

# Метаустабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов трибората лития $\text{LiB}_3\text{O}_5$

© И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев\*, 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 15 июля 2002 г.)

Представлены результаты исследования метаустабильного оптического поглощения и люминесценции нелинейных кристаллов  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Методом абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением установлено, что короткоживущее оптическое поглощение LBO обусловлено оптическими переходами в дырочных центрах, кинетика релаксации оптической плотности контролируется процессом междофектной безызлучательной туннельной рекомбинации с участием данных дырочных центров и электронных  $\text{Li}^0$ -центров, представляющих собой нейтральные атомы лития. При 290 K  $\text{Li}^0$ -центры совершают термостимулированную одномерную миграцию, которая не сопровождается выходом носителей заряда в зону проводимости или валентную зону. Показано, что кинетика импульсной катодоллюминесценции LBO контролируется рекомбинационным процессом с участием двух конкурирующих дырочных центров, взаимодействующих через валентную зону, и мелких электронных центров  $\text{B}^{2+}$ . Излучательная рекомбинация обуславливает характерную  $\sigma$ -поляризованную люминесценцию LBO в области 4.0 eV.

Кристалл трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$  (LBO) принадлежит пространственной группе  $Pna2_1$ , содержит четыре формульные единицы в орторомбической элементарной ячейке с параметрами  $a = 8.4473$ ,  $b = 7.3788$ ,  $c = 5.1395$  Å. Два из трех неэквивалентных атомов бора имеют плоскую трехкоординированную структуру связей, схожую с  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Третий атом бора имеет тетраэдрическую четырехкоординированную структуру связей. Выделяют пять неэквивалентных атомов кислорода. Структура кристалла представляет собой боро-кислородный каркас с ионами лития, расположенными в сообщающихся полостях каркаса [1]. Эти полости образуют сквозные каналы вдоль оси  $c$  (ось  $2_1$ ), что создает благоприятные предпосылки для возникновения ионной проводимости. Экспериментальные исследования электропроводности кристаллов LBO выявили квазиодномерную ионную проводимость, которая обусловлена движением катионов  $\text{Li}^+$  по этим каналам [2]. Наличие решетки подвижных катионов должно самым серьезным образом сказываться на динамике электронных возбуждений и особенностях радиационного дефектообразования. В наших предыдущих работах этот аспект был исследован на примере кристаллов с решеткой подвижных катионов лития ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$  (LTB) [3]) и водорода ( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (ADP) и  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (KDP) [4]). Величина удельной электропроводности кристалла LBO вдоль оси  $c$ , измеренная при 290 K на переменном токе, составляет  $\sigma = 7 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  [2], что примерно в 20 раз выше, чем для кристалла LTB в идентичных условиях. В этой связи исследование LBO представляет фундаментальный интерес не только с

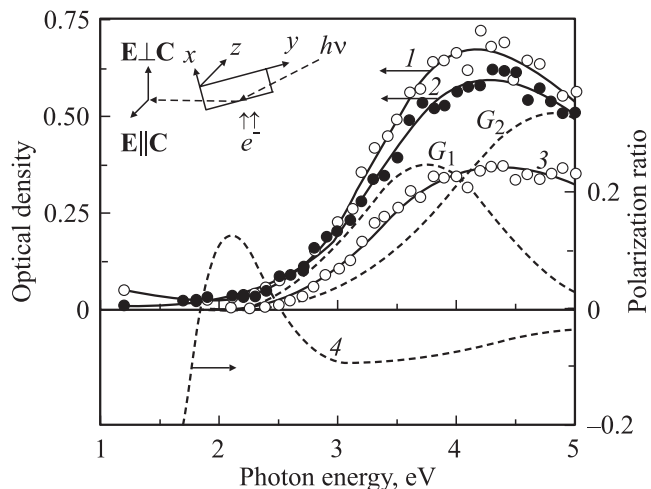
точки зрения его индивидуальных свойств, но и с точки зрения эволюции некоторых общих свойств, обусловленных динамикой подрешетки подвижных катионов, в ряду широкозонных нелинейно-оптических кристаллов ADP–KDP–LTB–LBO.

Цель настоящей работы — исследование кристаллов LBO методом люминесцентной и оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком.

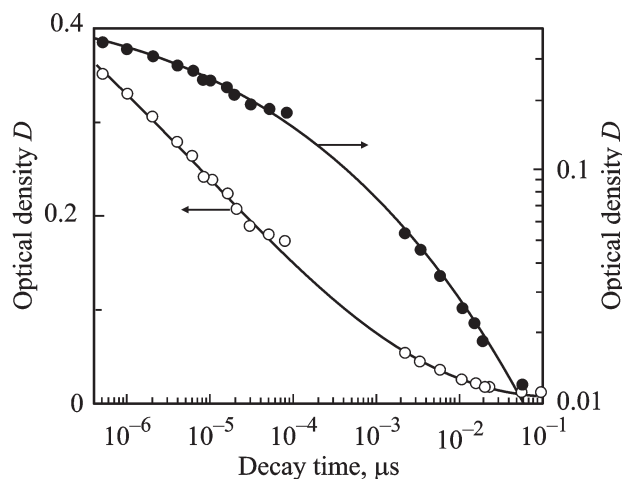
## 1. Эксперимент

В работе использованы неактивированные кристаллы трибората лития  $\text{LiB}_3\text{O}_5$ , технология выращивания которых описана в [5]. Образцы  $8 \times 8 \times 1$  mm имели полированные плоско-параллельные поверхности лазерного качества. Направления кристаллографических осей и геометрия эксперимента показаны на рис. 1.

Подробное описание экспериментальной установки и особенностей метода люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением приведено в [6]. Специфические детали эксперимента изложены в нашей предыдущей работе [3]. При измерении зависимостей короткоживущего оптического поглощения (КОП) и импульсной катодоллюминесценции (ИКЛ) от мощности возбуждения длительность импульса возбуждения оставалась постоянной. Регулировка мощности при этом осуществлялась с помощью калиброванных сетчатых диафрагм.



**Рис. 1.** Спектры поляризованного КОП кристалла LBO при 290 К, измеренные в конфигурации  $E \perp C$  (1, 3),  $E \parallel C$  (2) сразу после окончания импульса возбуждения (1, 2) и с задержкой  $10 \mu s$  (3); поляризационное отношение (4).  $G_0 \dots G_2$  — выделенные элементарные полосы.



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

Для поляризационных измерений использовались призмы Рошона (КОП) и Франка–Рихтера (ИКЛ). Степень поляризации оценивалась по формуле

$$P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp}), \quad (1)$$

где индексы  $\parallel$  и  $\perp$  соответствуют ориентации электрического вектора зондирующего света параллельно или перпендикулярно направлению [001] (далее ось  $C$ ),  $I$  — интенсивность люминесценции для ИКЛ или оптическая плотность в случае КОП.

На рис. 1 представлены спектры с временным разрешением поляризованного КОП кристалла LBO при 290 К, измеренные в конфигурациях  $E \perp C$  и  $E \parallel C$ . Спектры состоят из трех частично перекрывающихся

полос гауссовой формы при 2.24, 3.75 и 4.82 eV (табл. 1). Основные параметры полос соответствуют таковым для исследованных нами ранее неполяризованных спектров стабильного (80 К) и короткоживущего (295 К) оптического поглощения кристаллов LBO при возбуждении электронным пучком [7,8]. Дихроизм оптического поглощения сравнительно невелик. Из табл. 1 следует, что элементарные полосы КОП  $G_0 \dots G_2$  характеризуются степенью поляризации +30, -13 и около -1% соответственно. Наблюдаемая спектральная зависимость степени поляризации в области 2–5 eV обусловлена суперпозицией элементарных полос  $G_0 \dots G_2$ , а в более длинноволновой области — вкладом инфракрасной полосы КОП с максимумом, расположенным ниже 1 eV (рис. 1).

При 290 К затухание КОП LBO происходит довольно равномерно по спектру (рис. 1) и за время меньше 1 s наблюдается полное восстановление оптической прозрачности кристалла. Основной компонент кинетики затухания КОП в полосах  $G_0 \dots G_2$  характеризуется медленным монотонным спадом оптической плотности, наблюдаемых во временной области не менее шести декад (рис. 2). При этом в ограниченной области времени затухания около трех-четырех декад оптическая плотность аппроксимируется линейной функцией логарифма времени. С другой стороны, на том же самом временном интервале кинетика КОП хорошо спрямляется в двойных логарифмических координатах, что позволяет аппроксимировать ее степенной функцией

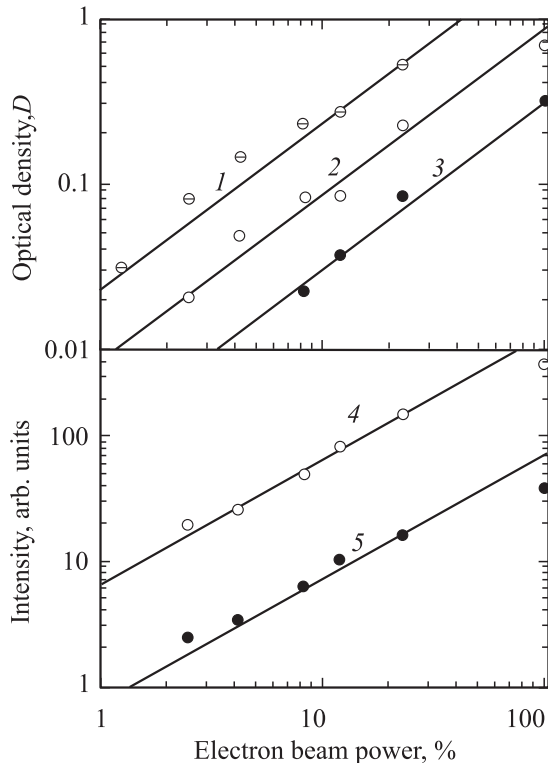
$$D(t) \propto t^{-p}, \quad (2)$$

где  $p$  — показатель асимптотики. Величина  $p$  несколько зависит от времени затухания и находится в пределах 0.04–0.20. Известно [9], что подобные свойства присущи кинетике междефектной туннельной рекомбинации. Для случая, когда концентрация одного из

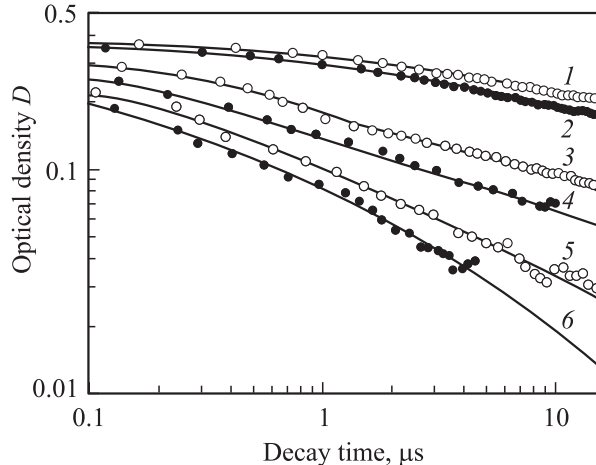
**Таблица 1.** Параметры спектров поляризованного КОП LBO при 295 К, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения ( $D_{\max}$ ) и спустя  $10 \mu s$  ( $D(10 \mu s)$ )

Band	$E \parallel C$		$E \perp C$	
	$D_{\max}$	$D(10 \mu s)$	$D_{\max}$	$D(10 \mu s)$
$E_{m1}, eV$	2.24	2.24	2.24	2.24
$\Delta E_1, eV$	0.94	0.94	0.94	0.94
$D_{01}$	0.028	0.013	0.015	0
$E_{m2}, eV$	3.75	3.75	3.75	3.75
$\Delta E_2, eV$	1.4	1.4	1.4	1.4
$D_{02}$	0.286	0.106	0.374	0.169
$E_{m3}, eV$	4.82	4.82	4.82	4.82
$\Delta E_3, eV$	2.04	2.04	2.04	2.04
$D_{03}$	0.494	0.294	0.504	0.305

Примечание.  $E_m$ ,  $\Delta E$ ,  $D_0$  — положение максимума, ширина на полувисоте и амплитуда полосы соответственно.



**Рис. 3.** Зависимость оптической плотности (1–3) и интенсивности люминесценции (4, 5) в полосах при 3.8 (1), 2.8 (2), 2.1 (3) и 3.6 eV (4, 5), измеренные сразу после окончания импульса (1–4) и в максимуме „разгорания“ ИКЛ (5), от мощности электронного пучка для кристалла LBO при 290 К.



**Рис. 4.** Кинетика КОП кристалла LBO в полосе 3.8 eV при 304 (1), 353 (2), 420 (3), 480 (4), 568 (5) и 618 К (6).

партнеров рекомбинации  $N$  существенно превышает концентрацию дефектов другого сорта  $n$ , обуславливающих наблюдаемое КОП, имеет место уравнение [9]

$$n(t) = n_0 \exp\left(-\frac{4}{3} \pi a^3 N \ln^3(v_0 t)\right), \quad (3)$$

где  $v_0$  — предэкспоненциальный множитель,  $a$  — половина радиуса Бора, определяющие вероятность туннель-

ного переноса электрона  $W$

$$W(r) = v_0 \exp\left(-\frac{r}{a}\right). \quad (4)$$

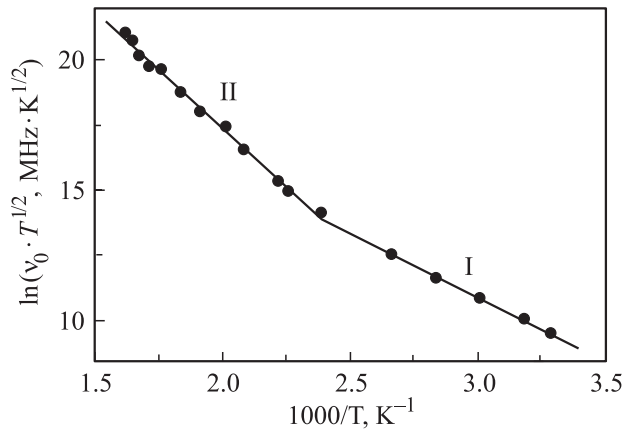
На рис. 2 представлены результаты аппроксимации кинетики КОП LBO в полосе при 3.8 eV зависимостью (3) в области времен затухания около пяти декад.

Увеличение мощности импульса возбуждения приводит к увеличению начальной концентрации радиационных дефектов, создаваемых этим импульсом. При этом происходит некоторое „укорочение“ кинетики затухания КОП. В двойных логарифмических координатах величина начальной оптической плотности  $D_0$ , пропорциональная начальной концентрации радиационных дефектов, возрастает по линейному закону с единичным наклоном во всем исследованном диапазоне спектра (рис. 3). Это может свидетельствовать о собственной природе центров окраски LBO и о едином механизме разрушения радиационных дефектов, обуславливающих различные полосы КОП LBO.

Нагрев кристалла также приводит к „укорочению“ кинетики затухания КОП (рис. 4), но при этом начальное значение оптической плотности  $D(t \rightarrow 0)$  остается неизменным. Детальный анализ КОП при различных температурах позволил выделить дополнительный быстрый экспоненциальный компонент кинетики затухания КОП. При 315 К его начальная интенсивность составляет около 30% от таковой для основного компонента (3), а постоянная времени  $\tau = 3 \mu\text{s}$ . Косвенным подтверждением существования этого компонента служат также результаты количественного сопоставления кинетики КОП в различных спектральных интервалах в области относительно малых времен затухания. Действительно, относительное затухание полос  $G_0$  и  $G_2$  за первые  $2 \mu\text{s}$  достигает 20%, а за первые  $10 \mu\text{s}$  — 40%. Те же цифры для полосы  $G_1$  составляют 40 и 60%. Это явно указывает на наличие в кинетике КОП дополнительного быстрого компонента с микросекундным временем затухания, проявляющегося преимущественно в полосе  $G_1$ . В этой связи аппроксимацию кинетики КОП в области коротких времен затухания при различных температурах проводили суммой двух компонентов: быстрый экспоненциальный компонент и зависимость (3). Температурная зависимость  $\tau$  быстрого компонента подчиняется закону Аррениуса с энергией активации около 215 meV. Температурная зависимость медленного компонента (3) определяется предэкспоненциальным множителем  $v_0(T)$ . Согласно [10],

$$v_0(T) = \frac{C}{T^{1/2}} \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right), \quad (5)$$

где  $C$  — константа,  $E_a$  — энергия активации туннелирования. В результате аппроксимации медленного компонента кинетики КОП зависимостью (3) при фиксированном значении  $a^3 N = 4.3 \cdot 10^{-4}$  получены значения  $v_0$  для различных температур. В аррениусовых координатах



**Рис. 5.** Температурная зависимость параметра  $\nu_0$  кинетики КОП кристалла LBO в полосе при 3.8 eV.

зависимость  $\nu_0(T) \cdot T^{1/2}$  спрямляется в двух температурных интервалах (интервалы I и II на рис. 5) с энергиями активации  $E_a = 420$  и  $770$  eV соответственно.

Помимо короткоживущего оптического поглощения при возбуждении электронным пучком в кристалле LBO наблюдается вспышка катодолюминесценции, характеризующаяся наличием быстрых и инерционных компонентов кинетики затухания. На рис. 6 представлены спектры ИКЛ с временным разрешением. Спектр ИКЛ, измеренный сразу после окончания импульса возбуждения, состоит из нескольких элементарных полос гауссовой формы (табл. 2) и широкополосного пьедестала высотой около 7% от наблюдаемого максимума. Спектр инерционной ИКЛ, измеренный с задержкой 1 или  $10 \mu\text{s}$  представлен одной полосой при 3.94 eV (FWHM = 1.0 eV). При задержке в  $100 \mu\text{s}$  наблюдается длинноволновый сдвиг полосы на 0.15 eV ( $E_m = 3.79$  eV, FWHM = 0.51 eV).

**Таблица 2.** Параметры спектра быстрой ИКЛ LBO при 295 К

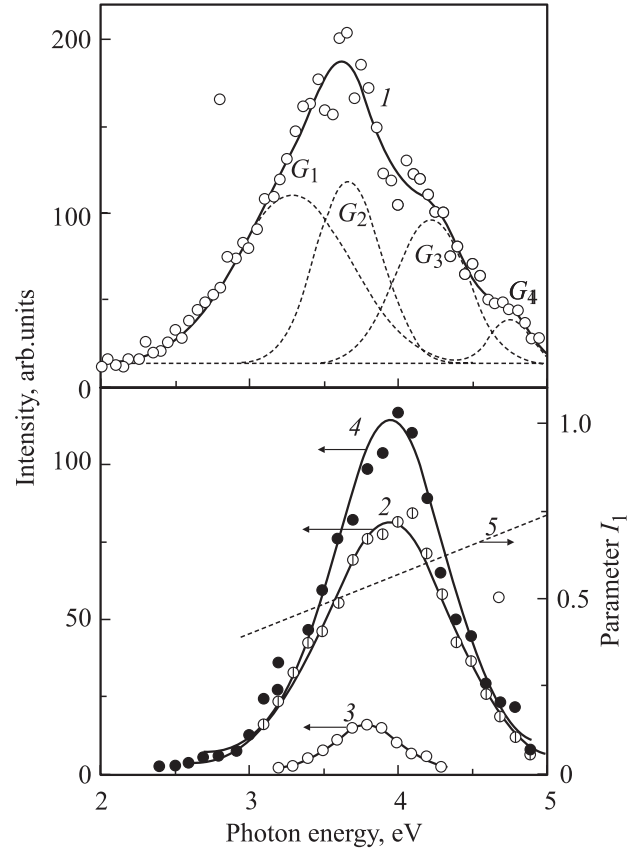
Band	$G_1$	$G_2$	$G_3$	$G_4$
$E_m$ , eV	3.28	3.66	4.22	4.75
$\Delta E$ , eV	0.93	0.53	0.57	0.33
A, %	51.6	55.7	44.2	13.5

Примечание.  $E_m$ ,  $\Delta E$  — положение максимума и ширина на полувысоте; A — амплитуда полосы в % от наблюдаемого максимума ИКЛ.

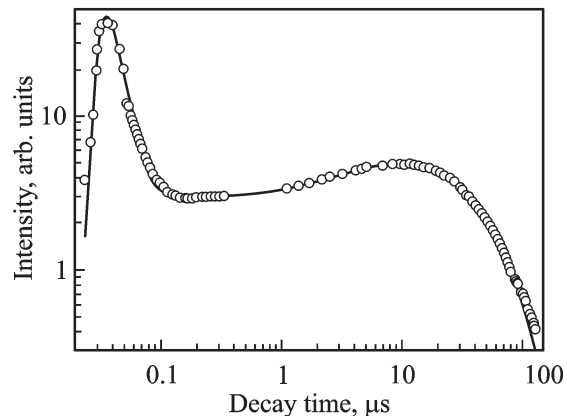
Кинетика затухания ИКЛ представлена на рис. 7. Ее особенностью является наличие инерционной стадии во временной области 1– $10 \mu\text{s}$ , где наблюдается „разгорание“ люминесценции. Кинетика ИКЛ LBO в области времен затухания до  $200 \mu\text{s}$  формально аппроксимирована выражением

$$I(t) = A_0 \exp(-t/\tau_1) + A_1 \exp(-t/\tau_2) + I_0(1 - I_1 \exp(-t/\tau_3)) \exp(-t/\tau_4). \quad (6)$$

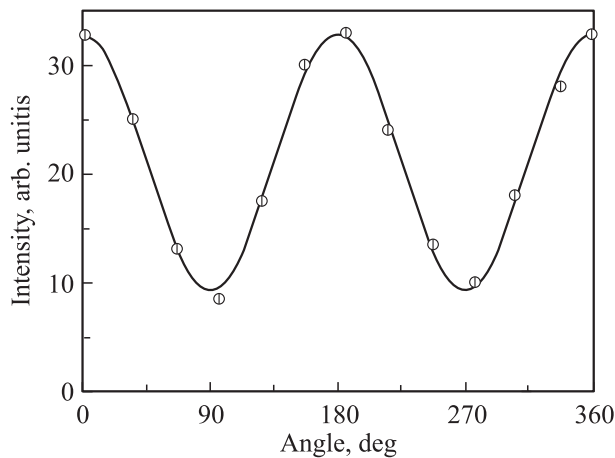
Параметры аппроксимации зависят от условий эксперимента (температура образца, мощность возбуждения и полоса люминесценции). Так, для кинетики затухания ИКЛ в полосе при 3.8 eV при 23% мощности возбуждения и 295 К получены следующие параметры аппроксимации:  $A_0 = 35.66$ ,  $A_1 = 0.14$ ,  $I_0 = 3.62$ ,  $I_1 = 0.62$ ,  $\tau_1 = 12$  ns,  $\tau_2 = 200$  ns,  $\tau_3 = 6.3 \mu\text{s}$  и  $\tau_4 = 40 \mu\text{s}$ . Локаль-



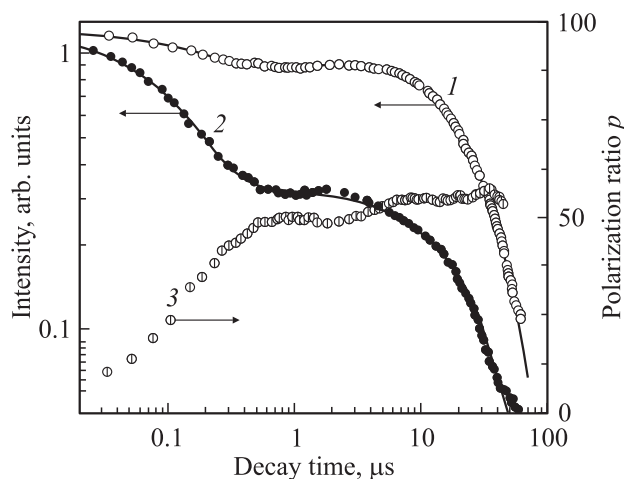
**Рис. 6.** Спектры ИКЛ LBO при 290 К, измеренные непосредственно после окончания импульса возбуждения, с задержкой 10 (2) и  $100 \mu\text{s}$  (3); спектральные зависимости параметров кинетики  $I_0$  (4) и  $I_1$  (5).



**Рис. 7.** Кинетика затухания ИКЛ в полосе при 3.8 eV кристалла LBO при 300 К и 23% мощности возбуждения.



**Рис. 8.** Поляризация ИКЛ LBO в полосе при 3.8 eV при вращении анализатора в плоскости (010), измеренная с задержкой 10  $\mu\text{s}$ . За начало отсчета угла принято  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ .



**Рис. 9.** Кинетика затухания поляризованной ИКЛ, измеренная с помощью полосового светофильтра СС-4 (2.7–3.3 eV) для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  (1),  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$  (2), и поляризационное отношение (3).

ный минимум интенсивности ИКЛ ( $I_{\min}$ ) приходится на область времен затухания 100–200 ns. Максимум „разгорания“ лежит в области 10  $\mu\text{s}$ . На рис. 3 приведены зависимости интенсивности ИКЛ от мощности возбуждения, измеренные сразу после окончания импульса возбуждения ( $I(0)$ ) и в максимуме „разгорания“. За исключением точки, соответствующей 100% мощности возбуждения, экспериментальные данные в двойных логарифмических координатах аппроксимируются прямыми с единичным наклоном (рис. 3). Отметим, что при изменении мощности возбуждения сохраняются значение параметра  $I_1$  и соотношение  $I(0)/I_{\min}$ , которое в полосе при 3.6 eV составляет около 12.

На рис. 6 приведены спектральные зависимости параметров кинетики  $I_0$  и  $I_1$ . Из рис. 6 следует, что спектральная зависимость параметра  $I_0$  соответствует спектру инерционной ИКЛ LBO. Это неудивительно, поскольку именно параметр  $I_0$  определяет начальную

интенсивность инерционной ИКЛ. Параметр  $I_1$  в спектральной области 3–5 eV линейно возрастает от 0.40 до 0.74 (рис. 6). Это приводит к увеличению соотношения между минимумом интенсивности в области 0.1–1  $\mu\text{s}$  и максимумом при 10  $\mu\text{s}$ , т.е. в коротковолновой части спектра эффект „разгорания“ инерционной ИКЛ становится более выраженным. В области спектра ниже 3 eV интенсивность инерционной ИКЛ понижается до уровня, соизмеримого с интенсивностью „хвостов“ быстрой ИКЛ в области времен затухания 100–200 ns. Это приводит к максимовке эффекта „разгорания“ в видимой области спектра.

На рис. 8 представлена угловая зависимость поляризации инерционной ИКЛ в полосе при 3.8 eV, измеренная в максимуме „разгорания“ при вращении анализатора в плоскости (010). За начало отсчета угла  $\vartheta$  принято  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$ . Экспериментальные данные аппроксимированы зависимостью

$$I(\vartheta) = A_0 + A_1 \cdot \cos^2 \vartheta, \quad (7)$$

где  $A_0$  и  $A_1$  — параметры аппроксимации. Степень поляризации, оцененная по результатам аппроксимации (рис. 8), составила +56%.

На рис. 9 показана кинетика затухания поляризованной ИКЛ, измеренная с использованием полосового светофильтра СС-4 (2.7–3.3 eV) для  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{C}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{C}$ . В кинетике затухания поляризованной ИКЛ выделены два основных экспоненциальных компонента с постоянными времени 150 ns и 26  $\mu\text{s}$ , отличающиеся степенью поляризации. По результатам аппроксимации определено, что степень поляризации этих компонентов составляет –26 и 56% соответственно. Суперпозиция этих двух компонентов с различной степенью поляризации и обуславливает наблюдаемую эволюцию поляризационного отношения  $p$  (рис. 9): в области 200–500 ns степень поляризации ИКЛ возрастает от 10 до 48% и далее плавно повышается до 56% в микросекундной области времен затухания.

## 2. Обсуждение результатов

Детальное сопоставление основных свойств короткоживущего оптического поглощения кристаллов LBO (рис. 1–3) и ЛТВ [3] однозначно свидетельствует об их сходстве. Согласно предложенной нами ранее модели, оптическое поглощение неактивированных кристаллов ЛТВ [3] и LBO [7] в видимой и УФ-областях спектра обусловлено оптическими переходами дырки с локального уровня дефекта на состояния валентной зоны (ВЗ) кристалла. Профиль спектра КОП при этом в значительной мере определяется плотностью состояний ВЗ. Энергетический порог начала оптического поглощения соответствует энергии оптического перехода между локальным уровнем дырочного центра и вершиной валентной зоны, т.е. энергии оптической активации  $E_0$  дырочного центра. Используя соотношение

Лиддейна–Сакса–Теллера, оценим эту энергию по известным значениям энергий термической активации  $E_T$  (0.25 eV для LTB и 0.5 eV для LBO).

$$E_O \approx E_T \cdot \epsilon(0)/\epsilon_\infty, \quad (8)$$

где  $\epsilon(0)$  и  $\epsilon_\infty$  — статическая и высокочастотная диэлектрические проницаемости кристалла. Приняв для грубой оценки  $\epsilon(0)/\epsilon_\infty$  равным 8 (LTB) и 4 (LBO), получим  $E_O \approx 2$  eV для обоих кристаллов. Это вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными спектрами КОП LTB [3] и LBO (рис. 1).

Локальный уровень дырочного  $O^-$  центра в кристалле LBO образуется путем отщепления состояний потолка ВЗ в запрещенную зону вблизи отрицательно заряженного дефекта — вакансии лития [11,12]. При формировании центра  $O^-$  дырка локализуется на атоме кислорода, соединяющем трех- и четырехкоординированные атомы бора, т.е. на стыке фрагментов  $BO_4$  и  $BO_3$  [13]. Потолок ВЗ LBO образован почти чистыми  $2p$ -орбиталями атомов кислорода, принадлежащими главным образом структурным фрагментам  $BO_4$  [14–16]. Поэтому механизм оптического поглощения мы связываем с фотоиндуцированным переносом дырки между  $2p$ -состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития. В рамках теории поляронов малого радиуса это трактуется как межполяронное поглощение. При 290 К дырка совершает термоактивированную и туннельную миграцию между четырьмя почти эквивалентными анионами, окружающими вакансию. Это может являться одной из причин низкой степени поляризации КОП (рис. 1). Отметим, что подобный сравнительно небольшой оптический дихроизм КОП при 290 К был обнаружен нами ранее также для кристаллов LTB [3], ADP и KDP [4].

В области 2–2.5 eV оптическое поглощение кристаллов LBO (рис. 1) и LTB [3] имеет, по-видимому, другую природу. Оно отличается знаком поляризации, характеризуется сравнительно небольшим значением наведенной оптической плотности и может быть обусловлено, на наш взгляд, внутривольным поглощением, т.е. оптическими переходами между расщепленными в кристаллическом поле  $2p$ -орбиталями одного и того же атома кислорода. С формальной точки зрения, переходы  $p_z \rightarrow p_x, p_y$  запрещены правилом отбора Лапорта, однако в реальной ситуации запрет частично снимается, и имеют место переходы с малой силой осциллятора ( $f < 10^{-5}$ ), которые обуславливают слабую полосу ОП в относительно длинноволновой части спектра [17]. Используя данные табл. 1 для полосы 2.25 eV КОП LBO, по формуле из [18] оценим энергию соответствующих фононов

$$\hbar\omega = \frac{(\Delta E)^2}{8E_m} = \frac{(0.94)^2}{8 \cdot 2.25} \approx 49 \text{ meV}. \quad (9)$$

Для сравнения отметим, что в кристаллах LTB и LBO известна фононная мода  $342 \text{ cm}^{-1}$  (42 meV) [19,20], кроме того, в различных соединениях лития, включая LTB

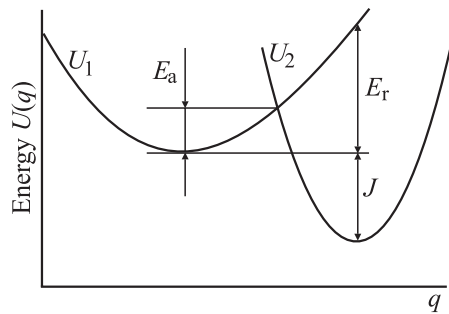
и LBO, наблюдалась колебательная полоса поглощения около  $420 \text{ cm}^{-1}$  (52 meV), обусловленная колебаниями ионов лития в кислородном окружении [21].

Дырочные центры окраски, обуславливающие КОП, являются собственными дефектами решетки LBO, концентрация которых в двойных логарифмических координатах возрастает линейно при увеличении мощности импульса возбуждения почти на два порядка (рис. 3). Для эффективного формирования больших концентраций сравнительно долгоживущих дырочных центров при облучении необходимо наличие соответствующего количества электронных центров захвата на основе собственных дефектов решетки. Поскольку литиевая вакансия входит в состав обсуждаемого дырочного центра, естественно предположить, что электронным центром является антиморфный дефект — междоузельный атом лития. Подобный механизм формирования при 290 К электронных центров был обнаружен нами ранее при исследовании короткоживущего оптического поглощения кристаллов LTB ( $Li^0$ -центр) [3], ADP и KDP ( $H^0$ -центр) [4]. Общими свойствами этих кристаллов являются наличие подрешетки подвижных катионов (литий — в LTB и LBO; водород — в ADP и KDP), в которой происходит формирование антиморфных метастабильных дефектов, и туннельный механизм их безызлучательной перезарядки, обуславливающий кинетику затухания КОП согласно уравнению (3).

Особенности динамики подвижных катионов, присущие каждому из этих кристаллов, сказываются на кинетике затухания КОП. Так, кристаллы ADP и KDP относятся к системам с фазовым переходом типа порядок–беспорядок и характеризуются температурой Кюри  $T_c$  148 и 123 К соответственно. Известно [22], что сегнето- и антисегнетоэлектрики типа порядок–беспорядок в параэлектрической фазе проявляют многие свойства, присущие суперинным проводникам. При 290 К ADP и KDP находятся в параэлектрической фазе и обладают ионной проводимостью по катионам водорода. Это приводит к появлению в кинетике затухания КОП ADP и KDP дополнительных медленных гиперболических компонентов секундного диапазона, обусловленных диффузионно-контролируемой аннигиляцией водородных вакансий и междоузельных ионов водорода [4]. При переходе от ADP к KDP наблюдалось уменьшение постоянной времени и увеличение амплитуды гиперболического компонента, что количественно согласуется с известными данными по диффузии и ионной электропроводности этих кристаллов.

Основные свойства медленного компонента затухания КОП LBO (рис. 2–4) качественно и количественно сопоставимы с таковыми для кинетики затухания КОП LTB [3], что несомненно определяется общими чертами динамики подвижных катионов. Однако в обоих случаях не удалось обнаружить гиперболический компонент затухания КОП, обусловленный диффузионно-контролируемой аннигиляцией литиевых вакансий и подвижных ионов лития. В то же время известно, что величина





**Рис. 10.** Конфигурационные кривые потенциальной энергии движения атомов при локализации электрона на доноре ( $U_1$ ) и акцепторе ( $U_2$ ).  $q$  — конфигурационная координата,  $E_a$  — энергия активации,  $J$  — тепловой эффект туннелирования,  $E_r$  — энергия реорганизации системы.

электропроводности, измеренная при 290 К на переменном токе, возрастает почти на три порядка при переходе от KDP к LTB, а электропроводность кристалла LBO вдоль оси  $c$  в 20 раз выше таковой для кристалла LTB в идентичных условиях [2]. Отсутствие гиперболического компонента в кинетике затухания КОП неудивительно, так как, по данным ядерного магнитного резонанса, диффузионный транспорт катионов лития в кристалле LBO происходит лишь при температурах выше 500 К и характеризуется энергией активации 760 meV [23,24]. При более низких температурах имеет место прыжковый механизм движения  $\text{Li}^+$  ионов с энергией активации 430 meV [25–27]. Оба значения энергий активации вполне согласуются с нашими данными, полученными при анализе температурной зависимости кинетики КОП LBO (рис. 5). В этой связи мы полагаем, что наблюдаемая температурная зависимость вероятности туннельной перезарядки центров КОП в боратах лития обусловлена термостимулированной миграцией катионов  $\text{Li}^+$ .

Известно [28], что процесс туннельной рекомбинации может быть безызлучательным или излучательным. В первом случае разница в энергии начального и конечного состояния системы (тепловой эффект туннелирования  $J$  на рис. 10) передается кристаллической решетке преимущественно в области дырочных центров, возбуждая колебания или смещения ионов. Во втором случае — туннелирование сопровождается люминесценцией. Во всех исследованных нами кристаллах с подвижными катионами ADP, KDP [4], LTB [3] и LBO (рис. 1–7) кинетика затухания ИКЛ не может быть представлена в виде производной по времени от закона затухания оптической плотности, которая в свою очередь пропорциональна концентрации рассматриваемых центров окраски. Это предполагает безызлучательный характер туннельной рекомбинации в паре (подвижный катион–дырочный полярон). Мы полагаем, что именно подвижность  $\text{Li}^0$ -центра в LTB и LBO (или  $\text{H}^0$ -центра в ADP и KDP), являющегося одним из партнеров туннелирования, является причиной безызлучательной туннельной рекомбинации. Для сравнения отметим, что

в щелочно-галогидных кристаллах туннельная люминесценция может эффективно подавляться в результате взаимодействия туннелирующего электрона с локальными колебательными модами или при изменении пространственной ориентации партнеров туннелирования. При температурах, соответствующих подвижности на ионном уровне одного из партнеров, туннельная люминесценция в ЩГК также не проявляется [28]. В кристалле LBO нестабильность литиевой подрешетки начинает проявляться при температурах выше 240 К [29] и это значение может быть принято в качестве температуры приобретения подвижности дефектом  $\text{Li}^0$ .

На рис. 10 в конфигурационных координатах дано схематическое представление энергетических уровней партнеров туннелирования и определены энергетические параметры процесса. Из теории туннельных процессов [10] следует, что с ростом температуры эффективность туннелирования может повышаться, понижаться или оставаться неизменной в зависимости от соотношения величины теплового эффекта  $J$  и энергии реорганизации системы  $E_r$ . Как следует из наших данных по LTB [3] и LBO (рис. 5), в боратах лития реализуется первый случай, соответствующий  $J < E_r$ . Это косвенным образом свидетельствует, что локальный уровень электронного центра  $\text{Li}^0$  должен быть расположен глубоко в запрещенной зоне кристалла.

Безызлучательный характер туннельной рекомбинации в паре (подвижный катион–дырочный полярон) предполагает, что ИКЛ и КОП в боратах лития контролируются различными релаксационными процессами. Детальное сопоставление наших результатов по ИКЛ боратов лития показывает, что ситуация с ИКЛ в кристалле LBO (рис. 6–9) кардинально отличается от таковой для LTB [3]. В частности, наблюдается „разгорание“ медленного компонента люминесценции. Характерное время этого разгорания практически совпадает с постоянной времени короткого компонента кинетики затухания КОП, тогда как постоянная времени короткого компонента ИКЛ близка к длительности возбуждающего импульса. Похожее „разгорание“ ИКЛ наблюдалось ранее в некоторых других сложных кристаллических системах, например в хлоратах  $(\text{K},\text{Na})\text{ClO}_3$  и нитратах  $(\text{K},\text{Na})\text{NO}_3$  [30], а также в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [31]. Несмотря на то что физической модели данного явления в [30,31] предложено не было, сам факт наблюдения, на наш взгляд, свидетельствует о значительной общности физических процессов, приводящих к „разгоранию“ ИКЛ в этих системах и кристалле LBO.

Нами ранее была предложена рекомбинационная модель разгорания ИКЛ в кристалле LBO, базирующаяся на системе двух конкурирующих дырочных центров окраски типа  $\text{O}^-$  (обозначим их как центры „ $a$ “ и „ $b$ “), взаимодействующих через валентную зону [32,33]. В рамках этой модели полагается, что дырочные центры  $a$  и  $b$  различны по своим свойствам: центр  $a$  является люминесцентно-активным, а центр  $b$

обуславливает КОП и одновременно служит „резервуаром“ для накопления дополнительного количества носителей заряда, вызывающего разгорание ИКЛ на более поздних стадиях. Модель дает количественные соотношения между формальными параметрами кинетики ИКЛ и ИКЛ, параметрами центров окраски и концентрацией локализованных носителей заряда. Однако в [32,33] не были выяснены причины различия дырочных центров  $a$  и  $b$  в LBO и причины отсутствия системы таких центров в родственном кристалле LTB.

Проведенный в настоящей работе анализ зависимости кинетики ИКЛ от мощности возбуждения (рис. 3) свидетельствует, что конкурирующие дырочные центры, ответственные за „разгорание“ ИКЛ являются собственными (непримесными) дефектами решетки, которые формируются в литиевой подрешетке при воздействии электронного пучка. При отсутствии расчетных данных по механизмам радиационного дефектообразования в катионной подрешетке кристаллов боратов лития некоторый свет на эту проблему может пролить анализ структуры литиево-боратных стекол  $x\text{Li}_2\text{O}-(1-x)\text{B}_2\text{O}_3$ , где  $x = 0.2 \dots 0.5$ . Отметим, что формульному составу тетрабората (дибората) лития LTB и трибората лития LBO соответствуют значения параметра  $x = 1/3$  и  $1/4$  соответственно. Из-за отсутствия дальнего порядка в стеклах существует значительное количество структурных фрагментов, которые не могут иметь места в кристаллах с ненарушенной решеткой. Однако при облучении в кристаллах могут формироваться стабильные и метастабильные дефекты, сходные по структуре со „стеклянными“ фрагментами [34]. В этой связи целесообразно рассмотреть известные расчетные данные по структуре анионного окружения катионов лития в литиево-боратных стеклах различного состава.

Локальное окружение катиона лития в этих соединениях зависит как температуры, так и от относительного содержания лития. При этом данные теоретических расчетов [35–37] однозначно указывают на принципиальные отличия триборатного состава ( $x = 1/4$ ) от других литиево-боратных соединений. В [36] рассмотрены различные виды движения металлических катионов в щелочно-боратных стеклах. Показано, в частности, что в нейтральных системах катион  $\text{Me}^+$  скоординирован преимущественно с краями тетраэдров  $\text{BO}_4^-$ , локализован на внешней стороне угла фрагмента  $\text{B}-\text{O}-\text{B}$  и может легко изменять свою позицию поворотом без сколько-нибудь существенных потерь энергии. Лишь в триборате одна позиция стабильнее других. Расчеты методом молекулярной динамики [37] показывают, что в литиево-боратных стеклах имеют место два типа регулярного окружения катиона лития: ( $a$ ) позиция  $\text{Li}^{(a)}$ , сформированная немостиковыми атомами кислорода заряженных тригональных групп с участием мостиковых атомов кислорода нейтральных тригональных групп; ( $b$ ) позиция  $\text{Li}^{(b)}$ , включающая в своем окружении лишь мостиковые атомы кислорода заряженных тетраэдрических и нейтральных тригональных групп.

Поскольку в состав рассматриваемого дырочного центра входит вакансия лития, логично предположить возможность существования центров  $\text{O}^-$  двух типов: с вакансией в позициях  $\text{Li}^{(a)}$  и  $\text{Li}^{(b)}$  соответственно. Наши экспериментальные данные по термостимулированной люминесценции [38] и электронному парамагнитному резонансу [13] кристаллов LBO также свидетельствуют о формировании в них центров  $\text{O}^-$  двух различных конфигураций. Из расчета [37] следует, что относительная заселенность позиций  $\text{Li}^{(a)}$  в стеклах растет с увеличением относительного содержания лития  $x$ , например при переходе от LBO ( $x = 1/4$ ) к LTB ( $x = 1/3$ ). Это означает, что при прочих равных условиях катионная вакансия в позиции  $\text{Li}^{(a)}$  в LBO будет иметь большую стабильность по отношению к реакции аннигиляции с катионом, чем аналогичная вакансия в LTB. По нашему мнению, именно это является одной из причин формирования системы двух конкурирующих дырочных центров  $a$  и  $b$  в LBO и отсутствия заметных проявлений такой системы в LTB.

Помимо этого следует ожидать различия в характере электронной рекомбинации на дырочных центрах вблизи катионных вакансий в позициях  $\text{Li}^{(a)}$  и  $\text{Li}^{(b)}$ . Действительно, для литиево-боратных стекол расчетные результаты [37] предсказывают, что в анионном окружении позиции  $\text{Li}^{(a)}$  присутствуют немостиковые атомы кислорода, тогда как в окружении позиции  $\text{Li}^{(b)}$  их не содержится. Для ряда оксидных кристаллов (например, для  $\text{SiO}_2$  [34]) известна модель дырочного ядра автолокализованного экситона в виде немостикового атома кислорода. В [13] нами было показано, что электронная рекомбинация на центре  $\text{O}^-$  кристалла LBO сопровождается формированием автолокализованного экситона, излучательная аннигиляция которого обуславливает широкополосную люминесценцию при 4.0–4.2 eV. Поскольку в окрестности позиции  $\text{Li}^{(a)}$  условия для формирования немостикового аниона более благоприятны, то и вероятность формирования автолокализованного экситона здесь выше. Это, по нашему мнению, обуславливает различную активность дырочных центров  $\text{O}^-$  типа  $a$  и  $b$  в отношении излучательной рекомбинации и полностью соответствует предложенной нами ранее модели „разгорания“ ИКЛ в кристалле LBO [32,33].

Подытоживая цикл наших исследований по формированию и распаду собственных дефектов в нелинейно-оптических кристаллах с подрешеткой подвижных катионов водорода (ADP, KDP) и лития (LTB, LBO), начатый в [3,4] и продолженный в настоящей работе, отметим ряд общих закономерностей. Так, наличие слабо связанного подвижного катиона в этих кристаллах благоприятствует пространственной сепарации радиационно-индуцированных пар дефектов вакансия–междоузельный атом в катионной подрешетке. Это обуславливает эффективное накопление больших концентраций сравнительно долгоживущих метастабильных электронных (междоузельные атомы  $\text{H}^0$  или  $\text{Li}^0$ ) и дырочных (полярон малого радиуса в окрестности катионной вакансии) центров.



Метастабильное ОП данных кристаллов в видимой и ближней ультрафиолетовой области спектра обусловлено оптическими переходами с состояний ВЗ кристалла на локальный уровень дырочного центра. При этом профиль спектра ОП в значительной мере определяется плотностью состояний ВЗ, а кинетика затухания ОП контролируется процессом безызлучательной туннельной перезарядки в паре (подвижный катион–дырочный полярон). Все наблюдаемые проявления излучательной рекомбинации в этих кристаллах обусловлены участием в рекомбинационном процессе дополнительных электронных и дырочных центров иной природы.

## Список литературы

- [1] H. König, R. Norpe, Z. Anorg. Allg. Chem. **439**, 71 (1978).
- [2] С.Ф. Радаев, Н.И. Сорокин, В.И. Симонов. ФТТ **33**, 12, 3597 (1991).
- [3] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. ФТТ **44**, 6, 1039 (2002).
- [4] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Б.В. Шульгин, М.К. Сатыбалдиева. ФТТ **44**, 5, 845 (2002).
- [5] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. ФТТ **41**, 2, 223 (1999).
- [6] Б.П. Гриценко, В.Ю. Яковлев, Г.Д. Лях, Ю.Н. Сафонов. В кн.: Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстропротекающих процессов: Тез. докл. Всесоюз. конф. ВНИИОФИ, М. (1978). С. 61.
- [7] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, В.Ю. Яковлев. ФТТ **39**, 9, 1535 (1997).
- [8] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov, V.Yu. Yakovlev. J. Lumin. **76-77**, 464 (1998).
- [9] В.Н. Пармон, Р.Ф. Хайрутдинов, К.И. Замараев. ФТТ **16**, 9, 2572 (1974).
- [10] J.J. Hopfield. Proc. Nat. Acad. Sci. (USA) **71**, 3640 (1974).
- [11] А.Ф. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, С.Л. Вотяков. ФТТ **39**, 8, 1380 (1997).
- [12] I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, S.V. Kudyakov, A.V. Kruzhalov. Material Science forum. Trans. Tech. Publications, Switzerland (1997). Vol. **239-241**. P. 239.
- [13] I.N. Ogorodnikov, L.I. Isaenko, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov. Radiat. Measurements **33**, 5, 577 (2001).
- [14] W.Y. Hsu, R.V. Kasowski. J. Appl. Phys. **73**, 8, 4101 (1993).
- [15] А.Б. Соболев, А.Ю. Кузнецов, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. ФТТ **36**, 5, 1517 (1994).
- [16] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. Radiat. Eff. Defect. Solid **134**, 1-4, 69 (1995).
- [17] O.F. Schirmer. J. Phys. C.: Solid Stat. Phys. **11**, 2, L65 (1978).
- [18] O.F. Schirmer, K.W. Blazey, W. Berlinger, R. Diehl. Phys. Rev. B **11**, 11, 4201 (1975).
- [19] L. Kovács, K. Polgár, Á. Péter, R. Capelletti. Mikrochimica Acta. **S14**, 523 (1997).
- [20] L. Kovács, E. Beregi, K. Polgár, Á. Péter. Proc. SPIE **3724**, 256 (1999).
- [21] N.D. Zhigadlo, M. Zhang, E.K.H. Salje. J. Phys.: Condens. Matter. **13**, 6551 (2001).
- [22] Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупова. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. Наука, Л. (1971). 476 с.
- [23] T. Matsuo, M. Shibasaki, N. Saito, T. Katsumata. J. Appl. Phys. **79**, 4, 1903 (1996).
- [24] A. Schirmer, P. Heitjans, B. Bader, P. Freiländer, H.-J. Stöckmann, H. Acketmann. J. Phys.: Condens. Matter. **3**, 24, 4323 (1991).
- [25] R. Guo, S.A. Markgraf, Y. Furukawa, M. Sato, A.S. Bhalla. J. Appl. Phys. **78**, 12, 7234 (1995).
- [26] J.W. Kim, C.S. Yoon, H.G. Gallagher. Appl. Phys. Lett. **71**, 22, 3212 (1997).
- [27] Y. Wang, Y.J. Jiang, Y.L. Liu, F.Y. Cai, L.Z. Zeng. Appl. Phys. Lett. **67**, 17, 2462 (1995).
- [28] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузюков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами. Зинатне, Рига (1991). 382 с.
- [29] С. Матясяк, Ю.В. Шалдин. ФТТ **43**, 8, 1405 (2001).
- [30] В.С. Долганов, Ю.Н. Сафонов. В кн.: Сильноточные импульсные электронные пучки и технологии. Труды СО АН СССР. Новосибирск (1983). С. 81.
- [31] V.V. Mürk, A.I. Kuznetsov, B.R. Namozov. Phys. Stat. Solid. (a) **63**, 1, K131 (1981).
- [32] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, А.В. Кружалов, В.Я. Яковлев. ФТТ **40**, 11, 2008 (1998).
- [33] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov, V.Yu. Yakovlev. Radiat. Eff. Defect. Solid. **150**, 1-4, 299 (1999).
- [34] А.Р. Силинь, А.Н. Трухин. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном  $\text{SiO}_2$ . Зинатне, Рига (1985). 244 с.
- [35] H. Jain. J. Non-Crystal. Solid. **131**, Pt 2, 961 (1991).
- [36] А.С. Зюбин, О.А. Кондакова, С.А. Дембовский. Электрохимия **35**, 9, 1105 (1999).
- [37] С.-П.Е. Varsamis, A. Vegiri, E.I. Kamitsos. Phys. Rev. B **65**, 10, 104203 (2002).
- [38] И.Н. Огородников, А.Ю. Кузнецов, А.В. Поротников. Письма в ЖТФ **20**, 13, 66 (1994).