

Короткоживущие центры окраски и люминесценция в облученных импульсными электронными пучками кристаллах LiNbO_3

© В.Ю. Яковлев, Е.В. Кабанова, Т. Вебер*, П. Пауфлер*

Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

* Институт кристаллографии и физики твердого тела,
Дрезден, Германия

E-mail: yak@list2.epd.tpu.edu.ru

(Поступила в Редакцию в окончательном виде 18 января 2001 г.)

Представлены данные по изучению спектров короткоживущего оптического поглощения (КОП) и люминесценции, наводимых в конгруэнтных кристаллах ниобата лития при импульсном электронном облучении (0.25 MeV , 20 ns , $15\text{--}160 \text{ mJ/cm}^2$) в температурной области $80\text{--}350 \text{ K}$. В составе спектров КОП выделены анизотропные полосы с максимумами при 1.6 и 4.0 eV , возникающие при захвате одного и двух электронов проводимости на связи ($\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$) соответственно, а также слабополяризованные полосы при 2.5 и 3.3 eV , обусловленные дырками, локализованными на вакансиях Li и Nb . Катодолюминесценция (КЛ) кристаллов ниобата лития характеризуется быстрыми ($\tau < 4 \text{ ns}$) затуханием и широким спектром, состав которого определяется набором тех же полос, что и спектры КОП. Показано, что изменение исходной дефектности кристаллов путем их восстановления при 830 K приводит к одинаковому для КЛ и КОП изменению спектров. Обсуждается модель процессов, в соответствии с которой люминесценция возникает как результат бесфотонных излучательных переходов, сопровождающих термализацию носителей заряда, захваченных в основное состояние полярона.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-04085).

Сегнетоэлектрические кристаллы ниобата находят широкое применение в разнообразных электро- и акусто-оптических устройствах, а также как пассивный компонент в интегральной оптике. Свойства этого кристалла во многом определяются структурными дефектами, как биографическими, так и возникающими под действием излучений и других способов обработки, поэтому их исследованию посвящено большое число работ (см., например, обзор [1]). Изменение светопоглощения в кристаллах LiNbO_3 наблюдалось рядом авторов в стационарных условиях измерений после облучения ионизирующей радиацией [2–6], а также после отжига в восстановительной атмосфере (в вакууме) [7–9]. На основе данных по изучению оптических спектров и спектров ЭПР достаточно надежно определена структура ряда собственных центров окраски как электронной, так и дырочной природы. Возникновение этих центров связывается с изменением зарядового состояния имеющихся в кристалле из-за нестехиометрии дефектов вакансий Li и Nb , а также комплексов на основе "antisite defects", ионов Nb^{5+} , занимающих позиции Li .

Сведения о люминесценции кристаллов LiNbO_3 различной предыстории при возбуждении стационарными потоками радиации различных видов приведены в ряде работ [1,5,10,11]. К числу ее типичных свойств следует отнести малый выход, сложный спектральный состав, в сильной степени зависящий от вида возбуждающей радиации, стехиометрического состава [5], наличия структурных нарушений механического или радиационного происхождения [10]. Природа полосы люминесценции при 2.8 eV в неактивированных кристаллах связывается

обычно с излучательной рекомбинацией захваченных на дефектах электронов и дырок [5,11], однако механизмы испускания люминесценции, так же как и влияния на ее характеристики различных внешних факторов, остаются неясными. Открытыми также остаются вопросы, связанные с возможностью образования дефектов в анионной подсистеме кристалла, автолокализации и распада электронных возбуждений в бездефектных участках решетки.

Цель настоящей работы — изучение динамики образования и распада короткоживущих дефектных состояний, возникающих в кристалле ниобата лития при облучении короткими импульсами ускоренных электронов, методами люминесцентной и оптико-абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением.

1. Эксперимент

Использовались образцы монокристаллов LiNbO_3 , выращенных в Институте кристаллографии и физики твердого тела (Дрезден) с составом, близким к конгруэнтному. Образцы были вырезаны и отполированы в форме прямоугольных пластинок размерами $1 \times 5 \times 8 \text{ mm}$ таким образом, чтобы ось z кристалла была расположена в плоскости большой грани параллельно длинному ребру. Образец помещался в криостат для оптических измерений с кварцевыми окнами так, чтобы ось z лежала в плоскости наблюдения, и облучался импульсом ускоренных электронов (0.25 MeV , 20 ns , $12\text{--}150 \text{ mJ/cm}^2$) при температуре от 80 до 350 K .

Наводимое импульсным облучением изменение оптического пропускания образца регистрировалось с помощью скоростного спектрометра, в состав которого входили импульсный источник светового зонда (лампа-вспышка), система конденсаторов, решеточный монохроматор МДР-3 и широкополосный запоминающий осциллограф С8-12. Временное разрешение спектрометра — 7 ns. Спектральная чувствительность измерительной системы была калибрована с помощью стандартных ламп. Для изучения поляризационных свойств оптических спектров использовалась кварцевая призма Рошона.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Спектры переходного оптического поглощения. Облучение кристаллов LiNbO_3 единичным импульсом ускоренных электронов приводит к возникновению окраски в широкой спектральной области 4.0–1.0 eV с общим максимумом вблизи 2.5 eV (рис. 1, а). Нарастание оптической плотности при любых значениях энергии фотонов происходило безынерционно по отношению к длительности возбуждающих импульсов с $\tau \leq 4$ ns.

Анализ состава спектров, проведенный с использованием метода Аленцева–Фока [12], и данных по изучению стабильной окраски [4,5] показал, что экспериментальные кривые могут быть хорошо описаны набором гауссовой формы (они показаны на рисунке сплошными линиями) с максимумами при 1.6, 2.5, 3.3 и 4.0 eV. При измерениях спектров в поляризованном свете было установлено, что наведенное поглощение обладает за-

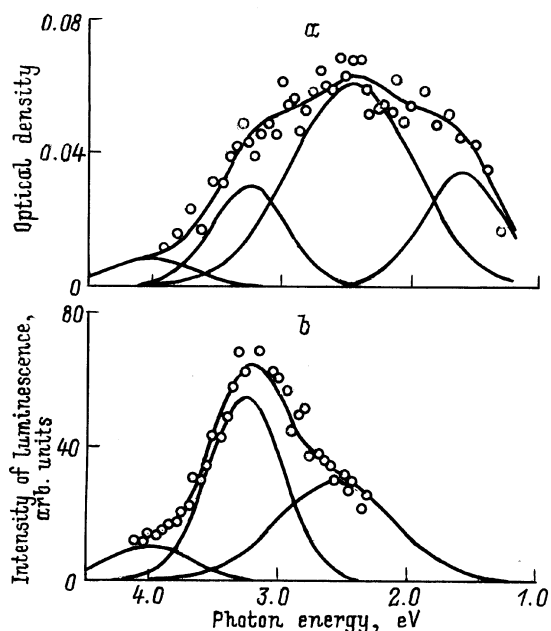


Рис. 1. Спектры КОП (а) и КЛ (б), измеренные в момент окончания импульса электронного облучения кристалла LiNbO_3 при 295 К. Точки — эксперимент, сплошные линии — результат разложения на гауссовы компоненты.

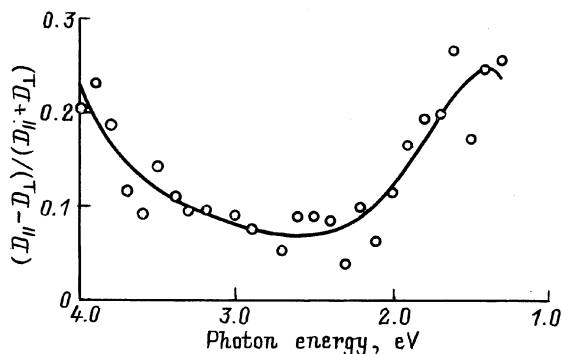


Рис. 2. Спектральное распределение степени дихроизма, наведенного при 295 К импульсным облучением КОП кристалла LiNbO_3 .

метной анизотропией; характер распределения степени дихроизма поглощения $d = (D_{\parallel} - D_{\perp}) / (D_{\parallel} + D_{\perp})$ в спектре показан на рис. 2, D_{\parallel} и D_{\perp} — значения оптической плотности, измеренные при ориентации плоскости пропускания анализатора вдоль и перпендикулярно оси z кристалла соответственно. Полосы при 1.6 и 4.0 eV, как это следует из данных рис. 2, являются поляризованными, характеризуются примерно одинаковым значением d на уровне +0.25 и обусловлены, очевидно, центрами поглощения с преимущественной ориентацией дипольных моментов электронных переходов вдоль оси z кристалла. Этот выход находится в хорошем согласии с известными представлениями о том, что полоса при 1.6 eV обусловлена электронными поляронами малого радиуса — электронами, захваченными на комплексах $(\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}})$ [8], которые ориентированы также вдоль оси z .

Относительно полосы при 4.0 eV можно отметить, что близкая ей по спектральным параметрам полоса была обнаружена недавно в опытах по изучению фотохромных эффектов в восстановленных кристаллах LiNbO_3 [9]. Согласно предложенной в этой работе модели, ответственными за полосу при 4.0 eV следует считать так называемые Q-биполяроны, которые образуются при захвате двух электронов на дефектных парах ионов Nb, занимающих позиции Li, — связках $(\text{Nb}_{\text{Li}} - \text{Nb}_{\text{Li}})$. Однако наличие выраженной анизотропии полосы при 4.0 eV (рис. 2) находится в явном противоречии с такой моделью. Непосредственное сопоставление спектров из [9] с полученными в ходе аналогичных экспериментов в ранних работах [5] выявляет их качественное подобие и позволяет считать ответственными за полосу 4.0 eV (а также за ряд выделенных авторами [9] менее интенсивных сопутствующих полос) ”обычные” биполяроны, локализованные на имеющихся в конгруэнтных кристаллах в большом количестве связках $(\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}})$. Относительно невысокая степень дихроизма полос 1.6 и 4.0 eV свидетельствует о не строго аксиальной направленности переходов, что связывается нами с возмущающим действием кулоновского поля вакансии Nb, локально компенсирующей заряд ”antisite defects” в комплексах $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} \text{V}_{\text{Nb}}^{5-})$ [1].

Изотропные полосы короткоживущего оптического поглощения (КОП) при 2.5 и 3.3 eV, совпадающие по параметрам с выделенными ранее в спектрах рентгенизованных образцов [2,5], логично считать обусловленными дырочными поляронами — O^- -центрами, локализованными вблизи вакансий Li и Nb соответственно.

2.2. Кинетика рекомбинации центров окраски. Изотермическая релаксация наведенного поглощения после окончания импульса облучения наблюдалась нами при различных значениях температуры из области 80–400 K в диапазоне времен от 10^{-8} до 10^3 s; интенсивность окраски спадала по одинаковому для разных участков спектра временному закону так, что форма спектров со временем сохранялась неизменной.

На рис. 3 показан вид кинетических кривых спада оптической плотности при 1.6 eV после облучения изодозными импульсами при 80, 295 и 350 K. Можно видеть, что увеличение температуры выше 80 K приводит к существенному ускорению релаксационных процессов, в то время как начальная интенсивность поглощения оказывается величиной, слабо зависящей от температуры. Учитывая данные спектрального анализа, такое температурное поведение переходного поглощения можно рассматривать как типичное следствие реализации механизма образования центров окраски посредством захвата генерированных при облучении зонных носителей заряда на существующие в кристалле дефекты. В пользу этого механизма свидетельствует и вид функции убывания оптической плотности со временем $D(t)$. Близкий к линейному в координатах $D(t) - \lg t$ ход кривых в рамках формальной кинетики наилучшим образом соответствует закону, описывающему рекомбинацию центров в донорно-акцепторных парах в результате диффузионно контролируемой туннельной перезарядки [13]. Значения экстраполированных времен жизни центров, найденные по наклону спрямленных в координатах $D - \lg(t/t_0)$ кинетических кривых, изменялись от 0.1 ms при 350 K до 3.5 часов при 80 K.

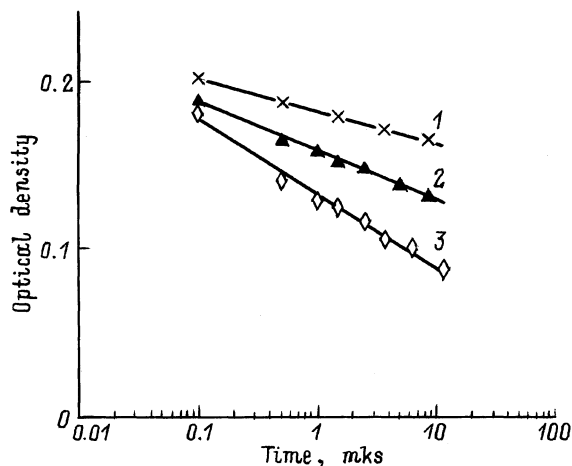


Рис. 3. Кинетические зависимости релаксации оптической плотности после импульсного облучения кристалла LiNbO_3 при различных температурах: T , K: 80 (1), 295 (2), 350 (3).

2.3. Импульсная катодолюминесценция кристаллов LiNbO_3 . При облучении кристалла наблюдалась слабая вспышка быстро затухающего ($\tau < 4$ ns) свечения голубовато-белого цвета, осциллограммой которой по форме воспроизводила импульс тока пучка электронов. Инерционных стадий затухания в пределах трех порядков изменения интенсивности не обнаружено. Выход этого свечения в кристалле LiNbO_3 оказался очень низким, по отношению к измеренному в тех же условиях для CsI он составляет величину порядка 10^{-3} – 10^{-4} . Спектр люминесценции, возбуждаемой электронами при комнатной температуре, охватывает область от 4.1 до 1.5 eV и имеет вид широкой несимметричной полосы с общим максимумом вблизи 3.2 eV и выраженным плечом на длинноволновом спаде в области 2.3–2.5 eV (рис. 1, b). Результаты разложения спектра на составляющие показаны на рис. 1, b сплошными линиями; можно видеть, что профиль спектра катодолюминесценции (КЛ) удовлетворительно описывается набором полос гауссовой формы с центрами при 4.0, 3.3 и 2.5 eV.

Ранее достаточно близкая по спектральному составу люминесценция наблюдалась при возбуждении кристаллов непрерывным потоком электронов 30 keV [10], ее природа авторами работы не обсуждалась. Возбуждаемая УФ-светом или рентгеновскими лучами люминесценция имеет, согласно данным [5,11], максимум вблизи 2.8 eV и обусловлена рекомбинацией связанных на дефектах электронов и дырок. При изменении стехиометрического состава в сторону уменьшения отношения Li/Nb в [5] отмечена тенденция к "синему" смещению спектра, что делает заманчивым считать полученные нами спектры КЛ также имеющими рекомбинационную природу. Однако безынерционный по отношению к длительности возбуждающих импульсов характер затухания люминесценции в сопоставлении с инерционным спадом наведенного поглощения не позволяет связать ее происхождение с излучательной рекомбинацией короткоживущих электронных и дырочных центров окраски.

2.4. Образование центров окраски и свечения в редуцированных кристаллах LiNbO_3 . Прямое сопоставление данных рис. 1, a и b показывает, что состав наводимых импульсным облучением спектров обоих типов — и КОП, и КЛ — формируется набором одних и тех же элементарных полос гауссовой формы. Несмотря на то что этот результат является несколько неожиданным, он вполне достоверен и не связан с какой-либо ошибкой эксперимента; дополнительная информация о спектральных закономерностях КОП и КЛ была получена нами, исходя из следующих соображений. Центры окраски в кристаллах LiNbO_3 образуются, как уже отмечалось, при захвате генерированных радиацией носителей заряда на имеющиеся дефекты катионной подрешетки и являются поляронами малого радиуса; оптическое поглощение возникает при фотоиндуцированном переносе электрона (дырки) из основного локализованного состояния на один из более или менее эквивалентных ионов, окружающих дефект. Положение пика энергии поглощаемых фотонов должно зависеть от величины заряда

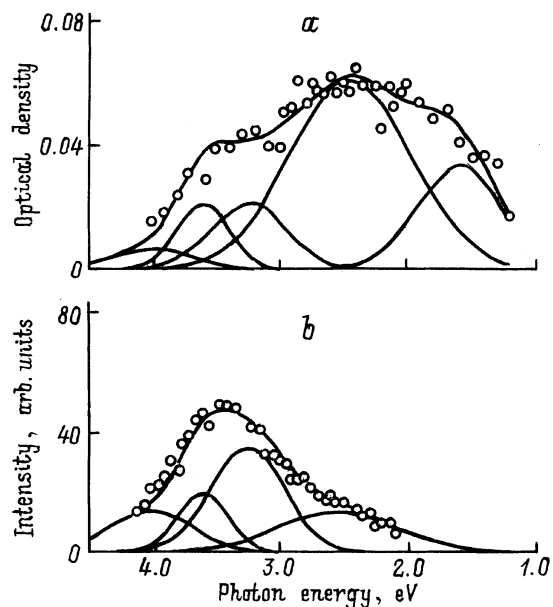


Рис. 4. Спектры КОП (а) и КЛ (б) восстановленного образца LiNbO_3 .

дефектов, на которых связываются носители заряда [14]. Отсюда следует, что изменение состава дефектов путем соответствующей обработки кристалла может привести к изменению наводимых импульсным облучением короткоживущих оптических спектров.

Результаты исследований КОП и КЛ в образцах, восстановленных путем отжига в вакууме (≈ 0.1 Па) в течение 4 часов при $T = 830$ К, представлены на рис. 4, а, б спектрами, измеренными в тех же условиях, что и приведенные на рис. 1 для конгруэнтных кристаллов. Как можно видеть из сравнения данных рис. 1 и 4, редуцирование кристалла приводит к одинаковому для КОП и КЛ изменению спектров — уменьшению интенсивности основных полос при 3.3 и 2.5 eV и появлению новой полосы в высокоэнергетической части спектров с центром при 3.6 eV и полушириной ~ 0.6 eV. Этот результат, по нашему мнению, исключает возможность объяснения факта совпадения профилей полос излучения и поглощения простой случайностью и прямо указывает на существование специфического механизма испускания быстрозатухающей широкополосной люминесценции с крайне малым стоксовым сдвигом.

Изменение спектров КЛ и КОП под действием восстановительного отжига могут быть вызваны следующими причинами. По существующим представлениям [1], в процессе восстановительного отжига кислород уходит на поверхность кристалла, оставляя электроны, которые локализуются на antisite defects с образованием биполяронов, а ионы Li и Nb, напротив, диффундируют в объем кристалла и занимают вакантные катионные позиции, что должно приводить к снижению их концентрации. Реализацией последнего процесса и вызвано, по-видимому, уменьшение в спектрах восстановленных кристаллов

интенсивности дырочных полос при 3.3 и 2.5 eV. Возникновение в спектрах на рис. 4 полосы при 3.6 eV свидетельствует о появлении нового глубокого центра захвата носителей заряда. Согласно [8], наиболее глубокие центры, antisite defects и вакансии ниобия существуют в решетке конгруэнтных кристаллов преимущественно в форме комплексов $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{4+} \text{V}_{\text{Nb}}^{5-})$. Учитывая, что в ходе восстановительного отжига в большом количестве создаются биполяроны, представляется логичным связать происхождение полосы 3.6 eV с изменением зарядового состояния antisite defects, входящих в состав комплексов, после захвата ими двух электронов проводимости. В поле отрицательного заряда этих электронов следует ожидать повышения уровня энергии $2p^6$ -состояний ионов кислорода, лежащих в треугольных основаниях двух смежных кислородных октаэдров, окружающих Nb_{Li} и V_{Nb} , и соответствующего роста глубины ловушки для дырок. Сказанное позволяет сделать предположение о том, что наводимая при облучении редуцированных кристаллов полоса короткоживущего поглощения при 3.6 eV обусловлена дырками, связанными на вакансии ниобия в составе комплексов $(\text{Nb}_{\text{Li}}^{2+} \text{V}_{\text{Nb}}^{5-})$.

2.5. О природе быстрозатухающей люминесценции в кристалле LiNbO_3 . Существование ряда общих свойств, характеризующих процессы образования центров окраски и испускания люминесценции в кристаллах ниобата лития, таких как слабая зависимость от температуры, отсутствие инерционных по отношению к действию возбуждающих импульсов временных стадий, одинаковые спектральные параметры полос и отклик формы спектров на изменение состава дефектов, указывает на явную взаимосвязь этих двух процессов и позволяет рассматривать КЛ в LiNbO_3 как явление, сопровождающее процесс образования центров окраски. Учитывая, что основная часть светосуммы вспышки КЛ высвечивается в полосах при 3.25 и 2.5 eV, соответствующих оптическому поглощению дырок, локализованных на вакансиях Nb и Li, происхождение вспышки логично связать с излучательным захватом зонных дырок на отщепленные от потолка валентной зоны уровни окружающих вакансии ионов кислорода.

Одно из возможных объяснений факта совпадения спектральных характеристик полос поглощения и люминесценции заключается, по нашему мнению, в существовании возможности реализации бесфононных излучательных электронных переходов в процессе захвата носителей заряда на уровни глубоких ловушек. Схематически этот процесс может быть рассмотрен на основе конфигурационных кривых для двухузельной модели малых поляронов [15] (рис. 5).

Сразу после захвата зонной дырки одним из окружающих катионную вакансию ионов кислорода в основное электронное состояние центра этот ион (слева на рис. 5) оказывается сильно возбужденным по колебательным состояниям и релаксирует преимущественно безызлучательно с рождением фононов. Однако если один из соседних эквивалентных ионов O^{2-} (справа на рис. 5)

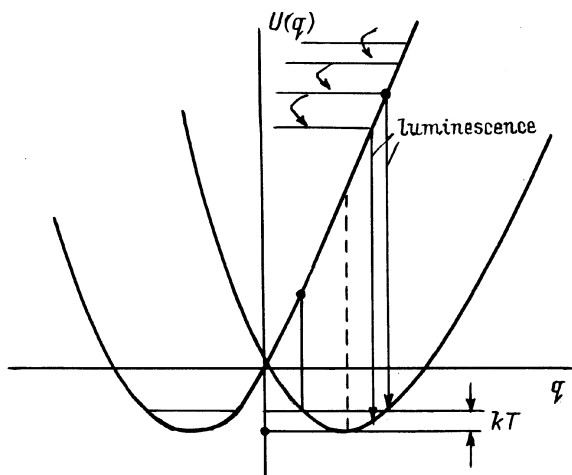


Рис. 5. Схема энергетической релаксации полярона малого радиуса после захвата зонного носителя заряда на глубокий уровень в рамках двухузельной модели.

флуктуационным образом займет конфигурацию, близко соответствующую термализованному состоянию центра, то в соответствии с принципом Франка–Кондона дырка сразу перейдет в это стационарное состояние полярона с испусканием фотона с энергией из того же набора значений, что и возможные впоследствии переходы с поглощением фотонов. Ясно, что вероятность реализации описанных бесфононных излучательных переходов весьма невысокая, однако и выход свечения в кристаллах LiNbO_3 , как уже отмечалось, крайне мал.

Результаты исследования спектрально-кинетических свойств переходного оптического поглощения и люминесценции, индуцированных в кристаллах ниобата лития импульсными электронными пучками наносекундной длительности, позволяют сделать следующие обобщения.

Состав наводимых к окончанию импульса электронного облучения дефектов в конгруэнтных кристаллах представлен набором электронных и дырочных центров окраски — электронными поляронами и бипольронами, дырками, локализованными на вакансиях Li и Nb, — структура которых целиком определяется имеющимися в кристаллах из-за нестехиометрии дефектами. Изучение дихроизма переходного поглощения показало, что происхождение электронных центров обоих типов — как поляронов, так и ответственных за полосу поглощения при 4.0 eV бипольронов — обусловлено локализацией электронов на ориентированных вдоль оси z связках ($\text{Nb}_{\text{Nb}} - \text{Nb}_{\text{Li}}$). Оптические проявления процессов распада электронных возбуждений с образованием центров окраски и свечения в ненарушенных участках решетки не обнаружены.

Типичными свойствами возбуждаемой импульсными электронными пучками люминесценции являются низкий выход, широкополосная форма спектров, безынерционный по отношению к возбуждающим импульсам характер затухания.

Сопоставление закономерностей влияния на характеристики быстрозатухающей люминесценции и переходного поглощения температуры, а также отжига образцов в восстановительной атмосфере указывает на существование прямой связи между процессами испускания фотонов и образования центров переходного поглощения и позволяет сделать предположение о том, что быстрозатухающее свечение в конгруэнтных кристаллах ниобата лития обусловлено бесфононными излучательными переходами, сопровождающими процесс энергетической релаксации зонных носителей заряда после захвата на уровни глубоких ловушек.

Список литературы

- [1] O.F. Schirmer, O. Thiemann, M.J. Wohlecke. *Phys. Chem. Solid.* **52**, 1, 185 (1991).
- [2] O.F. Schirmer, von der D. Linde. *Appl. Phys. Lett.* **33**, 1, 35 (1978).
- [3] L.E. Halliburton, K.L. Sweeney, C.Y. Chen. *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* **B1**, 344 (1984).
- [4] L. Arizmendi, J.M. Cabrera, F.J. Agulló-López. *J. Phys.* **C17**, 515 (1984).
- [5] A. García-Cabañes, J.A. Sanz-García, J.M. Cabrera, F. Adulló-López, C. Zaldo, R. Pareja, K. Polgár, K. Raksányi, I. Fölvari. *Phys. Rev.* **B37**, 11, 6085 (1988).
- [6] J.L. Ketchum, K.L. Sweeney, L.E. Halliburton, A.F. Armington. *Phys. Lett.* **94A**, 450 (1983).
- [7] J. Koppitz, O.F. Schirmer, A.I. Kuznetsov. *Europhys. Lett.* **4**, 1055 (1987).
- [8] D.M. Smyth. *Ferroelectrics* **50**, 93 (1983).
- [9] И.Ш. Ахмадуллин, В.А. Голиничев-Кутузов, С.А. Мигачев. *ФТТ* **40**, 6, 1109 (1998).
- [10] J. Llopis, C. Ballesteros, R. González. *Y. Chen. J. Appl. Phys.* **56**, 2, 460 (1984).
- [11] D.M. Krol, G. Blasse, R.C. Powell. *J. Chem. Phys.* **73**, 163 (1980).
- [12] М.В. Фок. *Труды ФИАН* **59**, 3 (1972).
- [13] Ю.Р. Закис, Л.Н. Канторович, Е.А. Котомин, В.Н. Кузовков, И.А. Тале, А.Л. Шлюгер. *Модели процессов в широкозонных твердых телах с дефектами*. Зинатне, Рига (1991).
- [14] O.F. Schirmer. *Z. Phys.* **B24**, 235 (1976).
- [15] Поляроны / Под ред. Ю.А. Фирсова. Наука, М. (1975).