

05;07
©1994

ОСОБЕННОСТИ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ LiB_3O_5

И.Н.Огородников, А.Ю.Кузнецов, А.В.Поротников

В работах [1–3] нами было проведено исследование точечных дефектов и радиационно-стимулированных процессов в кристаллах трибората лития LiB_3O_5 (LBO). Полученные результаты свидетельствуют, что рекомбинационные процессы в области температур 130–300 К для кристаллов LBO не являются простыми. Так, в [1] обнаружено термоактивированное разгорание интенсивности стационарной люминесценции более чем в 20 раз; в [2] методом неизотермической релаксации парамагнитных центров обнаружено изменение зарядового состояния электронных и дырочных дефектов в области 130–240 К; в [3] выявлено изменение параметров кинетики импульсной катодолюминесценции (начальной амплитуды и постоянной времени) почти на три порядка. В настоящей работе представлены результаты изучения особенностей рекомбинационного процесса для кристаллов LiB_3O_5 при 77–350 К.

Кристаллы трибората лития являются перспективным материалом нелинейной и интегральной оптики: используются в качестве эффективных преобразователей частоты для лазеров ИАГ: Nd и как материал для интегральных оптических волноводов. Одной из проблем, сдерживающих их практическое использование, является проблема радиационно-оптической и лучевой устойчивости. Образование дефектов и их эволюция в экстремальных условиях радиационных и оптических полей приводят к “старению” оптических элементов и деградации полезных свойств. В этой связи исследование точечных дефектов, их свойств и особенностей рекомбинационных процессов представляет не только научный, но и сугубо практический интерес.

Кристаллы LiB_3O_5 оптического качества размером до $50 \times 40 \times 25$ мм выращены раствор-расплавным методом [4]. Основные кристаллографические параметры соответствуют данным работы [5]. Спектрально-люминесцентные и термоактивационные исследования выполнены на автоматизированных комплексах, работающих в контуре с ЭВМ. Аппаратура и методики подробно описаны в [6,7]. В качестве источников возбуждения использованы рентгеновская труб-

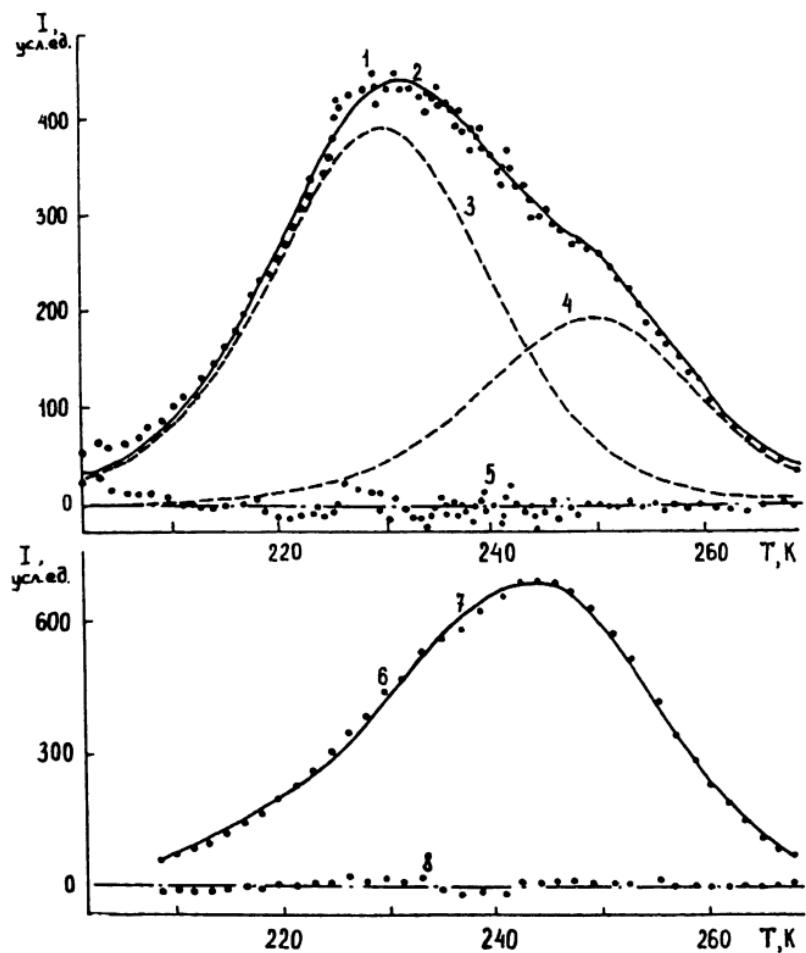


Рис. 1. Экспериментальные (1, 6) и теоретические (2, 7) кривые ТСЛ кристаллов LiB_3O_5 после рентгеновского возбуждения (1) и электронной бомбардировки (6). Результаты разложения на элементарные компоненты (3, 4, 7), разность между теоретическими и экспериментальными кривыми (5, 8).

ка БСВ2:Сu (30 кВ, 10 мА) и импульсный источник электронного пучка на базе аппарата МИРА-2Д ($E_e = 200$ кэВ, $\tau = 15$ нс). Исследование проводили в области температур 77–400 К.

Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) кристаллов LiB_3O_5 как после рентгеновского облучения, так и после электронной бомбардировки качественно одинакова и представлена двумя основными (130 и 240 К) и двумя малоинтенсивными (170 и 320 К) пиками. Особого обсуждения требуют термостимулированные процессы в области пика ТСЛ при 240 К. Так, пик ТСЛ в области 240 К после рентгеновского облучения имеет “плечо” в области 250 К, в то время как после электронной бомбардировки он выглядит элементарным (рис. 1). Количественные параметры термо-

Эксперимент		Параметры модели					
T_m , К	Вид облучения	Модель	$n_0 \cdot 10^4$ усл.ед.	E , мэВ	S_0 , с^{-1}	b	T_m , К
232	Рентген	II	3.63	516	$6.5 \cdot 10^9$	1.43	230
			1.85	631	$1.9 \cdot 10^{11}$	1.51	250
		I	5.87	597	$3.3 \cdot 10^{11}$	3.06	232
245	Электроны	I	7.82	400	$4.1 \cdot 10^6$	1.14	245

П р и м е ч а н и е. I, II — модель включает один или два элементарных термоактивационных процесса; параметры модели: n_0 — начальная концентрация локализованных носителей заряда на центрах захвата, E — термическая энергия активации, S_0 — предэкспоненциальный множитель, b — порядок кинетики; T_m — температура максимума.

активационного процесса получаем, используя метод формы пика [8]:

$$\mu_g = \frac{T_H - T_m}{T_H - T_L},$$

где T_m — температура максимума I_m ; T_L , T_H определяются из условий $I(T_L) = I(T_H) = I_m/2$ и $T_L < T_m < T_H$. Анализ показал, что параметр формы данного пика μ_g для случая рентгеновского возбуждения соответствует завышенному значению порядка кинетики процесса (3–4), а при электронной бомбардировке дает разумные значения (см. таблицу). Это указывает на неэлементарность рекомбинационного процесса в данной области температур. С целью более детального количественного анализа проведено моделирование термоактивационных процессов в рамках трехпараметрической модели [8]. Определение параметров модели осуществляли путем сопоставления теоретической и экспериментальной кривых ТСЛ с использованием математического аппарата теории нелинейной регрессии [9]. Расчеты выполнены с помощью оригинального пакета прикладных программ, реализованного на IBM PC-AT. Результаты расчета в сопоставлении с экспериментальными данными для пика ТСЛ в области 240 К приведены в таблице. Как следует из анализа таблицы, количественные параметры термоактивационного процесса зависят от вида радиационного воздействия. В случае рентгеновского возбуждения в области 240 К имеют место два элементарных процесса с максимумами при 230 и 250 К. Их суперпозиция дает экспериментально наблюдаемый широкий неэлементарный пик ТСЛ в данной области температур (рис. 1). Форма

ника и положение его максимума определяется соотношением вкладов элементарных процессов. Попытки описать пик ТСЛ в рамках одного элементарного процесса приводят к неприемлемым значениям параметров модели (см. таблицу). Напротив, в случае электронной бомбардировки пик ТСЛ при 240 К представляется элементарным (рис. 1), попытки "предвзятого" поиска второго компонента успеха не имели. Можно предположить, что это обусловлено различной скоростью накопления центров захвата. Действительно, результаты радиоспектроскопических измерений [2] свидетельствуют, что накопление O^- -центров (термическое разрушение которых происходит в области 230–250 К) при возбуждении рентгеновскими фотонами, в отличие от электронной бомбардировки, малоэффективно.

В [1] нами было показано, что кристаллы LiB_3O_5 обладают люминесценцией в ультрафиолетовой области, которая эффективно возбуждается в рекомбинационных процессах. Ее температурная зависимость испытывает в области основных пиков ТСЛ (130–240 К) разгорание. В этой связи следует ожидать проявления особенностей рекомбинационного процесса также и в спектрах люминесценции. Нами проведен детальный анализ контура спектральной полосы люминесценции LiB_3O_5 , который показал его неэлементарность. Выделены две подполосы гауссовой формы (рис. 2) с параметрами при 250 К: $\lambda_{m1} = 295$, $\Delta\lambda = 64$ нм, $I_{01} = 72$ усл.ед., $\lambda_{m1} = 350$, $\Delta\lambda = 107$ нм, $I_{02} = 16$ усл.ед. Оправданность разложения спектра на две элементарные составляющие подтверждается характерным двугорбым видом спектра люминесценции при 77 К (рис. 2). Для изучения температурной зависимости элементарных подполос проведено измерение спектров стационарной рентгенолюминесценции LiB_3O_5 в области 77–400 К с шагом по температуре 20 К. В каждой температурной точке проводили выделение двух элементарных составляющих гауссовой формы и расчет их параметров. На рис. 2 представлены температурные зависимости $I_{01}(T)$, $I_{02}(T)$; отношение интенсивностей элементарных подполос 295 и 350 нм I_{01}/I_{02} , полученных в результате разложения. Из рис. 2 следует, что при повышении температуры от 130 до 240 К относительный вклад подполосы 295 нм возрастает почти в 5 раз и далее остается постоянным. Температурные зависимости интенсивностей подполос 295 и 350 нм качественно подобны таковым для стационарной люминесценции.

Таким образом установлено, что для кристаллов трибората лития LiB_3O_5 в области температур 130–260 К процессы электронно-дырочной рекомбинации не являются простыми. Связанные с этим особенности проявляются как в

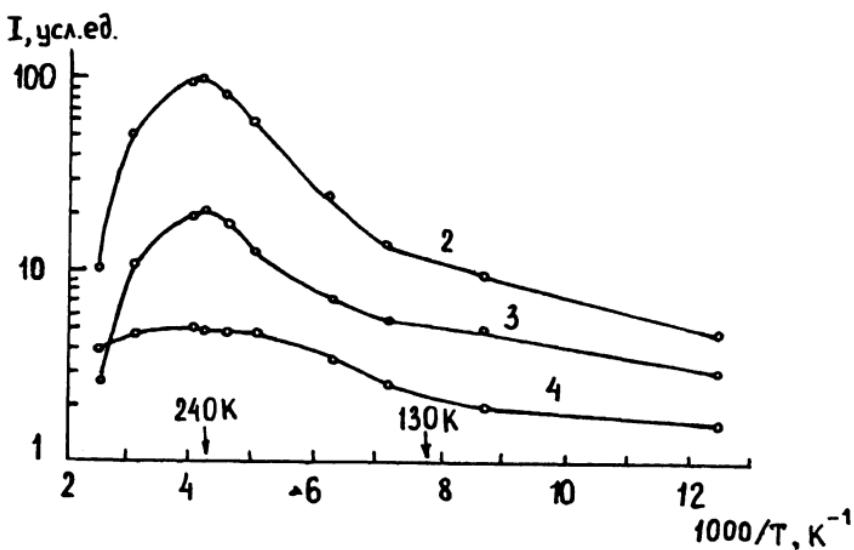
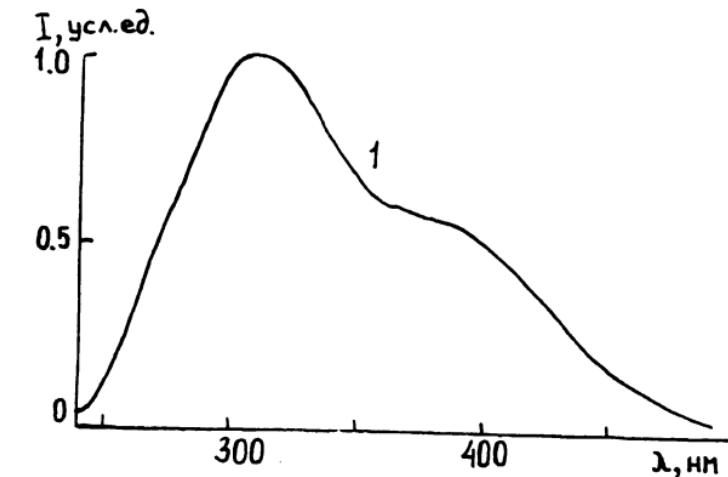


Рис. 2. 1 — спектр стационарной рентгенолюминесценции кристаллов LiB_3O_5 при 77 К, 2 — температурные зависимости амплитуд гауссовых подполос 295, 3 — 350 нм, 4 — их отношение I_{01}/I_{02} .

термостимулированной люминесценции, так и в спектрах стационарной люминесценции. Перераспределение вклада элементарных составляющих в общий рекомбинационный процесс при изменении температуры, вида возбуждения и других факторов приводит к изменению формы, интенсивности, температурного положения пиков, наблюдавшихся в эксперименте. Известно, что накопление дефектов в оптических материалах может оказывать существенное влияние на радиационно-оптическую и лучевую устойчивость оптических материалов. Температурная область проявления особенностей рекомбинационных процессов в LiB_3O_5 (130–260 К) близка к области рабочих температур кристалла-преобразователя на его основе. В этой связи по-

лученные результаты представляют также интерес в плане поиска путей повышения оптической устойчивости LiB₃O₅.

Авторы признательны А.В.Кружалову и В.А.Маслову за помощь и участие в работе.

Список литературы

- [1] Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кузнецов А.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 2. С. 14–15.
- [2] Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кузнецов А.Ю. и др. // Письма в ЖТФ. 1993. Т. 19. В. 13. С. 77–80.
- [3] Огородников И.Н., Кузнецов А.Ю., Кружалов А.В., Маслов В.А. // Письма в ЖТФ. 1994. Т. 20. В. 5. С. 63–66.
- [4] Maslov V.A., Olkhovaya L.A., Osiko V.V., Shcherbakov E.A. // ICCG-10. Tenth Int. Conf. on Crystal Growth. (August 16–21, 1992) Sheraton Harbor Island Hotel, San Diego, California, USA. Oral Presentation Abstracts. 1992. Р. 11.
- [5] Радаев С.Ф., Сорокин Н.И., Симонов В.И. // ФТТ. 1991. Т33. В. 12. С. 3597–3600.
- [6] Викторов Л.В., Волков А.Р., Ковшов А.Н. и др. // Радиационно-стимулированные явления в твердых телах. Межвуз. сб. Свердловск, 1985. С. 109–117.
- [7] Огородников И.Н., Кулесский А.Р., Гиниятулин К.Н. // Химия твердого тела. Межвуз. сб. Свердловск, 1986. С. 70–77.
- [8] Chen R. // J. Electrochem. Soc. 1969. V. 116. N 9. P. 1254–1257.
- [9] Дрейпер Н., Смит Г. Прикладной регрессионный анализ. М., 1987. 276 с.

Уральский государственный
технический университет
Екатеринбург

Поступило в Редакцию
25 марта 1994 г.