', 2') медленного (1, 1') и быстрого (2, 2') компонентов основного излучения.

еВ время затухания было 198 μs при температуре 4.2 К и укорачивалось до 20 μs при 40 К. При дальнейшем повышении температуры в температурной зависимости времени затухания основного излучения наблюдалось плато до 250 К. При более высоких температурах время затухания τ слабо укорачивалось из-за термического тушения излучения, достигая 5 μs при 300 К.

В отличие от CdWO_4 в кинетике затухания основного излучения кристалла ZnWO_4 при 4.2 К наблюдается два компонента со временами затухания $\tau_b = 2.7 \mu\text{s}$ и $\tau_M = 160 \mu\text{s}$, причем светосумма быстрого компонента при-

мерно в 15 раз меньше светосуммы медленного. При увеличении температуры τ_M укорачивается и достигает плато со значением 34 μs при температуре 30 К. Быстрый компонент укорачивается и к 10 К исчезает. При повышении температуры от 30 до 200 К в температурной зависимости τ_M наблюдается плато, затем τ_M постепенно укорачивается из-за температурного тушения излучения. Вышеописанное температурное поведение кинетики затухания излучения характерно для триплетного возбужденного состояния. Таким образом, учитывая результаты зонных расчетов CdWO_4 [12] и результаты по кинетике затухания излучения, можно заключить, что в случае CdWO_4 и ZnWO_4 основное излучение происходит вследствие излучательных переходов из триплетного термина WO_6 комплекса, генетически связанного с d -состояниями вольфрама.

4.2. Излучения в длинноволновой области

Помимо основного излучения для кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 характерен ряд полос излучения в области более низких энергий. Красная полоса излучения с максимумом 1.8 eV, которая возникает при возбуждении 3.8 eV, имеет явно примесный характер. Об этой полосе было известно только, что она принадлежит ионам Mo^{6+} , замещающим ионы W^{6+} в оксианионной группе WO_6 . Она неэлементарна и время ее затухания 800 μs при температуре 77 K [28].

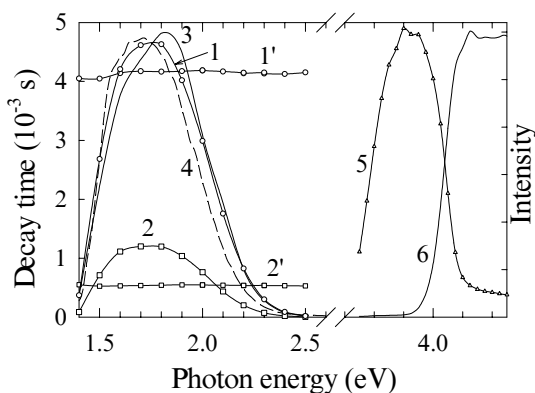


Рис. 4.2.1. Спектры светосумм (1, 2) и времен затухания (1', 2') медленного (1, 1') и быстрого (2, 2') компонентов, а также спектры стационарного излучения (3, 4) кристаллов $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ (1-3, 1', 2') и $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ (4) при возбуждении 3.8 eV. Спектры возбуждения излучений 1.8 eV (5) и 2.5 eV (6). Все спектры измерены при температуре 4.2 K.

Учитывая, что молибден, наряду с железом, является основной непреднамеренной примесью в кристалле ZnWO_4 , мы провели детальное спектрально-кинетическое исследование красного излучения 1.8 eV как в номинально чистых кристаллах ZnWO_4 , так и в $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ и $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$. В затухании излучения 1.8 eV при температуре жидкого гелия наблюдается два компонента с временами затухания $\tau_B = 0.54$ ms и $\tau_M = 4.15$ ms, значения которых не меняются в области 1.4–2.5 eV (рис. 4.2.1, кривые 1', 2'). Спектры светосумм обоих компонентов красного излучения (кривые 1, 2) совпадают с полосой излучения 1.8 eV, измеренного в стационарных условиях воз-

буждения излучения (кривая 3). В кристалле $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ полоса несколько смещена в область более низких энергий (кривая 4), что свидетельствует о том, что примеси Fe и Mo имеют тенденцию к расположению в ZnWO_4 близкими парами.

Температурная зависимость светосумм и времен затухания отдельных компонентов для излучения 1.8 eV кристалла $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$, приведены на рис. 4.2.2. При температуре 25 K быстрый компонент исчезает, в то время как τ_M достигает значения 770 μs , которое остается неизменным до 200 K. При дальнейшем повышении температуры происходит резкое укорачивание времени затухания вследствие термического тушения излучения. Таким образом, температурное поведение кинетики затухания излучения 1.8 eV типично для триплетного возбужденного состояния. Похожая полоса 1.8 eV наблюдается и в некоторых кристаллах CdWO_4 (рис. 4.2.3). В работе [29] показано, что эта полоса излучения возникает вследствие

рекомбинации электронов и дырок на Mo^{6+} . Полученные нами в ходе экспериментов данные согласуются с результатами [29]. Положение

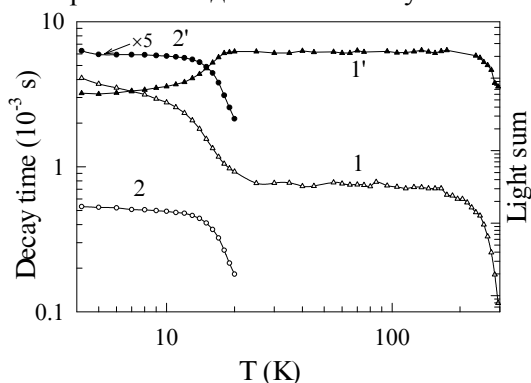


Рис. 4.2.2. Температурная зависимость времен затухания (1, 2) и светосумм (1', 2') медленного (1, 1') и быстрого (2, 2') компонентов излучения 1.8 eV кристалла $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ при возбуждении 3.8 eV.

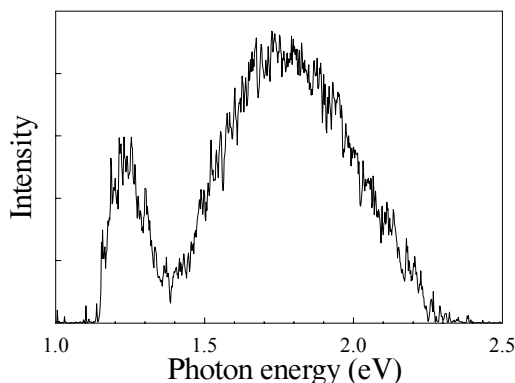


Рис. 4.2.3. Спектр излучения кристалла CdWO_4 при возбуждении 3.2 eV, $T = 4.2 \text{ K}$.

(2.17 eV) полоса излучения наблюдалась в номинально чистых кристаллах CdWO_4 в разных работах [13,15,19]. В [13] полоса связывалась с излучением оксианионных групп, содержащих кислородную вакансию. В [15] она связывалась с излучением вольфрамотных групп, взаимодействующих с кислородными вакансиями. В [19] показано, что полоса 2.17 eV наиболее интенсивна в кристаллах CdWO_4 , активированных висмутом, причем эта полоса излучения и соответствующая полоса возбуждения около 3.5 eV связываются с внутриионными переходами в ионе Bi^{3+} . Наши

максимума полосы практически не зависит от температуры, однако, при повышении температуры до комнатной интенсивность полосы 1.8 eV уменьшается, в то время как интенсивность основного излучения 2.5 eV увеличивается. В работе [14] на основании антибатного хода интенсивности полосы 1.8 eV и полосы основного излучения 2.5 eV при повышении температуры, делается ошибочный вывод о том, что за эти полосы отвечает один и тот же центр люминесценции. Однако, этот эффект связан с температурным сдвигом края фундаментального поглощения в длинноволновую область.

При низкоэнергетическом возбуждении 3.4 eV кристалла ZnWO_4 обнаруживается слабая полоса излучения с максимумом при 1.3 eV. Такое инфракрасное излучение чаще всего приписывают ионам Cr^{3+} [30] или кислородным вакансиям [27,31]. Аналогичное излучение было найдено в кристаллах CdWO_4 при возбуждении 3.2 eV (рис. 4.2.3).

Так называемая "желтая"

эксперименты при импульсном рентгеновском возбуждении показали, что центры люминесценции, связанные с примесями Bi и Cr, ответственны за послесвечение, наблюдаемое в кристаллах CdWO_4 . Аналогичный результат получен нами и для кристаллов $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ (см. раздел 4.8).

Характеристики желтой люминесценции нам удалось исследовать для тех образцов, в которых при импульсном рентгеновском возбуждении наблюдается слабое послесвечение в видимой области. Максимум полосы излучения расположен около 2.25 eV, полосы возбуждения – около 3.5 eV. По спектральному положению полос излучения и возбуждения исследуемое излучение близко к наблюдавшемуся в [13,15,19].

4.3. Быстрая люминесценция вольфрамов

Помимо собственных и несобственных рекомбинационных излучений и излучения свободных и автолокализованных экситонов, при облучении щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) и оксидов металлов наносекундными электронными импульсами была обнаружена внутризонная люминесценция [32–34]. Люминесценция такого типа обусловлена электронными переходами внутри ЗП или внутри ВЗ. В работе [20] широкая полоса быстрого излучения в области 1.8–5.0 eV была обнаружена при возбуждении электронными импульсами кристалла CaWO_4 . Интенсивность этой полосы практически не зависела от температуры в области 80–300 К. Интегральная эффективность этого излучения составляла 10^{-4} eV/eV. Происхождение его связывалось с излучательными

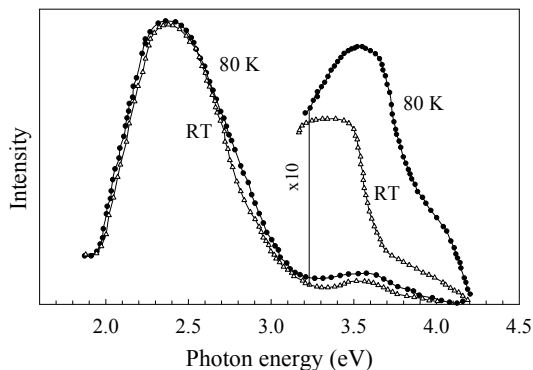


Рис. 4.3.1. Спектры начальных амплитуд излучения кристалла CdWO_4 под импульсным электронным возбуждением.

электронными переходами внутри валентной зоны. По положению длинноволнового края внутризонной люминесценции было оценено, что ширина ВЗ CaWO_4 составляет не менее 4.8 eV. Исследование внутризонной люминесценции проведено нами также на кристаллах CdWO_4 и ZnWO_4 . Для возбуждения CdWO_4 использовался ускоритель электронов с длительностью импульса 3 ns, плотностью тока 10–100 A/cm² и энергией пучка 300 keV. Быстрое излучение кристалла CdWO_4 в области 1.8–4.5 eV имеет

более сложную структуру, чем CaWO_4 . Спектры начальных амплитуд кривых затухания излучения, измеренные при температуре 80 К и 300 К, представлены на рис. 4.3.1. Максимум полосы быстрого излучения

кристалла CdWO_4 находится при 3.6 eV. Отношение интенсивностей быстрой люминесценции и медленного компонента основного излучения 2.5 eV было практически одинаковым во всех исследованных кристаллах, различающихся концентрациями дефектов и примесных центров. В том числе и в кристалле с примесью самария, где основное излучение 2.5 eV было ослаблено вдвое по сравнению с номинально чистым кристаллом. Интенсивность быстрой люминесценции слабо зависит от температуры, ослабляясь в чистых кристаллах на 30–40% в пределах от 80 до 300 К. В кристалле, активированном самарием, эта интенсивность падала всего на 12%. Принимая во внимание то, что время затухания основного излучения 2.5 eV лежит в области микросекунд, тогда как время затухания быстрого излучения короче 2 ns, и амплитуда быстрого излучения составляет всего десятую часть основного излучения 2.5 eV, можно оценить интегральную интенсивность быстрого излучения. Оно составляет меньше, чем 10^{-4} основного излучения. В стационарных условиях эксперимента при возбуждении кристалла интенсивным УФ светом, рентгеновским или синхротронным излучением, электронным пучком или импульсным ArF-лазером (193 nm) излучение 3.6 eV в спектрах излучения не проявляется. На основании того, что быстрое излучение CdWO_4 , в отличие от CaWO_4 , обладает отчетливо структурированным спектром, первоначально мы связывали это излучение с излучательным распадом метастабильных молекулярных экситонов в процессе релаксации в двухузловую конфигурацию. Наши недавние исследования показали, однако, что спектр быстрого излучения простирается и в длинноволновую сторону ниже 2 eV. Кроме того, аналогичное излучение было обнаружено для кристалла ZnWO_4 при возбуждении электронными импульсами длительностью 20 ns (рис. 4.3.2). Это излучение наблюдалось в области энергий 1–4 eV, причем его спектр обладает значительно менее выраженной структурой, чем в случае CdWO_4 . Провал в спектре в области 2.5 eV имеет технический

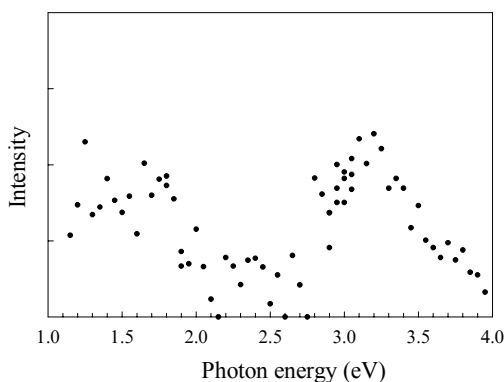


Рис. 4.3.2. Спектр начальных амплитуд кривых затухания излучения кристалла ZnWO_4 при импульсном возбуждении электронами, $T = 80$ К.

характер и обусловлен перекрытием с интенсивным основным излучением ZnWO_4 . Таким образом, наличие быстрого широкополосного излучения является общим свойством всех трех исследованных кристаллов: CaWO_4 , CdWO_4 и ZnWO_4 . Наиболее вероятно, что оно связано с электронными переходами внутри ВЗ, ширина которой, согласно теоретическим расчетам, относительно велика (5.0 eV в CaWO_4 [10], 7.0 eV в CdWO_4 [12]). Во всех трех случаях коротковолновый спад этого

излучения обусловлен влиянием края фундаментального поглощения кристалла, что позволяет оценить нижний предел ширины ВЗ соответствующего кристалла (не менее 4.8 eV в CaWO_4 и 4.0 eV в CdWO_4 и ZnWO_4). Наиболее характерной особенностью спектра быстрого излучения CdWO_4 является заметный рост интенсивности в области 3.2–3.6 eV. Этот рост можно объяснить вкладом d -состояний Cd в плотность состояний в ВЗ. Согласно зонным расчетам [11] d -состояния Cd примыкают ко дну ВЗ на расстоянии 4 eV от потолка ВЗ, причем плотность состояний относительно высока. Этот факт может служить дополнительным косвенным аргументом в пользу того, что указанное излучение происходит из ВЗ.

4.4. Создание электронно-дырочных пар

Из предыдущих разделов видно, что за поглощение кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4 при 4.2 К в области 3.50–4.05 eV ответственны, главным образом, дефектные центры, содержащие катионную или кислородную вакансию, либо примесный ион. Собственное излучение 2.5 eV возбуждается фотонами с энергией $E > 4$ eV и обусловлено электронными переходами в экситонную зону, либо в зону проводимости кристалла. Как отмечено выше (см. раздел 3), в формировании зоны проводимости вольфрамов

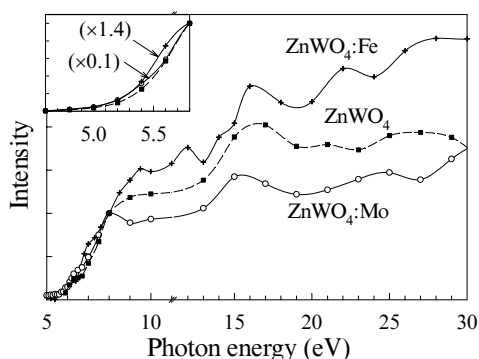


Рис. 4.4.1. Спектры создания ФСЛ кристаллов $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, ZnWO_4 и $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$, облученных синхротронным излучением при $T = 8$ К. На вставке – те же спектры при облучении УФ светом при $T = 4.2$ К.

вносят вклад как состояния катиона, так и аниона (d -состояния вольфрама). Наши предварительные исследования спектров возбуждения фосфоресценции некоторых вольфрамов по методу, описанному в [35], показали, что подвижные носители заряда в этих кристаллах, в отличие от ШГК и простых оксидов, создаются при энергиях заметно более высоких, чем энергии, при которых начинает возбуждаться основное излучение. Это обстоятельство придает особую важность вопросу о разделении экситонных и электронно-дырочных процессов в этих

кристаллах. В разделе 4.6 этот вопрос будет рассмотрен на более общей базе. В настоящей работе для исследования процессов создания e - h пар в

кристаллах вольфрамов нами применялся, в основном, метод ФСЛ, ранее успешно использовавшийся для изучения процессов создания дефектов в ЦГК под действием синхротронного излучения [36]. Попытки определения пороговой энергии создания носителей заряда путем измерения спектров флуоресценции, ТСЛ и ФСЛ были предприняты нами для целого ряда вольфрамов. В этом же и в следующем разделах мы остановимся более подробно на кристаллах ZnWO_4 и CdWO_4 , поскольку для этих систем не только экспериментально изучена структура ЗП, но в случае ZnWO_4 определена и природа носителей, ответственных за ФСЛ и ТСЛ. Мы обнаружили, что стимуляция предварительно облученных чистых и активированных кристаллов вольфрамов видимым светом в области энергий 2.0–1.4 eV сопровождается рекомбинационной люминесценцией, по спектральному составу близкой основному излучению кристалла. Предполагая, что интегральная интенсивность ФСЛ пропорциональна числу созданных облучением центров окраски (e-h пар), мы исследовали спектры возбуждения такой рекомбинационной люминесценции, или что то же самое, спектры создания центров окраски синхротронным излучением. Описанная ФСЛ наблюдается для всех исследованных вольфрамов. На рис. 4.4.1 изображены спектры создания ФСЛ чистого и активированных Mo и Fe кристаллов ZnWO_4 , облученных синхротронным излучением при температуре 8 К. Спектры создания ФСЛ для тех же объектов, облученных УФ светом дейтериевой лампы при 4.2 К, приведены на вставке. Как видно, при возбуждении ниже 6 eV создается относительно малое количество e-h пар, а основной рост интенсивности в спектре создания начинается при энергиях выше 6 eV независимо от примесей. Формально, минимальная энергия создания e-h пары должна соответствовать ширине запрещенной зоны кристалла, однако в кристаллах вольфрамов ситуация сложнее. А именно, в ZnWO_4 существует область энергий 4–6 eV, где разделенные e-h пары практически не создаются, а собственное излучение эффективно возбуждается. Это связано с особенностями зонной структуры вольфрамов, которые будут обсуждены в следующем разделе. Из рис. 4.4.1 так же видно, как влияют примеси на эффективность создания e-h пар. В кристалле $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ при энергиях около 5.5 eV она на порядок выше, чем в ZnWO_4 и $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, в то время как формы спектров в этой области практически совпадают для всех трех кристаллов (см. вставку). Можно заключить поэтому, что создание e-h пар при энергиях ниже 6 eV происходит в основном около примеси молибдена, следы которой наблюдаются даже в самых чистых из имеющихся у нас ZnWO_4 (рис. 4.4.1).

Измерение спектра возбуждения ФСЛ при помощи синхротронного излучения позволило оценить относительную эффективность создания е-*h* пар в широкой области энергий 4–30 eV. Обнаружено, что, начиная со значения энергии 13 eV, приблизительно вдвое превышающего минимальную энергию, необходимую для создания е-*h* пары, эффективность создания вновь увеличивается вследствие создания одним фотоном двух или более е-*h* пар. Временные зависимости интенсивности ФСЛ чистых и активированных железом и молибденом кристаллов ZnWO_4 обнаруживают быструю и медленную фазы со средними временами затухания $\tau_B = 12$ s и $\tau_M = 100$ s (рис.

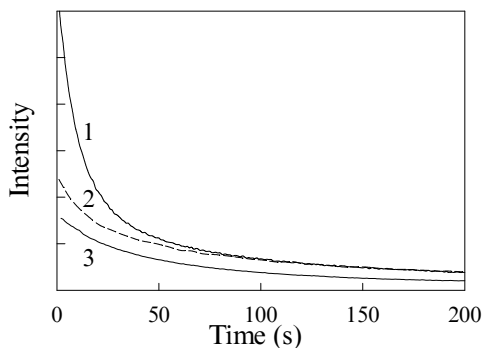


Рис. 4.4.2. Временная зависимость интенсивности ФСЛ, измеренная при $T = 4.2$ K для кристаллов ZnWO_4 (1, 2) и $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ (3), после прогрева до 10 (1, 3) и 40 K (2).

4.4.2). Светосуммы быстрого (S_B) и медленного (S_M) компонентов вычислялись по формуле $S = A_0 \tau$, где A_0 – начальная амплитуда соответствующего компонента. Температурные зависимости быстрого и медленного компонентов представлены на рисунке 4.4.3a. Быстрый компонент чистого кристалла ZnWO_4 пропадает уже к 40 K, в то время как медленный исчезает только к 75 K. В кристалле $\text{ZnWO}_4:\text{Mo}$ обнаруживается только медленный компонент, как и в случае облучения кристаллов фотонами с энергией 5 eV, из чего следует вывод, что центры, ответственные за быстрый компонент, не создаются близко ко дну ЗП.

Помимо спектров ФСЛ в той же температурной области измерялись спектры ТСЛ. Кривые ТСЛ для чистых и активированных кристаллов, облученных рентгеновскими лучами при 4.2 K, приведены на рис. 4.4.3b. В районе 30 K выделяется пик ТСЛ, интенсивность которого максимальна в чистом ZnWO_4 , в 3 раза меньше в кристалле с примесью железа и практически равна нулю в кристалле с примесью молибдена. Быстрый компонент ФСЛ исчезает в той же температурной области, в которой наблюдается пик ТСЛ около 30 K. Следовательно, пик ТСЛ около 30 K и быстрый компонент ФСЛ обусловлены, соответственно, термо- и фото-стимулированными рекомбинациями одних и тех же центров окраски. Пики ТСЛ около 55 и 64 K лежат в области температурного тушения ФСЛ и, очевидно, связаны с центрами, ответственными за медленный компонент ФСЛ.

В работе [37] методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) в кристалле ZnWO_4 при низкой температуре обнаружена автолокализованная дырка. Дырка разрушается в области 50–70 К вследствие прыжковой диффузии и последующей рекомбинации с электронными центрами. Можно предположить поэтому, что наблюдаемые в области 4.2–70 К ТСЛ и ФСЛ обусловлены рекомбинационными процессами с участием автолокализованной дырки. При температуре 30 К в спектре ЭПР проявляются термически стимулированные осцилляции автолокализованной дырки между двумя энергетически эквивалентными положениями кислорода. Энергия активации таких осцилляций составляет 16 meV с частотой $\nu = 10^7 \text{ Hz}$ при $T = 25 \text{ K}$ [37]. В то же время, вычисленная нами энергия активации пика ТСЛ при 30 К составила 70 meV, что более чем в 4 раза больше энергии

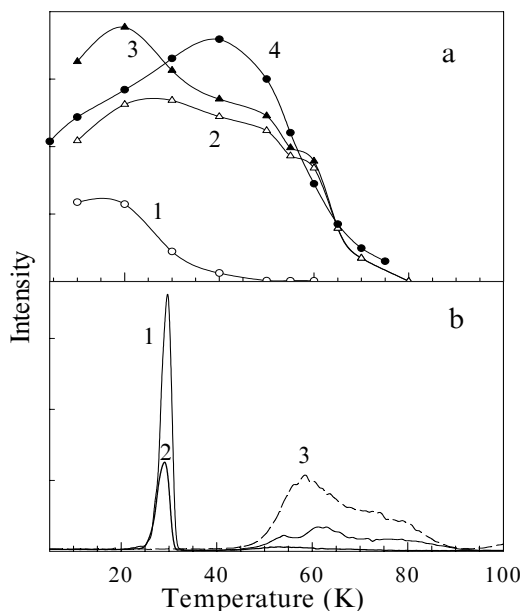


Рис. 4.4.3. (a) Температурные зависимости быстрого (1) и медленного (2, 4) компонентов и интегральной ФСЛ кристаллов (1–3) и $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ (4). (b) кривые ТСЛ кристаллов ZnWO_4 (1), $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ (2) и $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$.

активации осцилляций автолокализованной дырки. Частота термостимулированных переходов при $T = 30 \text{ K}$ была $p = 0.15 \text{ s}^{-1}$, в то время как частота процесса осцилляций автолокализованной дырки, определенная методом ЭПР, составляла $p \approx 10^{11} \text{ s}^{-1}$. Таким образом, ясно, что пик ТСЛ при 30 К не является следствием переориентации автолокализованной дырки и следующей за этим рекомбинации носителей заряда. Следовательно, необходимо предположить существование в кристалле ZnWO_4 мелких электронных ловушек, электроны из которых термически освобождаются при $T = 30 \text{ K}$ и излучательно рекомбинируют с автолокализованными дырками в регулярных узлах решетки, приводя к появлению основного излучения ZnWO_4 . Природа этих мелких ловушек не известна, а их количество зависит от степени чистоты образца. В кристалле $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ их число меньше, чем в чистом ZnWO_4 , по-видимому, вследствие перехвата электронов Fe^{3+} центрами и создания Fe^{2+} центров. Поэтому интенсивность пика ТСЛ при 30 К в этом кристалле

значительно меньше. В случае $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$, в котором электроны эффективно захватываются комплексами MoO_6 , пик ТСЛ при данной температуре не наблюдается.

Два компонента временной зависимости ФСЛ отображают, по меньшей мере, два типа рекомбинационных процессов в ZnWO_4 . Быстрый компонент, как и пик ТСЛ при 30 К, является следствием рекомбинации электронов, освобожденных с мелких электронных ловушек, с автолокализованными дырками. Небольшое уменьшение светосуммы ФСЛ к 40 К (рис. 4.4.3а, кривая 3) говорит о том, что в данном процессе участвует сравнительно небольшое количество автолокализованных дырок. За медленный компонент ФСЛ могут быть ответственны более глубокие электронные ловушки, которые характеризуются относительно низкой эффективностью фотостимулированных переходов и относительно высокой вероятностью повторного захвата электронов. Однако, наиболее вероятным представляется то, что при измерении ФСЛ производится прямая стимуляция дырок. Наличие медленного компонента ФСЛ в этом случае, объяснялось бы повторной автолокализацией оптически освобожденных дырок. Бесспорно то, что в обоих случаях именно автолокализованные дырки являются одним из рекомбинационных партнеров в процессах ФСЛ в ZnWO_4 , поскольку при нагреве образца до температуры термического разрушения автолокализованных дырок ФСЛ больше не наблюдается. Пики ТСЛ при 30, 55 и 64 К также связаны с термически стимулированными рекомбинационными процессами с участием автолокализованных дырок, так как эти пики могут быть полностью высвечены при низких температурах тем же светом, который приводит к ФСЛ. Как в случае ФСЛ, так и ТСЛ рекомбинация происходит либо в регулярных анионных узлах решетки, либо на анионе, слегка возмущенном собственным или примесным дефектом, так как в рекомбинационной люминесценции в обоих случаях преобладает основное излучение 2.5 eV. Таким образом, исследование ФСЛ является эффективным инструментом для прямого наблюдения процессов создания собственных центров окраски в кристаллах вольфраматов.

4.5. Структура ЗП кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4

Как следует из предыдущей главы, величина порога для создания свободных электронов и дырок (некоррелированных e-h пар) для кристаллов ZnWO_4 составляет 6 eV. Таким образом, это значение энергии лежит на 2 eV выше минимальной энергии возбуждения основного излучения. Аналогичный результат получен нами для CdWO_4 (рис. 4.5.1). В такой ситуации вопрос о природе состояний, ответственных за поглощение в области 4–6 eV, где эффективно возбуждается основное излучение, но e-h

пары не создаются, приобретает особую важность. Для его выяснения мы детально сравнили в этой области энергий спектры отражения для одинаково ориентированных по отношению к вектору поляризации возбуждающего света кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 , обладающих одинаковой кристаллической структурой, но различающихся катионом (рис. 4.5.1). Обнаружено, что количество и положение пиков отражения в обоих кристаллах практически совпадают, в зависимости от катиона изменяются

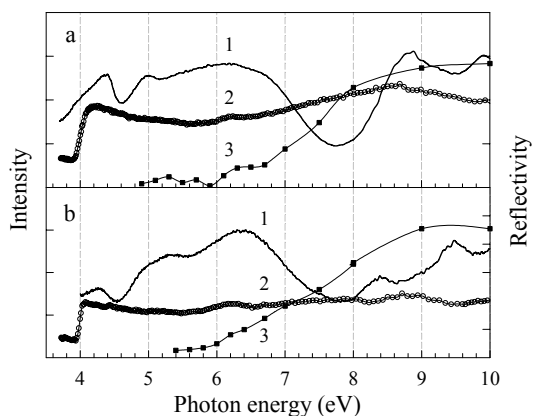


Рис. 4.5.1. Спектры отражения (1), спектры возбуждения излучения 2.45 eV (2) и фосфоресценции (3) кристаллов ZnWO_4 (a) и CdWO_4 (b) при $E \parallel c$, $T = 8 \text{ K}$.

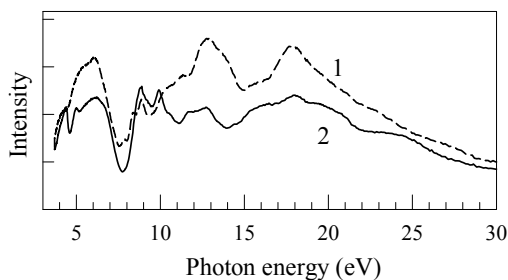


Рис. 4.5.2. Спектры отражения кристалла ZnWO_4 для ориентации $E \parallel a$ (1) и $E \parallel c$ (2), $T = 8 \text{ K}$.

4.5.2 приведены спектры отражения ZnWO_4 измеренные при 8 K для двух взаимно перпендикулярных ориентаций кристалла относительно вектора поляризации возбуждающего синхротронного излучения. В свою очередь

только относительная интенсивность пиков (рис. 4.5.1, кривые 1). К такому же выводу пришли и авторы [38,39], исследовавшие спектры отражения ряда вольфрамитов и шеелитов в широкой области энергий. Эти факты свидетельствуют о том, что структура спектра отражения определяется главным образом состояниями вольфрамотных оксианионных групп. Согласно теоретическим расчетам зонной структуры шеелитов [10] и вольфрамитов [12], структура спектра плотности состояний нижней части ЗП и верхней части ВЗ в значительной степени определяется $W5d-O6p$ состояниями, в то время как распределение плотности состояний катиона диффузно в широкой области энергии ЗП. Следовательно, именно вклад $W5d-O6p$ гибридных состояний может объяснить структуру спектра отражения в обсуждаемой области. Этот вывод также подтверждается высокой степенью анизотропии спектров отражения.

Для иллюстрации на рисунке

корректность теоретических расчетов [11] и [12] подтверждается хорошей корреляцией вычисленных спектров отражения с экспериментальными. По нашей просьбе опубликованные в [12] спектры отражения CdWO_4 были вычислены для геометрии эксперимента, используемой нами на синхротронных накопительных кольцах в MAX-lab, Лунд (угол падения 45°) и HASYLAB, Гамбург (почти нормальное падение синхротронного пучка, 17°). Здесь мы приводим сравнение вычисленного и экспериментального спектров только для почти нормального падения (рис. 4.5.3). Очевидно, что основные особенности спектра отражения и зависимость от ориентации кристалла относительно вектора поляризации возбуждающего света должным образом описывается теорией [12], по крайней мере, в области 4–20 эВ.

Для выяснения характера электронных возбуждений, создаваемых у дна ЗП мы исследовали температурную зависимость края фундаментального поглощения в CdWO_4 . Установлено, что температурная зависимость края фундаментального поглощения кристалла CdWO_4 подчиняется правилу Урбаха [40]:

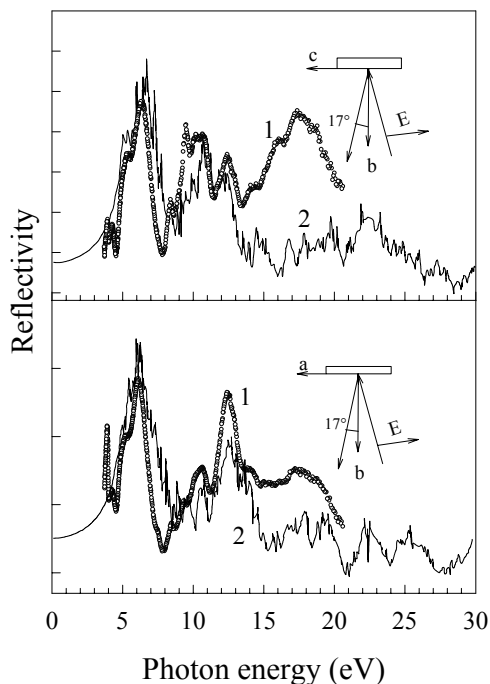


Рис. 4.5.3. Экспериментальные (1) и теоретические (2) [12] спектры отражения кристалла CdWO_4 при $T = 8$ К. Указана геометрия экспериментов.

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp[-\sigma(E_0 - E)/kT],$$

где α – коэффициент поглощения, E – энергия фотона и k – постоянная Больцмана. Фактор крутизны σ характеризует величину экситон-фононного взаимодействия в кристалле. E_0 определяет энергию максимума полосы поглощения экситонов. Величина E_0 получается как точка пересечения прямых, аппроксимирующих зависимость коэффициента поглощения от энергии возбуждения в полулогарифмических координатах при разных температурах. Температурная зависимость σ определяется по формуле

$$\sigma = \sigma_0 (2kT/h\omega) \text{th}(h\omega/2kT),$$

где величина $\hbar\omega$ – энергия эффективной моды фонона, ответственной за взаимодействие, а σ_0 – высокотемпературный предел σ . Значение σ_0 определяет силу экситон фононного взаимодействия [41].

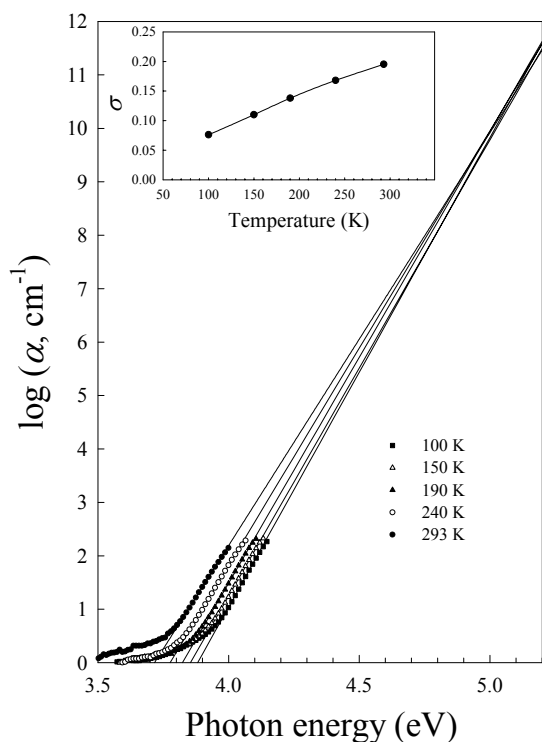


Рис. 4.5.4. Спектры поглощения кристалла CdWO_4 в полулогарифмической шкале при температурах 6–300 К. Прямые линии соответствуют зависимости $\log \alpha(\text{cm}^{-1}) \sim E(\text{eV})$, вычисленной при каждой температуре, где α – коэффициент поглощения.

cm^{-1}), согласуется с энергией симметричных колебаний атомов мостиковых кислорода группы W-O-W в кристалле CdWO_4 ($\hbar\omega = 560\text{--}510 \text{ cm}^{-1}$) [8].

Края фундаментального поглощения CdWO_4 в интервале температур 100–300 К, измеренные нами на сколоте кристалле толщиной 0.23 mm, приведены на рис. 4.5.4. Прямые, аппроксимирующие наклоны краев поглощения, сходятся в окрестности значения 5 eV. На вставке приведена температурная зависимость σ . Из формулы Урбаха вычислены следующие параметры: $E_0 = 5 \text{ eV}$, $\sigma_0 = 0.31$, $\hbar\omega = 70 \text{ meV}$ (565 cm^{-1}). Малое значение $\sigma_0 = 0.31$, указывает на очень сильную тенденцию экситонов к автолокализации. Полученное значение σ_0 меньше, чем соответствующие значения для кристаллов PbWO_4 $\sigma_0 = 0.82$ [42] и PbMoO_4 $\sigma_0 = 0.9$ [43], тем не менее, даже в этих кристаллах наблюдаются только автолокализованные экситоны. Вычисленная средняя энергия фотонов, ответственных за экситонфононное взаимодействие ($\hbar\omega = 565$

Исходя из приведенных выше данных, можно заключить, что электронные возбуждения, создаваемые в области фундаментального поглощения CdWO_4 в интервале энергий $E = 4\text{--}5\text{ eV}$ и $E > 5\text{ eV}$, носят различный характер. Это предположение подтверждают результаты исследования поляризационных свойств основного излучения CdWO_4 в области $4\text{--}6\text{ eV}$ при УФ возбуждении (рис. 4.5.5), а также сопоставление их с результатами эксперимента при синхротронном возбуждении. При каждой ориентации кристалла в условиях возбуждения, показанных на вставках, измерялись два спектра возбуждения при ориентациях анализатора вдоль двух взаимоперпендикулярных осей кристалла. Во всех случаях степень поляризации практически постоянна в области $5.0\text{--}5.5\text{ eV}$. Эксперименты при синхротронном возбуждении показали, что посто-

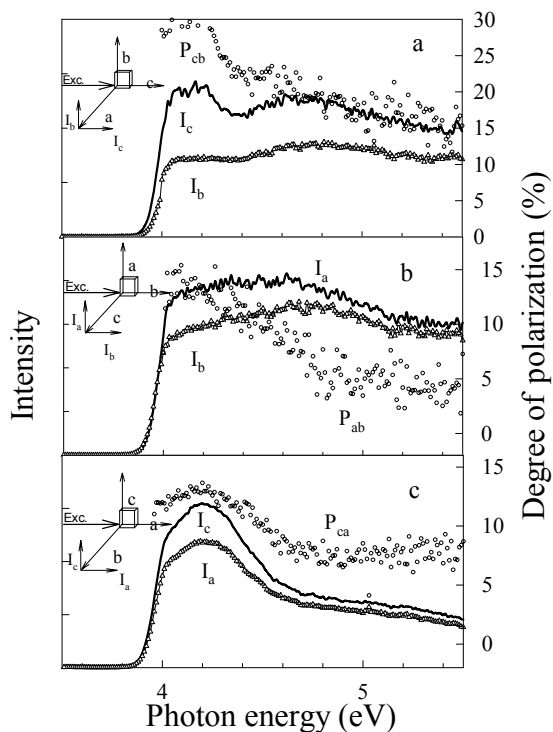


Рис. 4.5.5. Спектры поляризации основного излучения 2.5 eV (P_{ca} , P_{ab} , P_{bc}) кристалла CdWO_4 , спектры возбуждения для основного свечения при соответствующих положениях анализатора (I_a , I_b , I_c), $T = 4.2\text{ K}$. Указаны условия возбуждения и наблюдения.

яность степени поляризации при $E > 5\text{ eV}$ сохраняется до 30 eV . Поляризация излучения в области $5\text{--}30\text{ eV}$ обусловлена оптической анизотропией CdWO_4 . При уменьшении энергии возбуждающих квантов ниже 5 eV величина поляризации растет, достигая максимального значения около 4.1 eV . Изменение степени поляризации в области $4\text{--}5\text{ eV}$ отображает, повидимому, особенности процессов релаксации в экситонные минимумы CdWO_4 и, скорее всего, связано с тем, что при длинноволновом возбуждении излучение происходит из тех же WO_6 комплексов, которые первоначально возбуждаются.

Таким образом, можно заключить, что при возбуждении CdWO_4 и ZnWO_4 фотонами $4\text{--}6\text{ eV}$, происходят оптические переходы в ЗП в состояния, генетически связанные с $5d$ -

состояниями вольфрама, что приводит к эффективному созданию экситонов, локализованных на оксианионных комплексах WO_6 .

4.6. Порог создания электронно-дырочных пар в вольфраматах

Из результатов двух предыдущих разделов, следует, что область энергий 4–6 эВ в CdWO_4 и ZnWO_4 соответствует области прямого оптического создания экситонов на вольфраматных комплексах. Мы сопоставили спектры возбуждения обычной люминесценции и ФСЛ для целого ряда

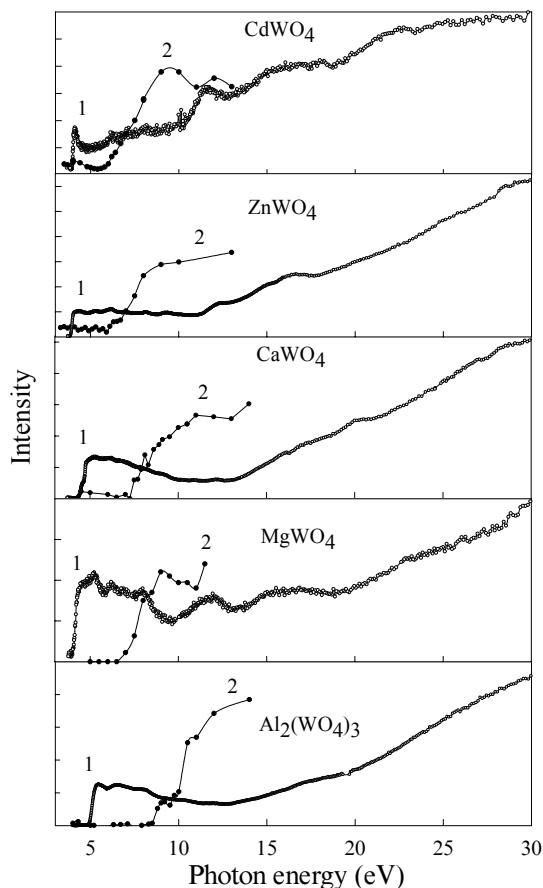


Рис. 4.6.1. Спектры возбуждения основного излучения (1) и ФСЛ (2) кристаллов CdWO_4 , ZnWO_4 , CaWO_4 , MgWO_4 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ при $T=8$ К.

вольфраматов: ZnWO_4 , CdWO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ (рис. 4.6.1). Отметим, что энергетическая область создания экситонов в вольфраматах имеет ряд существенных особенностей, отличающих их от других систем и связанных, видимо, с особенностями оксианионной структуры исследуемых кристаллов. Впервые, область энергий, где эффективно создаются экситоны, но не создаются свободные электроны и дырки, в общем случае очень широка, причем ее ширина увеличивается в указанном ряду, достигая 4 эВ в случае $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Кроме того, все острые пики в спектрах отражения кристаллов CdWO_4 и PbWO_4 , наблюдающиеся в низкоэнергетической области, удовлетворительно описываются в теоретических работах, использующих метод одноэлектронного приближения без учета экситонного взаи-

модействия [10–12,44]. Поэтому в первом приближении эти особенности

могут объясняться сингулярностями плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости. Отсутствие в длинноволновой области спектра отражения PbWO_4 особенностей, не описываемых в рамках указанной теории, привело авторов [11] к оценочному значению энергии связи экситона не более 0.1 eV. Это значение совпадает с энергией активации термостимулированных процессов, наблюдавшихся при возбуждении PbWO_4 в области пика отражения 4.1 eV и приписанных в работе [45] термической ионизации экситонов. Наконец, в недавних работах на основании спектров двухфотонного возбуждения кристаллов CdWO_4 [12] и CaWO_4 [46] была дана оценка ширины запрещенной зоны этих кристаллов как 4.4 eV и 5.2 eV соответственно. Эти значения энергии близки к краю фундаментального поглощения соответствующих кристаллов (рис. 4.6.1, кривые 1) и значительно ниже оцененной в настоящей работе энергии, необходимой для создания разделенной e-h пары. Повидимому, такая же ситуация будет наблюдаться и в других вольфраматах. Все указанные особенности мы относим к специфике экситонов Френкеля, создаваемых на оксианионном комплексе WO_4 или WO_6 . Экситоны в вольфраматах создаются в результате переноса заряда с кислорода на вольфрам, спектр состояний высокой плотности которого и схема их классификации очень широки. Это объясняет указанные выше особенности экситонных процессов, включая и наблюдение создания автолокализованных экситонов в двухфотонных процессах. Отметим, что создание в двухфотонных процессах автолокализованных экситонов в регулярных и возмущенных узлах решетки наблюдалось и для более простых систем, таких как CaF_2 [47]. Наше заключение согласуется с выводами работы [35], в которой экситонные и электронно-дырочные процессы были разделены на основании исследования спектров создания флуоресценции в порошках CaWO_4 .

Таким образом, в исследованных нами кристаллах у дна ЗП существует широкая область энергий, образованная, главным образом, $5d$ -состояниями вольфрама, переходы в которые ведут к созданию экситоноподобного возбуждения оксианионного молекулярного комплекса WO_4 или WO_6 . Причиной быстрой релаксации возбужденного центра может быть сильное электрон-фоонное взаимодействие в оксианионных комплексах, о чем свидетельствуют, в частности, большие стоксовы потери их излучения. Учитывая, что возбуждаются d -состояния тетраэдрического молекулярного комплекса, можно предположить существенный вклад в стоксовы потери неполносимметричных колебаний, т.е. сильный эффект Яна-Теллера, приводящий к перестройке, локальному понижению симметрии и понижению энергии молекулярного комплекса в ходе энергетической релаксации.

Электроны и дырки в данных системах могут создаваться при ионизации экситонов, в частности, при возбуждении оксианионных состояний

с достаточно высокой энергией. Возможно, такой случай реализуется для кристаллов CdWO_4 и ZnWO_4 . Однако, мы обнаружили и характерную зависимость порога создания носителей заряда от катиона (рис. 4.6.1). Пороговые энергии ≈ 6.0 eV (CdWO_4 и ZnWO_4), ≈ 6.8 eV (CaWO_4), ≈ 7 eV (MgWO_4), ≈ 9.0 eV ($\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$) в целом коррелируют с энергиями прямых межзонных электронных переходов в CdO (4 eV [48]), ZnO (4 eV [48]), CaO (7 eV [49]) и MgO (7.8 eV [50]), Al_2O_3 (9 eV [51]), соответственно. Этот факт служит существенным аргументом в пользу того, что прямое создание некоррелированных e - h пар в CdWO_4 , ZnWO_4 , CaWO_4 , MgWO_4 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ связано с вкладом катионных состояний в плотность состояний в ЗП. Этот вывод противоречит теоретическим расчетам зонной структуры вольфрамовых [11,12], из которых следует диффузное распределение парциальной плотности s -состояний катиона, начиная от дна ЗП. Однако, учитывая, что используемый в работах [11,12] метод линейаризованных приведенных плоских волн дает, как правило, ошибочную оценку ширины запрещенной зоны, мы склонны к выводу о существенном вкладе катионных состояний в e - h процессы в вольфраматах двухвалентных металлов. Таким образом, структура нижней части ЗП вольфрамовых в общих чертах представляется сходной. Дно ЗП образовано, главным образом, $5d$ -состояниями вольфрама. Переходы в эти состояния ведут к созданию экситоноподобного возбуждения оксианионного молекулярного комплекса. Начиная с энергий ≈ 1 – 4 eV выше дна ЗП проявляется вклад катионных состояний, определяющий создание некоррелированных e - h пар в кристалле. Характерно, что во всех исследованных вольфраматах процессы размножения электронных возбуждений начинаются при энергиях, вдвое превышающих энергии порога создания свободных носителей заряда. Это свидетельствует о том, что один из носителей заряда в этих кристаллах обладает большой эффективной массой.

4.7. Оптические характеристики кристаллов PbWO_4

Особенность кристалла PbWO_4 в том, что в ЗП вносят вклад не s -состояния катиона, как в других вольфраматах, а p -состояния свинца. Согласно расчетам [52], распределение плотности состояний катиона в ЗП PbWO_4 также как и в случае с другими вольфраматами, начинается у дна ЗП. Многие литературные данные по PbWO_4 могут быть поняты только с учетом сложных процессов кроссрелаксации между катионными и оксианионными состояниями (см. [16]). В некоторых работах [52] главный нижайший пик отражения около 4.2 eV в спектре отражения кристалла PbWO_4 связывается с состояниями катиона Pb^{2+} . В то же время считается практически общепринятым, что излучение PbWO_4 обусловлено экситонными переходами в оксианионном комплексе. С целью получения

информации о реальной структуре возбужденных состояний PbWO_4 мы исследовали характеристики основного излучения ориентированных кристаллов при возбуждении поляризованным синхротронным излучением, а также изучали спектры возбуждения фосфоресценции и ФСЛ.

При исследовании основного излучения 2.9 eV кристалла PbWO_4 при низких температурах, нами обнаружена очень интенсивная фосфоресценция. Она вносит существенный вклад в стационарные спектры, и в некоторых образцах ее начальная интенсивность превышает 50% от суммарного излучения. Затухание фосфоресценции содержит быструю и медленную составляющие. Для удобства количественной обработки результатов вычисление кинетики затухания производилось при помощи двух экспоненциальных функций. Определялись два основных параметра: начальные амплитуды A_B и A_M и времена затухания τ_B и τ_M быстрого и медленного компонента соответственно. Значение интенсивности основного излучения было получено вычитанием начальной амплитуды фосфоресценции ($A_B + A_M$) от общей интенсивности излучения при каждой энергии возбуждения. Интегральная интенсивность фосфоресценции была вычислена как $I_{\text{фосф.}} = A_B \tau_B + A_M \tau_M$. Такая процедура была выполнена как для $I_{\perp}(t)$, так и для $I_{\parallel}(t)$ при каждой энергии возбуждения.

Установлено, что кинетика затухания фосфоресценции сильно зависит от температуры, что указывает на активационный характер рекомбинационного процесса. При 15 К времена затухания быстрого и медленного компонентов составляли около 5 и 50 с соответственно. При 4.2 К медленная составляющая удлинялась до 10 мин. Обнаружено, что в спектре излучения фосфоресценции представлены обе хорошо известные полосы излучения кристалла PbWO_4 : полосы собственного синего излучения при 2.9 eV и несобственного зеленого излучения при 2.5 eV. Отношение их интенсивностей зависит от образца.

Во всех исследованных кристаллах PbWO_4 , облученных УФ или ВУФ светом, наблюдался интенсивный пик ТСЛ около 50 К. Термостимулированные процессы, наблюдаемые около 50 К, подробно исследованным в [53] и приписаны термическому разрушению обнаруженного методом ЭПР WO_4^{3-} -центра [54,55]. По существу, этот центр является электроном, локализованным в регулярном оксианионном узле. Мы нашли, что спектральный состав обнаруженной нами фосфоресценции совпадает со спектром ТСЛ при 50 К. В кристалле, прогретом до 50 К, фосфоресценция больше не наблюдается. Таким образом, очевидно, что обнаруженная нами фосфоресценция обусловлена рекомбинацией автолокализованного электрона с расположенными поблизости различными дырочными центрами.

Существование быстрого и медленного компонента в затухании фосфоресценции свидетельствует о том, что УФ светом создается ряд близко и далеко расположенных пар электронных и дырочных центров. В наиболее

чистых кристаллах PbWO_4 в спектре излучения флюоресценции доминирует основная полоса излучения 2.9 эВ. Следовательно, существенная часть флюоресценции происходит вследствие рекомбинации электрона с дырками, расположенными в регулярных оксианионных узлах или на WO_4^{2-} , незначительно возмущенных дефектом в катионной подрешетке. Собственные дырочные центры методом ЭПР в кристалле PbWO_4 пока не обнаружены.

Спектр возбуждения интегральной флюоресценции PbWO_4 , измеренный при 10 К, приведен на рис. 4.7.1 (кривая 1). Из рисунка видно, что резкий рост эффективности создания некоррелированных e-h пар происходит в PbWO_4 при энергиях выше 5 эВ. Этот результат хорошо согласуется со значением 4.8 эВ, определенным из спектра возбуждения пика ТСЛ PbWO_4 при 110 К [16]. Как и в случае других, описанных выше

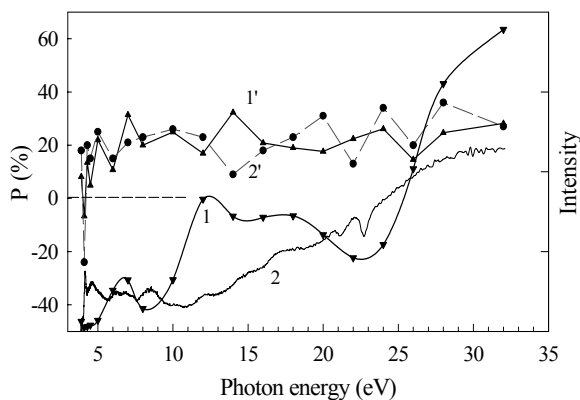


Рис. 4.7.1. Спектры возбуждения (1, 2) и поляризации (1', 2') флюоресценции (1, 1') и голубого излучения (2, 2') кристалла PbWO_4 при 15 К.

вольфрамов, эта величина соответствует, по-видимому, минимальной энергии создания дырки на оксианионном комплексе и свободного электрона в катионной сфере. Это значение заметно больше значения ширины запрещенной зоны ≈ 4.2 эВ, определенной в [10] из спектра возбуждения основного излучения PbWO_4 . Для иллюстрации такой спектр возбуждения приведен на рис. 4.7.1 (кривая 2). В случае PbWO_4 , однако, разделение экситонных и e-h процессов не столь однозначно, как, например, в кристалле CdWO_4 . Нами не зарегистрировано, в частности, изменение степени поляризации излучения при уменьшении энергии возбуждения от 5 до 4 эВ (рис. 4.7.1, кривые 1', 2'). Степень поляризации составляет около 20% и остается неизменной при энергиях в области от 4 до 30 эВ. С целью доказательства возможности сложных релаксационных процессов между катионными и анионными подрешетками вольфрамов мы исследовали оптические характеристики кристалла CaWO_4 , активированного висмутом.

4.8. Релаксация электронных возбуждений в кристаллах PbWO_4 и $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$

Идея существования сложных релаксационных процессов между катионными и анионными электронными состояниями кристалла PbWO_4 обсуждалась ранее в работах [43,16]. Возможность эффективного переноса энергии от тяжелого ртутеподобного иона к оксианиону, включающего сложную кроссрелаксацию в возбужденном состоянии центра люминесценции, согласуется с теоретическими вычислениями зонной

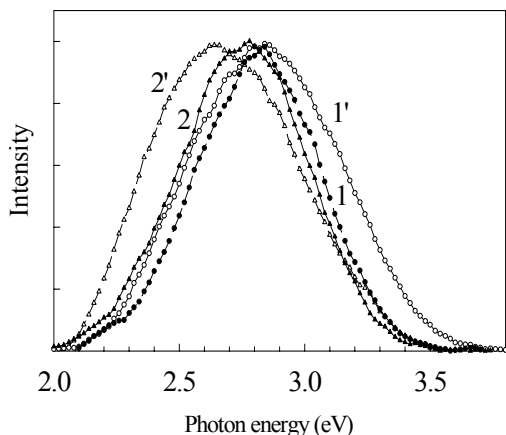


Рис. 4.8.1. Спектры излучения $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ при возбуждении 5.3 eV (1, 1') и 4.3 eV (2, 2') при 8 К (1, 2) и 295 К (1', 2')

структуры кристалла $\text{PbWO}_4\text{:Bi}$ [11]. Из-за сильного перекрытия анионных и катионных состояний в ЗП PbWO_4 трудно разделить процессы, связанные с возбуждением катионной или анионной подрешеток. Для того, чтобы промоделировать процессы, которые, возможно, происходят при релаксации электронных возбуждений в PbWO_4 , был выбран кристалл $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$. Ион Bi^{3+} занимает в кристалле $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ катионный узел и обладает такой же электронной конфигурацией основного состояния $6s^2$, как и Pb^{2+} в PbWO_4 , а энергии первых возбужденных состояний $6s6p$ -конфигураций Pb^{2+} и Bi^{3+} очень близки. Для сравнения в таблице 2 приведены положения полос возбуждения и излучения ионов Pb^{2+} и Bi^{3+} в CaO . В связи с тем, что энергия перехода $6s^2 \rightarrow 6s6p$ в Bi^{3+} лежит в запрещенной зоне CaWO_4 , появляется возможность отдельно исследовать релаксацию электронных возбуждений, созданных вследствие переходов в состояния катионной примеси и в область фундаментального поглощения.

Таблица 2. Энергии максимумов полос излучения ($E_{\text{изл}}$) и возбуждения ($E_{\text{возб}}$) CaO:Pb и CaO:Bi [55,56].

Кристалл	$E_{\text{изл}}$, eV	$E_{\text{возб}}$, eV
CaO:Pb^{2+}	3.5	3.62
CaO:Bi^{3+}	3.3, 3.1	3.5

При 4.2 К при возбуждении кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ в области фундаментального поглощения ($E_{\text{возб}} \geq 5 \text{ eV}$) наблюдается полоса излучения 2.88 eV, которая практически совпадает с полосой излучения неактивированного кристалла CaWO_4 (рис. 4.8.1, кривая 1). В области прямого создания молекулярного оксианионного экситона около 5–7 eV, спектр возбуждения излучения 2.88 eV (рис. 4.8.2, кривая 1) имеет форму,

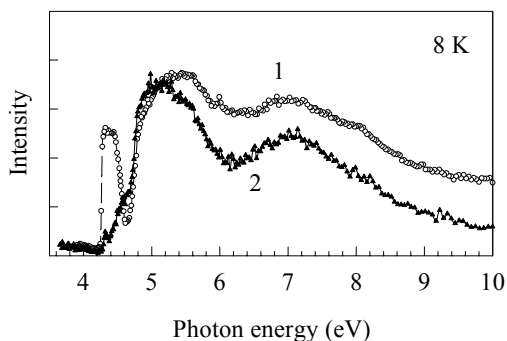


Рис. 4.8.2. Спектры возбуждения излучения 2.9 eV в кристаллах $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ (1) и CaWO_4 (2) при 8 К.

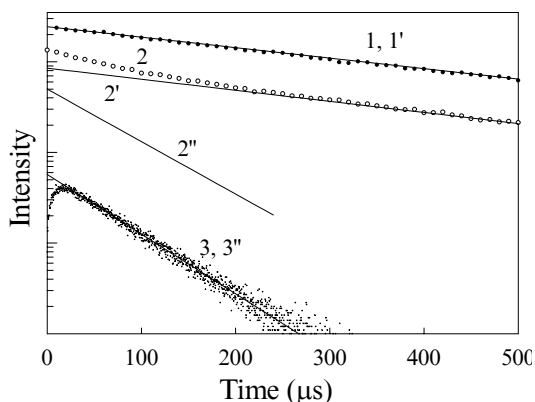


Рис. 4.8.3. Кривые затухания излучения 2.9 eV кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$, измеренного при 4.2 К при энергиях возбуждений 5.5 eV (1), 5.0 eV (2) и 4.4 eV (3). Сплошные линии отображают K_1 (1', 2') и K_2 (2'', 3'') компоненты затухания, вычисленные при разложении экспериментальных кривых на экспоненциальные функции.

сходную с формой спектра возбуждения собственного излучения 2.9 eV в чистом кристалле CaWO_4 (рис. 4.8.2, кривая 2). Однако, спектр содержит и низкоэнергетическую полосу возбуждения с максимумом при 4.43 eV, которая обусловлена электронными переходами $6s^2 \rightarrow 6s6p$ в центре Bi^{3+} . В [57] наблюдалась ступенька при 4.15 eV в спектре возбуждения порошка $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ при комнатной температуре, которая была предположительно приписана переходу $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ в центре Bi^{3+} . Однако, такой переход разрешается только вибронным взаимодействием [58], и интенсивность соответствующей полосы поглощения должна увеличиваться с температурой, чего не наблюдалось. Наоборот в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ мы наблюдали существенное уменьшение интенсивности полосы 4.43 eV при повышении температуры до 295 К. В тяжелом ионе Bi^{3+} , характеризующимся сильным спинорбитальным взаимодействием, местоположение $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ полосы ожидается около высокоэнергетической С-полосы поглощения, определяемой переходами $^1S_0 \rightarrow$

1P_1 , а в $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ С-полоса поглощения, вероятно, перекрыта фундаментальным поглощением кристалла. При 4.2 К спектр излучения кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ при возбуждении в примесной полосе 4.43 eV только слегка сдвинут по отношению к спектру, наблюдаемому при прямом оптическом создании оксианионного экситона при 5–8 eV (рис. 4.8.1, кривые 1 и 2). Этот факт позволяет предположить, что в $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ даже при возбуждении в примесной полосе поглощения ответственным за излучение является оксианионный комплекс WO_4^{2-} , возмущенный ионом Bi^{3+} . При комнатной температуре полосы излучения, измеренные при возбуждении в примесной полосе и в области фундаментального поглощения, становятся более разделенными (рис. 4.8.1, кривые 1' и 2'). Это может указывать на различные негармонические эффекты в релаксированных возбужденных состояниях регулярного и возмущенного Bi^{3+} молекулярного иона WO_4^{2-} .

Чтобы подтвердить предположение о происхождении основного излучения от комплекса WO_4^{2-} , возмущенного Bi^{3+} , мы провели сравнение кинетики затухания излучения 2.8 eV в области фундаментального поглощения (5.5 eV), на краю фундаментального поглощения (5.0 eV) и в полосе поглощения Bi^{3+} (4.4 eV). Кривые затухания для перечисленных энергий при 4.2 К и результаты разложения приведены на рис. 4.8.3. При

возбуждении энергией 5.5 eV значение времени затухания τ_1 основного излучения 2.88 eV кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ составило 360 μs и совпало со значением для основного излучения чистого кристалла CaWO_4 . При возбуждении 5.0 eV компонент 360 μs (назовем его K_1) наблюдается наряду с другим компонентом K_2 со временем затухания $\tau_2 = 74 \mu\text{s}$. При возбуждении в полосе 4.4 eV такой же компонент 74 μs наблюдался одновременно с разгоранием в течение 9 μs . С ростом температуры τ_1 резко укорачивается до 25 μs при 60 К, в то время как светосумма S_1 этого компонента

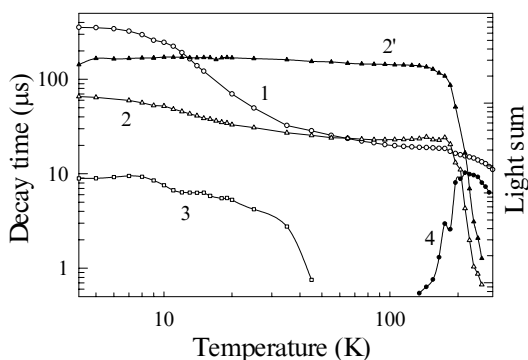


Рис. 4.8.4. Температурные зависимости времен затухания (1, 2) и светосуммы (2') K_1 (1) и K_2 (2, 2') компонентов и времени разгорания (3) излучения 2.8 eV кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ при энергиях возбуждения 5.0 eV (1) и 4.4 eV (2, 2', 3). Кривая 4 – температурная зависимость фона под кривой затухания при возбуждении 4.4 eV.

остается постоянной (рис. 4.8.4). В диапазоне 60–170 К в температурной зависимости наблюдается плато. Температурная зависимость τ_2 схожа с τ_1 .

При возбуждении фотонами 4.4 eV время затухания τ_2 укорачивается от 74 μ s до 25 μ s в температурном диапазоне от 4.2 до 60 K и затем практически не меняется вплоть до 170 K. Разгорание укорачивается до 1 μ s к 50 K и при $T > 50$ K становится короче временного разрешения аппаратуры. Аналогичная зависимость τ_2 наблюдалась при возбуждении 5.0 eV. При возбуждении 4.4 eV интенсивность компонента K_2 сильно уменьшается в температурной области 170–220 K. При более высоких температурах компонент K_2 больше не наблюдается. Однако, из рис. 4.8.1 видно, что излучение 2.88 eV может возбуждаться при комнатной температуре в случае стационарного возбуждения при энергиях 4.4 eV. Мы обнаружили, что в той же температурной области, где тушится компонент K_2 , возникает длительная фосфоресценция, которая проявляется как увеличение фона под кривой затухания. Температурная зависимость такого “фона” показана на рис. 4.8.5 (кривая 4). Возрастание фона также наблюдалось при возбуждении 5.0 eV в области 150–200 K, в то время как интегральная интенсивность компонентов K_1 и K_2 уменьшалась.

Существование двух компонентов затухания, которые могут быть возбуждены в разных энергетических областях, указывает на наличие двух люминесцентных центров, вносящих вклад в излучение 2.88 eV.

Компонент K_1 с временем затухания, совпадающим с основным излучением чистого кристалла, связан с излучательным распадом оксианионного экситона, локализованного в регулярном комплексе WO_4^{2-} (рис. 4.8.5). Наличие плато в температурной зависимости τ_1 в области 50–200 K, а также рост τ_1 при понижении температуры от 50 K до 4.2 K позволяют сделать вывод о триплетной природе возбужденного состояния комплекса WO_4^{2-} . Другой центр люминесценции, ответственный за K_2 , возбуждается как в полосе поглощения висмута, так и на краю

фундаментального поглощения. Можно предположить, что K_2 происходит от триплетного возбужденного состояния WO_4^{2-} , возмущенного Bi^{3+} , то есть от центра $WO_4^{2-}(Bi^{3+})$. Не исключена возможность, что центр

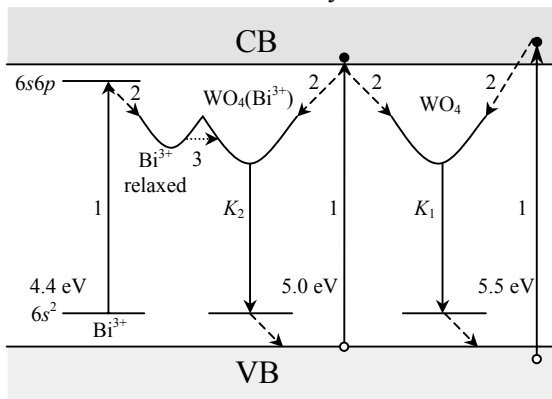


Рис. 4.8.5. Энергетическая схема $CaWO_4:Bi$. Электронные переходы обозначены следующим образом: 1 – возбуждение, 2 – безизлучательная релаксация, 3 – туннельные или надбарьерные переходы, K_1 , K_2 – излучение. CB – зона проводимости, VB – валентная зона.

включает в себя и ион Na^+ , замещающий соседний катион и компенсирующий избыточный положительный заряд Bi^{3+} . При возбуждении в триплетное возбужденное состояние иона Bi^{3+} обнаруживается разгорание в кинетике затухания излучения $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ центра. Следовательно, возбужденное состояние центра $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ заселяется через другое состояние, вероятно через метастабильный минимум триплетного

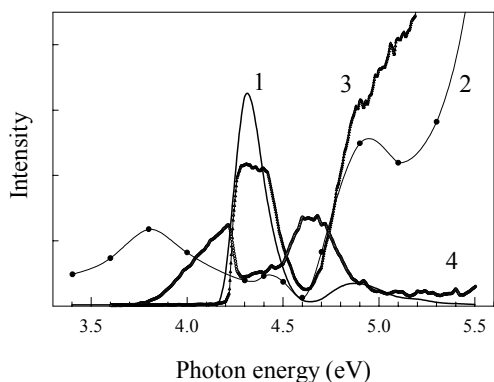


Рис. 4.8.6. Спектр возбуждения фосфоресценции (1, 2), излучений 2.9 eV (3) и 2.5 eV (4) кристалла $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ при 4.2 K (2-4) и 210 K (1).

релаксированного состояния Bi^{3+} -иона. Время жизни типичного метастабильного состояния Bi^{3+} порядка миллисекунды, чего вполне достаточно для полного опустошения этого состояния, принимая во внимание то, что время перехода в возбужденное состояние центра $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ (время разгорания) порядка 10 μs . Излучение центра $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ начинает тушиться выше 170 K вследствие ионизации. Наличие длительной фосфоресценции, эффективно возбуждаемой при температуре выше 170 K в полосе

поглощения иона Bi^{3+} , подтверждает предположение об ионизации центра при этих температурах. Этот вывод подтверждается измерениями спектра создания фосфоресценции при 210 K. В спектре создания этой фосфоресценции доминирует пик с максимумом 4.35 eV (рис. 4.8.6, кривая 1), который совпадает с примесной полосой Bi^{3+} в спектре возбуждения излучения 2.9 eV (рис. 4.8.6, кривая 3), что служит аргументом в пользу идеи об ионизации центра.

Переход электрона из $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ центра в ЗП и последующий переход освобожденной дырки в ВЗ кажется маловероятным, потому что в этом случае можно было бы ожидать рекомбинации свободных дырок и электронов на WO_4 комплексе, дающей рост K_1 излучения 2.88 eV. Однако, последнее при температурах выше 170 K при возбуждении в полосе 4.4 eV не наблюдается. Более вероятно, что электроны и дырки термически освобождаются из центра $\text{WO}_4^{2-}(\text{Bi}^{3+})$ и локализуются на соседних примесных центрах и после релаксации медленно рекомбинируют из-за туннельных или надбарьерных переходов. Рекомбинация происходит на WO_4 , сильно возмущенном примесным центром, так как соответствующее излучение сдвигается на 0.2 eV по отношению к основному излучению.

Из исследования спектров создания ТСЛ известно, что создание некоррелированных $e-h$ пар в регулярных узлах CaWO_4 происходит при энергиях выше 6.8 eV [16]. Спектр возбуждения фосфоресценции в $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ в окрестности края фундаментального поглощения и А-полосы поглощения иона Bi^{3+} (4.4 eV) показан на рис. 4.8.6 (кривая 2). Для сравнения приведен спектр возбуждения основного синего излучения (2.9 eV) (кривая 3). На том же рисунке изображен спектр возбуждения несобственного зеленого излучения, в большинстве случаев приписываемого оксианионным комплексам с недостатком кислорода WO_3 (кривая 4). Ясно, что появление фосфоресценции при энергиях возбуждения значительно ниже 6.8 eV вызвано переходами с переносом заряда в близких узлах в дефектном месте кристалла и ведет к возникновению связанных $e-h$ пар. Провал в спектре возбуждения зеленого (2.5 eV) излучения при энергии ≈ 4.4 eV отражает конкуренцию в поглощении света ионами Bi^{3+} и комплексами WO_3 . Широкий провал в спектре возбуждения фосфоресценции в области 3.8–4.8 eV, где эффективно возбуждается и Bi^{3+} – и WO_3 –центры, свидетельствует о том, что ни ионы Bi^{3+} , ни комплекс WO_3 не принимают участия в создании связанных $e-h$ пар (рис. 4.8.6). Это означает, что при возбуждении в полосе 4.43 eV не происходит переноса заряда в процессе переноса энергии от Bi^{3+} к оксианиону WO_4^{2-} . Соответственно эффективный перенос энергии от висмута к состояниям оксианиона происходит в процессе сложной кросс-релаксации в возбужденных состояниях центра люминесценции. Причина такой сложной релаксации может быть понята, исходя из теоретических расчетов зонной структуры $\text{PbWO}_4:\text{Bi}$ [11]. В них показано, что примесная полоса Bi, находясь в запрещенной зоне PbWO_4 , имеет сложную структуру, включающую также состояния вольфрама и кислорода. Такая структура может способствовать сложным переходам в ходе релаксации в связанных с Bi^{3+} центрах люминесценции в PbWO_4 , служа причиной переноса энергии от Bi^{3+} к WO_4^{2-} .

Вероятно, схожие процессы происходят в активированном висмутом кристалле CaWO_4 с аналогичной структурой шеелита. Существование эффективного переноса энергии с возбужденного состояния иона Bi^{3+} на оксианион WO_4^{2-} в кристалле $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ дает ключ к пониманию процессов релаксации возбуждений в кристалле PbWO_4 . Кроме этого, результаты, полученные из изучения кинетики затухания $\text{CaWO}_4:\text{Bi}$ подтверждают модель люминесцентного центра PbWO_4 , предполагающую создание катионного возбуждения около края фундаментального поглощения и последующий перенос энергии от катионного к оксианионным состояниям в ходе релаксации электронного возбуждения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе приводятся результаты комплексного экспериментального исследования ряда кристаллов вольфрамов, принадлежащих к классу сложных оксидов с оксианионной кристаллической структурой и находящихся применение в лазерной и радиационной физике. Основным методом исследования была оптическая спектроскопия, включая поляризационную спектроскопию временного разрешения, при возбуждении УФ, ВУФ, синхротронным и рентгеновским излучениями, а также наносекундными импульсами электронов. Анализ результатов и сопоставление их с результатами теоретических расчетов позволили сделать следующие основные выводы:

1. Методом спектроскопии временного разрешения показано, что основное излучение кристалла ZnWO_4 связано с излучательным распадом триплетного состояния оксианионного комплекса WO_6 .
2. Исследованы спектральные характеристики кристаллов ZnWO_4 , активированных двумя наиболее часто встречающимися непреднамеренными примесями – молибденом и железом. Показано, что электронные возбуждения, создаваемые около примесей Mo и Fe в ZnWO_4 либо захватываются примесями, либо релаксируют безизлучательно, не создавая возмущенных примесью WO_6 -центров люминесценции. Показано, что излучение 1.8 eV, наблюдаемое в номинально чистых и активированных кристаллах ZnWO_4 , связано с излучательным распадом триплетного возбужденного состояния примесного оксианионного комплекса MoO_6 .
3. Методами термостимулированной и фотостимулированной люминесценции обнаружено проявление автолокализованной дырки в люминесцентных характеристиках чистого и активированных Mo и Fe кристаллах ZnWO_4 .
4. При низких температурах обнаружена фосфоресценция сцинтиллятора PbWO_4 , возникающая в результате рекомбинации термически освобождаемого автолокализованного электрона с различными дырочными центрами.
5. Сопоставлены спектры отражения кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 , обладающих одинаковой кристаллической структурой, но разными катионами, а также экспериментальные и теоретически рассчитанные спектры отражения CdWO_4 . Сделан вывод о том, что структура спектров отражения определяется в основном состояниями оксианионного комплекса.
6. Впервые исследованы спектры поляризации основного излучения и температурная зависимость длинноволнового края фундаментального поглощения CdWO_4 . Показано, что на краю фундаментального

поглощения CdWO_4 эффективно создаются оксианионные экситоны. Малое значение характеристического фактора наклона ($\sigma_0 = 0.31$) правила Урбаха свидетельствует о чрезвычайно высокой склонности создаваемых экситонов к локализации.

7. Обнаружена быстрая люминесценция кристаллов ZnWO_4 и CdWO_4 , связанная с внутризонными переходами в валентной зоне. По коротковолновому спаду этого излучения оценено минимальное значение ширины валентной зоны этих кристаллов ($E_g \geq 4 \text{ eV}$).
8. Установлены и сопоставлены параметры зоны проводимости кристаллов ZnWO_4 , CdWO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 и $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$. Показано, что пороговая энергия создания свободных носителей заряда в этих системах превосходит значение энергии края фундаментального поглощения на 0.5–4.0 eV. При более низких энергиях создаются только экситоны, локализованные на оксианионном комплексе. Создание некоррелированных электронно-дырочных пар в этих кристаллах связывается с электронными переходами с состояний кислорода на состояния катиона (MgWO_4 , CaWO_4 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$), либо с возможной автоионизацией экситона (ZnWO_4 , CdWO_4).
9. Во всех исследованных вольфраматах обнаружены процессы размножения электронных возбуждений при энергиях, вдвое превышающих энергии порога создания свободных носителей заряда. Это свидетельствует о том, что, один из носителей заряда в этих кристаллах обладает большой эффективной массой.
10. В $\text{CaWO}_4:\text{Bi}^{3+}$ выявлена эффективная передача энергии от катионной примеси Bi^{3+} к анионному комплексу WO_4^{2-} . На основании этих результатов предполагается возможность схожей кроссрелаксации и между катионной и анионной подрешетками кристалла PbWO_4 .

KOKKUVÕTE

Dielektrilised oksianioonkristallid: tsoonstruktuur ning elektronergastused

Käesolevas töös on kokku võetud erinevate volframaatkristallide komplekse eksperimentaaluurimuse tulemused. Need kristallid kuuluvad keerulise oksianioonse struktuuriga oksiidide klassi ning omavad rakenduslikku tähtsust laser- ning kiiritusfüüsikas. Peamiseks uurimismeetodiks oli optiline spektroskoopia, kaasa arvatud aeglahutusega polarisatsioonispektroskoopia. Kristallide ergastamiseks kasutati UV-, VUV-, sünkrotron- ja röntgenkiirgust, aga ka nanosekundilisi elektronpulse. Saadud andmete analüüs ning nende võrdlus teoreetiliste arvutuste tulemustega võimaldas teha järgmisi järeldusi:

1. Aeglahutusega spektroskoopia meetodi abil näidati, et ZnWO_4 kristalli põhikiirgus on seotud WO_6 -oksianioonikompleksi tripletseisundi lagunemisega.
2. Leiti, et ZnWO_4 kristallis kõige sagedamini esinevate ebasoovitavate lisandite Mo ja Fe juures tekkinud elektronergastused kas lõksustuvad lisandil või relakseeruvad kiirguseta ning ei tekita lisandi poolt häiritud WO_6 -kiirgustsentreid. Näidati, et puhastes ning lisanditega ZnWO_4 kristallides 1.8 eV juures asuv kiirgusriba on seotud oksianiooni lisandkompleksi MoO_6 tripletseisundi kiirguslikku lagunemisega.
3. Termo- ja fotostimuleeritud luminesentsi meetodil leiti iselõksustunud aukude osalus ZnWO_4 , $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ ja $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ kristallide kiirgusomadustes.
4. Madalatel temperatuuridel PbWO_4 stsintsillaatori jaoks leiti fosforestsents, mis tekib iselõksustunud elektronide rekombinatsioonil erinevate auktseentritega.
5. Võrreldi sama võresümmeetriaga gruppi kuuluvate, kuid katiooni poolest erinevate CdWO_4 ja ZnWO_4 orienteeritud kristallide peegeldusspektreid ning CdWO_4 puhul mõõdetud ja teoreetiliselt arvutatud peegeldusspektreid. Järeldati, et peegeldusspektrite struktuur on määratud peamiselt oksianioonikompleksi seisundite poolt.
6. Esmakordselt uuriti CdWO_4 kristalli põhikiirguse polarisatsioonispektreid ning fundamentaalneeldumise pikalainelise ääre temperatuurisõltuvust. Näidati fundamentaalneeldumise äärel oksianiooneksitiooni efektiivset tekkimist. Urbach'i reegli järgi arvutatud tõusuteguri väike väärtus ($\sigma_0 = 0.31$) viidab eksitoni erakordselt suurele iselõksustumise tendentsile.
7. ZnWO_4 ja CdWO_4 kristallide jaoks leiti uus kiire kiirgus, mis on seotud valentstsooni sees toimuvate elektronüleminekutega. Kiirguse lühilainelise

ääre järgi hinnati mõlema kristalli valentstsooni minimaalse laiuse väärtuseks 4 eV.

8. ZnWO_4 , CdWO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 , ja $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ kristallide jaoks määrati ja võrreldi nende juhtivustsooni parameetreid. Näidati, et vaba elektroni ja augu tekkimise läve on nendes kristallides fundamentaalneeldumise ääre energiast 0.5–4.0 eV kõrgem. Sellest lävest madalamatel energiatel tekivad ainult oksianioonsed eksitonid. Elektron-auk paaride tekkimine nendes kristallides seostatakse elektroni üleminekuga katiooniseisunditesse (MgWO_4 , CaWO_4 , $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ kristallides) või iselöksustunud eksitoni võimaliku ionisatsiooniga (ZnWO_4 , CdWO_4 kristallides).
9. Leiti, et kõigil uuritud volframaatidel algavad elektronergastuste paljundusprotsessid energial, mis on elektron-auk paari tekkimise läveenergiast kaks korda suurem. Antud asjaolu viitab sellele, et üks laengukandjatest omab suurt efektiivset massi.
10. Kristallis $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ leiti energia efektiivne ülekanne Bi^{3+} katioonlisandilt WO_4 anioonikompleksile. Selle tulemuse põhjal oletatakse sarnase kross-relaksatsiooni võimalust katioon- ja anioonvõrede vahel ka PbWO_4 kristallis.

SUMMARY

Dielectric oxyanionic crystals: band structure and electronic excitations

The results of experimental study of the sequence of tungstate crystals, which belong to the class of complex oxides with an oxyanionic crystalline structure and are of importance for applications in laser and radiation physics, are reported. The main method of the study was optical spectroscopy, including time-resolved polarization spectroscopy, under excitation by UV, VUV, synchrotron and X-radiation or by the pulses of a nanosecond electron beam. The analysis of the results and their comparison with available results of theoretical calculations allowed us to make the following main conclusions:

1. Using the time-resolved spectroscopy methods it is shown, that the main emission band of a ZnWO_4 crystal is caused by the radiative decay of the triplet excited state of the WO_6 complex.
2. Spectral characteristics of a pure ZnWO_4 crystal and ZnWO_4 doped with Mo and Fe, which are the most frequent unintended impurities in this crystal, were studied. It is shown that the electronic excitations created near the Mo and Fe impurities are trapped by the impurity or decay non-radiatively without creation of impurity disturbed WO_6 luminescence centers. The emission band at 1.8 eV in nominally pure and doped ZnWO_4 crystals is shown to be caused by the radiative decay of the triplet-excited state of the impurity MoO_6 complex.
3. Using the methods of thermostimulated and photostimulated luminescence the luminescence phenomena connected with self-trapped holes have been revealed in ZnWO_4 , $\text{ZnWO}_4\text{:Mo}$ and $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$ crystals.
4. The phosphorescence originating from the recombination of thermally released self-trapped electrons with different hole centers has been found in PbWO_4 scintillator at low temperatures.
5. Reflection spectra of oriented ZnWO_4 and CdWO_4 crystals of the same crystalline structure as well as the experimental and theoretically calculated reflection spectra of CdWO_4 were compared. It is concluded that the structure of reflection spectra is mainly due to the oxyanion states.
6. For the first time, polarization spectra of the main emission, and the temperature dependence of the long-wavelength edge of the fundamental absorption of CdWO_4 have been investigated. It is shown that oxyanionic excitons are efficiently created at the fundamental absorption edge. The small value of the steepness factor $\sigma_0 = 0.31$ calculated from the Urbach's rule indicates an extremely strong tendency of excitons to localization.

7. In ZnWO_4 and CdWO_4 crystals a new fast emission was found and attributed to the intraband radiative transitions within the valence band. From the short-wavelength edge of the emission spectrum it was estimated that the valence bandwidth is at least 4 eV in both crystals.
8. Several parameters of the conduction band of ZnWO_4 , CdWO_4 , MgWO_4 , CaWO_4 , and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals have been estimated and compared. It was found that the threshold energy for the creation of free electrons and holes exceeds that of the onset of excitation spectrum by 0.5–4.0 eV in all these systems. Only oxanionic molecular excitons are created at lower energies. The creation of non-correlated electron-hole pairs in these crystals is attributed to the electronic transitions from the oxygen to cation states (MgWO_4 , CaWO_4 and $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$) or to the autoionization of excitonic states (ZnWO_4 , CdWO_4).
9. Multiplication of electronic excitations at the energies exceeding twice the threshold value for the creation of non-correlated electron-hole pairs has been found in all the investigated tungstates. This indicates that one of the charge carriers in these systems possesses a large effective mass.
10. An efficient energy transfer from cationic impurity ion Bi^{3+} to the WO_4 anionic complex has been found in a $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ crystal. Based on this result, a possibility of cross-relaxation between the cation and anion sublattices is suggested also for PbWO_4 .

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. B. Grabmaier, Crystal scintillators, *IEEE Trans. Nuclear Sci.*, **31**, 372, 1984.
2. R. Deych, J. Dobbs, S. Marcovici, B. Tuval, Cadmium tungstate detector for computed tomography, in *Proc. Int. Conf. On Inorganic Scintillators and Applications*, SCINT'95, 36, 1995.
3. P. Lecoq, The lead tungstate calorimeter of the CMS experiment at LHS, in *Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Application*, SCINT'95, 52, 1995.
4. S. Izumi, S. Kamata, K. Saton, H. Miyai, High energy X-ray computed tomography for industrial applications, *Transactions on Nuclear Science*, **40**, 158, 1991.
5. W. Grabmaier, B. Rossner, New Scintillators for x-ray computed tomography, *Nuclear Trucks and Radiation Measurements*, **21**, 43, 1991.
6. K. Hellwege, A. Hellwege, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, *LANDOLT-BERNSTEIN*, Neue Serie, Gruppe 3, Band 7, Teil f, 259, 1977.
7. Е. Реут, Оптические и электрические свойства кристаллов со структурой шеелита, *Известия Академии Наук СССР, Серия Физическая*, **49**, 2032, 1985.
8. V. Fomichev, O. Kondratov, Vibrational spectra of compounds with the wolframite structure, *Spectrochimica Acta*, **50**, 1113, 1994.
9. R. Grasser, E. Pitt, A. Scharmann, G. Zimmerer, Optical properties of CaWO_4 and CaMoO_4 crystals in the 4 to 25 eV region, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **69**, 359, 1975.
10. Y. Zang, N. Holzwarth, R. Williams, Electronic band structures of the scheelite materials CaMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 , and PbWO_4 , *Phys. Rev. B*, **57**, 12738, 1998.
11. R. Williams, Y. Zhang, Y. Abraham, N. Holzwarth, Electronic structure of pure and defective PbWO_4 , CaWO_4 and CdWO_4 , in *Proc. of SCINT99*, Moscow, 118, 1999.
12. Y. Abraham, N. Holtzwarth, and R. Williams, Electronic Structure and Optical Properties of CdMoO_4 and CdWO_4 , *Phys. Rev. B*, **62**, 1733, 2000.
13. M. Lammers, G. Blasse, and D. Robinson, The luminescence of cadmium tungstate (CdWO_4), *Phys. Stat. Sol. (b)*, **63**, 569, 1981.
14. A. Ovechkin, V. Ryzhikov, and G. Tamulaitis, Luminescence of ZnWO_4 and CdWO_4 crystals, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **103**, 285, 1987.
15. И. Кушниренко, З. Мороз, Л. Нагорная, С. Неделько, А. Стецун, И. Тупицына, Особенности низкотемпературной люминесценции монокристаллов CdWO_4 , *Украинский Физический Журнал*, **56**, 246, 1992.
16. V. Mürk, M. Nikl, E. Mihkova, K. Nitsch, A study of electron excitations in CaWO_4 and PbWO_4 single crystals, *J. Phys. Cond. Matter*, **9**, 249, 1997.
17. M. Nikl, Wide Band Gap Scintillation Materials: Progress in the Technology and Material Understanding, *Phys. Stat. Sol. (a)*, **178**, 595, 2000.
18. R. Grasser, A. Sharmann, Luminescent sites in CaWO_4 and $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ crystals, *J. Luminescence*, **12/13**, 473, 1976.
19. M. Chirila, K. Stevens, H. Murphy, N. Giles, Photoluminescence study of cadmium tungstate crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **61**, 675, 2000.
20. V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, Ch. Lushchik, L. Nagornaya, V. Ryzhikov, F. Savikhin, G. Svensson, I. Tupitsina, Excitonic and recombination processes in CaWO_4 and CdWO_4 scintillators under synchrotron irradiation, *Radiation Measurements*, **29**, 247, 1998.

21. G. Blasse, A. Bril, Luminescence of lead tungstate and related centers, *Philips Research Reports*, **24**, 275, 1965.
22. N. Saito, A. Kudo, T. Sakata, Synthesis of tungstate thin films and their optical properties, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **69**, 1241, 1996.
23. D. Kinloch, W. Novak, P. Raby, I. Toepke, New developments in cadmium tungstate, *Transactions on Nuclear Science*, **41**, 752, 1994.
24. М. Глобус, Б. Гринев, Неорганические новые и традиционные Сцинтилляторы, Второе издание, *Акта, Харьков*, 2001, 408 стр.
25. M. Tredaway, R. Powell, Luminescence of calcium tungstate crystals, *J. Chem. Phys.*, **61**, 4003, 1974.
26. H. Grassmann, H. Moser, E. Lorenz, Scintillation properties of ZnWO_4 , *J. Luminescence*, **33**, 109, 1985.
27. H. Wang, F. Medina, D. Liu and Ya-Dong Zhous, The line shape and zero-phonon line of the luminescence spectrum from zinc tungstate crystals, *J. Phys. Condens. Matter* **6**, 5373, 1994.
28. I. Földvári, L. Kappers, O. Gilliam, D. Hamilton, Li-Ji Lyu, I. Cravero and F. Schmidt, The luminescence of molybdenum in ZnWO_4 single crystals, *J. Phys. Chem. Solids*, **51**, 953, 1990.
29. N. Garces, M. Chirila, H. Murphy, J. Foise, E. Thomas, C. Wicks, K. Grenciewicz, L. Halliburton, N. Giles, Absorption, luminescence, and electron paramagnetic resonance of molybdenum ions in CdWO_4 , *J. Phys. Chem. Solids*, **64**, 11950, 2003.
30. M. Yamaga, A. Marshall, K. O'Donnell and B. Henderson, Polarized photoluminescence from Cr^{3+} ions in laser host crystals III ZnWO_4 *J. Luminescence*, **47**, 65, 1990.
31. W. Kolbe, K. Petermann and G. Huber, Broadband emission and laser action of Cr^{3+} zinc tungstate 1 μm wavelength, *J. Quantum Electronics QE-21*, **10**, 1596, 1985.
32. Д. Вайсбурд, Б. Семин, Внутризонная радиолюминесценция диэлектриков, *Известия Российской Академии наук, Серия Физическая*, **56**, 103, 1992.
33. Ch. Lushchik, A. Lushchik, E. Vasil'chenko, F. Savikhin, Luminescence of one-halide excitons and intraband luminescence in alkali halide crystals, *Phys. Solid State*, **37**, 284, 1995.
34. И. Битов, И. Мерилоо, Ф. Савихин, Короткоживущая люминесценция оксидных металл-диэлектриков и диэлектриков при облучении электронными пучками наносекундной длительности, *Труды Института Физики АН Эстонии*, **67**, 7, 1990.
35. А. Гурвич, Е. Ильмас, Т. Савихина, М. Томбак, Исследование электронных процессов, происходящих при возбуждении стационарной люминесценции и фосфоресценции вольфрамата кальция, *Журнал Прикладной Спектроскопии*, **14**, 1027, 1971.
36. M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson, V. Nagirnyi and E. Vasil'chenko, Creation of groups of spatially correlated defects in KBr crystal at 8 K, *J. Phys. Condensed Matter*, **10**, 3509, 1998.
37. A. Watterich, L. Kovács, R. Würz, F. Schön, A. Hofstaetter and A. Scharmann, Electron spin-resonance (ESR) and electron-nuclear double-resonance (ENDOR) study of the self-trapped hole in ZnWO_4 single crystals, *J. Phys. Condens. Matter* **13**, 1595, 2001.

38. V. Kolobanov, I. Kamenskikh, V. Mihailin, I. Shpinkov, D. Spassky, A. Vasil'ev, B. Zadneprovsky, L. Potkin and G. Zimmerer, Polarization properties of synchrotron radiation in the study of anisotropic insulating crystals, *Surface Review and Letters*, **9**, 469, 2002.
39. V. Kolobanov, I. Kamenskikh, V. Mihailin, I. Shpinkov, D. Spassky, A. Vasil'ev, B. Zadneprovsky, L. Potkin and G. Zimmerer, Polarization properties of synchrotron radiation in the study of anisotropic insulating crystals, *Nucl. Instrum. Methods*, **A 486**, 496, 2002.
40. F. Urbach, The Long-wavelength edge of photographic sensitivity and of the electronic absorption of solids, *Phys. Rev.*, **92**, 1324, 1953.
41. M. Schreiber, Y. Toyozawa, Numerical Experiments on the Absorption Lineshape of the Exciton under Lattice Vibrations.III.The Urbach Rule, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **51**, 1544, 1982.
42. M. Itoh, H. Yokota, M. Horimoto, M. Fujita, and Y. Usuki, Urbach rule in PbWO_4 , *Phys. Stat. Sol. (b)*, **231**, 595, 2002.
43. W. Van Loo, Luminescence of lead molybdate and lead tungstate, *Phys. Stat. Sol. (a)* **27**, 565, 1975.
44. A. Holtzwarth, Y. Zhang and R. Williams, Electronic band structures of the sheelite materials CdMoO_4 , CaWO_4 , PbMoO_4 and PbWO_4 , in *Proc. Intern. Workshop on Tungstate Crystals, Roma*, 101, 1998.
45. Y. Zhang, A. Holtzwarth, R. Williams, M. Nikl, Electronic band structure and spectroscopy of PbWO_4 , *Electrochemical Society Proceedings*, **98-25**, 420, 1999.
46. V. Mihailik, H. Kraus, D. Wahn, M. Itoh, M. Koike and I. Bailif, One- and two-photon excited luminescence and band-gap assignment in CaWO_4 , *Phys. Rev. B*, **69**, 2051, 2004.
47. T. Tsujibayashi, M. Watanabe, O. Arimoto, M. Itoh, S. Nakanishi, H. Itoh, S. Asaka, M. Kamada, Two-photon excitation spectra of exciton luminescence in CaF_2 obtained by using synchrotron radiation and laser, *J. Luminescence*, **87-89**, 254, 2000.
48. I. Freeouff, Far-ultraviolet reflectance of 2-4 compounds and correlation with the Penn-Philips Cap., *Phys. Rev. B*, **7**, 3810, 1973.
49. Ch. Lushchik, E. Feldbach, T. Kärner, A. Lushchik, A. Maaros, I. Martinson, Multiplication of electronic excitations in CaO and YAlO_3 crystals with free and self-trapped excitons, *J. Phys. Cond. Matter*, **6**, 11177, 1994.
50. M. Kirm, E. Feldbach, T. Kärner, A. Lushchik, A. Maaros, V. Nagirnyi, I. Martinson, Multiplication of electron-hole pairs in MgO crystals and ceramics, *Nucl. Instr. and Meth. B*, **141**, 431, 1998.
51. А. Кузнецов, В. Абрамов, В. Мюрк, Б. Намозов, Состояния автолокализованных экситонов в сложных оксидах, *Физика Твёрдого Тела*, **33**, 2000, 1991.
52. M. Fujita, M. Itoh, M. Horimoto, H. Yokota, "Fine structure of the exciton band and anisotropic optical constants in sheelite PbWO_4 crystals", *Phys. Rev. B*, **65**, 195105, 2002.
53. A. Vedda, M. Martini, F. Meinardi, G. Spinollo, M. Nikl, Y. Usuki, Shallow traps in PbWO_4 situated by wavelength-resolved thermally stimulated luminescence, *Phys. Rev. B*, **60**, 4653, 1999.
54. V. Laguta, J. Rosa, M. Zaritski, M. Nikl, Y. Usuki, Polaronic WO_4^{3-} centres in PbWO_4 single crystals, *J. Phys. Cond. Matter*, **10**, 7293, 1998.

55. A. Ellervee, The luminescence of Pb^{2+} and Bi^{3+} centres in alkali-earth sulphides and oxides, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **82**, 91, 1977.
56. A. Hughes, G. Pells, The luminescence spectra of Bi^{3+} ions in MgO and CaO, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **71**, 707, 1975.
57. R. Pode, S. Dhoble, Photoluminescence in $\text{CaWO}_4:\text{Bi}^{3+}, \text{Eu}^{3+}$ material, *Phys. Stat. Sol. (b)*, **203**, 571, 1997.
58. V. Hizhnyakov, N. Kristoffel, Jahn-Teller mercuri-like impurities in ionic crystals, in *The dynamical Jahn-Teller effect in localized systems*, Elsevier Sci. Publishing, 383, 1984.

БЛАГОДАРНОСТИ

Я хочу выразить искреннюю признательность людям, которые внесли свой вклад и сделали возможным написание данной работы.

Прежде всего благодарен моим научным руководителям: кандидату физ.-мат. наук Виталию Нагирному и доктору физ.-мат. наук, профессору Александру Лущику, за их терпение, повседневную помощь и постоянную поддержку на всем протяжении совместной деятельности. Работа с ними была очень полезным опытом, который надолго останется в памяти.

Благодарен академику АН Эстонии Чеславу Лущику за непрерывный интерес к работе и стимулирующие научные дискуссии.

Особо хочу поблагодарить Марко Кирма за помощь в освоении экспериментального оборудования в HASYLAB и консультации во время проведения экспериментов.

Хочу выразить слова признательности бывшим и настоящим сотрудникам лаборатории ионных кристаллов Института Физики Тартуского Университета: Ф. Савихину, В. Денксу, А. Мааросу, Т. Кярнеру, П. Либлику, В. Бабину, И. Кудрявцевой, Е. Васильченко, Э. Фельдбаху, С. Долгову и другим за доброжелательность, готовность помочь и созданную рабочую обстановку.

Благодарен Эстонскому Научному Фонду (Гранты 3868 и 5029) и Европейской Комиссии, при финансовой поддержке которых проводились научные эксперименты в лабораториях MAX-lab (Швеция) и HASYLAB (Германия). Признателен также работникам этих лабораторий за оперативную техническую помощь и консультации.

Я также благодарен моей семье и друзьям за всестороннюю помощь и поддержку.

ПУБЛИКАЦИИ

V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, Ch. Lushchik, L. Nagornaya, V. Ryzhikov, G. Svensson, I. Tupitsina, M. Åsberg-Dahlborg, Exciton and electron-hole processes in tungstate crystals under synchrotron irradiation, in *Tungstate Crystals, Proc. of the International Workshop on Tungstate Crystals*, Rome, 1998 Roma: Universita degli Studi La Sapienza, 155, 1999.

E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, V. Nagirnyi, G. Svensson, M. Åsberg-Dahlborg, Polarized emission of PbWO_4 and CdWO_4 crystals, *J. Luminescence*, **87–89**, 1213, 2000.

V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, G. Svensson, M. Åsberg-Dahlborg, Relaxation of electronic excitations in PbWO_4 and $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$, in: *Proc. 5th Intern. Conf. on Inorganic Scintillators and Their Applications*, Editor V. Mikhailin, Moscow State University, Moscow, 315, 2000.

V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, L. Nagornaya, F. Savikhin, G. Svensson, Study of oriented CdWO_4 scintillating crystals using synchrotron radiation, *Radiation Measurements*, **33**, 601, 2001.

V. Nagirnyi, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, V. Nefedov, B. Zadneprovski, Energy transfer in ZnWO_4 and CdWO_4 scintillators, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, **A 486**, 395, 2002.

L. Grigorjeva, V. Pankratov, D. Millers, S. Chernov, V. Nagirnyi, **A. Kotlov**, A. Watterich, Time-resolved spectroscopy in ZnWO_4 and $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **158**, 135, 2003.

V. Nagirnyi, S. Chernov, L. Grigorjeva, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, D. Millers, V. Nefedov, V. Pankratov, B. Zadneprovski, Iron-related luminescence centres in $\text{ZnWO}_4\text{:Fe}$, *Radiation Effects and Defects in Solids*, **157**, 1123, 2002.

V. Nagirnyi, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, L. Jönsson,
Separation of excitonic and electron-hole processes in metal tungstates,
J. Luminescence, **102–103C**, 597, 2003.

V. Nagirnyi, L. Jönsson, M. Kirm, **A. Kotlov**, A. Lushchik, I. Martinson,
A. Watterich, B. Zadneprovski,
Luminescence study of pure and Fe or Mo doped ZnWO_4 crystals, *Radiation
Measurements*, **38**, 519, 2004.

A. Kotlov, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik, V. Nagirnyi,
A. Watterich, B. Zadneprovski, E. Rivkin,
Luminescence study of self-trapped holes in pure and
Fe or Mo doped ZnWO_4 crystals, *Radiation Measurements*, **38**, 715, 2004.

V. Nagirnyi, **A. Kotlov**, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik,
Emission decay kinetics in $\text{CaWO}_4\text{:Bi}$ crystal,
Nuclear Instruments and Methods A, SCINT'2003 (in press).

A. Kotlov, S. Dolgov, E. Feldbach, L. Jönsson, M. Kirm, A. Lushchik,
V. Nagirnyi, G. Svensson, and B. Zadneprovski,
Excitonic and recombination luminescence of $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$ crystals,
Phys. Stat. Sol. (c), ICDIM'2004, (in press).

CURRICULUM VITAE

Aleksei Kotlov

Date and
place of birth: January 5. 1975, Tartu, Estonia
Citezenship: Estonian
Family status: Unmarried, no children
Aadress: Institute of Physics, University of Tartu,
Riia str. 142, 51014 Tartu, Estonia
Phone: +372 7 428 946
Fax: +372 7 383 033
e-mail: klipo@ut.ee

Hariduskäik:

1981–1985 Tartu 4 Secondary School
1986–1992 Tartu 13 Secondary School
1998 *B. Sc.* in physics, Faculty of Physics and Chemistry, Tartu
University
2000 *M. Sc.* in physics, Faculty of Physics and Chemistry, Tartu
University

Employment:

2000–2004 Ph.D. student of Tartu University

Scientific work:

Main field of research: stedy-state and time-resolved polarization optical spectroscopy

Total number of publications: 19

CURRICULUM VITAE

Aleksei Kotlov

Sünniaeg ja koht: 05.01.75, Tartu, Eesti Vabariik
Kodakondsus: Eesti
Perekonnaseis: vallaline, lapsetu
Aadress: Tartu Ülikool, Füüsika Instituut, Riia 142
Telefon: +372 7 428 946
Faks: +372 7 383 033
e-mail: klipo@ut.ee

Hariduskäik:

1981–1985	Tartu 4. Keskkool
1986–1992	Tartu 13. Keskkool
1998	<i>B. Sc.</i> füüsikas, Tartu Ülikool füüsika-keemiateaduskond
2000	<i>M. Sc.</i> füüsikas, Tartu Ülikool füüsika-keemiateaduskond

Teenistuskäik:

2000–2004	Tartu Ülikooli doktorant
-----------	--------------------------

Teadustegevus:

Põhisuund: statsionaarne ja aeglahutusega optiline polarisatsioon-spektroskoopia

Publikatsioone: 19