

04.09.08

Кинетика термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития

© И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай

Уральский федеральный университет,
Екатеринбург, Россия

E-mail: igor.ogorodnikov@bk.ru

(Поступила в Редакцию 25 октября 2011 г.)

Представлены результаты экспериментального и теоретического исследования термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 . Для обоих типов кристаллов в едином экспериментальном цикле проведены измерения кривых термостимулированной люминесценции, спектров и температурных зависимостей интенсивностей стационарной рентгенолюминесценции. В рамках единой модели для данных кристаллов выполнены расчеты рекомбинационных процессов и проведена интерпретация полученных результатов с привлечением всех известных экспериментальных данных.

1. Введение

Кристаллы боратов лития представляют значительный интерес как с фундаментальной, так и с прикладной точек зрения. Они прозрачны в широкой области спектра и обладают высокой радиационно-оптической устойчивостью. Основная область применения данных кристаллов — твердотельные детекторы ионизирующих излучений, силовая коротковолновая лазерная техника, нелинейная и интегральная оптика [1,2]. Широко известность в последние годы получили кристаллы тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (ЛТВ) и трибората лития LiB_3O_5 (LBO). Эти кристаллы перспективны также в качестве оптического материала для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом. Значительное количество атомов бора на элементарную ячейку, большие сечения захвата тепловых нейтронов изотопом ^{10}B , большое количество выделенной энергии на поглощенный нейтрон (суммарная энергия около 2.8 MeV) позволяют использовать реакцию $^{10}\text{B}(n, \alpha)^7\text{Li}$. Наличие атомов лития делает возможной реакцию $^6\text{Li}(n, \alpha)^3\text{H}$, которая имеет преимущества при регистрации низкоэнергетических нейтронов [3]. Благодаря сочетанию радиационно-оптической устойчивости и сравнительно высокой эффективности нелинейного преобразования кристаллы LBO и ЛТВ находят применение в качестве элементов нелинейной и интегральной оптики видимого и ультрафиолетового диапазонов спектра [1,4]. Кристаллы ЛТВ применяются также в твердотельной люминесцентной дозиметрии и акустооптике [5].

Собственные дефекты решетки наиболее изучены для кристаллов LBO. Облучение рентгеновским излучением при 80 К приводит к образованию в них нескольких типов электронных и дырочных центров захвата. Методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и ядерного магнитного резонанса идентифицированы дырочные центры различных типов с обобщенным названием центры типа O^- [6–18]. Центр O^- представляет собой дырку, захваченную на $2p$ -орбитали иона кисло-

рода, находящегося на стыке двух структур BO_3 и BO_4 , с существенной делокализацией электронной плотности в сторону p_z -орбитали атома бора. Различные типы дырочных центров типа O^- в LBO отличаются только лишь способами стабилизации локализованной дырки на ионе кислорода.

Дырочный центр А-типа образуется при стабилизации дырки тетраэдрической структурой BO_4 , слегка искаженной в результате релаксации решетки после захвата дырки. Данный центр, в известном смысле, может быть сопоставлен с самозахваченной (автолокализованной) дыркой. Термическая стабильность дырочного А-центра ограничена температурой 130 К [12].

Дырочный центр В-типа образуется при стабилизации дырки на ионе кислорода отрицательным зарядом литиевой вакансии в первой координационной сфере. Благодаря дополнительной стабилизации температурная стабильность дырочного В-центра достигает 200 К [12].

Электронный центр B^{2+} обнаружен и идентифицирован методом ЭПР после облучения рентгеновским излучением при 80 К [6,7,17]. На основании этих экспериментальных данных и результатов расчета [19,20] наиболее адекватной моделью данного парамагнитного центра считается междоузельный атом бора, захвативший дополнительный электрон. Центр B^{2+} в кристалле LBO термически стабилен до 170 К.

Дырочные центры проявляются также в спектре наведенного низкотемпературного оптического поглощения LBO, представленного широкой полосой при 3.7 eV [13]. Кривые термообесцвечивания сопоставимы с температурными зависимостями неизотермической релаксации парамагнитных центров O^- и B^{2+} [6] и характеризуются двумя этапами отжига центров окраски: в области 130 К и при температурах около 200 К [13]. Именно в этих температурных интервалах обнаружены интенсивные пики термостимулированной люминесценции (ТСЛ), основные из которых расположены при 130 и 240 К [12,18,21,22]. Предпринимались также успешные попытки легирования LBO примесями легких

элементов, например алюминия [23], с целью получения высокотемпературных пиков ТСЛ для последующего использования в твердотельной термолюминесцентной дозиметрии.

В целом, несмотря на то, что совершенно очевидна определяющая роль дырочных центров *A*- и *B*-типов в термостимулированных рекомбинационных процессах в кристаллах боратов лития, многие детали этих процессов остаются неясными и требуют дальнейших исследований.

Нелегированные кристаллы ЛТВ имеют низкую эффективность запасаения светосуммы при 290 К, поэтому усилия исследователей были направлены главным образом на изучение свойств высокотемпературных примесных [5] и собственных [24,25] дефектов решетки, пригодных для дозиметрических применений. Образование дефектов в ЛТВ при температурах ниже комнатной практически не изучено. Нам известна только единичная работа по ТСЛ и температурной зависимости интенсивности стационарной рентгенолюминесценции (РЛ) кристалла ЛТВ в области температур 80–450 К [26].

Можно констатировать, что к настоящему времени для кристаллов ЛТВ и ЛВО получен значительный объем данных по люминесценции, дефектам и термостимулированным процессам. Однако многие вопросы, касающиеся дефектообразования, кинетики термостимулированных рекомбинационных процессов, особенно в подрешетке слабосвязанных катионов лития, остаются до сих пор малоизученными.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики термостимулированных рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития ЛТВ и ЛВО, выполненное на основании экспериментального исследования и математического моделирования рекомбинационных процессов.

2. Детали и результаты эксперимента

В работе исследованы нелегированные кристаллы ЛТВ и ЛВО высокого оптического качества, выращенные в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) [27]. Образцы для исследования были приготовлены в виде полированных плоскопараллельных пластинок размерами $7 \times 7 \times 2 \text{ mm}^3$.

Для возбуждения образцов при исследовании стационарной РЛ и ТСЛ использовали источник излучения с рентгеновской трубкой типа БСВ-2 (Cu-антикатод, $U_a = 40 \text{ kV}$, $I_a = 15 \text{ mA}$). Спектры РЛ в области от 1.5 до 6.2 eV и кривые температурного тушения люминесценции регистрировали с помощью светосильного монохроматора типа МДР-23 (дифракционная решетка 1200 strokes/mm, обратная линейная дисперсия 1 nm/mm) и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106. Образцы при исследовании помещали в малоинерционный вакуумный криостат с кварцевыми окнами и безмасляной системой откачки (вакуум не хуже 10^{-4} Pa). Для регистрации кривых ТСЛ использовали ФЭУ-39. Измерение ТСЛ проводили при скорости

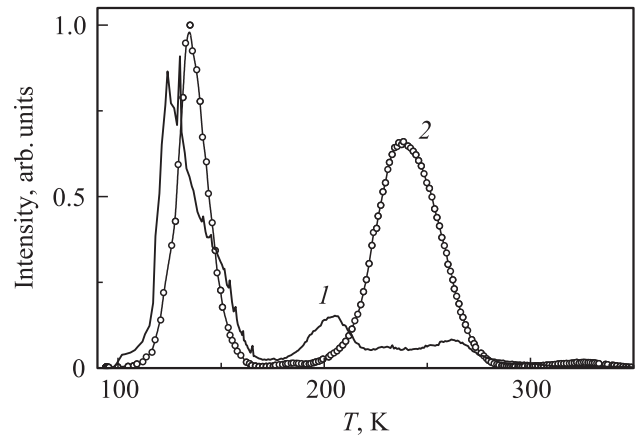


Рис. 1. Кривые ТСЛ кристаллов ЛТВ (1) и ЛВО (2), нормированные на единицу в максимуме интенсивности.

линейного нагрева 0.3 K/s. Регулирование температуры образца в диапазоне от 80 до 500 К проводили с помощью специализированного микропроцессорного контроллера.

Нелегированные кристаллы ЛТВ характеризуются низкой интенсивностью ТСЛ. На кривой ТСЛ доминирует неэлементарный низкотемпературный пик в области 100–150 К и также присутствуют два сравнительно малоинтенсивных пика при 205 и 260 К. Особенностью ТСЛ кристалла ЛТВ является наложение на кривую ТСЛ спонтанных всплесков пироэлектрической люминесценции (рис. 1), которые могут существенно искажать контур регистрируемой кривой. Нелегированные кристаллы ЛВО после рентгеновского облучения при 80 К проявляют интенсивную ТСЛ, сосредоточенную в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Кривая ТСЛ при линейном нагреве представлена двумя основными (135 и 240 К) и двумя сравнительно малоинтенсивными пиками (184 и 325 К). Широкий неэлементарный пик ТСЛ в области 240 К обусловлен суперпозицией двух пиков при 233 и 250 К (рис. 1).

В спектрах стационарной РЛ боратов лития наблюдается широкая неэлементарная полоса свечения в области 3–3.5 eV (рис. 2). Анализ спектров позволяет выделить нескольких различных полос гауссовой формы. Это может свидетельствовать о наличии нескольких центров рекомбинации, отличающихся своими характеристиками.

Температурная зависимость стационарной РЛ кристаллов ЛТВ характеризуется спадом интенсивности при 200 К и максимумом в области 300 К (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры происходит моттовское температурное тушение интенсивности РЛ по закону Мотта с параметрами: энергия активации $E_a = 420 \text{ meV}$, безразмерный предэкспоненциальный множитель $\omega = 5 \cdot 10^5$. На кривой температурной зависимости интенсивности РЛ наблюдается наложение спонтанных всплесков пироэлектрической люминесценции, которые при сравнительно низкой интенсивности

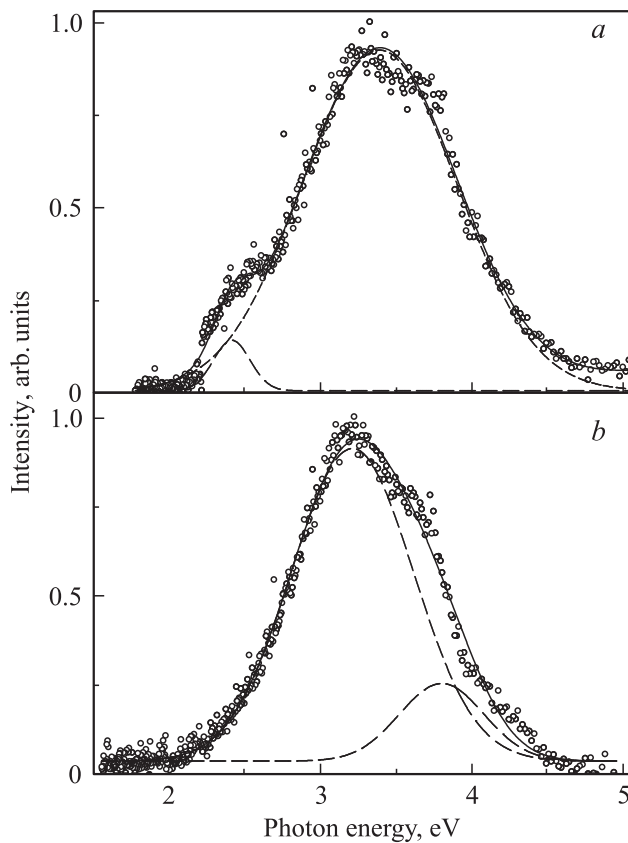


Рис. 2. Спектры РЛ кристаллов LTB (a) и LBO (b) при 95 К. Штриховыми линиями показаны основные элементарные полосы гауссовой формы, сплошная линия — результат аппроксимации.

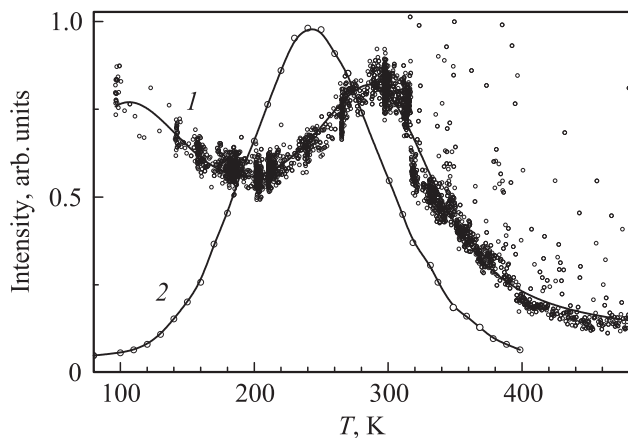


Рис. 3. Температурные зависимости интенсивностей стационарной РЛ кристаллов LTB (1) и LBO (2) в полосе при 3.5 eV.

РЛ создают заметные трудности при обработке экспериментальных данных. Температурная зависимость стационарной РЛ кристаллов LBO имеет максимум при 250 К (рис. 3). При дальнейшем повышении температуры происходит температурное тушение интенсивности РЛ с параметрами $E_a = 290$ meV, $\omega = 2.5 \cdot 10^5$. При пони-

жении температуры от 250 до 80 К интенсивность РЛ понижается в 10–20 раз, что может свидетельствовать об участии мелких центров захвата в рекомбинационном процессе, приводящем к возбуждению стационарной РЛ.

3. Модель и результаты расчета

На рис. 4 представлена качественная картина предполагаемых рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития. Для упрощения диаграммы на ней приведены обозначения только для одного электронного и одного дырочного центров захвата. Для количественного описания модели использовали систему дифференциальных уравнений баланса

$$\begin{cases} \frac{dn_i}{dt} = (P_{ex}h_i + A_iN^-)(v_i - n_i) - \omega_i n_i; \\ \frac{dn_k}{dt} = (P_{ex}h_k + A_kN^+)(v_k - n_k) - \omega_k n_k; \\ \frac{dN^-}{dt} = P_{ex} + \sum_i (\omega_i n_i - A_i N^- (v_i - n_i)) + \sum_k (P_{ex}h_k(v_k - n_k) - r_k n_k N^-); \\ \frac{dN^+}{dt} = P_{ex} + \sum_k (\omega_k n_k - A_k N^+ (v_k - n_k)) + \sum_i (P_{ex}h_i(v_i - n_i) - r_i n_i N^+); \\ 0 = N^- + \sum_i n_i - N^+ - \sum_k n_k. \end{cases} \quad (1)$$

Условные обозначения: P_{ex} — скорость переходов электронов из валентной зоны (ВЗ) в зону проводимости (ЗП) при возбуждении, $cm^{-3} \cdot s^{-1}$; N^- — концентрация

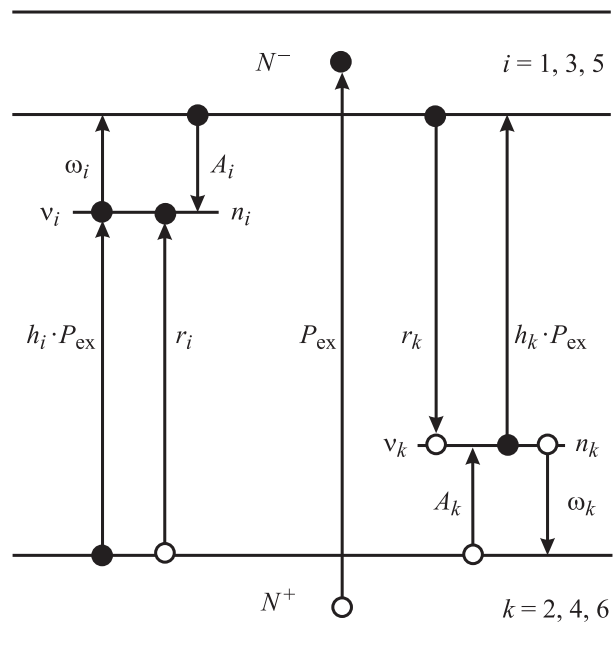


Рис. 4. Схематическая зонная диаграмма рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития.

электронов в ЗП, cm^{-3} ; N^+ — концентрация дырок в ВЗ, cm^{-3} ; h_k и h_i — коэффициенты, характеризующие переходы электронов с дырочных центров захвата в ЗП и из ВЗ на электронные центры захвата при возбуждении, cm^3 ; A_k, A_i — скорости захвата дырок и электронов на центрах захвата, cm^3/s ; ν_k, ν_i — концентрации дырочных и электронных центров захвата, cm^{-3} ; n_k, n_i — концентрации дырок и электронов, локализованных на центрах захвата, cm^{-3} ; r_k, r_i — скорости рекомбинации комплементарных носителей заряда на дырочных и электронных центрах захвата, cm^3/s ; $k = 2, 4, 6$ — индексы дырочных центров захвата; $i = 1, 3, 5$ — индексы электронных центров захвата; ω_k, ω_i — вероятности термической делокализации в единицу времени дырок и электронов, локализованных на соответствующих центрах захвата, s^{-1}

$$\omega = S \cdot \exp\left(-\frac{E}{k_b T}\right), \quad (2)$$

где S — частотный фактор, s^{-1} ; E — энергия термической активации, eV ; T — температура, K ; k_b — постоянная Больцмана. Первые два уравнения системы (1) описывают скорости изменения концентрации локализованных носителей заряда для электронного и дырочного центров. Третье и четвертое уравнения описывают баланс частиц в ЗП и ВЗ. Пятое уравнение является уравнением электронейтральности.

Систему дифференциальных уравнений решали численными методами с помощью разработанного автoра ми программного обеспечения [28], позволяющего учитывать в модели произвольное количество различных типов электронных и дырочных центров. При моделировании неизотермических процессов использовали линейный закон нагрева

$$T = T_0 + \beta \cdot t, \quad (3)$$

где T_0 — начальная температура, K ; β — скорость линейного нагрева, K/s ; t — время от начала нагрева, s . Интегральную интенсивность люминесценции определяли как сумму всех электронных и дырочных процессов излучательной рекомбинации

$$I = N^+ \sum_i r_i n_i + N^- \sum_k r_k n_k. \quad (4)$$

Для адекватного описания экспериментальных данных, полученных для ЛТВ и ЛВО, мы использовали в расчетах шестицентровую модель, состоящую из трех электронных и трех дырочных центров захвата. Параметризацию осуществляли с учетом всех известных экспериментальных данных по кристаллам боратов лития. Особенностью процесса параметризации являлось требование, чтобы один и тот же набор параметров адекватно описывал различные экспериментальные данные, полученные несколькими независимыми методами. В этой связи, при параметризации моделей для обоих кристаллов ЛТВ и

ЛВО, во-первых, использовали полученные в настоящей работе кривые ТСЛ (рис. 1) и температурные зависимости интенсивностей стационарной РЛ (рис. 3). Для кристалла ЛВО, кроме того, использовали дополнительные экспериментальные данные по неизотермической релаксации интенсивностей сигналов ЭПР актуальных парамагнитных центров [6] и данные по кинетике затухания импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) [29]. При этом учитывали, что интенсивность сигнала ЭПР с точностью до масштабного множителя сопоставима с концентрацией соответствующих парамагнитных центров.

Все известные данные по динамике электронных возбуждений и рекомбинационным процессам указывают на значительное сходство кристаллов ЛТВ и ЛВО, поэтому для них была использована единая схема рекомбинационных процессов, а все наблюдаемые в экспериментах различия определяются количественными различиями в значениях некоторых параметров рекомбинационных процессов. В таблице приведены результаты параметризации, на рис. 5–9 представлены результаты расчетов для кристаллов ЛТВ и ЛВО.

4. Обсуждение результатов

Обсудим результаты расчета в свете известных экспериментальных данных. Для краткости обсуждения будем использовать условные обозначения модельных центров, приведенные в таблице.

4.1. ТСЛ и неизотермическая релаксация ЭПР в ЛВО. На рис. 5 представлены рассчитанные кривые ТСЛ и температурные зависимости нормированных концентраций локализованных носителей заряда для кристалла ЛВО при скорости нагрева $\beta = 0.3 \text{ K/s}$. Мелкий электронный центр $E1$ неустановленной при-

Параметры модели для ЛТВ и ЛВО

Параметр	Электронные центры			Дырочные центры		
	$E1$	$E3$	$E5$	$H2$	$H4$	$H6$
$A, 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$	0	1.0	5.0	1.0	5.0	5.0
$n/\nu, \%$	10	5	10	10	5	10
$\nu, 10^{18} \text{ cm}^3$	1	1	1	1	1	1
ЛТВ						
$E, \text{ meV}$	120	420	—	300	240	580
$S, \text{ GHz}$	0.005	5	—	0.5	0.5	10
$r, 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$	0	5.0	100	1.0	1.0	20
$h, 10^{-18} \text{ cm}^3$	0	0	0	0	0	2
ЛВО						
$E, \text{ meV}$	120	385	—	250	230	530
$S, \text{ GHz}$	0.005	10	—	5	5	10
$r, 10^{-8} \text{ cm}^3/\text{s}$	0	5.0	1.0	1.0	5.0	0.1
$h, 10^{-18} \text{ cm}^3$	0	0	0	0	0	10

Примечание. Прочерк соответствует глубокому центру захвата, для которого в исследованном диапазоне температур $\omega_5 = 0$.

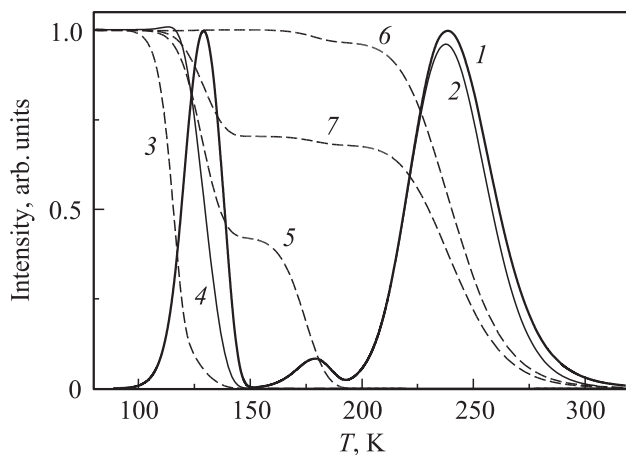


Рис. 5. Рассчитанные кривые для кристалла LBO: ТСЛ (1), ТСЛ с учетом температурного тушения люминесценции (2), нормированные значения концентраций носителей заряда на центрах захвата: n_2 (3), n_4 (4), n_3 (5), n_6 (6), $(n_2 + n_4 + n_6)$ (7).

роды обуславливает электронную рекомбинационную люминесценцию, которая доминирует при температурах ниже 100 К. Его наличием объясняется ряд явлений, наблюдаемых после облучения при температурах ниже 100 К: послесвечение кристалла, изотермическое затухание оптического поглощения и сигналов ЭПР от дырочных центров. Дырочные центры $H2$ и $H4$ образуют систему конкурирующих ловушек, взаимодействующих через ВЗ: делокализованные с $H2$ дырки повторно захватываются на центре $H4$, обуславливая возрастание концентрации n_4 (рис. 5). Делокализация дырок с центров $H2$ и $H4$ приводит в свою очередь к дырочной рекомбинационной люминесценции, которая при линейном нагреве проявляется в виде неэлементарного пика ТСЛ при 130 К. Низкотемпературная область этого пика обусловлена делокализацией дырок с центров $H2$, а высокотемпературная — с центров $H4$. Частичный спад концентрации n_3 в области пика ТСЛ при 130 К объясняется дырочной рекомбинацией на электронных центрах $E3$. При дальнейшем нагреве термостимулированная делокализация электронов с центров $E3$ обуславливает пик ТСЛ при 180 К. Излучательная электронная рекомбинация делокализованных носителей заряда при этом происходит на центрах $H6$ и вызывает частичный спад концентрации n_6 (рис. 5). Температурная зависимость n_3 совпадает по профилю с экспериментальной кривой неизотермической релаксации сигнала ЭПР от электронного центра V^{2+} в кристаллах LBO [6]. Пик ТСЛ при 240 К обусловлен термостимулированной делокализацией дырок с центров $H6$ и их последующей рекомбинацией на глубоких электронных центрах $E5$. Спектры дырочной рекомбинационной люминесценции при 130 и 240 К определяют спектр ТСЛ пиков при этих температурах. Причем более низкотемпературные спектры ТСЛ должны несколько отличаться ввиду вклада в них дырочной излучательной рекомбинации на

центрах $E3$. Именно такой результат был получен нами экспериментально в работе [12].

Рассчитанная температурная зависимость суммарной концентрации всех дырочных центров ($n_2 + n_4 + n_6$) совпадает по профилю с кривыми термического обесцвечивания и неизотермической релаксации сигналов ЭПР от дырочных центров типа O^- в кристаллах LBO [6,13]. Поэтому модельные центры $H2$, $H4$ и $H6$ в кристалле LBO следует отнести к дырочным центрам типа O^- . Такие центры в кристаллах боратов лития образуются при захвате дырки на $2p$ -орбитали иона кислорода, находящегося в кристалле LBO на стыке двух структур BO_3 и BO_4 . При изучении угловых зависимостей сигнала ЭПР от центров O^- в кристаллах LBO нами ранее были экспериментально обнаружены два типа центров O^- , различающиеся пространственной ориентацией [9]. В свете результатов расчета с этими центрами следует сопоставить модельные центры $H2$ и $H6$, имеющие наибольшие концентрации локализованных носителей заряда, рис. 5. Из результатов расчета следует, что центры $H4$ также должны давать вклад в неизотермическую релаксацию сигнала ЭПР от центров O^- , но этот вклад не был обнаружен в [9] по-видимому, вследствие малой концентрации n_4 .

4.2. Кинетика ИКЛ и температурная зависимость РЛ LBO. При тех же самых значениях параметров был выполнен расчет кинетики люминесценции (рис. 6). Расчетная кинетика люминесценции полностью соответствует экспериментально наблюдаемой кинетике ИКЛ кристалла LBO [29]. Результаты настоящего расчета, во-первых, объясняют характерное „разгорание“ кинетики ИКЛ с максимумом при $6 \mu s$ наличием конкурирующих дырочных центров захвата $H2$ и $H4$, взаимодействующих через ВЗ, что приводит к наблюдаемому всплеску интенсивности электронной рекомбинации на дырочных центрах $H4$, во-вторых, свидетельствуют об идентичности центров захвата, обуславливающих в кристаллах LBO „разгорание“ кинетики ИКЛ и появление пика ТСЛ при 130 К.

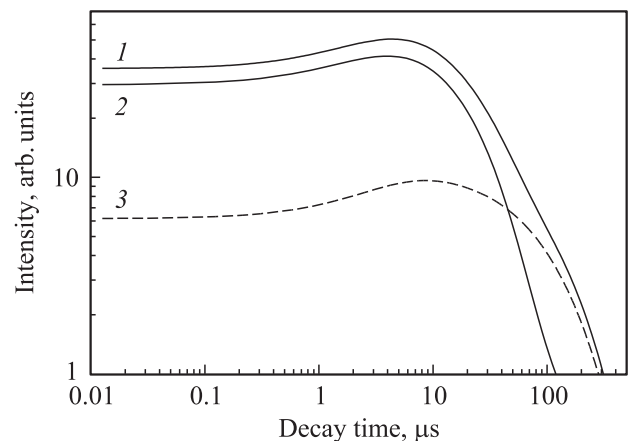


Рис. 6. Рассчитанные кривые затухания люминесценции (1), вклады процессов электронной (2) и дырочной (3) рекомбинации для кристаллов LBO при 293 К.

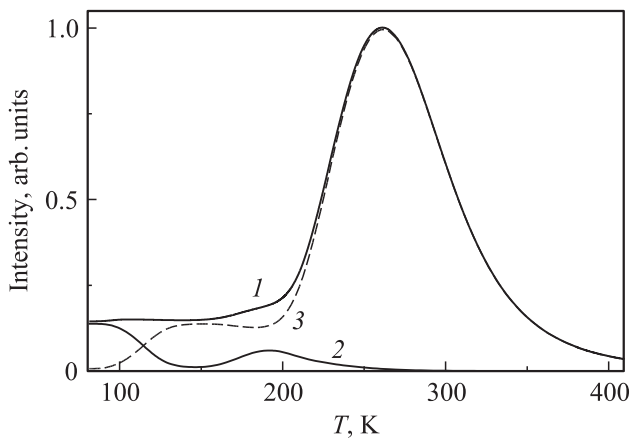


Рис. 7. Рассчитанные кривые температурной зависимости люминесценции (1), вклады процессов электронной (2) и дырочной (3) рекомбинации для кристалла LBO.

Температурную зависимость люминесценции при возбуждении „зона–зона“ рассчитывали при значении $P_{ex} = 10^{15} \text{ cm}^{-3}\text{s}^{-1}$. Моделирование температурной зависимости стационарной РЛ LBO (рис. 7) однозначно свидетельствует, что характерное возрастание интенсивности РЛ, во-первых, обусловлено „разгоранием“ дырочной рекомбинационной люминесценции вследствие делокализации носителей заряда с дырочных центров $H6$, во-вторых, для его появления необходимо прямое возбуждение центров $H6$, которое в расчете учитывали через параметр h_6 таблицы. Отметим, что наличие или отсутствие прямого возбуждения других электронных и дырочных центров захвата практически не сказывается на наблюдаемых явлениях. На наш взгляд, это может косвенным образом свидетельствовать о формировании центров $H6$ в едином цикле образования френкелевских пар дефектов вакансия–междоузельный атом в подрешетке катионов лития. Высокотемпературный спад интенсивности РЛ (рис. 7) моделировали процессом термического тушения Мотта с параметрами, полученными в данной работе с учетом данных по температурной зависимости фотолюминесценции LBO [30].

4.3. Рекомбинационные процессы в ЛТВ. Для расчета рекомбинационных процессов в кристалле ЛТВ на качественном уровне использовали ту же самую модель, что и при расчете LBO. При параметризации уравнений для ЛТВ за исходные данные были первоначально взяты параметры кристалла LBO. Принципиальные изменения коснулись следующих параметров: на два порядка увеличены коэффициенты рекомбинации r_5 и r_6 ; уменьшены в пять раз коэффициенты r_4 и h_6 , табл. Для обеспечения наблюдаемого температурного положения пиков ТСЛ в небольших пределах варьировали также частотные факторы и энергии активации всех дырочных центров и электронного центра $E3$ (см. таблицу).

На рис. 8 и 9 представлены основные результаты расчета рекомбинационных процессов в кристалле ЛТВ.

На кривых ТСЛ доминирует низкотемпературный дырочный пик в области 100–160 К. Данный неэлементарный пик ТСЛ является результатом делокализации дырок в системе двух конкурирующих дырочных центров $H2$ и $H4$, взаимодействующих через $V3$. Небольшие изменения параметров этих центров обусловили, во-первых, отсутствие эффекта „разгорания“ в кинетике люминесценции ЛТВ. Именно такая картина наблюдается экспериментально [15]. Во-вторых, в ЛТВ явно обозначился неэлементарный вид пика низкотемпературной ТСЛ.

Электронный пик ТСЛ, обусловленный делокализацией электронов с центров $E3$, сдвинулся в область более высоких температур примерно на 25 К. Дырочный пик ТСЛ при 260 К сохранил свое температурное положение. Общей чертой пиков ТСЛ при 205 и 260 К в кристалле ЛТВ является их пониженная амплитуда в сравнении с низкотемпературным пиком. По данным проведенного расчета, основной причиной этого следует

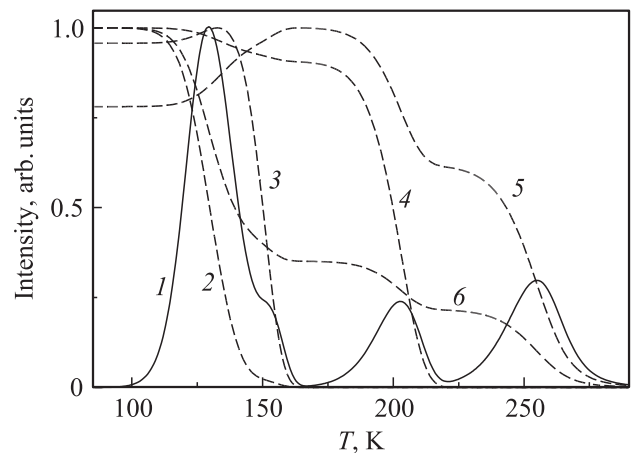


Рис. 8. Рассчитанные кривые: ТСЛ (1), нормированные значения концентраций носителей заряда на центрах захвата n_4 (2), n_2 (3), n_3 (4), n_6 — (5), $(n_2 + n_4 + n_6)$ (6) для кристалла ЛТВ.

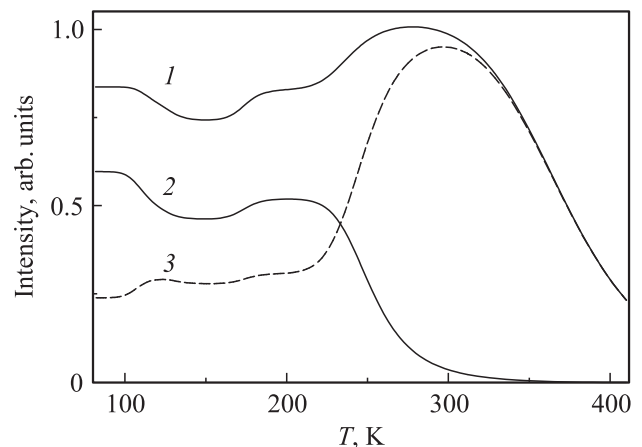


Рис. 9. Рассчитанные кривые температурной зависимости люминесценции (1), вклады процессов электронной (2) и дырочной (3) рекомбинации для кристалла ЛТВ.

считать существенное повышение скоростей рекомбинации r_5 и r_6 .

Расчитанные кривые температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ ЛТВ представлены на рис. 9. Основное отличие от кристалла LBO заключается в понижении относительной доли дырочной рекомбинационной люминесценции в общей высвеченной светосумме. При температуре выше 250 К дырочная рекомбинационная люминесценция доминирует, обуславливая наблюдаемое „разгорание“ интенсивности стационарной РЛ, при понижении температуры возрастает вклад электронной рекомбинационной люминесценции, которая преобладает при более низких температурах. Высокотемпературный спад интенсивности стационарной РЛ (рис. 9) моделировали процессом термического тушения Мотта с параметрами, полученными в настоящей работе.

5. Заключение

Таким образом, выполнено экспериментальное и теоретическое исследование рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 . Для обоих типов кристаллов в едином экспериментальном цикле проведены измерения кривых ТСЛ, спектров и температурных зависимостей интенсивности стационарной РЛ. В рамках единой модели для ЛТВ и LBO выполнены расчеты термостимулированных рекомбинационных процессов и проведена интерпретация полученных результатов с привлечением всех известных экспериментальных данных.

Установлено, что низкотемпературный пик ТСЛ, проявляющийся в данных кристаллах в области 100–130 К, является неэлементарным пиком, который обусловлен делокализацией дырок в системе двух конкурирующих центров захвата, взаимодействующих через валентную зону. Именно различия в соотношении параметров данных дырочных центров обеспечивают как наблюдаемое „разгорание“ в кинетике затухания люминесценции LBO, так и отсутствие подобного „разгорания“ в кинетике затухания люминесценции ЛТВ.

Все три дырочных пика ТСЛ в боратах лития обусловлены делокализацией носителей заряда с O^- -центров, каждый из которых представляет собой дырку, захваченную на $2p$ -орбитали иона кислорода, находящегося в кристалле LBO на стыке двух структур BO_3 и BO_4 . Различия между этими центрами определяются различиями в их ближайшем окружении. Результаты проведенного исследования свидетельствуют, что, по крайней мере, три типа O^- -центров являются характерными для всех кристаллов боратов лития ЛТВ и LBO, а наблюдаемые экспериментально различия в рекомбинационных процессах могут быть объяснены лишь небольшими различиями в соотношении параметров этих центров.

На основании результатов расчета для кристалла LBO установлено соответствие между неизотермической релаксацией сигнала ЭПР от электронного B^{2+} центра и

пиком ТСЛ при 180 К. Для кристалла ЛТВ показано, что аналогичный пик ТСЛ сдвигается к 205 К. Установление данного факта позволяет предположительно отнести пик ТСЛ при 205 К в кристалле ЛТВ к электронной рекомбинационной люминесценции.

В целом, проведение в едином цикле экспериментального и теоретического изучения кристаллов боратов лития позволило получить большой объем дополнительной информации о природе рекомбинационных процессов в кристаллах боратов лития. Это создало научные основы для последующего изучения процессов дефектообразования и передачи энергии в кристаллах боратов лития, легированных различными примесями.

Авторы признательны Л.И. Исаенко за предоставление кристаллов боратов лития для исследования.

Список литературы

- [1] C. Chen, Y. Wu, A. Jiang, B. Wu, G. You, R.K. Li, S. Lin. *J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Physics* **6**, 616 (1989).
- [2] А.А. Блистанов. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. МИСИС, М. (2000). 432 с.
- [3] J.B. Czirr, G.M. MacGillivray, R.R. MacGillivray, P.J. Seddon. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A* **424**, 15 (1999).
- [4] R. Komatsu, T. Sugihara, S. Uda. *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **33**, 5533 (1994).
- [5] T. Yamashita. In: *Thermoluminescent materials*. PTR Prentice-Hall, Inc., Englewoods Cliffs, N.J., USA (1993). P. 298–312.
- [6] И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.Ю. Кузнецов, В.Ю. Иванов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. *Письма в ЖТФ* **19**, 77 (1993).
- [7] M.P. Scripsick, X.H. Fang, G.J. Edwards, L.E. Halliburton, J.K. Tyminski. *J. Appl. Phys.* **73**, 1114 (1993).
- [8] I.N. Ogorodnikov, A.V. Porotnikov, S.V. Kudyakov, A.V. Kruzhalov. *Mater. Sci. Forum* **239–241**, 337 (1997).
- [9] А.В. Поротников, И.Н. Огородников, С.В. Кудяков, А.В. Кружалов, С.Л. Вотяков. *ФТТ* **39**, 1380 (1997).
- [10] W. Hong, M.M. Chirila, N.Y. Garces, L.E. Halliburton, D. Lupinski, P. Villeval. *Phys. Rev. B* **68**, 094111(9) (2003).
- [11] A.R. Lim, J.W. Kim, C.S. Yoon. *J. Appl. Phys.* **94**, 5095 (2003).
- [12] I.N. Ogorodnikov, L.I. Isaenko, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov. *Radiat. Meas.* **33**, 577 (2001).
- [13] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.А. Маслаков, А.Ю. Кузнецов, В.А. Маслов. *Письма в ЖТФ* **19**, 42 (1993).
- [14] I.N. Ogorodnikov, A.Y. Kuznetsov, A.V. Kruzhalov, V.A. Maslov. *Radiat. Eff. Defect. Solid.* **136**, 233 (1995).
- [15] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, А.В. Кружалов, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **44**, 1039 (2002).
- [16] И.Н. Огородников, В.Ю. Яковлев, Л.И. Исаенко. *ФТТ* **45**, 803 (2003).
- [17] W.Hong, N.Y. Garces, M.M. Chirila, L.E. Halliburton. *Proc. SPIE* **4932**, 309 (2003).
- [18] I.N. Ogorodnikov, A.V. Kruzhalov, A.V. Porotnikov, V.Y. Yakovlev. *Radiat. Eff. Defect. Solid.* **150**, 299 (1999).
- [19] А.Ю. Кузнецов, А.Б. Соболев, И.Н. Огородников, А.В. Кружалов. *ФТТ* **36**, 3530 (1994).

- [20] А.Ю. Кузнецов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов, И.Н. Огородников, А.Б. Соболев. ФТТ **41**, 57 (1999).
- [21] И.Н. Огородников, В.Ю. Иванов, А.Ю. Кузнецов, А.В. Кружалов, В.А. Маслов, Л.А. Ольховая. Письма в ЖТФ **19**, 14 (1993).
- [22] И.Н. Огородников, А.Ю. Кузнецов, А.В. Поротников. Письма в ЖТФ **20**, 66 (1994).
- [23] V.E. Kafadar, A.N. Yazici, R.G. Yildirim. J. Luminesc. **129**, 710 (2009).
- [24] Г.И. Маловичко, В.Г. Грачев, А.О. Матковский. ФТТ **33**, 1966 (1991).
- [25] A.O. Matkovskii, D.Y. Sugak, Y.V. Burak, G.I. Malovichko, V.G. Grachov. Radiat. Eff. Defect. Solid. **132**, 371 (1994).
- [26] О.Т. Антоняк, Я.В. Бурак, И.Т. Лысейко, Н.С. Пидзырайло, З.А. Хапко. Опт. и спектр. **61**, 550 (1986).
- [27] L.I. Isaenko, A.P. Yelisseyev. Chem. Sust. Develop. **8**, 213 (2000).
- [28] И.Н. Огородников, Н.Е. Порывай. Свид. гос. регистр. прогр. для ЭВМ № 2009613045 (10.06.2009).
- [29] И.Н. Огородников, А.В. Поротников, А.В. Кружалов, В.Ю. Яковлев. ФТТ **40**, 2008 (1998).
- [30] И.Н. Огородников, Е.А. Раджабов, Л.И. Исаенко, А.В. Кружалов. ФТТ **41**, 223 (1999).