

Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$

© И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев*, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко**

Уральский государственный технический университет,
620002 Екатеринбург, Россия

*Томский политехнический университет,
634021 Томск, Россия

**Конструкторско-технологический институт монокристаллов Сибирского отделения Российской академии наук,
630058 Новосибирск, Россия

E-mail: ogo@dpt.ustu.ru

(Поступила в Редакцию 1 июня 2001 г.)

Представлены результаты исследования метастабильного оптического поглощения нелинейных кристаллов $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Методом абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что короткоживущее оптическое поглощение данных кристаллов обусловлено оптическими переходами в дырочных центрах, а кинетика релаксации оптической плотности контролируется процессом междефектной туннельной рекомбинации с участием дырочных центров и электронных Li^0 -центров, представляющих собой нейтральные атомы лития. При 290 К Li^0 -центры совершают термостимулированную одномерную миграцию, которая не сопровождается выходом носителей заряда в зону проводимости или валентную зону. Показано, что кинетика импульсной катодолуминесценции LTB контролируется релаксационным процессом, связанным с туннельным переносом электрона с глубокого центра на мигрирующий в его окрестности дырочный полярон малого радиуса, с последующим формированием возбужденного состояния автолокализованного экситона (АЛЭ). Излучательная аннигиляция АЛЭ обуславливает характерную σ -поляризованную люминесценцию LTB при 3.6 eV, кинетика которой контролируется туннельным переносом электрона.

С развитием технологии твердотельных лазеров источники оптического излучения с длиной волны около $1 \mu\text{m}$ стали компактными и надежными, однако имеет место постоянно растущий спрос на источники ультрафиолетового (УФ) излучения большой мощности для применения в различных областях науки и техники. Важнейшими компонентами реализации твердотельных УФ-источников являются преобразователи частоты на основе нелинейных кристаллов, в частности боратов щелочных и щелочно-земельных металлов $\beta\text{-BaB}_2\text{O}_4$ (BBO), LiB_3O_5 (LBO), $\text{CsLiB}_6\text{O}_{10}$ (CLBO). Кристалл тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) долгое время не рассматривался как потенциальный объект для таких применений. Традиционными областями использования LTB являются акусто- и оптоэлектроника, твердотельная термолюминесцентная дозиметрия. Лишь совсем недавно были обнаружены и исследованы его нелинейные свойства в УФ-области спектра и показана возможность генерации на кристалле LTB 2–5 гармоник излучения лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$ [1]. Эффективность нелинейного преобразования кристалла LTB оказалась несколько ниже таковой для BBO, LBO и CLBO, однако основным достоинством LTB является повышенная лучевая прочность. Величина порога оптического повреждения для LTB при воздействии мощных (1.5 J) импульсов излучения лазера $\text{YAG}:\text{Nd}$ ($\tau = 10 \text{ ns}$, $\lambda = 1064 \text{ nm}$) достигает $40 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2}$ [1], что в несколько раз превышает подобную величину для других боратов. Немаловажным обстоятельством является наличие хорошо развитых технологий выращивания объемных кристаллов LTB высокого оптического качества [2–5], включая методы

Чохральского [6], Бриджмена [7] и низкотемпературный гидротермальный метод [8]. При комнатной температуре кристалл LTB принадлежит тетрагональной сингонии (точечная группа симметрии $4mm$) с параметрами решетки $a = b = 0.9477 \text{ nm}$, $c = 1.0286 \text{ nm}$ [9,10]. Структурный мотив представлен двумя эквивалентными тетраэдрами и двумя эквивалентными тригональными структурами, полярная ось c параллельна кристаллографической оси (001). Монокристаллы LTB являются хорошими ионными проводниками по катионам лития: при 300 К одномерная ионная проводимость LTB вдоль полярной оси достигает значения $3.5 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ [11,12].

Значительное количество работ по LTB посвящено изучению его радиационно-оптических свойств. Так, известно [13], что в спектральной области 1.2–6.7 eV кристаллы LTB остаются прозрачными при облучении гамма-квантами или электронами ($E = 1.25\text{--}1.3 \text{ MeV}$) вплоть до поглощенной дозы 10^6 Gy . При больших дозах появляются слабые ($\Delta k < 1.0 \text{ cm}^{-1}$) полосы стабильного оптического поглощения с максимумами при 4.1 и 5.2 eV [14]. В то же время отсутствуют данные по метастабильному оптическому поглощению и сопутствующим процессам релаксации электронных возбуждений. Открытие нелинейных свойств LTB стимулировало исследования в этом направлении.

Цель настоящей работы состоит в исследовании кристаллов LTB методом люминесцентной и оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком.

1. Детали эксперимента

В работе использовались монокристаллы $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ высокого оптического качества, выращенные из стехиометрического расплава методом Чохральского в платиновых тиглях объемом до 200 cm^3 . После перекристаллизации реактива $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ марки ч и необходимой выдержки температура снижалась до точки плавления 917°C . Выращивание проводилось на затравочные кристаллы различной ориентации при скорости вытягивания до 3 mm/day и скорости вращения порядка 20 rev/min . При времени роста 15 дней типичные размеры полученных кристаллов $\text{Li}_2\text{V}_4\text{O}_7$ составляли $\varnothing 35 \times 40 \text{ mm}$, вес — до 70 g . Результаты первичных исследований выращенных кристаллов представлены в наших работах [15,16]. Образцы были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок размером $7 \times 7 \times 1 \text{ mm}$ с полированными поверхностями, перпендикулярными или параллельными кристаллографической оси c .

Подробное описание экспериментальной установки и особенностей метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением приведено в [17]. Регистрация короткоживущего оптического поглощения (КОП) и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) проводилась фотоэлектрическим методом в спектральной области $1.2\text{--}5.5 \text{ eV}$ с использованием монохроматора МДРЗ со сменными решетками 1200 и 600 nm^{-1} , фотоумножителя ФЭУ-97 или ФЭУ-83 и запоминающего осциллографа С8-12. При измерении зависимостей ИКЛ и КОП от мощности электронного пучка длительность импульсов возбуждения сохранялась постоянной. При измерении КОП применялась схема полного внутреннего отражения. Точки с оптической плотностью выше единицы были получены путем измерения в геометрии „на просвет“, характеризующейся меньшей длиной оптического пути, с последующим пересчетом.

Источником возбуждения служил наносекундный ускоритель электронов. Параметры пучка были следующими: средняя энергия электронов 250 keV , длительность импульса возбуждения около 20 ns , плотность тока в импульсе варьировалась от 10 до $1000 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$, максимальная энергия в импульсе $0.16 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$. Возбуждение проводилось импульсами с энергией 12 или 23% от максимальной. В качестве источника зондирующего света в области времен затухания до $20 \mu\text{s}$ использовалась импульсная лампа ИНП-5.50, а при изучении более длительных процессов — лампы КГМ12-100 и ДДС-30.

Для поляризационных измерений применялись призмы Рошона (КОП) и Франка-Рихтера (ИКЛ). Степень поляризации оценивалась по формуле $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$, где индексы \parallel и \perp соответствуют ориентации электрического вектора зондирующего света параллельно или перпендикулярно оптической оси кристалла, I — интенсивность люминесценции (ИКЛ) или оптическая плотность (КОП).

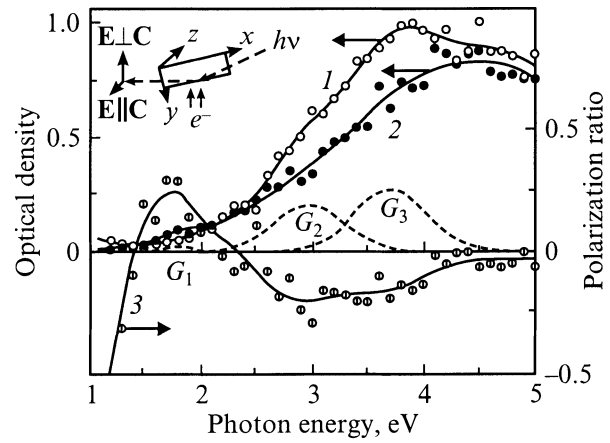


Рис. 1. Спектры поляризованного КОП кристалла ЛТВ при 290 K (1, 2), измеренные в конфигурации $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (1), $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (2), и поляризационное отношение (3). Точки — экспериментальные данные, сплошные кривые — результат аппроксимации. G_1, G_2, G_3 — выделенные элементарные полосы.

2. Результаты эксперимента

На рис. 1 приведены спектры поляризованного КОП кристалла ЛТВ при 290 K , измеренные через $1.25 \mu\text{s}$ после окончания импульса возбуждения при двух ориентациях электрического вектора зондирующего света относительно оптической оси кристалла: $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ (σ -поляризация) и $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ (π -поляризация). Спектры σ - и π -поляризованного КОП охватывают широкую область от 2.0 eV до энергий выше 5.0 eV и представлены суперпозицией нескольких элементарных полос гауссовой формы (табл. 1). Анализ табл. 1 показывает, что основная доля оптической плотности сосредоточена в широкой, слабо поляризованной полосе G_4 с максимумом при 4.52 eV . Наблюдаемая спектральная зависимость поляризационного отношения (рис. 1) обусловлена вкладом полос $G_1 \dots G_3$ с различной поляризацией: π -полосы G_2 и G_3 обуславливают отрицательное значение P_D в области $2.3\text{--}4.5 \text{ eV}$, а вклад слабой σ -полосы G_1 приводит к изменению знака P_D в области $1.5\text{--}2.3 \text{ eV}$. В спектральной области ниже 1.5 eV доминирует π -поляризованное КОП

Таблица 1. Параметры полос поляризованного КОП кристалла ЛТВ при 290 K , измеренные сразу после окончания импульса возбуждения

Полоса	$E_m, \text{ eV}$	$\Delta E, \text{ eV}$	P_D
G_1	1.80	0.30	$> +0.5$
G'_1	2.25	1.20	-0.418
G_2	2.97	0.64	-0.684
G_3	3.70	0.64	-0.692
G_4	4.52	2.20	-0.034

Примечание. $E_m, \Delta E$ и P_D — положение максимума, ширина на половине высоты и степень поляризации соответственно.

(рис. 1), что указывает на существование π -полосы КОП ЛТВ в более длинноволновой области спектра.

При 290 К затухание КОП происходит равномерно по спектру и за время не более 1 с образец восстанавливает исходный уровень оптического пропускания. Нарастания оптической плотности с ростом числа импульсов возбуждения обнаружено не было. На рис. 2 показана кинетика затухания КОП ЛТВ при 290 К, измеренная в полосе при 3.8 eV. Характерной особенностью кинетики является сравнительно медленная монотонная релаксация оптической плотности, наблюдаемая в диапазоне времени затухания около пяти декад. Анализ рис. 2 показывает, что на ограниченном временном интервале 2.5–3 декады характеристики кинетики затухания хорошо спрямляются как в координатах $D - \lg(t)$, так и в двойных логарифмических координатах. В последнем случае кинетика затухания аппроксимируется линейной зависимостью

$$-\log D(t) = A + p \log t. \quad (1)$$

Это предполагает степенную зависимость оптической плотности от времени $D(t) \propto t^{-p}$. В области коротких времен затухания показатель степени (показатель асимптотики) p составляет около 0.04, при более длинных временах он несколько увеличивается. Подобные свойства присущи обычно кинетике туннельной перезарядки (ТП), которая в случае хаотического распределения неподвижных дефектов с концентрацией $n(t)$ и N ($n(t) \ll N$) описывается уравнением [18]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{4\pi}{3} a^3 N \ln^3(\sigma_0 t)\right), \quad (2)$$

где $n_0 = n(0)$, a — половина радиуса Бора волновой функции дефекта, σ_0 — предэкспоненциальный множитель вероятности туннелирования $\sigma(r)$, зависящей от расстояния между дефектами r ,

$$\sigma(r) = \sigma_0 \exp(-r/a). \quad (3)$$

На рис. 2 показана аппроксимация экспериментальных данных $D(t)$ зависимостью (2) в области времен затухания около пяти декад.

Увеличение мощности возбуждающего электронного пучка приводит к пропорциональному росту оптической плотности равномерно по всему спектру. На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности КОП ЛТВ от мощности возбуждения, измеренные в полосах 2.1 и 3.8 eV. Как видно из рис. 3, в двойных логарифмических координатах в диапазоне двух декад эти зависимости аппроксимируются прямыми с единичным наклоном. Линейный закон накопления оптической плотности и отсутствие эффекта насыщения в широком диапазоне изменения мощности возбуждения могут свидетельствовать о том, что соответствующие центры окраски обусловлены собственными дефектами решетки. Отметим, что кинетика затухания КОП при

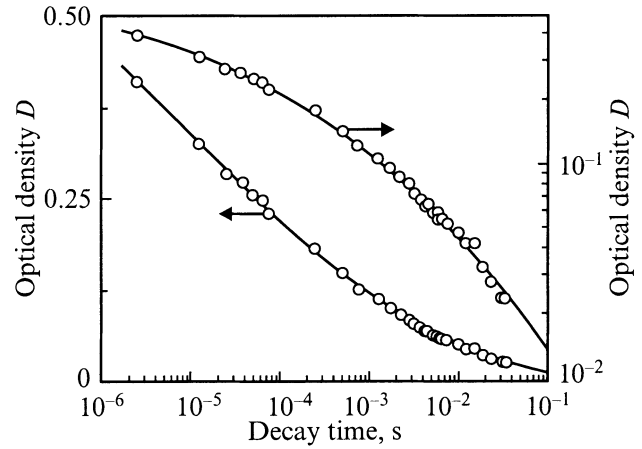


Рис. 2. Кинетика КОП кристалла ЛТВ в полосе 3.8 eV при 290 К. Точки — экспериментальные данные, сплошные линии — результаты аппроксимации.

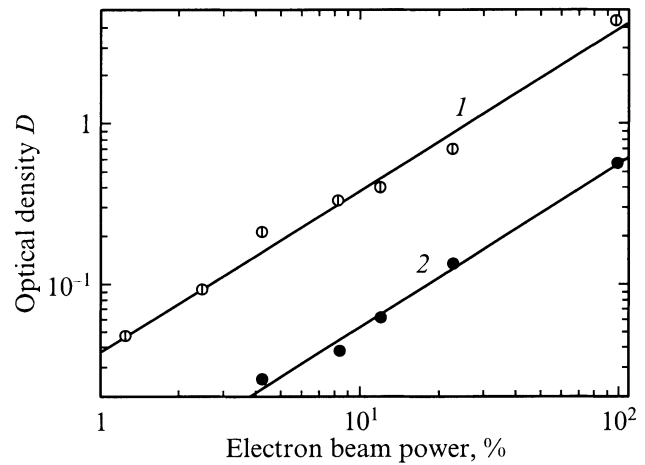


Рис. 3. Зависимость оптической плотности в полосах при 3.8 (1) и 2.1 eV (2), измеренная с задержкой в $1 \mu s$, от мощности электронного пучка для кристалла ЛТВ при 290 К.

этом остается практически неизменной. Лишь при самой малой мощности возбуждения в области времен затухания около $100 \mu s$ проявляются слабые компоненты, подчиняющиеся гиперболическому закону первого порядка и обусловленные, по всей видимости, конкурирующими релаксационными процессами.

На рис. 4 представлена кинетика КОП ЛТВ, измеренная при различных температурах. Во всей исследованной области температур (300–623 К) кривые затухания КОП в двойных логарифмических координатах могут быть формально аппроксимированы линейной зависимостью. В микросекундной области затухания показатель степени монотонно изменяется от $p = 0.038$ (300 К) до 0.480 (623 К), однако начальная интенсивность $D(t \rightarrow 0)$ во всем исследованном интервале температур остается постоянной. На рис. 4 приведены примеры аппроксимации экспериментальных данных зависимостью (2) при

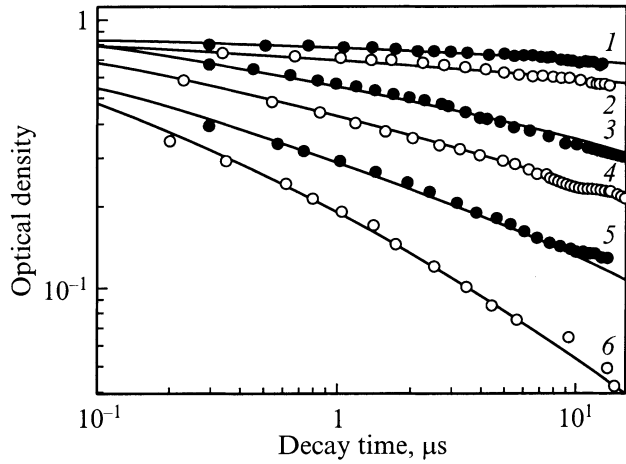


Рис. 4. Кинетика КОП кристалла ЛТВ в полосе 3.8 eV при 325 (1), 334 (2), 425 (3), 461 (4), 538 (5) и 623 К (6).

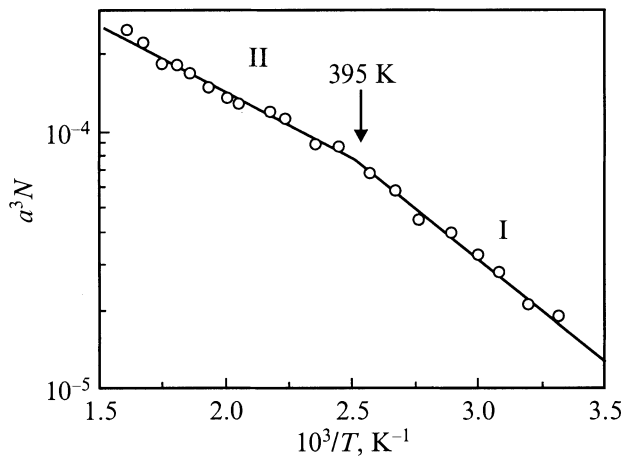


Рис. 5. Температурная зависимость параметра a^3N кинетики КОП кристалла ЛТВ в полосе при 3.8 eV.

фиксированном значении предэкспоненциального множителя $\sigma_0 = 270$ GHz.

Температурная зависимость параметра кинетики a^3N спрямляется в аррениусовых координатах (рис. 5) и описывается линейной зависимостью

$$\log(a^3N) = B_0 + B_1 \frac{10^3}{T}, \quad (4)$$

где B_0 и B_1 — параметры аппроксимации. На рис. 5 можно выделить два температурных интервала: 290–395 К (I) и 395–650 К (II), различающихся тангенсом угла наклона прямых: $B_1 = -0.78$ (I) и -0.52 (II), что формально соответствует энергиям активации 0.16 (I) и 0.10 eV (II).

На рис. 6 и в табл. 2 представлены спектры ИКЛ ЛТВ при 290 К, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения (G_T), с задержкой 100 ns (G_S), и их разность (G_F). Разностный спектр G_F , обусловленный преимущественно вкладом быстрых компонен-

тов с постоянной времени меньше 100 ns, характеризуется длинноволновым сдвигом 0.26 eV по отношению к спектру медленных компонентов. Спектр быстрого компонента характеризуется наличием широкополосного пьедестала, высота которого растет с увеличением мощности возбуждения: при мощности электронного пучка 23% высота пьедестала составляет около 14% от интенсивности G_T .

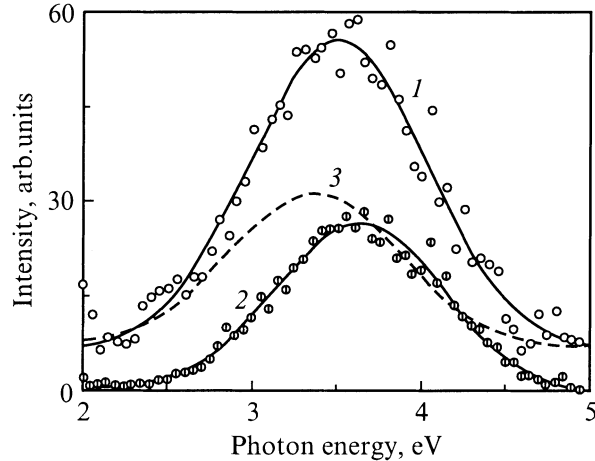


Рис. 6. Спектры ИКЛ ЛТВ, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения (1), с задержкой 100 ns (2), и их разность (3).

Кинетика затухания ИКЛ ЛТВ в нано- и микросекундных диапазонах при 23% мощности возбуждения аппроксимируется суммой двух компонентов с соотношением начальных интенсивностей 1:1.1. Первый из них представлен экспонентой с $\tau = 30$ ns (в некоторых случаях 110 ns), а второй — гиперболой с показателем степени 1.6 и характерным временем затухания около 340 ns (рис. 7).

На рис. 8 показана поляризация ИКЛ ЛТВ в полосе 3.2 eV при вращении анализатора в плоскости (100). Началу отсчета угла θ соответствует $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$. Угловая зависимость поляризации ИКЛ аппроксимирована выражением

$$I = A_0 + A \cos^2(\theta). \quad (5)$$

Степень поляризации $P_L = A/A_0$, оцененная по параметрам аппроксимации этой зависимости, в наносекундном диапазоне возрастает от 35 до 50%.

Таблица 2. Параметры времяразрешенных спектров ИКЛ ЛТВ при 290 К

Полоса	E_m , eV	ΔE , eV	I_m , arb. units
G_F	3.36	1.00	24
G_S	3.62	0.99	25
G_T	3.50	1.05	49

Примечание. E_m , ΔE , I_m — положение максимума, ширина на полувысоте и интенсивность в максимуме для элементарных полос спектра ИКЛ.

На рис. 9 представлена кинетика затухания поляризованной люминесценции ЛТВ, измеренная при $E \parallel C$ и $E \perp C$, а также временная зависимость поляризационного отношения. Степень поляризации люминесценции центров свечения обычно несколько уменьшается с ростом времени затухания, тогда как в наших измерениях наблюдается противоположная тенденция. Из рис. 9 следует, что характерное время нарастания поляризационного отношения составляет около 30–40 ns. Это может быть следствием неэлементарности кинетики ИКЛ ЛТВ. Количественный анализ кинетики поляризованной ИКЛ свидетельствует о том, что поляризационное отношение возрастает антибатно затуханию компонента с $\tau = 30$ ns. Разложение на элементарные составляющие показало, что компоненты кинетики затухания ИКЛ имеют степень поляризации P_L около -60% (экспоненциальный

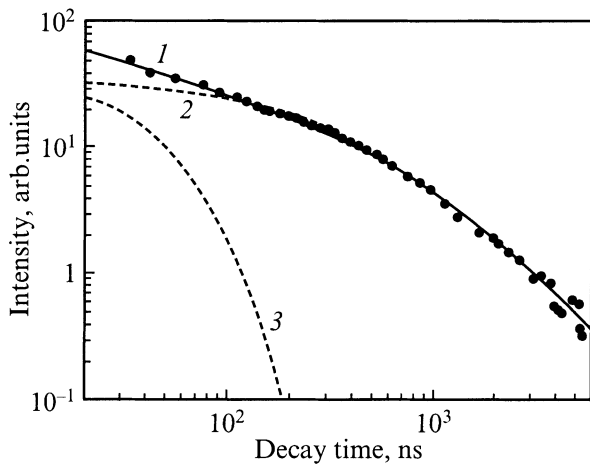


Рис. 7. Кинетика затухания ИКЛ ЛТВ в полосе при 3.5 eV (1). Точки — экспериментальные данные, сплошная линия — результат аппроксимации суммой гиперболического (2) и экспоненциального (3) компонентов.

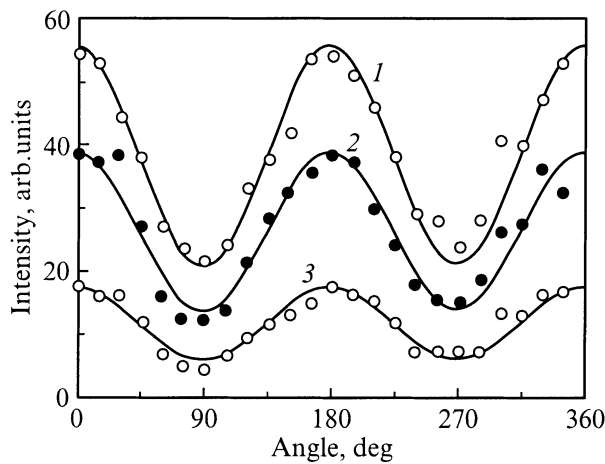


Рис. 8. Поляризация ИКЛ ЛТВ в полосе при 3.2 eV при вращении анализатора в плоскости (100), измеренная сразу после окончания импульса возбуждения (1), с задержкой 62 (2) и 300 ns (3). За начало отсчета угла принята ориентация $E \parallel C$.

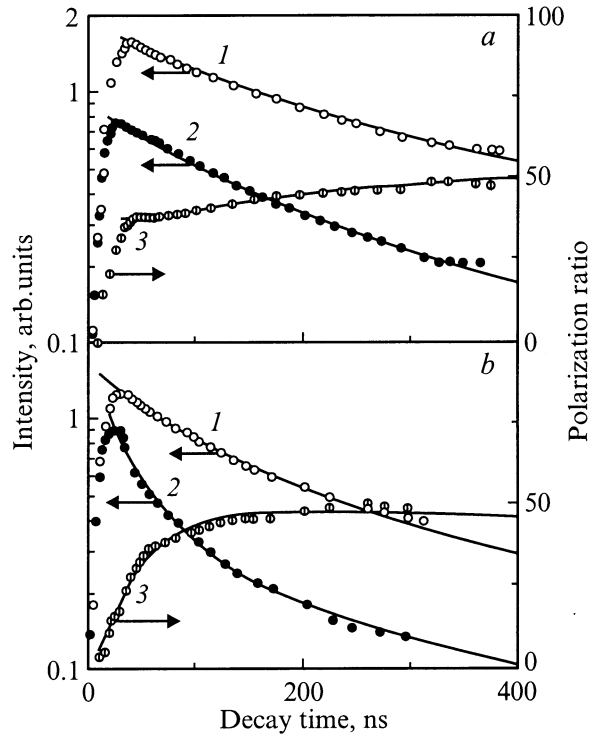


Рис. 9. Кинетика затухания поляризованной ИКЛ ЛТВ в полосах при 3.7 (a) и 2.9 eV (b) для $E \parallel C$ (1), $E \perp C$ (2) и поляризационное отношение (3).

компонент) и $+47\%$ (гиперболический компонент). Изменение их вклада со временем обуславливает наблюдаемую эволюцию поляризационного отношения (рис. 9).

3. Обсуждение результатов

При анализе результатов в первую очередь обращает на себя внимание факт линейного роста (в двойных логарифмических координатах) концентрации центров окраски в диапазоне двух декад изменения мощности возбуждения и отсутствия эффекта насыщения. Это дает веские основания предполагать, что центры окраски, обуславливающие метастабильное оптическое поглощение ЛТВ, являются собственными дефектами решетки, которые формируются при воздействии электронного пучка, а после окончания радиационного воздействия распадаются за время менее 1 s.

Известно значительное количество работ (см., например, [13,14,19]) по оптической и ЭПР-спектроскопии радиационных дефектов ЛТВ. Однако все известные радиационные дефекты на основе атомов бора и кислорода (вакансии, междоузельные атомы и т.п.) являются стабильными при комнатной температуре. В то же время при 290 K в ЛТВ не отмечено стабильных центров окраски на основе дефектов литиевой подрешетки. Более того, при сравнительно невысоких температурах кристаллический ЛТВ является квазиодномерным Li^+ суперионным проводником. При этом возникновению

эффективного ионного транспорта предшествует нарастание ангармонизма литиевой подрешетки в направлении полярной оси, проявляющееся при значительно более низких температурах [20]. Экспериментальные данные по динамике решетке ЛТВ свидетельствуют о том, что атомы лития начинают проявлять сильный ангармонизм относительно борокислородного каркаса уже при температурах выше 230 К [21]. С этой точки зрения наиболее актуальными для обсуждения являются, на наш взгляд, дефекты на основе междоузельного иона лития и литиевой вакансии. В первом случае при захвате зонного электрона ионом лития возможно образование электронного центра Li^0 . Во втором случае происходит формирование дырочного центра при захвате зонной дырки на одном из ионов кислорода, окружающих вакансию лития. Ранее нами было показано, что в родственном кристалле LiV_3O_5 именно такой центр окраски (дырочный O^- -центр) обуславливает КОП в области 2–5 eV [22]. При этом оптические переходы в ЛВО связывают с переносом дырки с локального уровня O^- -центра, отщепленного от потолка валентной зоны в зону запрещенных энергий, на состояния верхней части валентной зоны, образованные $2p$ -орбиталями кислорода. Фактически это сводится к переносу дырки между соседними ионами кислорода, окружающими дефект, и трактуется в рамках теории поляронов малого радиуса как межполяронное поглощение. В связи с этим разумно связать метастабильное оптическое поглощение ЛТВ в области 2–5 eV с центрами окраски в виде поляронов малого радиуса, оптическое поглощение которых возникает при фотоиндуцированном переносе дырки из основного локализованного состояния на один из более или менее эквивалентных ионов кислорода, окружающих вакансию лития.

Второй факт, заслуживающий внимания, заключается в том, что кинетика затухания КОП на временном интервале не менее пяти декад подчиняется закону туннельной рекомбинации хаотически распределенных неподвижных дефектов. Из приведенного выше анализа следует, что наиболее вероятными партнерами туннельной рекомбинации могут выступать собственные дефекты решетки: электронный Li^0 - и дырочный O^- -центры. При комнатной температуре катионы лития являются подвижными и должна иметь место диффузионно-контролируемая реакция (ДКР) аннигиляции литиевых вакансий и междоузельных атомов, протекающая по закону

$$n(t) = \frac{n_0}{1 + t/t_h}, \quad (6)$$

где n_0 — начальная концентрация дефектов, t_h — период полураспада. Из теории ДКР [23] известно, что $t_h = 1/(Kn_0)$, где K — константа скорости ДКР;

$$K = 4\pi R_0 D_R \left(1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi D_R t}} \right), \quad (7)$$

где R_0 — радиус сферы рекомбинации, D_R — коэффициент диффузии. Опираясь на известные данные по ионной

электропроводности $\sigma(T)$ ЛТВ [24–26] и соотношение Эйнштейна, оценим t_h

$$t_h \approx \frac{e^2}{4\pi R_0 k_b} (\sigma T)^{-1}, \quad (8)$$

где k_b — постоянная Больцмана. Полагая $R_0 = 5 \text{ \AA}$, для $\sigma \approx 3.5 \cdot 10^{-6} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ при 300 К получим $t_h \approx 0.03$ с. Из анализа рис. 2 следует, что это время соответствует крайним точкам временного интервала наших измерений, где наблюдается затухание оптической плотности примерно в 20 раз. Можно констатировать, что при комнатной температуре предполагаемый ионный процесс диффузионно-контролируемой аннигиляции актуальных дефектов происходит уже после их ТП. Поскольку кинетика затухания КОП ЛТВ обусловлена именно ТП дефектов, для описания этой кинетики представляется вполне оправданным использование теории ТП хаотически распределенных неподвижных дефектов и описания кинетики КОП уравнением (2).

При низких температурах туннельная рекомбинация радиационных дефектов является основным каналом их перезарядки. Так, ТП обнаружена и исследована в большом количестве кристаллических неметаллических твердых тел, а также в стеклах и биологических объектах. Обычно предполагается независимость кинетики ТП от температуры. В ряде случаев, однако, на кинетику ТП оказывают возмущающее воздействие некоторые другие процессы, зависящие от температуры. Эти процессы могут изменять либо концентрацию дефектов, участвующих в ТП, либо вероятность туннельного переноса электрона. Первый случай реализуется, когда помимо двух партнеров, участвующих в туннельной рекомбинации, имеет место третий вид дефектов, диффузия которых приводит к разрушению одного из компонентов пары. Типичный пример — туннельная рекомбинация $\{F, V_k\}$ -пары в KCl, протекающая на фоне термостимулированной миграции $H_{A(Na)}$ -центров, которые разрушают один из компонентов пары [27]. Второй случай реализуется в широкозонных диэлектриках с сильным электронно-колебательным взаимодействием. Известно [28], что изменение вероятности туннельного переноса электрона при этом может происходить из-за взаимодействия с локальными и коллективными колебательными модами; переориентации низкосимметричных центров, участвующих в ТП; медленной диффузии одного из партнеров туннельной рекомбинации; нарушения адиабатической электронно-колебательной связи при увеличении расстояния между партнерами ТП. В обоих случаях происходит изменение функции распределения дефектов по расстояниям и углам (для низкосимметричных центров), что влияет на показатель асимптотики p кинетики затухания концентрации дефектов.

Обнаруженная нами температурная зависимость параметра кинетики ТП $a^3 N$ (рис. 5) однозначно указывает на протекание термостимулированного процесса, оказывающего влияние на туннельную рекомбинацию актуальных дефектов и обуславливающего температурную

зависимость кинетики ТП. В параметр кинетики a^3N входят компонент, влияющий на вероятность туннельного переноса электрона (половина радиуса Бора a), и начальная концентрация доминирующих дефектов N . Известно [29], что начальная концентрация центров окраски, создаваемых электронным пучком, обычно не зависит от температуры. Действительно, из анализа рис. 4 можно заключить, что кривые затухания КОП ЛТВ, измеренные при различных температурах, в пределе $t \rightarrow 0$ должны сходиться к одному и тому же значению величины оптической плотности.

Оценим возможное уменьшение концентрации одного из компонентов туннелирующей пары вследствие диффузионно-контролируемой аннигиляции с подвижными дефектами третьего вида. К таким дефектам в кристалле ЛТВ относятся прежде всего дефекты литиевой подрешетки. Известно [20], что в кристалле ЛТВ при комнатной температуре возможен транспорт ионов лития вдоль направления спонтанной поляризации (ось c). В [25,26] была исследована ионная электропроводность кристалла ЛТВ и определены энергии активации миграции ионов лития вдоль полярной оси: 0.54 eV (350–390 К) и 0.39 eV (390–530 К). Эти значения в несколько раз превышают полученные нами энергии активации параметра кинетики КОП: 0.16 и 0.10 eV. Кроме того, приведенные выше оценки t_h показывают, что при комнатной температуре диффузионно-контролируемая аннигиляция дефектов с участием ионов лития может проявляться в кинетике лишь при сравнительно больших временах затухания. Это не согласуется с результатами, представленными на рис. 4. Поэтому мы полагаем, что наблюдаемая температурная зависимость произведения a^3N (рис. 5) обусловлена его первым компонентом (a^3), определяющим вероятность туннельного переноса электрона.

Обсудим возможные механизмы температурной зависимости вероятности туннельного переноса электрона в кристалле ЛТВ. Совокупность полученных в настоящей работе экспериментальных данных дает основания считать, что одним из партнеров туннельной рекомбинации может являться дефект литиевой подрешетки (например, вакансия лития). В таком случае диффузионный транспорт катионов лития вдоль полярной оси будет изменять функцию распределения дефектов по расстояниям даже при $t \ll t_h$. Это приведет, в частности, к увеличению числа близких пар и, следовательно, к возрастанию вероятности туннельного переноса при повышении температуры. Однако совершенно очевидно, что из-за сложной цепочки причинно-следственных связей тангенс угла наклона показателя асимптотики p в аррениусовых координатах уже не будет количественно соответствовать энергии активации исходного диффузионного процесса. В то же время качественное соответствие должно иметь место. Действительно, при анализе рис. 4 на температурной зависимости показателя асимптотики были выделены два температурных интервала, различающихся тангенсом угла наклона, и точка излома

при 395 К. Такие же температурные интервалы (I, II) и тенденция уменьшения угла наклона при переходе от низкотемпературного линейного участка I при $T < 390$ К к высокотемпературному участку II характерны для ионной (Li^+) электропроводности кристалла ЛТВ вдоль полярной оси [24–26]. Различие наблюдается лишь в крутизне линейных участков в аррениусовых координатах: тангенс угла наклона линейных участков I и II на температурной зависимости электропроводности примерно в 4 раза больше такового для показателя асимптотики p . Отметим, что природа этого перегиба в температурной зависимости электропереноса в ЛТВ имеет фундаментальный характер: выше 390 К корреляционные эффекты между подвижными ионами лития ведут к их кооперативной миграции вдоль полярной оси кристалла, что приводит к понижению энергии активации [25,26].

С другой стороны, нельзя исключить предположение, что наблюдаемая температурная зависимость вероятности туннелирования обусловлена взаимодействием туннелирующего электрона с локальными или коллективными колебательными модами. Полагая $a \propto \exp(-\hbar\omega/k_bT)$, из (4) получим оценку $\hbar\omega = 0.16/3$ и 0.10/3 eV. Из данных инфракрасной оптической спектроскопии и комбинационного рассеяния ЛТВ известно [30–32], что моды колебаний ионов лития в окружении четырех ионов кислорода лежат в области 35–75 meV. Наша оценка $\hbar\omega$ соответствует этому интервалу.

Детальное сопоставление законов затухания КОП и ИКЛ показывает, что кинетика затухания ИКЛ не может быть представлена в виде производной по времени от кинетики затухания оптической плотности, которая в свою очередь пропорциональна концентрации центров окраски. Это означает, что туннельный перенос электрона между основными дефектами, определяющими КОП, является безызлучательным и при этом не реализуются резонансные (или близкие к резонансным) условия для туннельного переноса электрона с дефекта на возбужденное состояние околodefектного автолокализованного экситона (АЛЭ). В связи с этим мы полагаем, что ИКЛ и КОП в ЛТВ контролируются различными релаксационными процессами.

Основная полоса ИКЛ ЛТВ при 3.6 eV по своим характеристикам близка к полосе быстрой собственной люминесценции ЛТВ [15], обусловленной излучательной аннигиляцией АЛЭ. Кинетика затухания этой полосы при фотовозбуждении представлена компонентом с $\tau \approx 1$ ns [15], однако при возбуждении нефилтрованным синхротронным излучением рентгеновского диапазона при 290 К обнаружены экспоненциальные компоненты с постоянными времени 10 и 150 ns [33]. Это вполне сопоставимо с экспоненциальными компонентами затухания ИКЛ $\tau = 30$ и 110 ns, обнаруженными в настоящей работе (рис. 7, 9).

Инерционный гиперболический компонент затухания ИКЛ с характерным временем 340 ns и показателем

асимптотики 1.6 имеет, по-видимому, другую природу. На это указывает, в частности, его степень поляризации (рис. 8). Мы полагаем, что основная часть ИКЛ ЛТВ обусловлена междефектной туннельной рекомбинацией. Известно [34], что одноузельные поляроны малого радиуса могут выступать в качестве короткоживущих ядер в процессах автолокализации дырок, экситонов или электронно-дырочных пар. Туннельный перенос электрона с глубокого электронного уровня на возбужденный уровень дырочного полярона, мигрирующего вблизи этого центра захвата, может приводить к формированию σ -состояния АЛЭ. Излучательная аннигиляция такого АЛЭ обуславливает характерную σ -поляризованную люминесценцию ЛТВ. Действительно, наблюдаемая ИКЛ ЛТВ имеет σ -поляризацию около 50%. Кинетика этой люминесценции контролируется законом туннельной перезарядки в паре глубокий электронный центр-дырочный полярон. Для сравнения отметим, что в щелочно-галогидном кристалле RbCl:Ag недавно экспериментально был обнаружен похожий дырочно-электронный механизм туннельного переноса электрона с глубокого центра захвата Ag^0 на возбужденное состояние мигрирующего в его окрестности V_k -центра [35]. Одной из возможных кандидатур на роль глубокого электронного центра в кристалле ЛТВ может быть назван центр F -типа. Косвенным указанием на это является наличие в спектре ИКЛ быстротухающей полосы при 3.36 eV. В родственном кристалле LBO нами ранее были обнаружены полосы люминесценции F -подобных центров при 3.3 и 2.7 eV [36]. Для облученных кристаллов ЛТВ с примесями, не создающими активаторных полос свечения, известно [37,38], что рекомбинационная люминесценция, включая термостимулированную люминесценцию при 400–500 К, представлена одной и той же доминирующей полосой при 3.38 eV. В работе [37] сделан вывод о собственной природе этого центра свечения и его связи с центрами F -типа, образованными в решетке ЛТВ при облучении нейтронами или электронами с энергией $E = 1.25–1.3$ MeV. При комнатной температуре эти дефекты стабильны, с их отжигом или делокализацией носителей заряда связывают пики термостимулированной люминесценции при 418 К (0.94 eV) и 479 К (1.80 eV) [38].

Список литературы

- [1] R. Komatsu, T. Sugawara, K. Sassa, N. Sarukura, Z. Liu, S. Izumida, Y. Segawa, S. Ida, T. Fukuda, K. Yamanouchi. *Appl. Phys. Lett.* **70**, 26, 3492 (1997).
- [2] J.D. Garret, M. Natarajan, J.E. Greedan. *J. Cryst. Growth* **41**, 225 (1977).
- [3] M. Adachi, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1*, **24**, S3, 72 (1985).
- [4] M. Adachi, S. Yamamichi, M. Ohira, T. Shiosaki, A. Kawabata. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt 1*, **28**, S28-2, 111 (1989).
- [5] T. Kitagawa, K. Higuchi, K. Kodaira. *J. Ceram. Soc. Jpn.* **105**, 616 (1997).
- [6] T.P. Balakireva, V.V. Lebold, V.A. Nefedov, M.V. Provotorov, A.A. Maier. *Inorganic Mater.* **25**, 3, 462 (1989).
- [7] S.J. Fan, G.S. Shen, W. Wang, J.L. Li, X.H. Le. *J. Cryst. Growth Pt 2*, **99**, 1–4, 811 (1990).
- [8] K. Byrappa, V. Rajeev, V.J. Hanumesh, A.R. Kulkarni, A.V. Kulkarni. *J. Matter. Res.* **11**, 10, 2616 (1996).
- [9] J. Krogh-Moe. *Acta Cryst.* **15**, 3, 190 (1962).
- [10] J. Krogh-Moe. *Acta Cryst.* **B24**, 2, 179 (1968).
- [11] А.Э. Алиев, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко. *Неорган. материалы* **26**, 9, 1991 (1990).
- [12] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. *ФТТ* **33**, 12, 3597 (1991).
- [13] А.О. Матковский, Д.Ю. Сугак, С.Б. Убизский, О.И. Шпотюк, Е.А. Черный, Н.М. Вакив, В.А. Мокрицкий. *Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. Світ, Львов* (1994). 212 с.
- [14] Я.В. Бурак, Б.Н. Копко, И.Т. Лысейко, А.О. Матковский, Р.Р. Слипецкий, У.А. Улманис. *Неорган. материалы* **25**, 7, 1226 (1989).
- [15] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко, М. Кирм, Г. Циммерер. *ФТТ* **42**, 3, 454 (2000).
- [16] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. *ФТТ* **41**, 1, 57 (1999).
- [17] Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Ю.Н. Сафонов. В кн.: *Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстротечающих процессов. Тез. докл. Всесоюз. конф. М.* (1978). С. 61.
- [18] В.Н. Пармон, Р.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замараев. *ФТТ* **16**, 9, 2572 (1974).
- [19] Е.Ф. Долженкова, М.Ф. Дубовик, А.В. Толмачев, В.Н. Баумер, Л.А. Гринь, В.А. Тарасов. *Письма в ЖТФ* **25**, 17, 78 (1999).
- [20] С. Матьясик, Ю.В. Шалдин. *ФТТ* **43**, 8, 1405 (2001).
- [21] А.Э. Алиев, В.Ф. Криворотов, П.К. Хабибулаев. *ФТТ* **39**, 9, 1548 (1997).
- [22] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, В.Ю. Яковлев. *ФТТ* **39**, 9, 1535 (1997).
- [23] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. *Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Физика твердого состояния. Зинатне, Рига* (1991). 382 с.
- [24] А.Э. Алиев, Р.Р. Валетов. *Кристаллография* **36**, 6, 1507 (1991).
- [25] А.Э. Алиев, I.N. Kholmanov, P.K. Khabibullaeв. *Sol. State Ionics* **118**, 1–2, 111 (1999).
- [26] А.Э. Алиев, И.Н. Холманов, П.К. Хабибуллаев. *ДАН* **365**, 2, 178 (1999).
- [27] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов. Наука, М.* (1989). 264 с.
- [28] У.Т. Рогулис, И.К. Витол. В кн.: *Электронные процессы и дефекты в ионных кристаллах. Латв. ун-т им. П. Стучки, Рига* (1985). С. 22–23.
- [29] А.К. Пикаев. *Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. Наука, М.* (1987). 448 с.
- [30] Я.В. Бурак, Я.О. Довгий, И.В. Китык. *ЖПС* **52**, 1, 126 (1989).
- [31] В.Н. Моиссенко, А.В. Вдовин, Я.В. Бурак. *Опт. и спектр.* **81**, 4, 620 (1996).

- [32] А.В. Вдовин, В.Н. Моисеенко, Я.В. Бурак. *Опт. и спектр.* **90**, 4, 555 (2001).
- [33] I.N. Ogorodnikov, V.A. Pustovarov, L.I. Isaenko, É.I. Zinin, A.V. Kruzhalov. *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res.* **A448**, 1–2, 467 (2000).
- [34] S. Iwai, T. Tokizaki, A. Nakamura, K. Tanimura, N. Itoh, A. Shluger. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 10, 1691 (1996).
- [35] Е.А. Васильченко, И.А. Кудрявцева, А.Ч. Лущик, Ч.Б. Лущик, А.А. Маарос. *ФТТ* **40**, 7, 1238 (1998).
- [36] И.Н. Огородников, В.А. Пустоваров, М. Кирм, В.А. Кружалов, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **43**, 8, 1396 (2001).
- [37] M. Martini, C. Furetta, C. Sanipoli, A. Scacco, K. Somaiah. *Rad. Eff. Defect. Solid.* **135**, 1–4, 133 (1995).
- [38] M. Martini, F. Meinardi, L. Kovács, K. Polgar. *Rad. Protect. Dosimetry Pt 1*, **65**, 1–4, 343 (1996).