

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение
высшего образования «Уральский федеральный университет имени
первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи

Киселева Мария Сергеевна

**КИНЕТИКА ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ОПТИЧЕ-
СКИХ МАТЕРИАЛАХ С ПОДВИЖНЫМИ ДЕФЕКТАМИ**

Специальность 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д-р физ. – мат. наук, профессор
И.Н. Огородников

Екатеринбург – 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|----|
| СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ | 5 |
| ВВЕДЕНИЕ | 6 |
| 1. ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОСТРАДАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ С ПОДВИЖНЫМИ КАТИОНАМИ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)..... | 15 |
| 1.1. Оптические материалы для работы в радиационных полях..... | 15 |
| 1.2. Оптические кристаллы с подвижными катионами малого радиуса..... | 19 |
| 1.3 Радиационно-оптическая устойчивость и механизмы дефектообразования..... | 24 |
| 1.4 Пострадиационные процессы релаксации в системе подвижных дефектов | 26 |
| 1.5 Выводы по главе 1 | 28 |
| 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ..... | 31 |
| 2.1. Объекты исследования | 32 |
| 2.2 Импульсные методы исследования..... | 35 |
| 2.2.1. Описание экспериментальной установки..... | 35 |
| 2.3. Математическая модель пострадиационных процессов..... | 39 |
| 2.3.1 Уравнение Смолуховского и система приближений | 39 |
| 2.3.2 Кинетика туннельного переноса электрона в системе «замороженных» дефектов | 42 |
| 2.3.3 Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных дефектов | 44 |
| 2.4 Алгоритм численного решения и компьютерные коды..... | 45 |
| 2.4.1. Конечно-разностная схема решения уравнения Смолуховского | 45 |
| 2.4.2 Метод подобия для большого диапазона времени затухания..... | 48 |
| 2.4.3. Организация программного комплекса, интерфейс пользователя.. | 48 |
| 2.4.4. Подготовка данных для расчета и интерпретация результатов | 50 |
| 2.5 Параметризация модели | 52 |
| 2.6. Выводы по главе 2..... | 54 |

| | |
|---|-----|
| 3. КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ ADP И KDP | 55 |
| 3.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения | 56 |
| 3.2 Кинетика туннельного переноса электрона в кристаллах с водородными связями | 63 |
| 3.2.1 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристалла ADP | 65 |
| 3.2.2 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристалла KDP | 69 |
| 3.3 Температурные зависимости кинетики затухания КОП..... | 72 |
| 3.4. Выводы по главе 3..... | 76 |
| 4. ОПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ БОРАТОВ ЛИТИЯ LTV И LVO | 79 |
| 4.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения | 80 |
| 4.2 Кинетика туннельного переноса электрона в кристаллах боратов лития | 83 |
| 4.2.1 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристаллов LTV и LVO | 85 |
| 4.2.1.1 Область <i>низких</i> температур, система «замороженных дефектов» | 89 |
| 4.2.1.2 Область <i>высоких</i> температур, система подвижных дефектов | 90 |
| 4.3. Выводы по главе 4..... | 94 |
| 5. ОПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ ОРТОБОРАТА ЛИТИЯ-ГАДОЛИНИЯ LGVO | 97 |
| 5.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения | 98 |
| 5.2 Спектры и кинетика ИКЛ | 105 |
| 5.3 Механизмы формирования КОП и ИКЛ..... | 108 |
| 5.4 Моделирование кинетики КОП для кристаллов LGVO..... | 110 |
| 5.4.1 Моделирование кинетики КОП для нелегированного кристалла LGVO..... | 110 |
| 5.4.2. Модель рекомбинационных процессов в LGVO:Ce | 114 |
| 5.5 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристаллов с подвижными дефектами..... | 122 |

| | |
|--|-----|
| 5.5.1 Кинетика туннельного переноса электрона в системе неподвижных дефектов | 123 |
| 5.5.2 Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных дефектов | 126 |
| 5.6 Выводы по главе 5 | 130 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ | 133 |
| БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК | 137 |

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

| | | |
|------|---|---------------------------------------|
| АЛД | - | автолокализованная дырка |
| ВЗ | - | валентная зона |
| ВУФ | - | вакуумный ультрафиолет |
| ДКР | - | диффузионно-контролируемая реакция |
| ГИН | - | генератор импульсного напряжения |
| ИКЛ | - | импульсная катодолуминесценция |
| КОП | - | короткоживущее оптическое поглощение |
| РОУ | - | радиационно-оптическая устойчивость |
| ТП | - | туннельная перезарядка |
| УФ | - | ультрафиолет |
| ФЭУ | - | фотоэлектронный умножитель |
| ЩГК | - | щелочно-галогидный кристалл |
| ADP | - | $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ |
| KDP | - | KH_2PO_4 |
| LBO | - | LiB_3O_5 |
| LGBO | - | $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ |
| LTV | - | $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ |

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Развитие науки и техники привело к запросу на радиационно-стойкие оптические материалы, пригодные для работы в ультрафиолетовом (УФ) и вакуумном УФ (ВУФ) диапазонах спектра. К концу прошлого века усилиями многих научных коллективов была достигнута высокая степень изученности процессов дефектообразования и релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений в кубических щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК), которые ныне являются классическими модельными объектами физики конденсированного состояния. Впечатляющие успехи в изучении ЩГК стимулировали исследования практически-значимых систем с пониженной симметрией. Одной из таких систем является класс радиационно-стойких оптических материалов на основе низкосимметричных широкозонных оксидных диэлектриков, сформировавшийся к началу 80-х годов прошлого века благодаря бурному развитию твердотельной коротковолновой лазерной техники и интегральной оптики. Фундаментальной особенностью этих материалов является наличие т.н. *анионных групп* с сильными ковалентными связями внутри групп и сравнительно слабыми ионными связями между анионными группами и катионной подрешеткой. Данная особенность оказывает существенное влияние на процессы радиационного дефектообразования, электронную структуру, механизмы релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений. Особую остроту данное влияние приобретает в случае т.н. *катионов малого радиуса*, которые становятся подвижными вблизи комнатной температуры. Важнейшими представителями данного класса оптических материалов являются широкозонные кристаллы дигидрофосфатов калия KH_2PO_4 (KDP) и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP), боратов лития - тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), триборат лития LiB_3O_5 (LBO) и двойной ортоборат лития-гадолиния $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO).

Степень разработанности проблемы исследования. Несмотря на огромный интерес к данным материалам и очевидную важность рассматриваемого явления, до сих пор не проводилось систематического изучения широ-

козонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса с точки зрения влияния процессов формирования и эволюции короткоживущих радиационных дефектов на релаксацию низкоэнергетических электронных возбуждений. Имеющиеся экспериментальные работы, как правило, фрагментарны, касаются одного какого-то объекта, а теоретические представления в интерпретации экспериментальных данных ограничиваются рассмотрением простых асимптотических зависимостей типа закона Беккереля. Со всей очевидностью, учет влияния подвижных катионов малого радиуса на динамику низкоэнергетических электронных возбуждений и процессы радиационного дефектообразования в ширококозонных оптических материалах требует консолидированного использования экспериментальных методов времяразрешенной спектроскопии с наносекундным временным разрешением и более адекватных математических представлений.

Целью настоящей работы является комплексное исследование кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов (10 нс -10 с) в ширококозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO) путем консолидированного применения техники времяразрешенной спектроскопии с наносекундным временным разрешением и методов вычислительной физики.

Достижение поставленной цели потребовало выполнения комплекса экспериментальных и расчетных исследований и решения следующих **задач**:

1. Разработать и создать программный комплекс для моделирования пострадиационных процессов в ширококозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса, позволяющий в широком диапазоне времени затухания осуществлять расчет важнейших функциональных зависимостей для описания кинетики пострадиационных процессов.

2. На примере кристаллов дигидрофосфатов калия (KDP) и аммония (ADP), применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать

довать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов катионной подрешетки в нелегированных оптических материалах с 3D-подвижными катионами малого радиуса (протоны).

3. На примере кристаллов тетрабората (LTB) и трибората (LBO) лития, применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных оптических материалах с 1D-подвижными катионами малого радиуса (ионы лития).

4. На примере кристаллов двойного ортобората лития-гадолиния, применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных (LGBO) и легированных (LGBO:Ce) оптических материалах с 1D-подвижными катионами малого радиуса (ионы лития).

5. Изучить влияние пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов на кинетику излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в легированных (LGBO:Ce) оптических материалах с 1D-подвижными катионами малого радиуса (ионы лития), применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы.

Объектами исследования являются практически значимые широкозонные оптические кристаллы с подвижными катионами малого радиуса ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO для работы в УФ – ВУФ диапазонах спектра.

Методология и методы исследования. Изучение кинетики процессов релаксации радиационных дефектов широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO) производилось путем консолидированного использования времяразрешенной импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии при возбуж-

дении электронным пучком с наносекундным временным разрешением и методов математического моделирования.

Научная новизна состоит в консолидированном применении техники времяразрешенной спектроскопии с наносекундным временным разрешением совместно с методами вычислительной физики для комплексного исследования кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов (10 нс -10 с) в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO), что позволило впервые получить следующие научные результаты:

1. Разработана и реализована в виде программного комплекса математическая модель для описания пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса, особенностью которой является использование уравнения Смолуховского для корреляционной функции разнотипных дефектов $Y(r, t)$, учитывающего диффузионный процесс в системе подвижных реагентов и туннельный перенос электрона между антиморфными дефектами этой системы.

2. В широкой области времен затухания 10 нс -100 с исследована кинетика пострадиационных процессов релаксации 3D-подвижных радиационных дефектов катионной подрешетки нелегированных кристаллов с водородными связями ADP и KDP. Установлено, что она обусловлена диффузионным процессом в системе подвижных катионов и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами водородной подрешетки. В рамках проведенного исследования был выявлен и получил объяснение плотностной эффект - зависимость кинетики от плотности энергии импульса возбуждения.

3. Установлено, что кинетика пострадиационных процессов релаксации 1D-подвижных радиационных дефектов катионной подрешетки нелегированных кристаллов боратов лития LTB и LBO в широкой области времен затухания 100 нс -1 с обусловлена диффузионным процессом в системе под-

вижных катионов лития и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами катионной подрешетки.

4. Для кристаллов двойного ортобората лития-гадолиния установлено, что кинетика пострадиационных процессов релаксации $1D$ -подвижных радиационных дефектов катионной подрешетки нелегированных (LGBO) и легированных (LGBO:Ce) кристаллов в широкой области времен затухания $100 \text{ нс} - 1 \text{ с}$ обусловлена диффузионным процессом в системе подвижных катионов лития и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами подрешетки катионов лития. Выявлена, получена объяснение и была параметризована температурная зависимость кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов.

5. На основании полученных экспериментальных (импульсная время-разрешенная спектроскопия) и расчетных (созданный программный комплекс) данных установлено и объяснено влияние пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов на кинетику излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в легированных (LGBO:Ce) оптических материалах с $1D$ -подвижными катионами малого радиуса (ионы лития).

Теоретическая и практическая значимость работы. Экспериментальные и расчетные результаты, полученные при изучении широкозонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO), представляют теоретическую и практическую значимость.

Теоретическая значимость полученных результатов для физики конденсированного состояния определяется тем, что для широкозонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса сформулированы модельные представления, позволяющие с единых позиций качественно и количественно описать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов ($10 \text{ нс} - 10 \text{ с}$) после импульсного радиационного воздействия наносекундной длительности.

Практическая значимость работы обусловлена тем, что для широкозонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO) определены функциональные зависимости и получены численные значения корреляционных функций разнотипных дефектов $Y(r, t)$, нестационарных констант скоростей реакций $K(t)$, кривых кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов $n(t)/n_0$; Для каждого объекта исследования выполнена параметризация функциональных зависимостей и получены значения параметров наилучшей аппроксимации: половина радиуса бора a_B , предэкспоненциальный множитель W_0 для функции вероятности междефектного туннельного переноса электрона, параметр D , имеющий смысл коэффициента взаимной диффузии разнотипных дефектов. Полученные функциональные зависимости и наборы параметров позволяют для каждого объекта исследования осуществлять расчеты кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкой области времен затухания 10 нс - 10 с.

Разработан и реализован программный комплекс «КМТР-1», защищенный свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616814. Комплекс позволяет моделировать кинетику пострадиационных процессов в рамках модели туннельного переноса электрона в условиях подвижности одного из партнеров рекомбинационного процесса. Круг объектов для применения комплекса «КМТР-1» не ограничивается упомянутыми в настоящей работе кристаллами широкозонных оксидных диэлектриков, он может быть расширен на другие оптические материалы.

Сопоставление результатов моделирования и экспериментальных данных позволяет сделать выводы о механизмах и количественных характеристиках протекающих в кристаллах пострадиационных процессов, которые представляют значительный интерес, как с фундаментальной точки зрения, так и с практической. С практической точки зрения, полученные сведения могут быть использованные для прогнозирования и управления свойствами

оптических материалов в условиях воздействия импульсного ионизирующего излучения, а также оптимизации их радиационно-оптических характеристик.

Защищаемые положения:

1. Кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов $n(t)/n_0$ широкозонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса – дигидрофосфаты калия и аммония (ADP, KDP), бораты лития (LBO, LTB, LGBO) - в широкой временной области 10 нс -10 с описывается моделью, ключевыми моментами которой являются: уравнение Смолуховского для корреляционной функции разнотипных дефектов, нестационарная константа скорости реакции $K(t)$, соответствующая переходной кинетике бимолекулярной реакции $A + B \rightarrow 0$, и туннельный перенос электрона между антиморфными дефектами в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров туннельного рекомбинационного процесса.

2. В системе «замороженных» дефектов (отсутствие подвижности при низких температурах) кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкой временной области 10 нс -10 с описывается единой функциональной зависимостью (теоретической кривой) в системе безразмерных параметров. В этой температурной области все различия в форме наблюдаемых кинетических кривых объясняются тем, что реальные кинетические кривые проецируются на различные участки одной и той же теоретической кривой в системе безразмерных параметров.

3. В системе подвижных дефектов кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкой временной области 10 нс -10 с характеризуется двумя стадиями. Начальная стадия не зависит от температуры, контролируется процессом туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами и подчиняется функциональной зависимости кинетики туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечная стадия кинетики контролируется диффузионным процессом в системе подвижных дефектов и асимптотически стремится к гиперболической зависимости первого порядка. Термостимулированное смещение конечной

стадии в область меньших времен затухания обусловлено температурной зависимостью коэффициента взаимной диффузии разнотипных дефектов.

4. Наблюдаемый в кристаллах ADP и KDP плотностной эффект в кинетике пострадиационных процессов релаксации системы 3D-подвижных дефектов («укорочение» кинетики с повышением плотности импульса возбуждения) обусловлен обратной зависимостью постоянной времени затухания $n(t)/n_0$ от плотности импульса возбуждения.

5. Наблюдаемое в кристаллах LGBO:Ce влияние пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в системе 1D-подвижных катионами малого радиуса (ионы лития) на кинетику излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений, в рамках выдвинутой модели объяснено (качественно и количественно) туннельным переносом электрона между радиационными дефектами и примесными Ce(IV) центрами, приводящим к формированию короткоживущих Ce(III) центров в возбужденном состоянии.

Личный вклад автора. В диссертационной работе обобщены материалы исследований, которые выполнены лично автором или проведены совместно с научным руководителем при непосредственном участии автора. Постановка задач и определение направлений и методов исследования были проведены совместно с научным руководителем. Разработка математической модели и программного комплекса были выполнены автором при методической поддержке научного руководителя. Экспериментальные данные с использованием методов импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии были получены автором в Томском политехническом университете при методической поддержке д.ф.-м.н. В.Ю.Яковлева. Обработка, анализ и интерпретация экспериментальных и расчетных данных, подготовка научных публикаций, формулировка выводов и защищаемых положений по диссертационной работе принадлежат лично автору.

Степень достоверности и апробация результатов работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на сле-

дующих конференциях: Международных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов RPC-17 (Томск, 2016) и RPC-16 (Томск, 2014), XII Всероссийской молодежной школе – семинаре по проблемам физики конденсированного состояния вещества (Екатеринбург, 2011), второй Международной школе по физике и химии наноструктурных материалов PCnano-2011 (Екатеринбург, 2011), XVII Всероссийской конференции студентов – физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2011).

Публикации. Основные результаты исследований опубликованы в 13 научных работах, включая 11 статей в ведущих российских и зарубежных рецензируемых научных журналах из списка ВАК, Scopus, Web of Science, а также в сборниках тезисов докладов конференций – 7.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка цитируемой литературы. Объем диссертации составляет 149 страниц, содержит 6 таблиц, 40 рисунков и список использованных источников, состоящий из 118 наименований.

1. ОСОБЕННОСТИ ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ПОСТРАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В КРИСТАЛЛАХ С ПОДВИЖНЫМИ КАТИОНАМИ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

1.1. Оптические материалы для работы в радиационных полях

К современным оптическим материалам, применяемым в различных областях науки и техники, предъявляется целый ряд весьма жестких, порой взаимоисключающих, требований, таких, например, как широкий диапазон оптической прозрачности (оптического пропускания). В идеале, этот диапазон должен был бы простираться от дальней инфракрасной (ИК) области до области ВУФ, однако реальные оптические материалы характеризуются ограниченной полосой оптического пропускания. В радиационных полях ионизирующего (фотонное или корпускулярное) или оптического (лазерное) излучений оптические материалы могут существенно изменять свои свойства вследствие протекания радиационных и пострадиационных процессов, приводящих к созданию различных дефектов [1]. В этой связи, вопросы радиационного дефектообразования, радиационно-оптической устойчивости и лучевой стойкости на протяжении многих десятилетий являются предметом детальных исследований, проводимых многими научными коллективами. Отметим лишь некоторые обобщающие работы в этом направлении, касающиеся изучения модельных классических ионных и ковалентных кристаллов [2-12].

Впечатляющие успехи, достигнутые в изучении модельных систем, стимулировали многочисленные исследования других, более сложных кристаллических систем, востребованных практикой, среди которых выделяется класс широкозонных оксидных диэлектриков. Представители этого класса отличаются, прежде всего, повышенной радиационно-оптической устойчивостью, что в сочетании с уникальными физико-химическими и оптическими свойствами, позиционирует их в качестве перспективных оптических материалов, потенциально пригодных для создания разнообразных оптических

элементов, работающих в радиационных полях. В частности, ни в одной из оксидных систем не был обнаружен характерный для ЦГК безызлучательный распад низкоэнергетических электронных возбуждений, приводящий к созданию дефектов решетки (см., например, [2]). Однако уже первые попытки перенесения модельных представлений, развитых ранее для классических систем, на оксидные системы, выявили их существенные отличия. Так, было установлено [13, 14, 15], что даже ближайший аналог ЦГК - кубический оксид магния - характеризуется существенными отличиями от классических ЦГК в процессах релаксации низкоэнергетических электронных возбуждений. Более того, даже незначительное понижение симметрии в оксидных системах приводит к еще более значительным их отличиям от классических модельных систем. Иллюстрацией этого положения могут служить, например, результаты многолетних исследований гексагонального оксида бериллия [16, 17].

Развитие вычислительной физики в конце прошлого века привело к установлению теоретических соотношений между нелинейными свойствами оптических материалов и их структурой. В 1975 г. была выдвинута концепция т.н. «молекулярного инжиниринга» органических материалов [18, 19], которая в 1982 г. была адаптирована к анализу неорганических нелинейных материалов и получила название «Теория анионных групп для расчета нелинейно-оптических характеристик кристаллов» [20].

Концепция молекулярного инжиниринга и теория анионных групп были применены, в первую очередь, к систематическому анализу нелинейных характеристик кристаллов боратов щелочных металлов, содержащих различные боро-кислородные анионные группы. Сравнительно большая разность электроотрицательностей атомов бора и кислорода в химической связи В-О способствует переносу коротковолновой части ультрафиолетового излучения. Это позиционирует бораты как перспективный оптический материал для среднего и дальнего УФ диапазонов спектра.

На основании систематических расчетов коэффициентов генерации второй гармоники по методу теории анионных групп был предложен целый ряд новых эффективных нелинейно-оптических кристаллов, например, триборат лития LBO [21]. Кроме того, были обнаружены (или получили теоретическое обоснование) нелинейно-оптические свойства у некоторых хорошо известных оптических кристаллов, например, тетраборат лития LTB, дигидрофосфаты калия KDP и аммония ADP.

Появление в конце прошлого века нового класса эффективных нелинейно-оптических материалов с широкой полосой оптической прозрачности привело к стремительному внедрению твердотельных технологий в коротковолновую лазерную технику больших мощностей. На их основе были созданы твердотельные приборы и устройства, позволяющие управлять основными характеристиками коротковолнового лазерного излучения: интенсивностью, направлением луча в пространстве, поляризацией и частотой. В результате были созданы полностью твердотельные генераторы гармоник (со второй по шестую), источники перестраиваемого по частоте когерентного излучения (параметрические осцилляторы), лазеры на основе вынужденного рассеяния и т. п.

Другое перспективное направление применения нелинейных оптических материалов - интегральная оптика. Твердотельные оптические технологии позволили создать надежные малогабаритные устройства для оптической обработки информации, каналирования и управления оптическим сигналом. Это достигается применением интегральных оптических волноводов, которые управляются электрическими или оптическими сигналами. В результате были созданы полностью твердотельные модуляторы, коммутаторы, аналого-цифровые и цифро-аналоговые преобразователи, логические устройства, процессоры, приемные и передающие модули, устройства для световодных систем обработки и передачи информации и др. Устройства интегральной оптики по энергопотреблению могут конкурировать с микроэлектронными аналогами, а по быстродействию значительно опережают их.

Весьма перспективным направлением считается применение интегральных оптических элементов в световодных линиях связи и системах оптической обработки информации. Переход от электрических систем коммуникации к оптическим приводит к повышению быстродействия на 3-4 порядка величины. Немаловажным обстоятельством является то что, переход к оптическим и оптоэлектронным интегральным элементам позволяет увеличить энергоэффективность, уменьшить габариты и повысить надежность системы в целом [22].

Кристаллы семейства $Me_6 Re (BO_3)_3$ (Me – щелочной металл, Re – редкоземельный ион) не относятся к классу нелинейно-оптических материалов, но находят широкое применение в качестве люминесцентного оптического материала [34]. В силу структурных особенностей (см. ниже) матричный Re -элемент в этих кристаллах располагается на основной магистрали транспорта энергии электронных возбуждений. Легирование $Me_6 Re (BO_3)_3$ редкоземельными ионами (например, Ce^{3+} , Pr^{3+} и т.п.) происходит путем замещения ими части матричных Re^{3+} -ионов. Это обеспечивает два важных преимущества данного семейства: во-первых, высокая изоморфная емкость относительно примесей замещения (по некоторым примесным элементам возможно полное замещение матричных Re -ионов); во-вторых, высокоэффективный транспорт энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным центрам люминесценции [23].

Наиболее известным и изученным представителем этого семейства является кристалл $Li_6Gd(BO_3)_3$ (LGBO), в состав которого входят сразу три элемента, имеющие стабильные изотопы с повышенными сечениями взаимодействия с тепловыми нейтронами - 6Li , ${}^{10}B$, ${}^{155}, {}^{157}Gd$. Твердотельный сцинтилляционный детектор тепловых нейтронов на основе $Li_6 Re (BO_3)_3:Ce^{3+}$ был создан и запатентован в 1998 г. [24 - 26].

Интерес для использования в качестве детекторов тепловых нейтронов представляют и некоторые другие кристаллы, содержащие в своем составе элементы Li и B (LBO, LTB), либо ионы водорода - протоны (ADP, KDP).

1.2. Оптические кристаллы с подвижными катионами малого радиуса

Упомянутые оптические кристаллы ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO характеризуются, прежде всего, высокой практической значимостью. Однако помимо этого они представляют значительный интерес для физики конденсированного состояния в качестве модельных низкосимметричных объектов исследования. С фундаментальной точки зрения, две общие черты объединяют эти кристаллы в одну группу. Во-первых, кристаллическая структура каждого из них определяется непрерывной сетью компактных анионных групп (борокислородные группы для боратов [91] и фосфатные группы для дигидрофосфатов [66]) с преимущественно ковалентным типом химической связи. Слабосвязанный щелочной катион характеризуется ионным типом химической связи, он расположен в пустотах каркаса анионных групп. Электронная структура, оптические (в т.ч. - нелинейно-оптические) свойства этих материалов определяются, главным образом, свойствами каркаса анионных групп, тогда как щелочной катион выполняет, главным образом, функцию компенсатора электрического заряда анионных групп, обеспечивая выполнение условия электронейтральности кристалла. Во-вторых, во многих кристаллах пустоты каркаса анионных групп сообщаются между собой и образуют непрерывные каналы, по которым слабосвязанный катион малого радиуса может мигрировать при наличии сравнительно небольшой энергии термической активации. Особо это касается щелочных катионов малого радиуса (литий) или ионов водорода (протонов). Не давая сколько-нибудь заметного вклада в электронную структуру и оптические свойства матрицы, мигрирующий щелочной катион (протон) своим присутствием может, тем не менее, влиять на свойства анионного каркаса в локальной области. Это позволяет говорить о наличии некоторых общих свойств в группе оптических кристаллов с подвижными катионами малого радиуса. Несмотря на то, что из общих соображений понятно, что подвижные катионы малого радиуса могут оказывать самое серьезное влияние на динамику электронных возбуждений, однако детальных исследований до наших работ не проводилось.

В табл. 1.1 представлены сводные данные о кристаллической структуре и некоторых физико-химических свойствах боратов лития (LBO, LTB, LGBO) и дигидрофосфатов (ADP, KDP).

Таблица 1.1. Кристаллографические параметры и физико-химические свойства выделенных оптических кристаллов при 293 К

| Параметр | ADP | KDP | LBO | LTB | LGBO |
|-------------------------------|--------------|--------------|-----------|------------|---------------|
| Сингония | тетрагон. | тетрагон. | орторомб. | тетрагон. | монокл. |
| Группа симметрии | $I\bar{4}2d$ | $I\bar{4}2d$ | $Pna2_1$ | $I4_1cd$ | $P2_1\bar{c}$ |
| a , нм | 0.7499 | 0.7453 | 0.8447 | 0.9477 | 0.7228 |
| b , нм | $b=a$ | $b=a$ | 0.7379 | $b=a$ | 1.6506 |
| c , нм | 0.7549 | 0.6975 | 0.5140 | 1.0286 | 0.6693 |
| β , град. | 90 | 90 | 90 | 90 | 105.37 |
| Z^* | 4 | 4 | 4 | 8 | 4 |
| Количество атомов | 48 | 32 | 36 | 104 | 76 |
| Область прозрачности, мкм | 0.18 - 1.53 | 0.2-1.4 | 0.16-2.6 | 0.16 - 3.6 | >0.3 |
| Плотность, г·см ⁻³ | 1.803 | 2.338 | 2.47 | 2.44 | 3.5 |
| Ссылка | [29, 30, 27] | | [31, 27] | [32, 33] | [34, 35] |

*Z - Количество формульных единиц в элементарной ячейке

Кристаллы дигидрофосфатов калия KDP и аммония ADP играют важную роль в нелинейной оптике. Недостатком кристаллов дигидрофосфатов считается относительно невысокая оптическая нелинейность, гигроскопичность и чувствительность к температурным градиентам. Однако благодаря их высокой лучевой стойкости к действию лазерного излучения большой мощ-

ности, а также относительной простоте выращивания кристаллов высокого оптического качества, данные кристаллы широко применяются для конструирования электрооптических элементов и генераторов гармоник.

Кристаллы дигидрофосфата калия KDP были одними из первых кристаллов, применявшихся в качестве нелинейных оптических сред. В связи с этим, нелинейные показатели KDP до сих пор являются эталоном, а показатели других нелинейно-оптических кристаллов сравниваются с KDP. Как уже было отмечено выше, кристаллы группы KDP имеют довольно низкие показатели преломления ($n \approx 1.5$), которые определяют низкие нелинейные характеристики кристаллов. Помимо этого, из-за содержания протонов (ионов водорода) кристаллы KDP являются непрозрачными в инфракрасном диапазоне спектра [27].

Кристаллическая структура кристаллов ADP и KDP приведена на рис. 1.1 *а, б* [28]. Кристалл KDP относится к классу сегнетоэлектриков типа «порядок-беспорядок», который характеризуется температурой Кюри $T_c=123$ К.

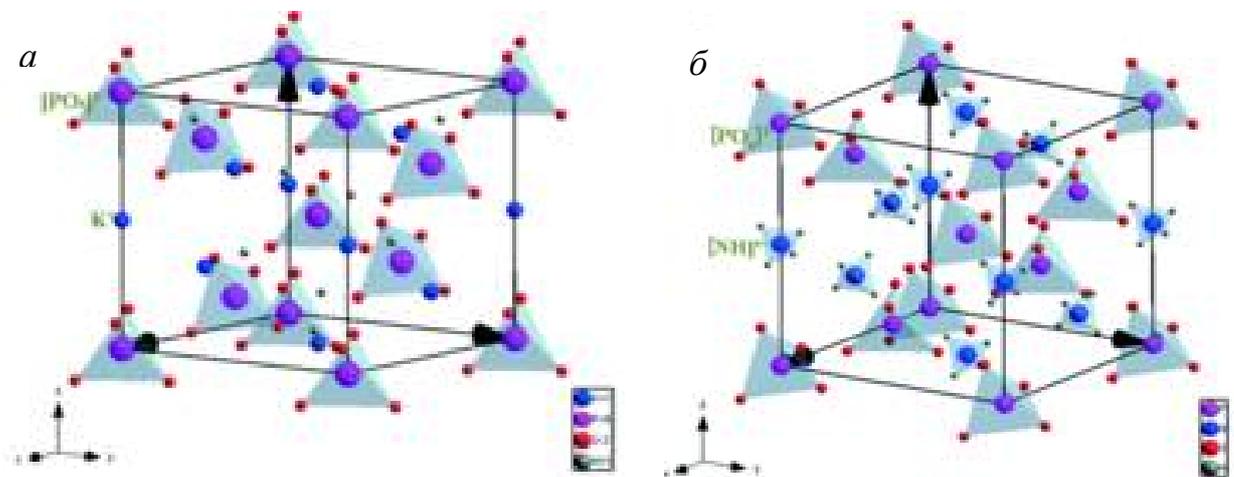


Рисунок 1.1 – Структура кристаллов KDP (*а*) и ADP (*б*) по данным [28]

В упорядоченной фазе при температуре ниже T_c кристалл принадлежит орторомбической сингонии, в параэлектрической фазе при температуре выше T_c – к тетрагональной. Кристалл ADP является антисегнетоэлектриком с $T_c=148$ К. В параэлектрической фазе кристалл ADP изоморфен KDP. Оба кристалла имеют одинаковую группу симметрий – $I\bar{4}2d$. В кристаллах можно

выделить тетраэдры $[\text{PO}_4]^{3-}$, атомы фосфора и кислорода в которых прочно связаны друг с другом ковалентными связями, сами тетраэдры связаны между собой водородными связями, длина которых примерно 0.248 нм. Катионы калия (KDP) или аммония (ADP) отстоят от тетраэдров по направлению оси z на расстояние $c/2$. Кристаллы дигидрофосфатов калия и аммония выращиваются из водных растворов.

Кристалл трибората лития LBO принадлежит пространственной группе $\text{Pna}2_1$ и относится к орторомбической сингонии. В структуре кристалла LBO, рис. 1.2, *a*, можно выделить борокислородный каркас и ионы лития, расположенные в сообщающихся полостях каркаса, данные полости образуют сквозные каналы вдоль оси c . Полная сводка кристаллографических данных по LBO при 290 К, включая длины связей и величины валентных углов, представлена в работах [31]. Единственным методом синтеза кристаллов LBO является раствор-расплавный метод.

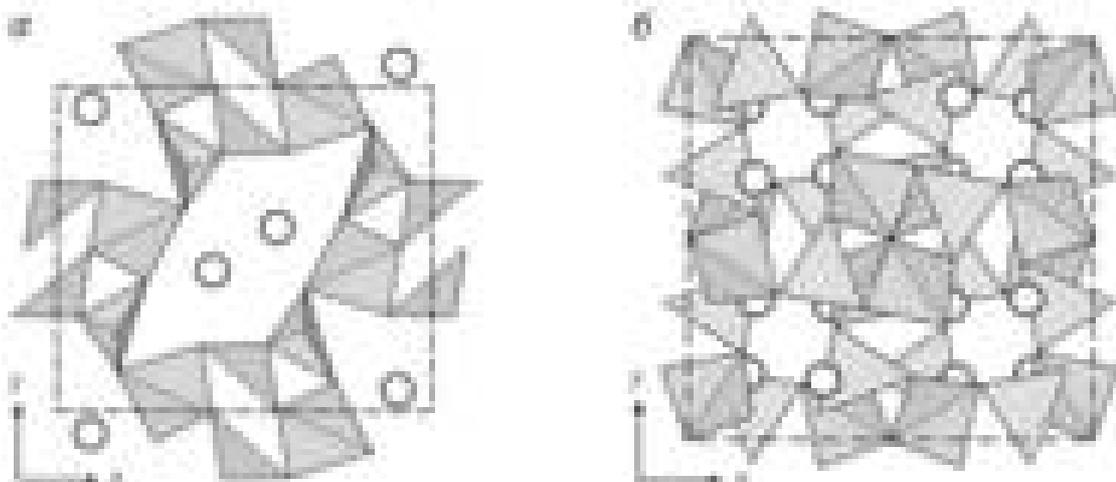


Рисунок 1.2 – Структура кристаллов LBO (*a*) и LTB (*б*). Заштрихованными треугольниками и тетраэдрами обозначены борокислородные группы BO_3 и BO_4 , светлыми кружками - атомы лития. По данным [51]

Кристалл тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB) принадлежит к группе симметрий $I4_1cd$ и относится к тетрагональной сингонии. Структура кристалла представлена на рис. 1.2, *б*. Как и в случае кристалла LBO, в структуре присутствует борокислородный каркас, а атомы лития располагаются в пустотах

данного каркаса. Благодаря этому кристаллы ЛТВ обладают высокой ионной проводимостью. Кристалл ЛТВ выгодно отличается от других боратов наличием различных методик выращивания объемных кристаллов высокого оптического качества на воздухе, среди которых присутствует метод Чохральского и низкотемпературный гидротермальный метод, что позволяет быстро и без значительных затрат выращивать большие кристаллы ЛТВ.

С точки зрения кристаллографической структуры кристаллы ортобората лития $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) относятся к моноклинной сингонии, пространственная группа симметрии $P2_1\bar{c}$. Особенностью кристаллической структуры LGBO является наличие зигзагообразных цепочек редкоземельных ионов Gd^{3+} , вытянутых вдоль направления оси z (рис. 1.3). В кристаллах LGBO расстояние между атомами гадолиния в цепочке составляет 0.388 нм, а между цепочками – 0.665 нм. Отличительной особенностью кристаллов LGBO является высокая изоморфная емкость к трехвалентным примесным ионам замещения, что позволяет проводить полностью или частично замещать матричный ион гадолиния трехвалентными редкоземельными примесями.

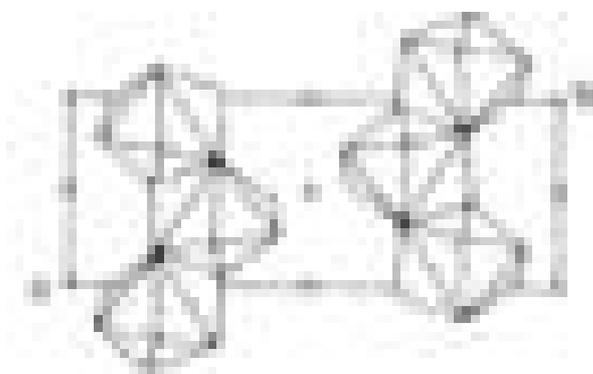


Рисунок 1.3 – Фрагмент структуры кристалла LGBO: показаны зигзагообразные цепочки полиэдров, содержащих Gd^{3+} , по данным [36]

В настоящее время основными методами получения объемных монокристаллов LGBO являются широко известные методы Чохральского и Бриджмена. Для получения волоконных образцов данных кристаллов используют различные методы: микровытягивание, эпитаксия, лазерный разогрев, синтез из газовой фазы.

1.3 Радиационно-оптическая устойчивость и механизмы дефектообразования

Радиационно-оптическая устойчивость (РОУ) оптических материалов, характеризуется изменением оптической плотности в видимой области спектра образца под воздействием ионизирующего излучения. РОУ является важным технологическим параметром, определяющим область применения различных оптических материалов. РОУ исследуемых материалов при воздействии гамма- и нейтронного излучения исследовалась в работах [37, 38].

Возбуждение кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония, боратов лития электронным импульсом длительностью несколько наносекунд приводит к формированию в них радиационно-индуцированных дефектов, и, как следствие, приводят к возникновению наведенного короткоживущего оптического поглощения (КОП). Время затухания КОП на несколько порядков величины больше длительности возбуждающего импульса. При комнатной температуре время полного восстановления оптической прозрачности составляет примерно 10 с. Спектр КОП, имеющий сложную структуру, находится в области оптической прозрачности изучаемых кристаллов. Несмотря на очевидную важность рассматриваемого процесса, до начала наших работ систематического изучения формирования и эволюции короткоживущих радиационных дефектов в данных кристаллах практически не производилось. Имеется лишь несколько работ в данной области. Например, при облучении кристалла KDP пучком мощного лазерного излучения ($1 \text{ ГВт} \cdot \text{см}^{-2}$, $\lambda = 266 \text{ нм}$) при $T=290 \text{ К}$ обнаружено формирование широкой полосы КОП, лежащей в видимом и ближнем УФ диапазоне спектра [39]. В работе [40] были выполнены полуколичественные измерения кинетики затухания КОП, и на основании этих данных произведена приблизительная оценка влияния КОП на генерацию четвертой гармоники в KDP. В работе [41] для кристалла KDP было произведено измерение КОП при облучении электронным пучком микросекундной длительности.

В более ранних работах нашего коллектива были получены экспериментальные результаты по импульсной абсорбционной спектроскопии кристаллов дигидрофосфата калия и аммония [42], боратов лития - LBO [43 – 47] LTB [48] и LGBO [49, 50]. Было продемонстрировано, что под воздействием короткого импульса электронного пучка относительно умеренного радиационного воздействия, в катионной подрешетке кристаллов формируются антиморфные дефекты типа ‘вакансия–междоузельный атом’, которые являются прекурсорами для создания различных центров окраски.

В кристаллах KDP и ADP идентифицированы дырочные и электронные центры различной структуры. Дырочные центры поляронного типа представлены в виде автолокализованных дырок (АЛД) и А-радикалов (локализованная на 2p-орбитали кислорода дырка в окрестности водородной вакансии). Электронный H^0 -центр – это атом водорода, вытолкнутый из узла кристаллической решетки.

В кристаллах боратов лития обнаружены дырочные центры поляронного типа, т.н. O^- -центры (локализованная на 2p-орбитали кислорода дырка в окрестности некоего дефекта либо структурной неоднородности). Электронный Li^0 -центр в боратах лития – это междоузельный атом лития, покинувший свою регулярную позицию. Более подробное описание процессов дефектообразования приведено в соответствующих главах настоящей диссертации.

Локальные уровни дырочных центров: O^- -центра (бораты лития) и А-радикала (ADP и KDP) образуются путем отщепления состояний потолка валентной зоны (ВЗ) в запрещенную зону вблизи отрицательно заряженного дефекта, чаще всего – вакансии лития или водорода. Оптическое поглощение в рассматриваемых кристаллах связывают с фотоиндуцированным переносом дырки между 2p-состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития или водорода. В рамках теории поляронов малого радиуса это может трактоваться как межполяронное поглощение. При комнатной температуре дырка совершает термоактивированную и туннельную миграцию между четырьмя почти эквивалентными анионами, окружающими вакансию.

1.4 Пострадиационные процессы релаксации в системе подвижных дефектов

Под воздействием радиационного излучения в кристаллах создаются пространственно-коррелированные пары разнотипных френкелевских дефектов (например, вакансия — междоузельный атом), называемых также генетическими партнерами. При небольших дозах облучения среднее расстояние в паре обычно гораздо меньше расстояния между парами, $\bar{r} \approx n^{-1/3}$ (n — концентрация дефектов).

1.4.1 Междефектный туннельный перенос электрона

Ниже определенной температуры дефекты локализованы (заморожены в решетке), однако даже в неподвижной системе наблюдаются процессы, обусловленные дистанционными реакциями переноса электрона — реакциями туннельной перезарядки (ТП) дефектов. Вероятность ТП в единицу времени имеет вид:

$$W(r) = W_0 \exp(-r/a). \quad (1.1)$$

Таким образом, реакции ТП могут идти на любом взаимном расстоянии. Данные реакции имеют квантово-механическую природу, и обусловлены перекрыванием волновых функций электрона на доноре и акцепторе. При этом параметр a имеет смысл половины радиуса Бора более делокализованной водородоподобной функции (как правило, донора): $\Psi \propto \exp(-2r/a)$, а W_0 определяется взаимным расположением энергетических уровней донора и акцептора, а также механизмом ТП — излучательным или безызлучательным. Как видно из уравнения (1.1), вероятность элементарного акта ТП не зависит от подвижности дефектов, поэтому при низких температурах она становится основным каналом гибели пространственно разделенных дефектов.

Известно, что при низких температурах в данных системах наблюдается степенная зависимость спада концентрации дефектов $n(t) \propto t^{-p}$ от времени [64].

1.4.2 Диффузионно-контролируемые процессы

При повышении температуры дефекты становятся подвижными и совершают термоактивированные перескоки длиной λ , порядка половины постоянной решетки и коэффициентом диффузии $D = \lambda^2 \nu / 6$. Частота перескоков ν может быть записана в следующем виде:

$$\nu = \nu_0 \exp(-E_a / k_B T), \quad (1.2)$$

где E_a — энергия активации.

Собственные дефекты водородной подрешетки кристаллов дигидрофосфатов становятся подвижными при $T > T_C$. Экспериментально установлено, что во всех исследованных кристаллах боратов лития при комнатной температуре катионы лития являются подвижными

Очевидно, что при появлении подвижности дефектов в первую очередь происходит рекомбинация в генетических парах, т.е. имеет место мономолекулярный процесс. Тем не менее, некоторые пары дефектов все-таки выживают, поскольку диффузионные процессы способствует не только сближению, но и разделению дефектов в пространстве. В результате диффузионного процесса непрорекомбинировавшие в ходе мономолекулярной стадии дефекты из различных генетических пар начинают перемешиваться. Данная стадия называется бимолекулярной и характеризуется константой скорости реакции K , определяющей скорость рекомбинации или интенсивность люминесценции в случае излучательной рекомбинации:

$$I = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = K \times n_A \times n_B, \quad (1.3)$$

где n_A, n_B — макроскопические концентрации разнотипных дефектов. Уравнение (1.3) позволяет напрямую связать результаты расчета по феноменологической теории с полученными экспериментально данными.

В системе «замороженных» дефектов для описания кинетики затухания пострадиационных процессов на бимолекулярной стадии достаточно решить уравнение (1.3) для стационарной константой скорости реакции. Решением

уравнения (1.3) в этом случае будут простые асимптотические соотношения: закон Беккереля, гиперболическая зависимость первого или второго порядков и т.п.

В системе подвижных дефектов диффузионный процесс, протекающий на ионном уровне, оказывает существенное влияние на константу скорости реакции. В этом случае константа скорости реакции в уравнении (1.3) оказывается нестационарной, т.е. $K = K(t)$ и решение уравнения (1.3) представляет собой задачу более высокого уровня трудности. Из общих соображений, очевидно, что решения уравнения (1.3) в этом случае уже не будут являться простыми асимптотическими соотношениями типа закона Беккереля.

Общая разработка математического аппарата для решения задачи о кинетике бимолекулярной рекомбинации в системе подвижных дефектов была выполнена в конце прошлого века усилиями нескольких научных коллективов. Математический формализм, развитый в работах Е.А.Котомина и В.Н.Кузовкова (см. обобщающую монографию [63]) ближе всего подходит к рассматриваемой нами проблеме. Ключевой идеей этой теории является решение уравнения Смолуховского для системы подвижных дефектов с учетом реакции туннельного переноса электрона между подвижными реагентами. Однако для применения этого формализма к решению задач радиационной физики оптических материалов требуется, во-первых, его адаптация к рассматриваемым задачам, а во-вторых, создание алгоритма решения и работающих компьютерных кодов. Применительно к рассматриваемому кругу кристаллов такая работа до сих пор не проводилась.

1.5 Выводы по главе 1

Кристаллы дигидрофосфатов (ADP и KDP), боратов лития (LBO, LTB) нашли широкое применение в современной лазерной технике и интегральной оптике. Основной областью практического применения кристаллов ортобората лития-гадолиния (LGBO) является создание на их основе твердотельных детекторов ионизирующего излучения, также они используются в коротко-

волновой лазерной технике в качестве оптических матриц. У всех изучаемых кристаллов наблюдается сходная структура: можно выделить анионные группы, состоящие из фосфатных или борокислородных каркасов с прочными ковалентными связями между атомами, и катионы атомов малого радиуса (водорода или лития), которые слабо связаны ионными связями между собой и анионными группами. Указанные особенности анионных групп влияют на электронную структуру кристалла и обеспечивают высокие показатели РОУ. Вместе с тем, подвижная катионная подрешетка обуславливает специфику радиационного дефектообразования и оказывает существенное влияние на динамику электронных возбуждений в кристалле.

При возбуждении пучком электронов ($E_e=200$ кэВ) наносекундной длительности в кристалле формируется полоса короткоживущего оптического поглощения. Ранее было установлено, что кинетика затухания КОП в широкой временной области контролируется процессом туннельного переноса электрона между электронными и дырочными центрами.

Несмотря на большой объем работ, посвященных изучению свойств кристаллов ADP, KDP, LBO, LTB и LGBO, систематического исследования формирования и эволюции короткоживущих радиационных дефектов при наличии подвижности реагентов на ионном уровне в данных кристаллах до начала наших работ не проводилось.

Исходя из имеющихся данных, можно сформулировать **цель** настоящей диссертации: комплексное исследование кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов (10 нс -10 с) в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO) путем консолидированного применения техники времяразрешенной спектроскопии с наносекундным временным разрешением и методов вычислительной физики.

Достижение поставленной цели потребовало выполнения комплекса экспериментальных и расчетных исследований и решения следующих **задач**:

1. Разработать и создать программный комплекс для моделирования пострадиационных процессов в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса, позволяющий в широком диапазоне времени затухания осуществлять расчет важнейших функциональных зависимостей для описания кинетики пострадиационных процессов.

2. На примере кристаллов дигидрофосфатов калия (KDP) и аммония (ADP), применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов катионной подрешетки в нелегированных оптических материалах с $3D$ -подвижными катионами малого радиуса (протоны).

3. На примере кристаллов тетрабората (LTB) и трибората (LBO) лития, применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных оптических материалах с $1D$ -подвижными катионами малого радиуса (ионы лития).

4. На примере кристаллов двойного ортобората лития-гадолиния, применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы, исследовать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных (LGBO) и легированных (LGBO:Ce) оптических материалах с $1D$ -подвижными катионами малого радиуса (ионы лития).

5. Изучить влияние пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов на кинетику излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в легированных (LGBO:Ce) оптических материалах с $1D$ -подвижными катионами малого радиуса (ионы лития), применяя экспериментальные (импульсная времяразрешенная спектроскопия) и расчетные (созданный программный комплекс) методы.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В данном разделе приведены сведения об объектах и методах исследования. В качестве объектов исследования были выбраны широкозонные оптические кристаллы, актуальные для использования в таких практически значимых областях как нелинейная и интегральная оптика, лазерные технологии, твердотельные радиационные детекторы ионизирующих излучений: тетраборат лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), триборат лития LiB_3O_5 (LBO), ортоборат лития-гадолиния $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO), а также дигидрофосфаты калия KH_2PO_4 (KDP) и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). Все эти кристаллы характеризуются двумя отличительными особенностями. Во-первых, наличие двух различных подрешеток: слабо связанной катионной (ионы лития или водорода) и анионной с прочными ковалентными связями внутри нее. Во-вторых, наличие катионов малого радиуса (ионы лития в боратах и ионы водорода (протоны) в дигидрофосфатах), температурный порог подвижности которых находится ниже комнатной температуры. В этой связи, все исследованные кристаллы следует отнести к одному классу низкосимметричных широкозонных оптических материалов с подвижными катионами малого радиуса. Очевидно, что указанные структурные особенности должны оказывать самое серьезное воздействие как на динамику электронных возбуждений, так и на кинетику дефектообразования под воздействием ионизирующего излучения. Несмотря на кажущуюся очевидность этого утверждения, известно лишь незначительное количество фрагментарных работ по этой тематике.

В настоящей работе для изучения кинетики пострадиационных процессов в кристаллах данного класса использованы как экспериментальные методы импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением, так и методы математического моделирования. Основные результаты данного раздела представлены в наших приоритетных публикациях [51,52]. Разработанный программный комплекс защищен свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ [53].

2.1. Объекты исследования

Все исследованные кристаллы были синтезированы в известных научных организациях, специализирующихся на вопросах выращивания объемных монокристаллов оптического качества. Там же была проведена идентификация выращенных кристаллов, подготовка образцов для исследований согласно нашим требованиям и их первичная аттестация. Подготовленные таким образом образцы были переданы нам для спектрально-кинетических исследований. Описания технологий выращивания и первичных исследований рассматриваемых материалов содержатся в оригинальных публикациях ростовых коллективов, которые мы далее будем цитировать. Обсуждение технологий выращивания кристаллов, являющихся объектами исследования, не является предметом настоящей работы, в то же время некоторые технологические детали являются важными для последующего обсуждения физических механизмов дефектообразования. Коротко обсудим эти детали.

Кристаллы дигидрофосфатов аммония (ADP) и калия (KDP) были выращены в Иссык-Кульском государственном университете (г. Каракол, Республика Кыргызстан) и переданы нам для исследований М.М.Кидибаевым. Несмотря на существующее разнообразие различных методик получения монокристаллов ADP и KDP из водных растворов, все монокристаллы для спектрально-кинетических исследований были выращены методом изотермического испарения растворителя при 40°C из насыщенного водного раствора с $pH = 4$ [54]. В настоящей работе были использованы только нелегированные кристаллы дигидрофосфатов калия и аммония. По данным [55], содержание основных примесей в преднамеренно нелегированных кристаллах дигидрофосфатов, определенное методом масс-спектрального анализа, не превышает (ppm): 20 (Na, Fe, Si), 10 (S), 8 (Ti), 5 (Cl), 3 (Ca), 2(Al), 1.5 (Pb), <0.5 (остальные примеси). Для спектрально-кинетических исследований были отобраны нелегированные кристаллы оптического качества, из которых были приготовлены образцы в виде плоскопараллельных пластинок $7 \times 7 \times 1$ мм с полированными плоскостями, перпендикулярными кристаллографической оси c .

Монокристаллы боратов лития (LBO, LTB и LGBO) оптического качества были синтезированы в Институте геологии и минералогии СО РАН (г. Новосибирск) и переданы нам для исследования Л.И. Исаенко.

Кристаллы трибората лития (LBO) были получены раствор-расплавным (флюсовым) методом с верхним положением затравки при кристаллизации из раствор-расплава в системе $\text{Li}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{MoO}_3$ [56, 57]. Исходные соединения квалификации «о.с.ч.» загружались в платиновый тигель объемом до 400 см^3 , содержание LiB_3O_5 в системе составляло 30-35 мас.%. Гомогенизированная смесь исходных компонентов выдерживалась при температуре от 850 до 900°C , после этого расплав охлаждался до температуры насыщения и на его поверхность вводился затравочный кристалл. Монокристаллы выращивались на затравку с ориентацией [001] при скорости охлаждения 0.1-0.2 К/ч. Цикл выращивания кристалла составлял 15 – 20 дней, при этом типичная масса полученных кристаллов LBO составляла 70-120 г.

Кристаллы тетрабората лития (LTB) были выращены с помощью метода Чохральского. Кристаллы выращивались из стехиометрического расплава в платиновых тиглях объемом до 200 см^3 . После кристаллизации реактива LTB марки «ч» и необходимой выдержки, температура снижалась до точки плавления 917°C . В качестве затравки использовали кристаллы различной ориентации при скорости вытягивания 3 мм/сутки и скорости вращения около 20 об./мин. За период выращивания около 15 дней типичные размеры полученных кристаллов LTB достигали $\text{Ø}35 \times 40 \text{ мм}$, вес - до 70 г [56].

Для спектрально-кинетических измерений были использованы нелегированные кристаллы LBO и LTB оптического качества, из которых были приготовлены образцы в виде полированных плоскопараллельных пластинок размерами $10 \times 10 \times 1.5 \text{ мм}$. По данным химического анализа суммарная концентрация неконтролируемых примесей в этих образцах LBO и LTB не превосходила $(2-3) \times 10^{-3} \text{ масс.}\%$.

Кристаллы ортобората лития-гадолиния, легированные примесью церия, (LGBO:Ce) были выращены методом Чохральского в воздушной атмо-

сфере [57]. Исходные компоненты для синтеза матрицы квалификации «о.с.ч.» - Li_2CO_3 , H_3BO_3 и Gd_2O_3 и карбонат церия, который использовался для легирования матрицы, плавилась при 848°C в платиновом тигле. Содержание примеси церия в исходной смеси составляло 0.5 ат. %. Исходный состав смеси соответствовал эквивалентному замещению матричных ионов гадолиния примесными ионами церия. После нагрева расплав охлаждался до температуры насыщения и на его поверхность вводился затравочный кристалл с ориентацией [001]. Скорость вытягивания составляла в среднем 5 мм в сутки. Образцы оптического качества были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок 7×7 мм, толщиной от 1 до 2 мм с полированными плоскостями. По данным эмиссионного спектрального анализа в преднамеренно нелегированных кристаллах LGBO присутствуют неконтролируемые примеси Mg, Fe, Si, Mn, Eu, суммарное содержание которых не превосходило величины $(2-3) \times 10^{-3}$ масс.%, общая концентрация примеси церия в легированных кристаллах LGBO:Ce по данным химического анализа составляла 0.05 мас.%. при соотношении концентраций $[\text{Ce}^{3+}] / [\text{Ce}^{4+}]$ до 1:4 в зависимости от условий выращивания и термообработки кристаллов [58].

Кристалловолоконные образцы ортобората лития-гадолиния LGBO:Ce были синтезированы с помощью μ -PD метода микровытягивания И.Н. Седуновой в Лионском университете (г. Лион, Франция). При использовании метода микровытягивания шихта, полученная твердофазным способом из Li_2CO_3 , Gd_2O_3 , V_2O_3 (или H_3BO_3) и CeO_2 , предварительно разогретая в тигле до температуры, немного превышающей температуру плавления, вытягивается через специальное капиллярное отверстие в этом тигле с помощью затравочного кристалла-зародыша, остывает и кристаллизуется в форме μ -PD волокна. Скорость вытягивания волокон составляла 0.02-0.03 мм/мин. Длина синтезированных кристалловолоконных образцов достигала нескольких сантиметров, а диаметр составлял около 0.8 мм. Детальное описание технологии синтеза и первичная характеристика кристалловолоконных образцов представлены в публикациях [58, 59].

2.2 Импульсные методы исследования

Для изучения кинетики затухания пострадиационных процессов в оптических кристаллах с подвижными катионами были использованы методы импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Данные методы основываются на импульсном воздействии на исследуемый образец с помощью электронного пучка наносекундной длительности и последующей регистрации спектральных и кинетических характеристик процессов с помощью спектроскопических методов с временным разрешением. Теоретические основы методов импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением изложены в работе [60].

2.2.1. Описание экспериментальной установки

Исследование оптических кристаллов боратов и дигидрофосфатов с помощью методов импульсной люминесцентной и оптической абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком выполнено нами в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (г. Томск) при методической поддержке профессора В.Ю. Яковлева. Подробное описание экспериментальной установки приведено в работе [61].

На рис. 2.1 представлена упрощенная структурная схема импульсного спектрометра – экспериментальной установки для реализации методов импульсной люминесцентной и оптической абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Рассмотрим лишь некоторые детали, важные для последующего обсуждения экспериментальных результатов.

Источником возбуждения экспериментальной установки служил наносекундный ускоритель электронов (9), состоящий из генератора импульсного напряжения (ГИН), собранного по схеме умножения Аркадьева-Маркса, системы вывода пучка электронов и системы запуска генератора. Параметры ускорителя: средняя энергия электронов 0.25 МэВ, длительность импульса ре-

гулируется 5-20 нс, плотность тока в импульсе варьируется от 10 до 1000 А/см², максимальная энергия в импульсе 0.16 Дж/см². Предел временного разрешения установки составляет 7 нс. Пучок электронов выводили через алюминиевую фольгу толщиной около 30 мкм непосредственно в вакуумный объем криостата с кварцевыми окнами, жестко соединенного с выходным фланцем ускорителя. Конструкция вакуумного оптического криостата (8) предусматривала специальную емкость для заливки жидкого азота и размещения нагревательного элемента, что позволяло проводить измерения в широком температурном диапазоне от 80 до 600 К. Для контроля температуры образца применяли хромель-алюмелевую термопару и милливольтметр ВК7-10А.

В работе были использовано несколько различных источников зондирующего оптического излучения (7). Для регистрации короткоживущих процессов в области времени затухания до 1 мс использовали импульсную лампу-вспышку ИСП-50 с питанием, обеспечивающим постоянный световой поток, в течение 1.2 мс. Для регистрации короткоживущих процессов в области времени затухания до 20 мкс использовали импульсную лампу ИНП-5-50. Для регистрации процессов в диапазоне времени затухания до 10 мкс применяли лампы ИСП-600 и ДКсШ-1000М, работающие в импульсном режиме. Для регистрации самых длительных процессов в качестве источника зондирующего излучения применяли лампы накаливания типа КГМ-27-150 и дуговые разрядные лампы типа ДДС-250, ДРШ-125, ДРТ-230, с электропитанием от стабилизированного источника напряжения (12).

Регистрацию КОП и импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) проводили фотоэлектрическим методом в спектральной области 1.2-5.5 эВ. В канале регистрации использовали монохроматор МДР-3 со сменными решетками 1200 и 600 штрихов/мм, фотоэлектронный умножитель (ФЭУ) типа ФЭУ-97 или ФЭУ-83, цифровой запоминающий осциллограф GDS-2204, сопряженный с компьютером, блоки питания для ФЭУ и лампы зондирующего света, блоки синхронизации и вакуумное оборудование.

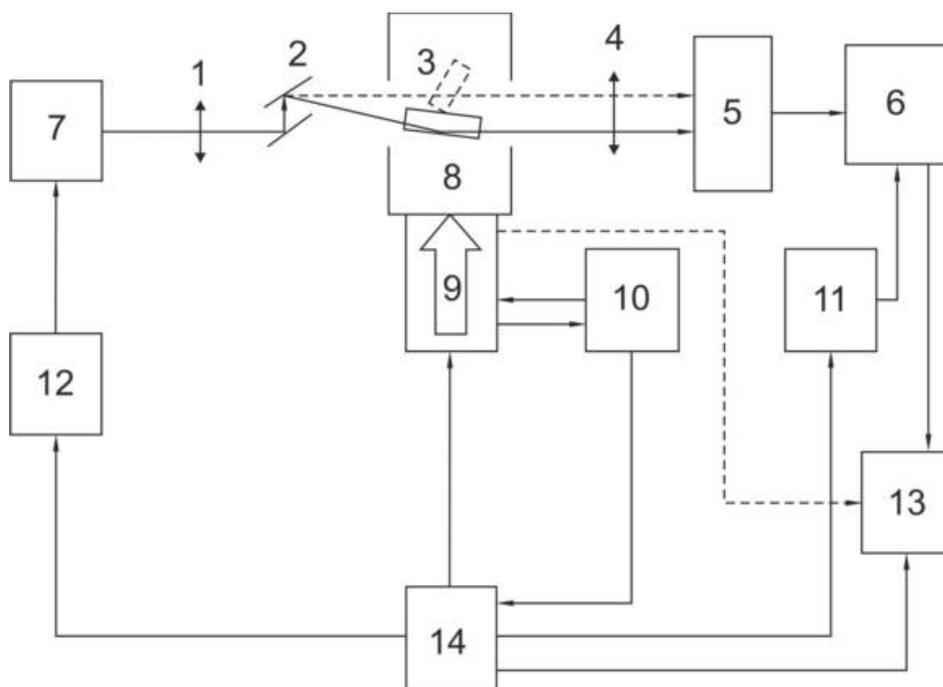


Рисунок 2.1 – Упрощенная структурная схема импульсного спектрометра: 1, 4 – линзы, 2 – зеркала, 3 – изучаемый образец, 5 – монохроматор, 6 – фотоэлектронный умножитель (ФЭУ), 7 – импульсная лампа, 8 – криостат, 9 – импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов, 10 – пульт управления, 11 – блок питания ФЭУ, 12 – блок питания импульсной лампы, 13 – запоминающий осциллограф, 14 – блок синхронизации

Спектрально-кинетические измерения люминесценции или короткоживущего оптического поглощения производились при последовательных измерениях осциллограмм изменения свечения или светопропускания исследуемых образцов при различных длинах волн после импульсного электронного возбуждения.

При измерении ИКЛ срабатывание блоков происходит в следующем порядке: с пульта управления (10) включается блок питания ускорителя (9), при достижении требуемого напряжения на ступенях импульсного генератора напряжения с блока питания выдается импульс, запускающий многоканальный генератор импульсов (14), который запускает ускоритель электронов, питание ФЭУ (11) и регистрирующий осциллограф (13). После запуска

измерения излучение образца (3) собирается линзой (4) на входной щели монохроматора (5), попадает на ФЭУ (6), сигнал с которого регистрируется на осциллографе (13).

При измерении КОП блоки срабатывают в следующей последовательности: с пульта управления (10) включается блок питания ускорителя (9), при достижении требуемого напряжения на ступенях импульсного генератора напряжения с блока питания выдается импульс, запускающий многоканальный генератор импульсов (14). Генератор запускает блок питания ФЭУ (11), регистрирующий осциллограф (13), ускоритель электронов (9). После начала измерений зондирующий свет от лампы (7) направляется с помощью линзы (1) и зеркал (2) через образец (3), линзу и монохроматор (5) на ФЭУ (6), сигнал с которого регистрируется на осциллографе (13).

На рис. 2.2 показана геометрия экспериментов, которую применяли при исследовании КОП и ИКЛ.



Рисунок 2.2 – Схемы измерения спектров и кинетики затухания КОП в режиме зондирования образцов по схеме полного внутреннего отражения - (а), «на просвет» в случае больших значений оптической плотности - (б) и схема измерения импульсной катодолюминесценции - (в)

Кинетика затухания КОП или ИКЛ регистрировалась посредством цифрового запоминающего осциллографа GDS-2204, сопряженного с компьютером. Это позволяло сразу получать цифровые файлы с экспериментальными данными по кинетике затухания. Первичная обработка полученных экспериментальных данных производилась в лицензионном пакете для научных расчетов Origin Pro 8. Теоретические основы этой обработки можно найти в [60]. По кинетике затухания оптической плотности кристалла (или люминесценции), измеренной при различных значениях длин волн после воз-

буждения электронным пучком наносекундной длительности, восстанавливали спектр короткоживущего оптического поглощения (или импульсной катодолюминесценции).

2.3. Математическая модель пострадиационных процессов

2.3.1 Уравнение Смолуховского и система приближений

Рассмотрим систему, в которой после импульсного воздействия создаются дефекты двух типов – A и B , после этого происходит их рекомбинация $A + B \rightarrow 0$. Для описания кинетики данных процессов необходимо вычислить функцию плотности дефектов ρ_{mn} , где m, n – индексы, маркирующие дефекты. Для нахождения данной функции можно воспользоваться различными упрощающими приближениями [62]:

– Одночастичное приближение: функции плотности частиц в единице объема представляют собой одночастичные концентрации, которые не зависят от координат, записываются в виде:

$$\begin{aligned} \rho_{1,0} &= n_A(t) \\ \rho_{0,1} &= n_B(t) \end{aligned} \quad (2.1)$$

– Двухчастичное приближение используется для описания изотропной системы, в которой двухчастичные функции плотности зависят только от относительного расстояния между дефектами $r = \left| \vec{r}_1 - \vec{r}_1' \right|$, т. е. рассматриваются только парные корреляции. Функции плотности для однотипных дефектов записываются в виде:

$$\begin{aligned} \rho_{2,0} &= n_A^2 X_A(r, t) \\ \rho_{0,2} &= n_B^2 X_B(r, t) \end{aligned} \quad (2.2)$$

где $X_A(r, t)$ и $X_B(r, t)$ - корреляционные функции однотипных дефектов.

В рамках приближения Кирквуда [63] мы учитываем взаимодействия только между разнотипными (антиморфными) дефектами. Взаимодействия

между дефектами одного типа не учитываются. Для разнотипных дефектов двухчастичная функция плотности имеет следующий вид:

$$\rho_{I,I} = n_A \times n_B \times Y(r, t), \quad (2.3)$$

где $Y(r, t)$ – корреляционная функция для разнотипных дефектов, которая описывает пространственное распределение дефектов, n_A и n_B – средние по объему концентрации дефектов типа A и B .

Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных реагентов в однородной среде может быть описана с помощью уравнения Мариана Смолуховского для корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов:

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = D \nabla \left[\nabla Y(r, t) + \frac{1}{k_B T} \nabla U(r) \right] - W(r) Y(r, t), \quad (2.4)$$

где $D = D_0 \exp(-E_a / k_B T)$ – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$, E_a – энергия активации, эВ, $U(r) = -\alpha / r^3$ – потенциал упругого взаимодействия дефектов, зависящий от расстояния между ними, где α – это константа упругого взаимодействия, эВ м^3 , T – температура, К. $W(r) = W_0 \exp(-r / a_B)$ – вероятность гибели дефектов при рекомбинации, a_B – это половина радиуса Бора волновой функции электронного центра и W_0 – безразмерная константа, r – расстояние между дефектами, м, k_B – постоянная Больцмана, эВ/К.

Для конкурирующего процесса – контактной реакции аннигиляции реагентов, вероятность имеет следующий вид: $W(r) = W_0 \Theta(r - R_0)$, где Θ – ступенчатая функция Хэвисайда, а R_0 – радиус сферы аннигиляции.

Начальные и граничные условия для данного уравнения:

- условие Смолуховского, при $r \rightarrow R_0$:

$$Y(R_0, t) = 0. \quad (2.5)$$

- условие нормировки при $r \rightarrow \infty$, т.е. нет корреляций:

$$Y(\infty, t) = 1. \quad (2.6)$$

- начальное распределение дефектов:

$$Y(r, 0) = 1 + f(r) / n_0, \quad (2.7)$$

где n_0 – начальная концентрация дефектов, средняя по объему, $f(r)$ – начальное распределение дефектов:

$$f(r) = (1/b) \exp(-r/b), \quad (2.8)$$

где b – половина характерного расстояния между дефектами. Функция распределения нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1. \quad (2.9)$$

При больших значениях начальной концентрации $n_0 \approx 10^{23}$, значение корреляционной функции $Y(r, 0) \approx 1$.

Функцию константы скорости реакции можно записать в следующем виде:

$$K(t) = \int_V W(r) Y(r, t) dV. \quad (2.10)$$

В данной работе мы пользуемся линейным приближением для описания динамики процессов, т.е. рассматриваем только макроскопические концентрации дефектов n_A и n_B и их парные корреляционные функции $Y(r, t)$. Линейное приближение позволяет независимо решать уравнения для функции скорости реакции и для концентраций дефектов.

Бимолекулярная стадия взаимодействия дефектов, т.е. рекомбинация между различными парами дефектов описывается с помощью следующего кинетического уравнения (2.11) для макроскопических концентраций:

$$\frac{dn_A}{dt} = -K(t) \times n_A(t) \times n_B(t). \quad (2.11)$$

Рассмотрим частные случаи:

1) Равные концентрации дефектов $n(t) = n_A(t) = n_B(t)$, тогда

$$n(t) = n_0 \left[1 + n_0 \int_0^t K(t) dt \right]^{-1}, \quad (2.12)$$

где $n(0) = n_0$.

2) Концентрация одного типа дефектов много больше концентрации другого типа дефектов $n_A \gg n_B$:

$$n_B(t) = n_{0B} \exp\left(-\int_0^t n_A(t)K(t)dt\right). \quad (2.13)$$

Если $n_A \approx const$, $K(t) \approx const$, то выражение упрощается до выражения:

$$n_B(t) = n_{0B} \exp(-t/\tau), \quad (2.14)$$

где $\tau = 1/(n_A K)$

Рекомбинация между генетическими парами антиморфных дефектов описывается следующим образом (2.15, 2.16):

$$\frac{dn_A}{dt} = -P(t)n_0\varphi_A^2(t), \quad (2.15)$$

$$\varphi_A = \exp\left(-\int_0^t K(t)n_B dt\right). \quad (2.16)$$

Данная модель учитывает оба процесса, протекающие в системе: такая кинетика называется интерполяционной и описывается следующим уравнением:

$$\frac{dn}{dt} = -K(t) \cdot n_A \cdot n_B - P(t) \cdot n_0 \varphi_A^2(t). \quad (2.17)$$

Для дальнейших обсуждений введем безразмерные величины:

$$t' = W_0 t, \quad x = r/a_B, \quad D' = D/(W_0 a_B^2). \quad (2.18)$$

2.3.2 Кинетика туннельного переноса электрона в системе «замороженных» дефектов

При отсутствии диффузии кинетическое уравнение (2.4) приобретает простой вид:

$$\frac{\partial Y(x, t')}{\partial t'} = -\exp(-x)Y(x, t'), \quad (2.19)$$

которое при хаотическом начальном распределении $Y(x, 0)=1$ будет иметь решение

$$Y(x, t') = \exp(-t' \exp(x)). \quad (2.20)$$

Скорость реакции в системе неподвижных дефектов можно записать следующим образом:

$$K(t') = \frac{K(0)}{2} \int_0^{\infty} x^2 \exp(-x) Y(x, t') dx, \quad (2.21)$$

где $K(0) = 8\pi a_B^3 W_0$. При малых временах затухания $t' \ll 1$ $Y(x, t') \approx 1$, следовательно, $K(t') \approx K(0)$. С увеличением времени затухания $t' \gg 1$ скорость реакции монотонно спадает в двойных логарифмических координатах. Вероятность туннельного переноса электрона $W(x)$ экспоненциально зависит от расстояния x между дефектами. Наиболее близкие пары дефектов с большими значениями $W(x)$ рекомбинируют в первую очередь. Со временем фронт рекомбинации смещается к большим расстояниям x , которые характеризуются меньшими значениями вероятности $W(x)$, что и обуславливает наблюдаемое уменьшение $K(t')$ с течением времени.

Предполагается, что при импульсном радиационном воздействии в кристалле создаются френкелевские пары, что подразумевает равенство концентраций создаваемых антиморфных дефектов $n_A = n_B = n$. В этом случае уравнение (2.11) может быть записано следующим образом в безразмерном виде

$$\frac{n(t')}{n_0} = \left(1 + 2p_0 \int_0^{t'} \frac{K(t')}{K(0)} dt' \right)^{-1}, \quad (2.22)$$

где n_0 – начальная концентрация дефектов, а $p_0 = 4\pi a_B^3 n_0$.

Рассматривая систему неподвижных дефектов можно ввести понятие эффективного радиуса статической ТП, который может быть записан как $R(t') = a_B \ln(t')$. Данный параметр имеет смысл радиуса, ограничивающего область, в которой к моменту $t' \gg 1$ все дефекты уже прорекомбинировали. При хаотическом начальном распределении дефектов можно записать приближенное соотношение для объема прорекомбинировавших дефектов:

$$n^{-1}(t') = n_0^{-1} + \frac{4}{3} \pi R^3(t'), \quad (2.23)$$

где n_0^{-1} – объем на один дефект в начальный момент времени, а второе слагаемое – объем, в котором к моменту времени $t' \gg 1$ все дефекты прорекомбинировали.

2.3.3 Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных дефектов

В системе подвижных дефектов уравнение Смолуховского (2.4) в безразмерных координатах будет иметь следующий вид:

$$\frac{\partial Y(x, t')}{\partial t'} = D' \Delta Y(x, t') - \exp(-x) Y(x, t'). \quad (2.24)$$

В системе подвижных дефектов относительный вклад туннельного механизма рекомбинации и диффузионно-контролируемой реакции можно оценить с помощью параметра η :

$$\eta = \frac{\exp(r_0 / a_B)}{D'}. \quad (2.25)$$

В случае $\eta \gg 1$ наблюдается сильная туннельная перезарядка. С увеличением коэффициента диффузии параметр η будет уменьшаться, что будет свидетельствовать о преобладании диффузионного процесса.

Чтобы охарактеризовать процессы в данных условиях, можно ввести понятие характерного радиуса R_s сильной ТП:

$$R_s = -a_B \ln(D'). \quad (2.26)$$

При дальнейшем увеличении коэффициента диффузии происходит полная компенсация спада скорости реакции на исследуемом временном диапазоне: $K(t')$ выходит на стационарное значение скорости реакции K_0^* , что свидетельствует о завершении переходной кинетики:

$$K_0^* = 4\pi D R_s = -\frac{I}{2} K(0) D' \ln D'. \quad (2.27)$$

Для диффузионно-контролируемой реакции затухание может быть описано гиперболой первого порядка с постоянной времени затухания t_h , которая в безразмерных переменных определение постоянной времени будет иметь вид:

$$\frac{1}{t_h'} = 2p_0 \frac{K_0^*}{K(0)} = -p_0 D' \ln(D'), \quad (2.28)$$

где $t_h' = t_h W_0$. При возрастании параметра D' с ростом температуры происходит уменьшение значения t_h' . Из выражения (2.28) можно сделать вывод, что параметр $1/t_h'$ совпадает с зависимостью $K_0^*/K(0)$.

2.4 Алгоритм численного решения и компьютерные коды

2.4.1. Конечно-разностная схема решения уравнения Смолуховского

Уравнение Смолуховского (2.4) – это дифференциальное уравнение в частных производных параболического типа. Существуют различные схемы решения уравнений такого типа, в данной работе мы воспользовались методом конечных разностей. Метод конечных разностей предполагает разбиение пространственной и временной областей на отдельные элементы с определенным постоянным шагом h и τ , т.е. создание сетки, рис. 2.3.

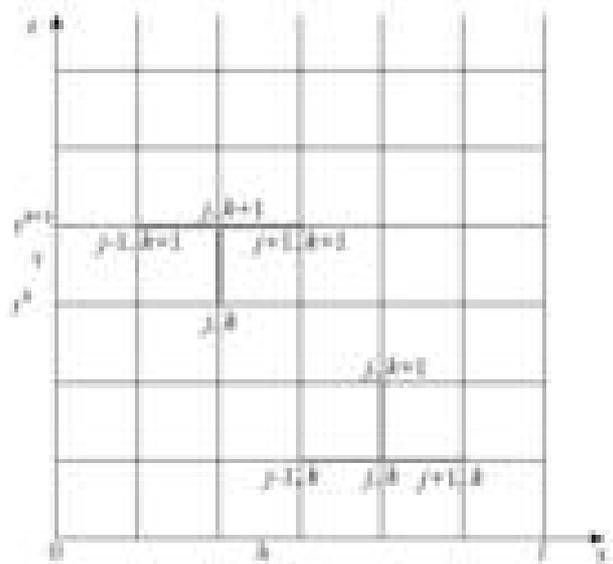


Рисунок 2.3 – Конечно-разностная сетка (шаблоны явной и неявной схем решения уравнения)

Затем заменяем дифференциальные операторы на отношение конечных разностей сеточной функции. Дальнейшее решение зависит от выбора схемы решения уравнения в частных производных. Существует три основных схемы решения уравнений такого рода: явная, неявная и комбинированная явно-неявная (схема Кранка-Николсона). У каждой схемы есть свои преимущества

и недостатки. Схема Кранка-Николсона используется для получения более точных результатов вычислений. Кроме того, данная схема имеет более высокий порядок аппроксимации и является более устойчивой, в этой связи схема Кранка-Николсона была выбрана для расчетов.

В случае использования комбинированной схемы, общее решение будет комбинацией двух составляющих. Первая составляющая – это взятое с коэффициентом θ решение, полученное с помощью неявной схемы. Вторая составляющая – это взятое с коэффициентом $(1-\theta)$ решение, полученное с помощью явной схемы. Для получения комбинированного решения эти две составляющие суммируют. При $1 \leq \theta \leq 0.5$ комбинированная схема является абсолютно устойчивой.

Шаблон, поясняющий алгоритм численного расчета для явно-неявной конечно-разностной схемы представлен на рис. 2.4.

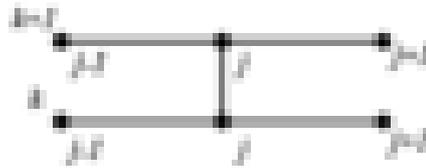


Рисунок 2.4 – Шаблон явно-неявной конечно-разностной схемы

В общем виде данная явно-неявная схема имеет следующий вид:

$$a_j Y_{j+1}^{k+1} + b_j Y_j^{k+1} + c_j Y_{j-1}^{k+1} = d_j. \quad (2.29)$$

Для удобства обозначим:

$$S = D \frac{\Delta t}{(\Delta x)^2}, P = \frac{3D\varepsilon}{2kT} \frac{\Delta t}{\Delta x}. \quad (2.30)$$

Решение с помощью схемы Кранка-Николсона до некоторой степени схоже с решением по неявной конечно-разностной схеме, однако коэффициенты трехточечного уравнения будут отличаться:

$$\begin{cases} a_j = S - \frac{P}{r_j^4} + \frac{\Delta x}{r_j} S \\ b_j = -2S + (4P \frac{\Delta x}{r_j^5} - W\Delta t) \\ c_j = S + \frac{P}{r_j^4} - \frac{\Delta x}{r_j} S \\ d_j = (1-\theta)a_j Y_{j+1}^k + ((1-\theta)b_j + 1)Y_j^k + (1-\theta)c_j Y_{j-1}^k \end{cases} \quad (2.31)$$

Трёхдиагональный вид матрицы системы уравнений позволяет в данном случае воспользоваться безытерационным методом «прогонки». Идея этого метода заключается в том, что искомые неизвестные связаны рекуррентным соотношением:

$$Y_{j-1}^{k+1} = E_j Y_j^{k+1} + F_j^{k+1}. \quad (2.32)$$

Метод «прогонки» осуществляется в 2 этапа:

1. Прямая прогонка: находят коэффициенты E_j и F_j^{k+1} для $j=3 \dots J_{max}-1$
2. Обратная прогонка: находят значения Y_j^{k+1} для $j=J_{max}-1 \dots 3$

Подставляем данное соотношение в систему линейных алгебраических уравнений (2.31):

$$a_j Y_{j+1}^{k+1} + b_j Y_j^{k+1} + c_j (E_j Y_{j-1}^{k+1} + F_j^{k+1}) = d_j. \quad (2.33)$$

Сгруппировав соответствующие члены, получаем:

$$\begin{aligned} E_{j+1} &= -\frac{\theta a_j}{(\theta b_j - 1) + \theta c_j E_j}, F_{j+1}^{k+1} = -\frac{d_j^k + \theta c_j F_j^{k+1}}{(\theta b_j - 1) + \theta c_j E_j}, \\ E_3 &= -\frac{\theta a_j}{\theta b_j - 1}, F_j^{k+1} = -\frac{d_j^k + \theta c_j Y_j^{k+1}}{\theta b_j - 1}. \end{aligned} \quad (2.34)$$

Таким образом, схема Кранка-Николсона является более сложной и требует отдельного решения на каждом шаге трехточечного уравнения, однако она является абсолютно устойчивой и имеет более высокий порядок точности при аппроксимации. Поэтому комбинированная схема использовалась как основная схема при расчете кинетики туннельного переноса электрона.

2.4.2 Метод подобия для большого диапазона времени затухания

Для вычисления кинетических параметров модели на довольно широком временном диапазоне (от 10^{-9} до 100 с) применялся метод подобия. Сущность метода подобия заключается в том, что весь временной диапазон разбивается на участки, для которых по одной и той же унифицированной численной схеме находят искомые кинетические параметры: $Y(r,t)$, $K(t)$, $n(t)$. Начальные и граничные условия записываются в безразмерном виде, для которых выполняется условие подобия на каждом временном промежутке.

Данный способ позволяет исследовать широкий временной диапазон при разумных требованиях к быстродействию и объему памяти используемой вычислительной системы.

2.4.3. Организация программного комплекса, интерфейс пользователя

В рамках предложенной модели кинетики туннельного переноса электрона необходимо было решить уравнение Смолуховского и найти кинетические параметры исследуемых систем при помощи численных методов. Численная схема решения уравнения параболического типа в частных производных, описанная выше, была реализована в программной среде MatLab для нахождения значений корреляционной функции $Y(r,t)$. Для последующего нахождения вторичных функций $K(t)$ и $n(t)$ использовался метод интегрирования по схеме трапеций и метод Рунге-Кутты 4-5 порядка для численного решения концентрационного дифференциального уравнения. Блок-схема алгоритма программы представлена на рис. 2.5.

Для удобства пользователя работа программы организована в виде отдельного (*stand alone*) исполняемого модуля - приложения формата *.exe. Входные параметры и стартовые значения для осуществления моделирования задаются с помощью отдельного текстового файла.

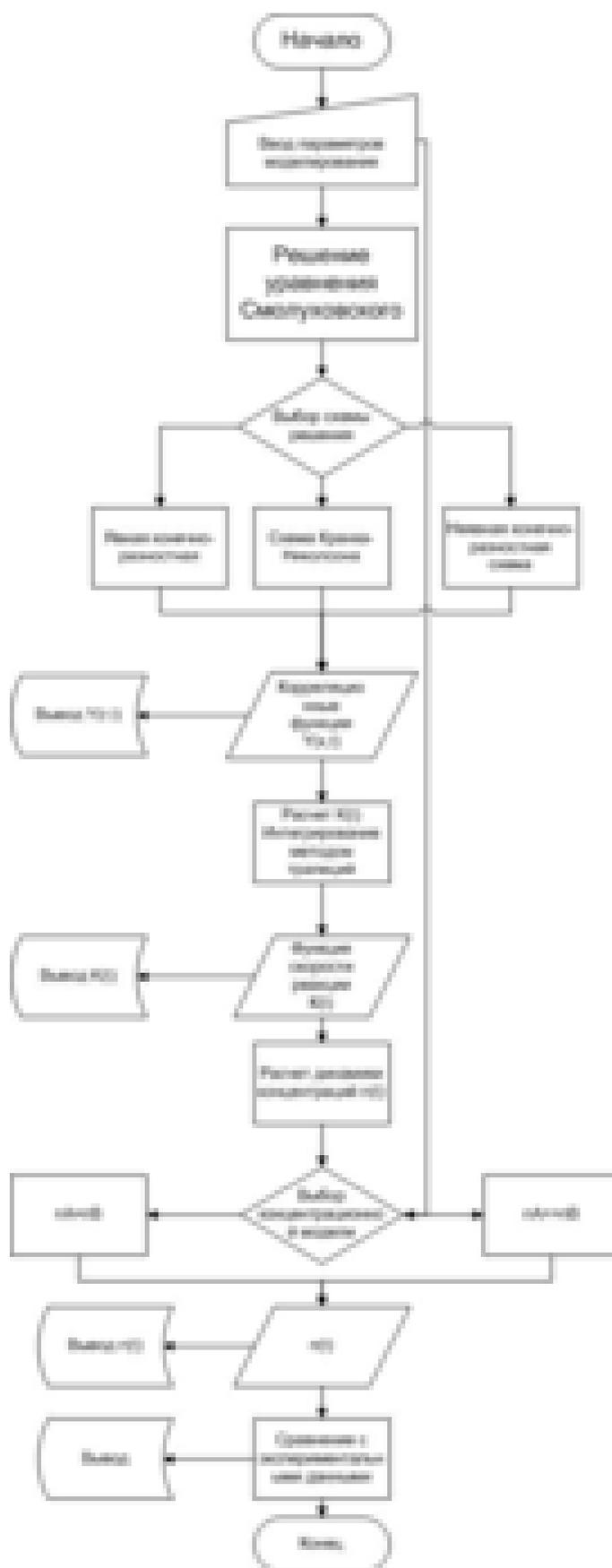


Рисунок 2.5 – Блок-схема алгоритма программы

В рамках работы данного комплекса [53] имеется возможность производить численное сравнение результатов моделирования с экспериментальными данными, осуществлять оптимизацию параметров с использованием процедуры Левенберга-Марквардта, вычислять регрессионные параметры и оценивать качество аппроксимации.

Экспериментальные точки должны содержаться в текстовом файле формата *.dat. Данный программный комплекс позволяет сохранять результаты моделирования в текстовые файлы для дальнейшей обработки. При сохранении создается 2 выходных файла: для корреляционных функций (*-out-corr.dat) и кинетических параметров $K(t)$ и $n(t)$ (*-out-kin.dat).

Выходные файлы содержат исходные параметры моделирования, массивы рассчитанных значений искомых функций и значения вторичных параметров, необходимых для анализа поведения системы: характерный радиус сильной туннельной перезарядки (R_S), эффективное время рекомбинации (t_{eff}), относительный вклад туннельного переноса и диффузионного процесса в процесс рекомбинации (η) и некоторые другие вспомогательные величины, необходимые для надежной интерпретации экспериментальных данных.

2.4.4. Подготовка данных для расчета и интерпретация результатов

Необходимые параметры для моделирования вводятся с помощью текстового файла формата *.inp:

- Физические параметры модели

T – температура, при которой производится расчет, К

E_a – энергия термической активации диффузии, эВ

D_0 – начальное значение коэффициента диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$

n_0 – начальная концентрация дефектов, м^{-3}

N_b – концентрация дефектов при условии $n_a \ll n_b$, м^{-3}

a_B – половина радиуса Бора, м

W_0 – константа туннельного процесса, с^{-1}

α – константа упругого взаимодействия, эВ м^3

b – среднее расстояние между дефектами, м

- Параметры сеточной аппроксимации
- Параметры численного моделирования:
 - схема численного решения (явная, неявная, явно-неявная схема Кранка-Николсона)
 - система координат (одномерная декартова или сферическая)
 - учет различных концентраций дефектов ($n_A = n_B$ или $n_A \ll n_B$)
 - учет упругого взаимодействия дефектов
- Параметры вывода результатов моделирования на экран
- Сравнение результатов расчета с экспериментальными данными

Результаты моделирования выводятся на экран в виде четырех графиков: корреляционной функции $Y(r, t)$ в различные моменты времени, относительной функции скорости реакции $K(t)$, относительной концентрации дефектов $n(t)$ и сравнения относительной концентрации дефектов $n(t)$ с экспериментальными точками, рис. 2.6.

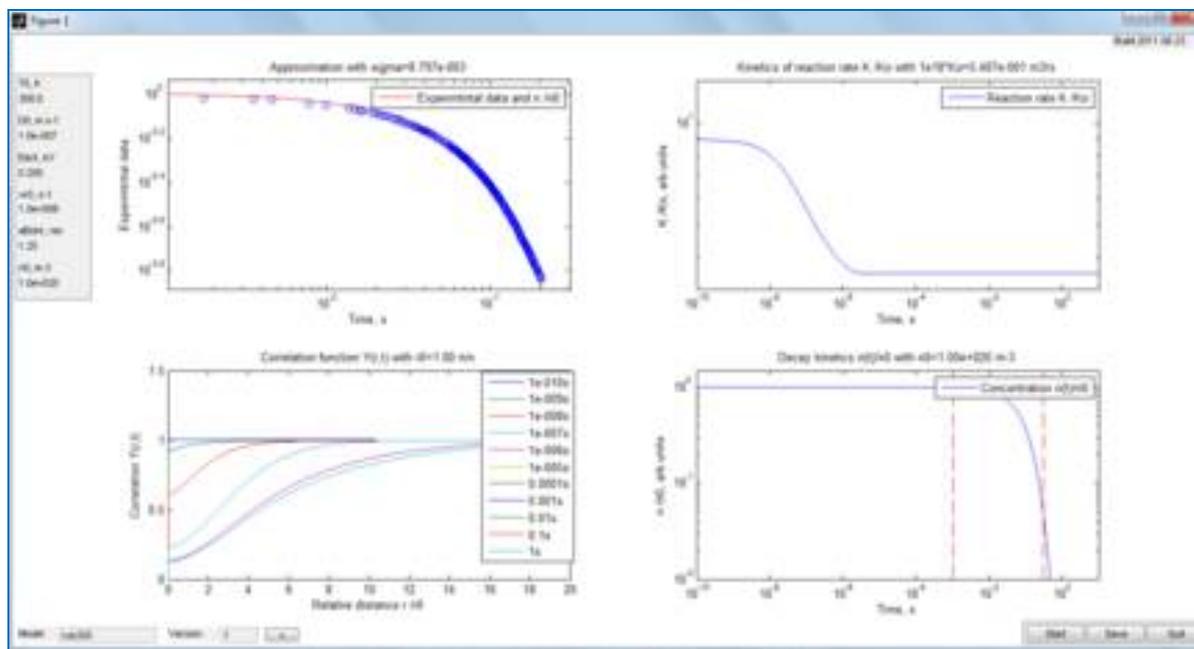


Рисунок 2.6 – Экранная форма работы программного комплекса

Для сравнения с экспериментом программа обращается к заданному текстовому файлу, содержащему экспериментальные данные. Масштабиро-

вание и подгонка расчетных данных и экспериментальных точек производится автоматически, т.к. расчетные данные и экспериментальные данные по кинетике затухания КОП представляются в относительных единицах. Полученные результаты моделирования выводятся в отдельный текстовый файл для удобства дальнейшей обработки.

2.5 Параметризация модели

Параметризация модели заключается в сопоставлении результатов расчета с экспериментальными данными и определении оптимального набора параметров модели, обеспечивающего наилучшую аппроксимацию в рамках выбранного критерия качества аппроксимации. Рассмотрим наиболее важные этапы процедуры параметризации.

Экспериментальные данные. Измерение кинетики КОП, наведенного за время действия импульса возбуждения, осуществляется путем измерения изменения величины прошедшего через образец зондирующего светового потока $I(t)$ при заданной длине волны в заданном диапазоне времени до возбуждения I_0 и после воздействия импульса возбуждения на образец в момент времени t_0 . На рис. 2.7 схематично показана типичная осциллограмма, получаемая в процессе эксперимента по измерению кинетики затухания КОП.

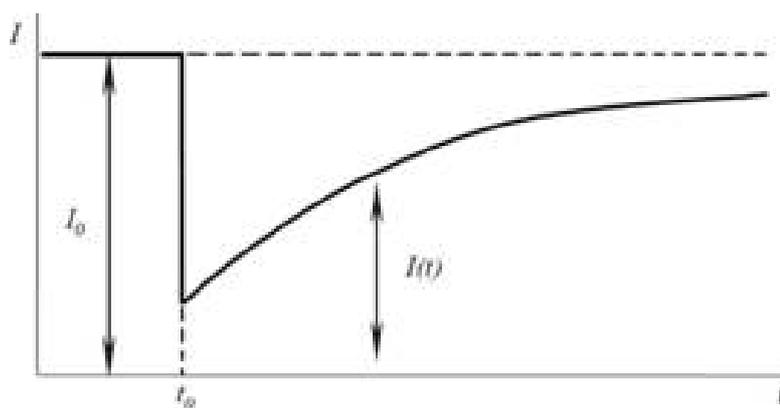


Рисунок 2.7 – Типичная осциллограмма изменения интенсивности зондирующего света, проходящего через образец до и после воздействия импульса возбуждения

В соответствии с законом Бугера-Ламберта, интенсивность зондирующего света, прошедшего через поглощающий слой, описывается формулой:

$$I(t) = I_0 \exp(-D(t)), \quad (2.35)$$

где $D(t)$ – оптическая плотность образца. Из (2.35) непосредственно следует

$$D(t) = \ln\left(\frac{I_0}{I(t)}\right). \quad (2.36)$$

Расчетные данные. Решение любых вычислительных задач всегда сопряжено с возникновением погрешностей. В рамках вычислительной модели, основные погрешности вызваны:

- аппроксимацией производных с помощью конечных разностей;
- выбором конечно-разностной схемы для решения дифференциального уравнения в частных производных;
- численным интегрированием с методом трапеций и решением дифференциальных уравнений с помощью процедуры Рунге-Кутты 4-5 порядка.

В данной модели аппроксимация производилась с двойной точностью. В силу того, что уравнение Смолуховского имеет аналитическое решение при $D=0$, численное решение уравнения с помощью конечно-разностной схемы Кранка-Николсона сравнивалось с этим аналитическим решением. Согласно расчетам, абсолютная погрешность численной схемы в сравнении с аналитическим результатом для $Y(r, t)$ не превышает 0,05 %, что удовлетворяет заданным требованиям точности вычислений.

Согласно эмпирической формуле Смакулы [65], величина регистрируемой оптической плотности $D(t)$ пропорциональна концентрации актуальных дефектов, появление которых вызвано радиационным воздействием. Определение параметров моделирования (параметризация модели) производилось путем сопоставления результатов расчета $n(t)/n_0$ с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП: $D(t)/D_0$, где $D_0 = D(t_0)$.

Критерий качества аппроксимации. Качество аппроксимации оценивали с использованием стандартного критерия FOM (**F**igure **O**f **M**erit)

$$FOM [\%] = \frac{\sum_i D(t_i) / D_0 - n(t_i) / n_0}{\sum_i D(t_i) / D_0} \times 100\%. \quad (2.37)$$

Здесь $D(t)$ и D_0 – экспериментальные данные по кинетике затухания КОП; $n(t)$ и n_0 – расчетные данные, полученные в рамках разработанной нами модели с использованием созданного программного комплекса [53]. Полученные значения FOM обсуждаются вместе с экспериментальными данными.

2.6. Выводы по главе 2

Основными результатами главы 2 являются следующие.

1. Разработана теоретическая модель для описания пострадиационных процессов в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса. Ключевым моментом модели является использование уравнения Смолуховского, которое позволяет одновременно учитывать как процесс туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами, так и процесс диффузии, изменяющий взаимное расстояние между радиационными дефектами.
2. Для практической реализации разработанной математической модели был создан программный комплекс, на который было получено свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ [53]. В рамках предложенной математической модели программный комплекс позволяет осуществлять расчет важнейших функциональных зависимостей для описания пострадиационных процессов: корреляционной функции разнотипных дефектов $Y(r,t)$, нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ и кинетики изменения концентрации радиационных дефектов $n(t)$. В комплексе предусмотрена возможность параметризации модели путем сравнения расчетных зависимостей $n(t)/n_0$ с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП: $D(t)/D_0$ и осуществления процедуры оптимизации стартового набора параметров для достижения наилучшей аппроксимации с использованием метода Левенберга-Марквардта.

3. КРИСТАЛЛЫ С ВОДОРОДНЫМИ СВЯЗЯМИ ADP И KDP

В данном разделе представлены результаты экспериментального исследования оптических кристаллов дигидрофосфатов калия KDP (KH_2PO_4) и аммония ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), полученные методом импульсной абсорбционной спектроскопии при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности. Для обоих типов кристаллов (ADP и KDP) приведены экспериментальные данные по спектрам и кинетике затухания КОП, полученные при различных уровнях плотности импульсного возбуждения. Для интерпретации экспериментальных данных было выполнено численное моделирование кинетики затухания короткоживущего оптического поглощения, обусловленного радиационными дефектами водородной подрешетки в виде антиморфных пар дефектов {междуузельный атом водорода – вакансия водорода}. На основании сопоставления экспериментальных данных и результатов моделирования было установлено решающее влияние процесса туннельного переноса электрона (туннельной рекомбинации) между антиморфными дефектами водородной подрешетки дигидрофосфатов калия и аммония, протекающего в условиях термостимулированной подвижности радиационных дефектов.

Несмотря на более чем полувековую историю исследования кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония [66], изучение кинетики оптических свойств и процессов, связанных с подвижностью катионов малого радиуса в этих кристаллах, до сих пор осуществлялись отдельно. Известны лишь немногочисленные попытки интерпретировать кинетику оптических свойств этих кристаллов в терминах подвижности катионов, используя простейшие асимптотические соотношения [67, 68]. В настоящей работе для интерпретации кинетики пострадиационных процессов в KDP и ADP впервые была применена теория диффузионно-контролируемых реакций с учетом туннельного переноса электрона между подвижными антиморфными дефектами.

Основные результаты данного раздела представлены в наших приоритетных публикациях [69, 70, 71, 72].

3.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения

Спектры с временным разрешением (рис. 3.1) и кривые кинетики затухания короткоживущего оптического поглощения (рис. 3.2) кристаллов ADP и KDP были исследованы при температуре 290 К на экспериментальной установке «Импульс-1», описание которой приведено во второй главе.

Воздействие единичного импульса электронов наносекундной длительности (возбуждение) приводит к мгновенному увеличению оптической плотности кристаллов ADP и KDP, что обуславливает наблюдаемое короткоживущее оптическое поглощение. Характерной особенностью изучаемых процессов является то, что после воздействия импульса возбуждения длительностью около 10 нс релаксация оптической плотности кристаллов дигидрофосфатов до полного восстановления исходной оптической прозрачности происходит в течение длительного времени, которое на много порядков величины превосходит длительность импульса возбуждения. Это свидетельствует о протекании пострадиационных процессов. Время релаксации до восстановления исходной оптической прозрачности кристалла зависит от температуры. При температуре 290 К время полной релаксации составляет несколько десятков секунд. Именно данное обстоятельство обусловило выбор температуры измерения при исследовании кинетики затухания пострадиационных процессов в кристаллах дигидрофосфатов калия и аммония.

На рис. 3.1 представлены спектры КОП с временным разрешением кристаллов ADP и KDP, измеренные при температуре 290 К после возбуждения импульсом электронов длительностью 10 нс. Из рис. 3.1 видно, что во всех случаях широкий неэлементарный спектр КОП кристаллов ADP и KDP расположен в области оптической прозрачности этих кристаллов. При изменении энергии фотонов ($h\nu$) зондирующего луча света от $h\nu = 1.2$ до 5 эВ значимое для регистрации оптическое поглощение начинается не с минимальной энергии $h\nu = 1.2$ эВ, а с некоторого порогового значения $h\nu = E_0$, величина которого составляет около $E_0 \approx 1.5$ эВ. При повышении энергии фотонов

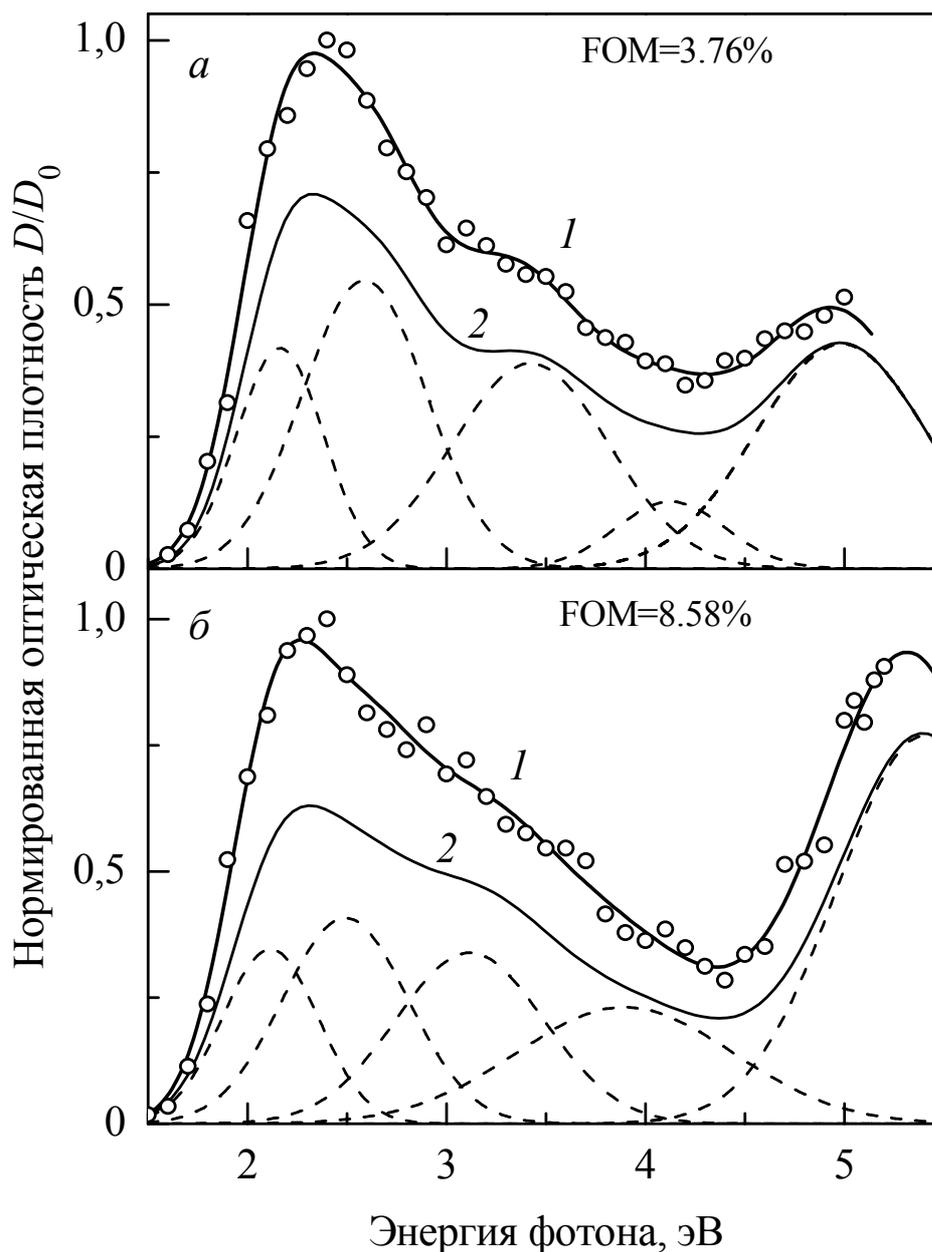


Рисунок 3.1 – Спектры КОП кристаллов ADP (а) и KDP (б), измеренные при температуре 290 К непосредственно после окончания возбуждающего импульса (1) и спустя 10 мкс (2). Кружками показаны экспериментальные точки, линиями – результаты аппроксимаций суммой гауссианов

зондирующего света выше этого порогового значения ($h\nu > E_0$) величина наведенной оптической плотности в обоих кристаллах быстро нарастает, достигая максимума в области 2.2-2.4 эВ. Спектры обоих кристаллов характеризуются сходной структурой и состоят, по-видимому, из нескольких широких, частично-перекрывающихся элементарных полос. При качественном рассмотрении этих спектров (рис. 3.1) можно говорить о вероятном наличии

широких максимумов при 2.1-2.3, 2.4-2.7, 3-3.6, 3.8-4.2 и 5-5.5 эВ. Многочисленные попытки количественного анализа этих спектров путем их декомпозиции на элементарные составляющие гауссовой формы показали неоднозначность получаемых результатов декомпозиции. Действительно, совершенно очевидно, что широкие, плавно изменяющиеся спектры со слабо выраженными широкими и плоскими максимумами допускают несколько разных вариантов их декомпозиции, которые будут мало различаться с точки зрения качества аппроксимации. Для надежной и уверенной декомпозиции таких спектров, например, по методу Аленцева-Фока [73] совершенно необходима дополнительная экспериментальная информация. Наше исследование не ставило целью решить проблему анализа данных спектров путем их декомпозиции на элементарные составляющие. В этой связи, на рис. 3.1 с иллюстративной целью приведен лишь один из возможных вариантов декомпозиции этих спектров. Он предназначен только для описания контура спектра поглощения при сравнении время-разрешенных спектров КОП и последующем их качественном обсуждении. Поэтому он не содержит количественной информации, характеризующей результаты декомпозиции. Необходимо отметить, что измерение спектров КОП в эксперименте осуществляли по точкам, т.е. в каждой спектральной точке измеряли кинетику затухания КОП в широком интервале времени затухания. Затем строили время-разрешенные спектры КОП с заданной временной задержкой. Таким образом, нами было получено достаточно большое количество время-разрешенных спектров КОП, которые были обработаны, описанным выше способом. После процедуры обработки мы проводили тщательное сравнение этих спектров. На рис. 3.1 для каждого кристалла приведены только по два репрезентативных спектра КОП: один из них был измерен непосредственно после окончания импульса возбуждения (нулевая задержка), а другой был измерен спустя 10 мкс (задержка 10 мкс). Остальные спектры отличаются, главным образом, амплитудой. Они не несут никакой дополнительной информации, важной для анализа контура наблюдаемого спектра поглощения, поэтому они не показаны.

ны на рис. 3.1. Несмотря на приближенный характер декомпозиции экспериментальных спектров КОП (рис. 3.1), анализ результатов этой декомпозиции позволяет сделать три важных заключения относительно спектров КОП (1.5-5.5 эВ) кристаллов ADP и KDP, измеренных при температуре 290 К после возбуждения наносекундным пучком электронов.

1. На качественном уровне можно говорить о схожести спектров ADP и KDP во всем исследованном интервале времени затухания, что косвенным образом свидетельствует об их обусловленности оптическими переходами в одинаковых для ADP и KDP структурных фрагментах, например, дигидрофосфатных группах этих кристаллов.

2. Спектры КОП являются неэлементарными и состоят из нескольких широких частично-перекрывающихся полос. При этом можно выделить, по крайней мере, две группы таких полос, свойства которых несколько различаются: длинноволновая (1.5-4.5 эВ) и коротковолновая (4.5-5.5 эВ) группы полос короткоживущего оптического поглощения.

3. Во всех полосах, входящих в состав спектра КОП, наблюдается медленное монотонное затухание наведенной оптической плотности, однако коротковолновая группа полос затухает медленнее, чем длинноволновая группа. Данный факт свидетельствует, что оптическое поглощение в длинноволновых и коротковолновых полосах обусловлено различными центрами.

Детальное обсуждение происхождения спектров короткоживущего оптического поглощения дигидрофосфатов калия и аммония при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности будет дано ниже.

На рис. 3.2. приведены экспериментальные данные по кинетике затухания КОП для кристаллов ADP и KDP в полосе 2.2 эВ. Выбор полосы, в которой было выполнено измерение кинетики затухания КОП, обусловлен её происхождением. Ранее было показано, что полоса оптического поглощения при 2.2 эВ в дигидрофосфатах обусловлена оптическими переходами с участием собственных дефектов водородной подрешетки [74, 67]. В наших исследованиях (рис. 3.2) кривые затухания КОП измеряли в широком интерва-

ле времени затухания от 10^{-7} до 1 с: характерной особенностью кинетики затухания КОП обоих кристаллов является медленное монотонное затухание оптической плотности, которое происходит достаточно равномерно по спектру.

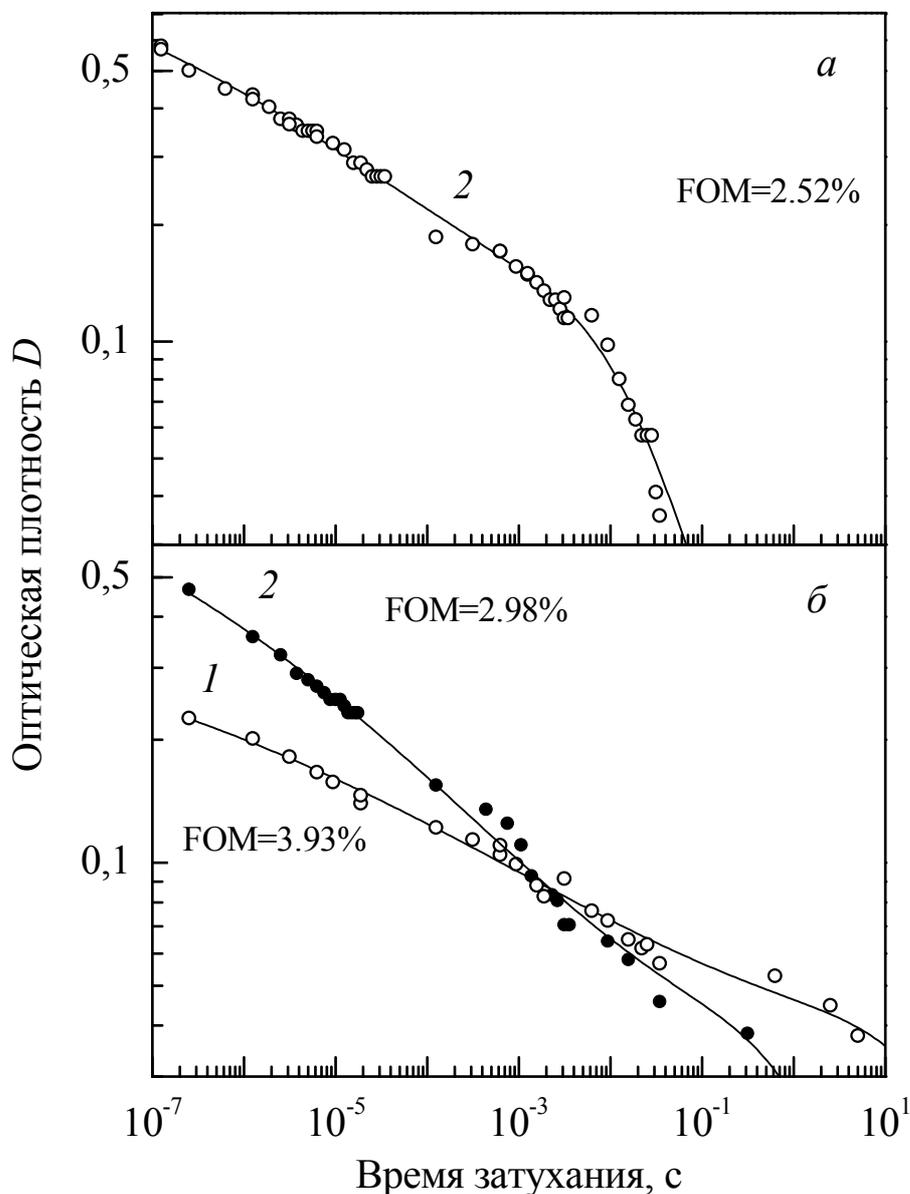


Рисунок 3.2 – Кривые кинетики затухания КОП кристаллов ADP (а) и KDP (б) при температуре 290 К после возбуждения электронным пучком длительностью 10 нс с одинарной (1) и удвоенной (2) плотностью энергии возбуждения. Кружками и точками показаны экспериментальные данные, сплошными линиями – результаты аппроксимации

При увеличении мощности электронного пучка нами не было отмечено ка-

ких-либо эффектов насыщения, что может свидетельствовать о непримесной природе образующихся радиационно-индуцированных дефектов. Из рис. 3.2 видно, что величина наведенной оптической плотности затухает менее чем на один порядок в интервале восьми десятичных порядков (восьми декад) изменения времени затухания. На кривых кинетики затухания КОП можно выделить две временные области, отличающиеся законом затухания. В диапазоне времен затухания от микро- до миллисекунд наблюдаемые кривые на протяжении 3–4 декад времени затухания вполне удовлетворительно спрямляются в двойных логарифмических координатах (рис. 3.2) и могут быть формально аппроксимированы линейной зависимостью:

$$-\lg(D) = A + p \lg(t). \quad (3.1)$$

Из выражения (3.1) непосредственно следует степенная зависимость закона затухания оптической плотности от времени

$$D(t) \sim t^{-p}. \quad (3.2)$$

Показатель степени p зависит от условий эксперимента и времени затухания t . В наших экспериментах усредненное значение показателя степени p находилось в интервале 0.04–0.20. Формальный анализ кинетики рекомбинационных процессов [79] свидетельствует, что подобные свойства обычно присущи кинетике затухания междефектной туннельной рекомбинации.

При дальнейшем увеличении времени затухания кинетика КОП также может быть описана прямой (3.1), но с показателем $p = 1$, что предполагает гиперболическую зависимость первого порядка:

$$D(t) = \frac{D_h}{1 + t/t_h}. \quad (3.3)$$

где D_h – начальная концентрация и $t_h \approx 1$ с – характерное время уменьшения количества (концентрации) дефектов, обуславливающих данный компонент кинетики затухания КОП.

С формальной точки зрения, кинетика затухания КОП дигидрофосфатов может быть представлена в виде суперпозиции двух независимых про-

цессов, которые описываются зависимостями (3.2) и (3.3). В принципе, это позволяет достаточно уверенно описать единичную кривую кинетики затухания КОП. Именно такой подход к анализу кинетики затухания в дигидрофосфатах продемонстрирован на рис. 3.2. Несмотря на то, что получающиеся при таком анализе результаты хорошо согласуются с данными более ранних работ, например, в работе [68], однако они не позволяют адекватно описать серию кривых кинетики затухания КОП, измеренных при различных экспериментальных условиях (температура, плотность энергии возбуждающего импульса и т.п.). Это свидетельствует, что зависимости (3.2) и (3.3) являются, по-видимому, предельными случаями одного и того же более сложного комбинационного процесса. На рис. 3.2 приведен пример кривых кинетики затухания КОП кристалла KDP, измеренных при двух различных значениях плотности энергии возбуждающего импульса, которые различаются в два раза. Как видно из рис. 3.2, каждая кривая кинетики затухания КОП может быть достаточно адекватно аппроксимирована суммой зависимостей (3.2) и (3.3), однако не удается выявить какую-либо общую зависимость изменения этих параметров при изменении экспериментальных условий. Все это однозначно свидетельствует о необходимости привлечь для описания кинетики затухания КОП кристаллов ADP и KDP более сложные модельные представления, которые бы позволили с единых позиций описать кинетику затухания КОП во всем исследованном диапазоне времени затухания (более восьми десятичных порядков). Однако до начала наших исследований задача в такой постановке для кристаллов ADP и KDP никем не ставилась. Нами впервые была поставлена и решена задача исследования туннельного переноса электрона между антиморфными радиационными дефектами в кристаллах ADP и KDP в условиях термостимулированной подвижности дефектов водородной подрешетки.

3.2 Кинетика туннельного переноса электрона в кристаллах с водородными связями

Исследуемые кристаллы KDP и ADP относят к классу сегнетоэлектриков с водородными связями [66], которые легко могут быть подвергнуты процессу радиолиза. В данных кристаллах, наряду с точечными дефектами, обусловленными процессом синтеза и последующей их предысторией (т.н. «биографические дефекты»), при радиационно-термических воздействиях могут быть образованы (и являются весьма характерными для этих кристаллов) т.н. «свободные радикалы» в виде различных дигидрофосфатных групп. Свободные радикалы являются собственными (непримесными) дефектами кристаллов дигидрофосфатов, поэтому их возможные концентрации могут на много порядков величины превосходить концентрации любых примесных дефектов в кристалле [76]. Рассмотрим важнейшие из них.

Для водородной подрешетки кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония характерны три типа собственных дефектов: *A*-радикал ($[\text{HPO}_4]^-$), представляющий собой дырку, локализованную на ионе кислорода в окрестности водородной вакансии [77, 78, 79]; *B*-радикал ($[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$), представляющий собой АЛД [80, 81] и H^0 -центр, представляющий собой электрон, локализованный на междоузельном ионе водорода [80, 82]. Радикалы *A*- и *B*-типа относятся к поляронному типу дырочных центров. В нелегированных кристаллах KDP эти собственные дефекты надежно идентифицированы и детально изучены методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

Предполагаемый сценарий формирования междоузельных центров H^0 выглядит следующим образом [82]. Воздействие ионизирующего излучения приводит к созданию в валентной зоне и зоне проводимости разделенных носителей заряда. Зонный электрон может быть захвачен каким-либо ионом водорода, расположенным в регулярном узле кристаллической решетки, с последующим образованием нейтрального атома водорода. Под воздействием тепловых колебаний данный атом водорода может покинуть регулярный узел

с образованием пары антиморфных дефектов: водородная вакансия (L -дефект) и междоузельный атом водорода (H^0 -дефект). Последующее формирование A -радикала происходит при локализации дырки на ионе кислорода в окрестности данной водородной вакансии. Ключевым процессом является термостимулированный диффузионный транспорт атома водорода по цепочке междоузельных позиций, который завершится при его локализации на незанятой позиции водородной связи с образованием радикала $[H_3PO_4]^{2-}$ (т.н. D -дефект) [83, 84]. Экспериментальные данные ЭПР спектроскопии [82] свидетельствуют, что в водородной подрешетке кристаллов KDP имеет место единый механизм создания антиморфных дефектов: под воздействием облучения при низких температурах создаются примерно равные концентрации A -радикалов и междоузельных центров H^0 , значения которых могут достигать 10^{24} м^{-3} .

B -радикалы характеризуются наименьшей термической стабильностью (около 73 К), а термический отжиг центров H^0 происходит в области температур 123-200 К из-за их миграции и рекомбинации с водородными вакансиями [74]. Температура сегнетоэлектрического фазового перехода ($T_C = 123 \text{ К}$ для KDP [74]) определяет нижнюю границу температурного диапазона подвижности H^0 -центров. Температурная стабильность A -радикалов не может быть ниже таковой для междоузельных центров H^0 , но нам не известна какая-либо другая оценка температурной стабильности A -радикалов.

Полученные в более ранних работах экспериментальные результаты по импульсной абсорбционной спектроскопии образцов кристаллов ADP и KDP [67, 68, 75] на качественном уровне показывают, что КОП в полосе 1.5-4.5 эВ с максимумами в 2.43 (ADP) и 2.26 эВ (KDP) обусловлено оптическими переходами с участием дырочных A - и B -радикалов. Короткоживущее оптическое поглощение обусловлено оптическими переходами между состояниями валентной зоны и локальными уровнями дырочных центров. В широком временном диапазоне кинетика релаксации наведенной оптической плотности

после радиационного воздействия контролируется процессом туннельного переноса электрона между электронными и дырочными центрами.

Моделирование кинетики пострadiационных процессов в кристаллах ADP и KDP было выполнено нами с использованием программы «КМТР-1» [53]. На основании результатов моделирования и полученных экспериментальных данных в следующих разделах данной главы будет проведено обсуждение природы возникновения и динамики релаксации собственных дефектов в нелегированных кристаллах дигидрофосфатов калия и аммония.

3.2.1 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристалла ADP

Расчет кинетики туннельного переноса электрона для кристалла ADP был выполнен для трех различных случаев. Результаты этих расчетов для кристалла ADP представлены на рис. 3.3 и 3.4, где приведены парные корреляционные функции разнотипных дефектов $Y(r,t)$ в фиксированные моменты времени t и временные зависимости для нестационарной скорости реакции $K(t)$ и концентрации дефектов $n(t)$ при различных параметрах расчета. В первом случае параметры моделирования полностью соответствует полученным экспериментальным данным (рис. 3.3, б; рис. 3.4, кривая 1). Два других случая являются гипотетическими: второй случай соответствует доминирующей роли туннельного переноса электрона (рис. 3.3, в; рис. 3.4, кривая 3); третий случай соответствует доминирующей роли диффузионно-контролируемой реакции (рис. 3.3, а; рис. 3.4, кривая 2). В табл. 3.1 приведены параметры расчета для каждого из этих трех случаев.

Рассмотрим более подробно гипотетические случаи, при которых преобладает либо туннельная, либо диффузионно-контролируемая реакция.

При температуре $T < T_C$ в кристаллах дигидрофосфатов калия и аммония имеет место система неподвижных дефектов, для которых основной реакцией будет реакция туннельного переноса электрона. Случай с преобладанием туннельной реакции близок к модели системы «замороженных» дефек-

тов. Вычисление корреляционной функции по формуле (2.20) и численный расчет $Y(r, t)$ для системы «замороженных» дефектов в кристаллах ADP и KDP (рис. 3.2, в) дают идентичные результаты. С течением времени фронт туннельной рекомбинации перемещается в пространстве одинаково (синхронно) для различных значений парной корреляционной функции разнотипных дефектов $Y(r, t)$ (рис. 3.3, в, кривые 1–9; рис. 3.4, кривая 3).

Таблица 3.1 – Параметры расчета для кристалла ADP

| Параметр | Реальный случай (эксперимент) | Преобладание туннельной реакции | Преобладание диффузионно-контролируемой реакции |
|--------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|---|
| $D_0, \text{м}^2/\text{с}$ | 3×10^{-7} | 1×10^{-20} | 3×10^{-7} |
| $E, \text{эВ}$ | 0.48 | 0.48 | 0.48 |
| $W_0, \text{Гц}$ | 5×10^{10} | 5×10^{10} | 5×10^8 |
| $a_B, \text{нм}$ | 0.55 | 0.55 | 0.55 |
| $T, \text{К}$ | 290 | 90 | 290 |
| $K(0), 10^{-18} \text{м}^3/\text{с}$ | 209 | 209 | 2.09 |

При температуре выше точки Кюри ($T > T_C$) собственные дефекты кристаллов ADP и KDP становятся подвижными [66], а при еще более высокой температуре диффузионный процесс будет доминировать. Появление подвижности у дефектов вызывает искажение фронта рекомбинации: большим значениям функции $Y(r, t)$ будут соответствовать большие перемещения в пространстве (рис. 3.3, а, б, кривые 1 – 9; рис. 3.4, кривая 2).

Реальный случай, наблюдаемый в эксперименте, представляет собой суперпозицию двух предыдущих случаев: при малых временах затухания доминирует туннельный процесс (кривые 4 – 9 на рис. 3.3, б), тогда как при больших временах затухания будет преобладать диффузионно-контролируемая реакция (рис. 3.3, б, кривые 1 – 3; рис. 3.4, кривая 1).

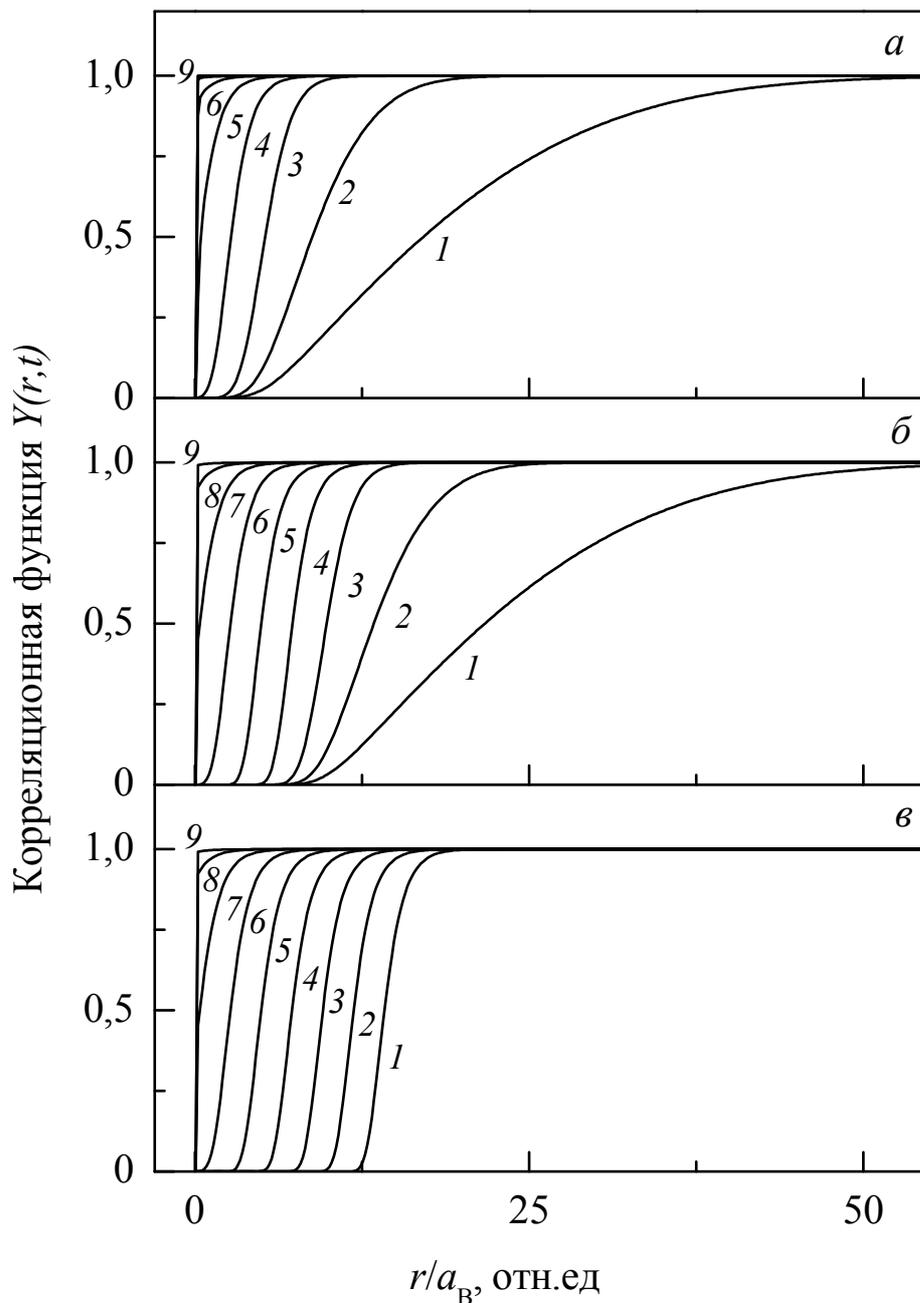


Рисунок 3.3 - Корреляционные функции $Y(r,t)$ разнотипных дефектов в различные моменты времени t , с: (а, б, в): 0.1 – (1), 0.01 – (2), 0.001 – (3), 10^{-4} – (4), 10^{-5} – (5), 10^{-6} – (6), 10^{-7} – (7), 10^{-8} – (8) и 10^{-9} – (9). Три варианта расчета: (а) преобладание диффузионно-контролируемой реакции; (б) экспериментальный случай; (в) преобладание туннельной реакции

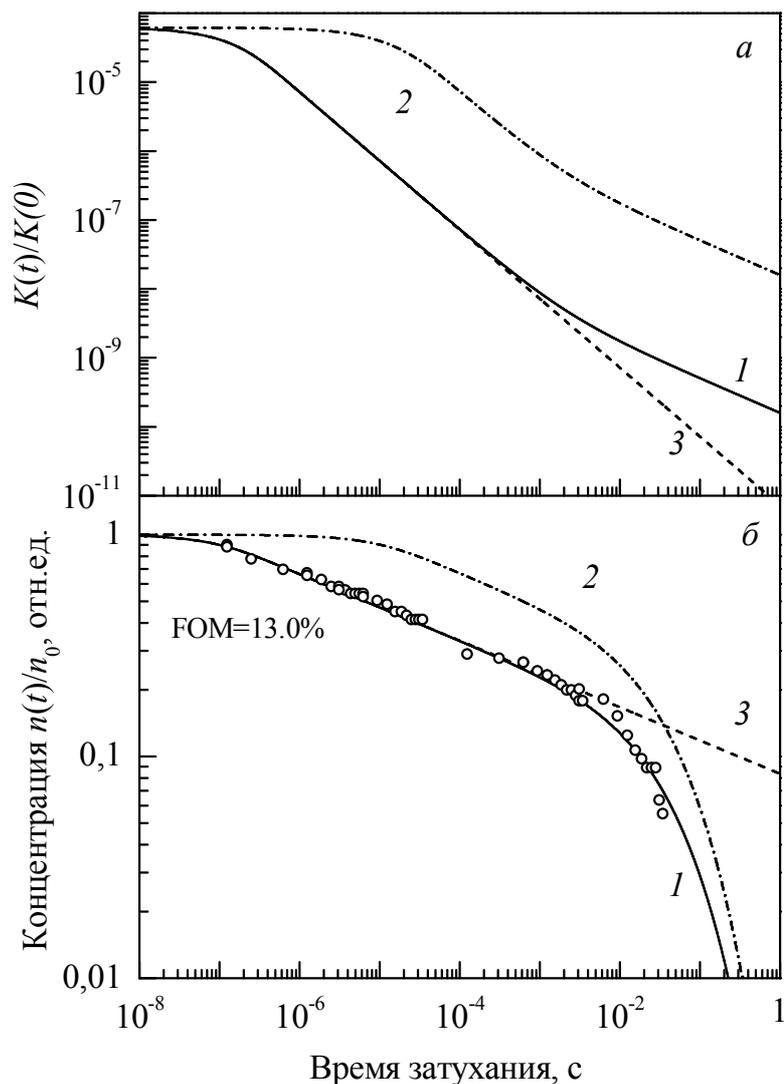


Рисунок 3.4 - Зависимость от времени: (а) нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$ и (б) концентрации дефектов $n(t)$. Кривые соответствуют: (1) реальный (эксперимент) случай; (2) преобладание диффузионно-контролируемой реакции; (3) преобладание туннельной реакции. Кружками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов ADP

На рис. 3.4 приведено также сопоставление расчетных значений $n(t)$ с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП кристаллов ADP в видимой и УФ областях спектра. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных принято, что в соответствии с формулой Смакулы [65] величина регистрируемой в эксперименте наведенной оптической плотности пропорциональна концентрации актуальных дефектов, поэтому кинетика за-

затухания КОП $D(t)/D_0$ с точностью до масштабного множителя сопоставима по профилю с кинетикой изменения концентрации дефектов $n(t)/n_0$.

В двойных логарифмических координатах в области 10^{-7} –1 с кинетика затухания $n(t)$ представлена прямой с тангенсом угла наклона около $p = 0.12$. Это соответствует известному эмпирическому степенному закону затухания процесса туннельной рекомбинации $n(t) \sim t^{-p}$. Из рис. 3.4, б (кривая 1) видно, что в диапазоне времени затухания 10^{-7} – 10^{-3} с степенной закон вполне адекватно описывает эксперимент. Особо подчеркнем, что результаты описания экспериментальных данных (рис. 3.4, б) были получены в рамках развиваемой физической модели. В то время как на рис. 3.2 представлены, скорее, результаты математической обработки экспериментальных данных без сколько-нибудь существенной их привязки к какой-либо физической модели.

Таким образом, предложенная модель туннельного переноса электрона в условиях диффузионной подвижности реагентов позволяет с единых позиций вполне адекватно (FOM=13.0%) описать экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов ADP в широком временном диапазоне (более восьми десятичных порядков) времени затухания.

3.2.2 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристалла KDP

На рис. 3.5 и 3.6 представлены результаты расчета для кристалла KDP в сопоставлении с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП KDP, полученными при тех же самых условиях эксперимента, что и для кристалла ADP. В табл. 3.2 представлены параметры расчета.

Кристаллы KDP характеризуются гораздо меньшим (на полтора порядка величины) коэффициентом диффузии [83], чем кристаллы ADP. Меньшее значение коэффициента диффузии обуславливает меньший вклад диффузионно-контролируемой реакции, по сравнению с вкладом от реакции туннельного переноса электрона. В этой связи, искажение фронта рекомбинационного процесса, рассматриваемого при тех же температурах, что и для кристалла

ADP, в кристаллах KDP будет наблюдаться при значительно бóльших временах затухания, рис. 3.5 (кривая 1). Другими словами, результаты расчета для кристалла KDP весьма напоминают второй гипотетический случай для кристаллов ADP, который был рассчитан и обсуждался выше.

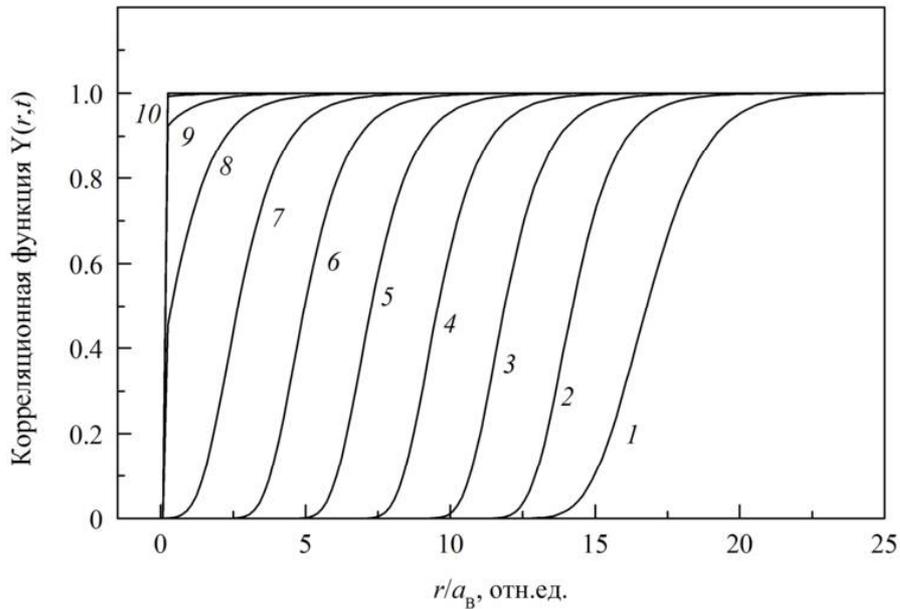


Рисунок 3.5 – Корреляционные функции $Y(r,t)$ разнотипных дефектов в различные моменты времени t , с: 0.1 – (1), 0.01 – (2), 0.001 – (3), 10^{-4} – (4), 10^{-5} – (5), 10^{-6} – (6), 10^{-7} – (7), 10^{-8} – (8), 10^{-9} – (9), 10^{-10} – (10)

Таблица 3.2 – Параметры расчета для кристалла KDP

| Параметр | Значение параметра |
|--------------------------------------|--------------------|
| D_0 , м ² /с | 3×10^{-9} |
| E_a , эВ | 0.53 |
| W_0 , Гц | 1×10^{10} |
| a_B , нм | 0.46 |
| T , К | 290 |
| $K(0)$, 10^{18} м ³ /с | 24.5 |

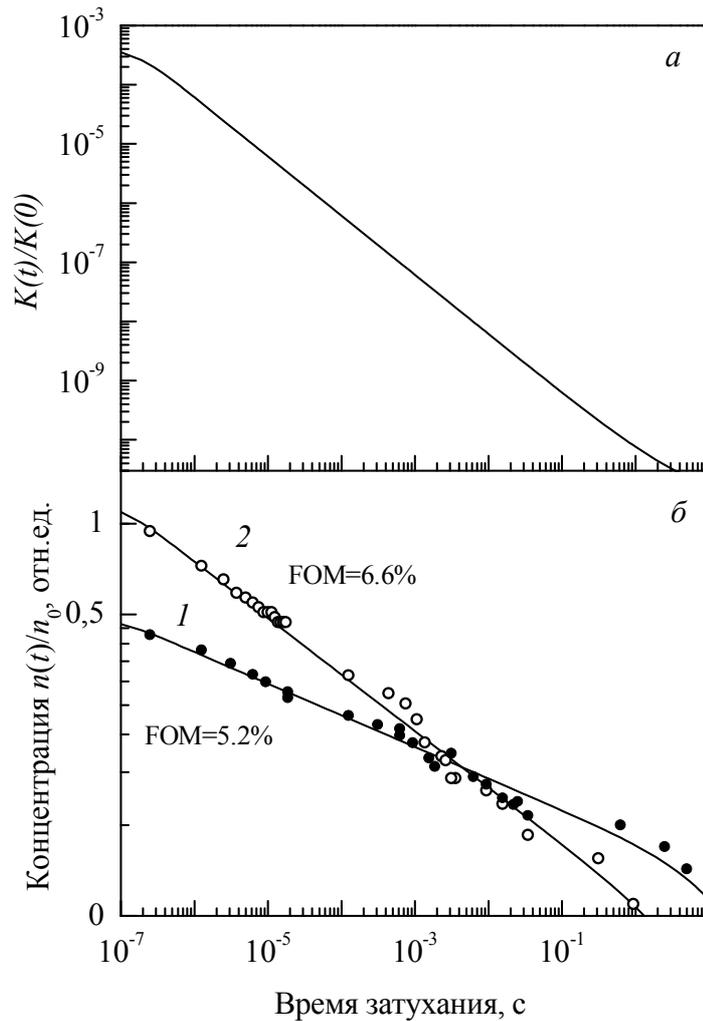


Рисунок 3.6 – Зависимости от времени: (а) нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$; (б) концентрации дефектов $n(t)$. Кружками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП KDP при одинарной (1) и удвоенной (2) плотности энергии импульса возбуждения длительностью

10 нс

Из рис. 3.6 видно, что предложенная модель вполне удовлетворительно описывает кинетику затухания КОП кристаллов дигидрофосфатов в широком временном интервале времени затухания при различной плотности энергии (мощности) импульса возбуждения. Успешное применение и параметризация модели туннельного переноса электрона в условиях протекания диффузионно-контролируемой реакции в кристаллах дигидрофосфатов ADP и KDP при комнатной температуре позволяет перейти к исследованию температурных зависимостей параметров этой кинетики.

3.3 Температурные зависимости кинетики затухания КОП

На рис. 3.7 приведены результаты расчета нестационарной константы скорости реакции и кинетики изменения концентрации дефектов $n(t)/n_0$, выполненные для кристаллов дигидрофосфатов в температурном диапазоне от 200 до 500 К. В основном уравнении Смолуховского (2.4) явную зависимость от температуры имеет только коэффициент диффузии. Все остальные параметры расчета были выбраны идентичными реальному случаю - эксперименту при комнатной температуре (см. табл. 3.1). Расчеты были выполнены в рамках предположения о температурной независимости начальной концентрации дефектов n_0 , создаваемой импульсным радиационным воздействием.

Собственные дефекты водородной подрешетки кристаллов дигидрофосфатов становятся подвижными при $T > T_C$ [66]. Диффузионный транспорт междоузельных атомов водорода в кристаллах дигидрофосфатов зависит от температуры и ранее был детально исследован методами электропроводимости [83], ядерного магнитного резонанса [85, 86] и диффузии радиоактивного изотопа $^3\text{H}^0$ [87]. В частности, в этих работах были определены энергии активации миграции междоузельных дефектов при комнатной температуре: $E_a = 0.53$ эВ для KDP и 0.48 эВ для ADP [85, 86, 87]. Зависимость коэффициента диффузии от температуры была определена во второй главе настоящей диссертации. Нам не известны экспериментальные данные по диффузии или ионной электропроводимости дигидрофосфатов калия и аммония при температуре ниже комнатной. Поэтому данная зависимость была распространена (без обоснования) также на область температур от T_C до 290 К. Диффузионные параметры, полученные с помощью данной зависимости, принимались в качестве стартовых значений. В дальнейшем эти параметры уточнялись в ходе процедуры наилучшей аппроксимации экспериментальных результатов.

Из результатов нашего расчета (рис. 3.7 и 3.8) следует, в частности, что при температуре 200 К скорость реакции $K(t)$ в двойных логарифмических координатах уменьшается со временем практически по линейному закону, рис. 3.7, *a* и 3.8 (кривая 1). Действительно, вероятность $W(r)$ туннельного пе-

реноса электрона между двумя реагентами с междефектным расстоянием r экспоненциально зависит от расстояния r между дефектами. Близкие пары дефектов с наибольшими значениями $W(r)$ рекомбинируют первыми. С течением времени фронт рекомбинации смещается на бóльшие расстояния r , характеризующиеся меньшими значениями $W(r)$, что и обуславливает наблюдаемое уменьшение скорости реакции $K(t)$ со временем. Возрастание коэффициента диффузии с ростом температуры приводит к смещению распределения дефектов в область меньших расстояний r . Это обуславливает некоторую компенсацию падения скорости реакции $K(t)$ при больших временах затухания, рис. 3.7, *a* и 3.8, *a* (кривые 2–4). При дальнейшем повышении температуры наблюдается полная компенсацию падения скорости реакции и зависимость $K(t)$ выходит на постоянный уровень (константа скорости реакции), соответствующий завершению переходной кинетики, рис. 3.7, *a* и 3.8, *a* (кривые 5 и б).

Из теории диффузионно-контролируемых реакций [62] с явной сферой рекомбинаций радиуса R_0 и коэффициентом диффузии D хорошо известно, что за пределами начальной стадии ($t < R_0^2/D$) наблюдаемая кинетика диффузионно-контролируемой реакции является квазистационарной с константой скорости реакции:

$$K(t) = 4\pi DR_0(1 + R_0 / \sqrt{\pi Dt}). \quad (3.4)$$

Из этой формулы видно, что константа скорости реакции здесь аппроксимирована установившейся функцией распределения партнеров реакции по междефектным расстояниям r : $Y(r,t) = 1 - R_0/r$ и не испытывает значительных изменений в ходе протекания реакции. Для простой оценки характерного времени примем $R_0 = 0.5$ нм, $D = 1.3 \times 10^{-11}$ см²/с [87], тогда для начальной концентрации дефектов $n_0 = 10^{23}$ м⁻³ получим характерное время кинетики диффузионно-контролируемой реакции (t_h - период полураспада), которое определяется следующей формулой [62]:

$$t_h = [K \times n_0]^{-1} \approx 1.25c. \quad (3.5)$$

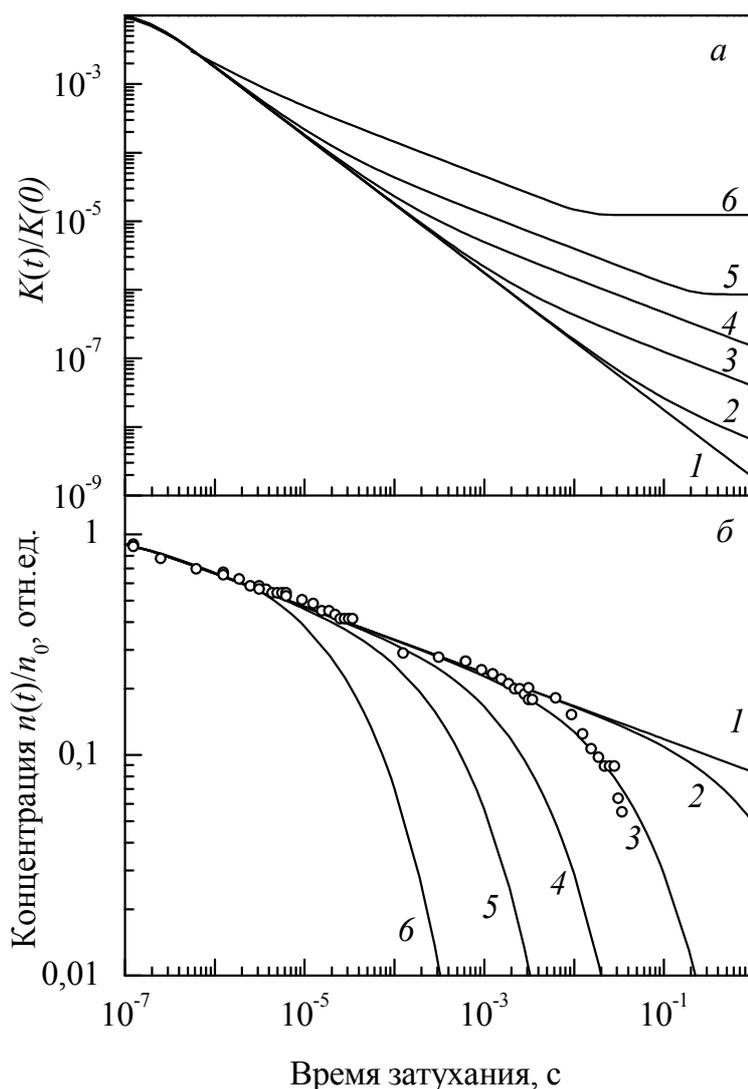


Рисунок 3.7 - Зависимость от времени: (а) нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$; (б) концентрации дефектов $n(t)$, рассчитанные для температур 200 – (1); 250 – (2); 290 – (3); 350 – (4); 400 – (5); 500 К – (6). Кружками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП АDR при 290 К

Из оценки (3.5) непосредственно следует, что в кинетике затухания КОП диффузионный механизм может проявляться только при сравнительно больших временах затухания ($t > t_h$), а в наблюдаемой кинетике КОП микро- и миллисекундного диапазона диффузионный механизм миграции дефектов не должен проявляться. Используем эти представления для интерпретации наших расчетных результатов и экспериментальных данных.

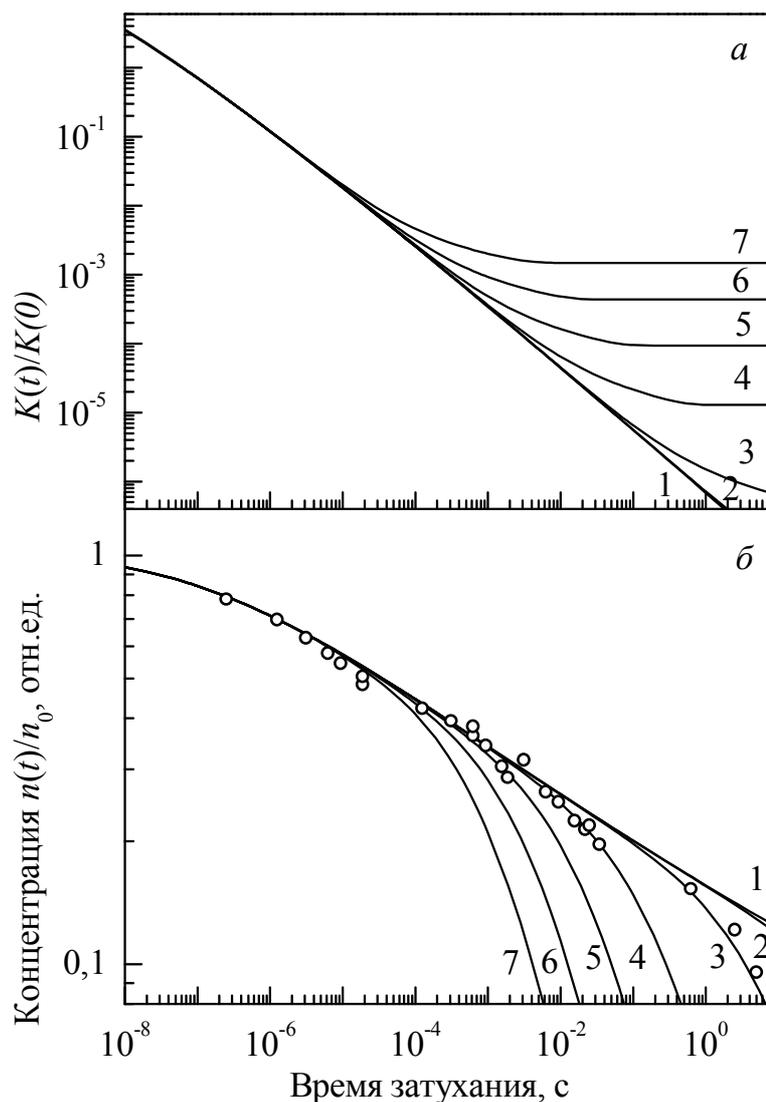


Рисунок 3.8 - Зависимость от времени: (а) нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$; (б) концентрации дефектов $n(t)$, рассчитанные для температур 200 – (1); 250 – (2); 290 – (3); 350 – (4); 400 – (5); 450 К – (6), 500 К – (7). Кружками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП КДР при 290 К

Температурная зависимость кинетики рекомбинации дефектов (2.11) при постоянном значении n_0 полностью определяется зависимостью от температуры скорости реакции $K(t)$, рис. 3.7, б и 3.8 б. Низкотемпературная кинетика в двойных логарифмических координатах представлена спадающей прямой, наклон которой определяется величиной n_0 . Чем выше температура, тем быстрее график зависимости концентрации от времени отклоняется от прямой и переходит в экспоненциальный спад, рис. 3.7, б и 3.8, б. При увели-

чении температуры наблюдается так называемое термостимулированное «укорочение» кинетики затухания. Легко заметить, что энергия активации, определенная по положению экспоненциального спада кинетики, будет соответствовать диффузионному процессу, что вполне согласуется с экспериментальными данными.

Как видно из рис. 3.7, б и 3.8, б, начальный участок расчетной кинетики при всех температурах имеет неизменный отрицательный наклон. Однако согласно экспериментальным данным с увеличением температуры тангенс угла наклона начального участка кинетики затухания КОП в двойных логарифмических координатах возрастает по модулю с энергией активации, которая соответствует диффузионному процессу. Таким образом, можно сделать вывод о наличии температурной зависимости начальной концентрации дефектов n_0 , создаваемых при импульсном радиационном воздействии на кристаллы дигидрофосфатов калия и аммония.

Представленные выше результаты заставляют предположить, что после импульсного воздействия ионизирующего излучения в кристалле образуются коррелированные пары антиморфных дефектов типа ‘вакансия–междоузельный ион’. При высокой вероятности рекомбинации в таких парах, вероятность выживания этих дефектов напрямую зависит от подвижности междоузельного иона. Очевидно, что при увеличении температуры подвижность возрастает, что приводит к возрастанию количества ‘выживших’ дефектов, т.е. к возрастанию с температурой начальной концентрации дефектов n_0 . Однако исследование этого аспекта требует дальнейшего развития модельных представлений. На данном этапе следует ограничиться приведенными выше рассуждениями.

3.4. Выводы по главе 3

Ниже приведен список основных результатов по третьей главе.

1. После импульсного радиационного воздействия на кристаллы ADP и KDP, кинетика затухания КОП в широком временном диапазоне контролируется

ется процессом туннельного переноса электрона между электронными (междоузельный атом водорода) и дырочными центрами (А- и В- радикалы). Результаты проведенного исследования кинетики пострадиационных процессов в этих кристаллах полностью согласуются с ранее сделанным выводом о том, что короткоживущее оптическое поглощение кристаллов дигидрофосфатов обусловлено оптическими переходами между состояниями валентной зоны и дырочными центрами на основе дефектов водородной подрешетки.

2. С помощью разработанного нами программного комплекса "КМТР-1" было выполнено численное моделирование кинетики пострадиационных процессов для кристаллов ADP и KDP, результаты моделирования были сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП и проведена их параметризация. Выбранная модель туннельного переноса электрона в условиях диффузионной подвижности дефектов вполне адекватно описывает экспериментальные данные.

3. Временной диапазон кинетики затухания КОП можно разделить на два характерных участка. Начальный участок контролируется процессом туннельного переноса электрона, он похож на случай туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечный участок кинетики затухания контролируется, главным образом, диффузионным процессом, который характеризуется быстрым экспоненциальным спадом интенсивности. При повышении температуры наблюдается термостимулированное «укорочение» кинетики, при этом энергия активации соответствует диффузионному процессу.

4. Сложное поведение константы скорости реакции $K(t)$ во всем временном диапазоне свидетельствует о протекании нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов. Кинетика при этом является переходной и простые асимптотические формулы (например, закон Беккереля) не могут применяться для описания такой кинетики.

5. Увеличение мощности импульса возбуждения приводит к увеличению отрицательного наклона кинетики затухания КОП в двойных логарифмиче-

ских координатах, что обусловлено возрастанием начальной концентрации дефектов n_0 . Функция скорости реакции $K(t)$ при этом остается неизменной.

6. При повышении температуры происходит возрастание начальной концентрации дефектов n_0 , создаваемых единичным импульсом возбуждения постоянной плотности энергии (мощности). Температурная зависимость отрицательного наклона начального участка кинетики затухания КОП в двойных логарифмических координатах характеризуется энергией активации, соответствующей ключевому процессу, контролирующему накопление дефектов во время действия возбуждающего импульса. При температуре выше комнатной в кристаллах с подвижными катионами таким процессом обычно является диффузия. Поэтому экспериментальная энергия активации, определенная по температурной зависимости начального участка кинетики затухания соответствует таковой для диффузионного процесса.

4. ОПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ БОРАТОВ ЛИТИЯ LTV И LVO

Первые упоминания о тетраборате лития (LTV, $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) и триборате лития (LVO, LiB_3O_5) датируются 1909 г. (см. обзор [88]). Однако широкую известность оптические кристаллы LTV и LVO получили много лет спустя, после обнаружения у них практически значимых нелинейно-оптических свойств в УФ и ВУФ диапазонах спектра [89, 90]. Ныне они широко применяются в коротковолновой лазерной технике, нелинейной и интегральной оптике в качестве различных нелинейно-оптических элементов [27], а также в области радиационных технологий – в качестве рабочего вещества для сцинтилляционных и термолюминесцентных детекторов [91].

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования кристаллов LTV и LVO. Экспериментальная часть исследования выполнена методом импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком, получены экспериментальные данные по спектрам (видимый-УФ диапазоны) и кинетике затухания (10 нс-100 с) КОП кристаллов LTV и LVO. Расчетная часть исследования была выполнена с привлечением теории диффузионно-контролируемых реакций с учетом туннельного переноса электрона между подвижными антиморфными дефектами литиевой подрешетки. На основании численного решения уравнения Смолуховского для кристаллов боратов лития впервые были получены парные корреляционные функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов, рассчитаны нестационарные константы скорости реакции $K(t)$ и кривые кинетики затухания концентрации радиационных дефектов $n(t)$. При сопоставлении экспериментальных данных и результатов моделирования выявлено, что решающую роль в формировании кинетики затухания КОП в кристаллах боратов лития играет процесс туннельного переноса электрона (туннельной рекомбинации) между антиморфными дефектами литиевой подрешетки в условиях термостимулированной подвижности радиационных дефектов. Основные результаты данного раздела представлены в наших приоритетных публикациях [92, 93].

4.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения

Спектры с временным разрешением (рис. 4.1) и кривые кинетики затухания КОП (рис. 4.2) кристаллов LBO и LTV были исследованы при температуре 293 К на экспериментальной установке «Импульс-1».

Воздействие на кристалл бората лития (LTV или LBO) возбуждающего импульса в виде пучка электронов наносекундной длительности приводит к формированию в кристалле радиационных дефектов, которые можно зарегистрировать при измерении спектров и кинетики наведенного КОП. Следует отметить, что время затухания КОП на много порядков величины превышает длительность возбуждающего импульса. При $T=295$ К время полного восстановления оптической прозрачности кристалла составляет не менее 10 с.

Для исследуемых кристаллов боратов лития характерен широкий элементарный спектр КОП (рис. 4.1), который расположен в полосе оптической прозрачности данных кристаллов, простирающейся в ВУФ область спектра до 7.75 эВ [94]. При измерении спектра поглощения боратов лития, в диапазоне энергии фотонов зондирующего луча света $h\nu$ от 1.2 до 5 эВ на-

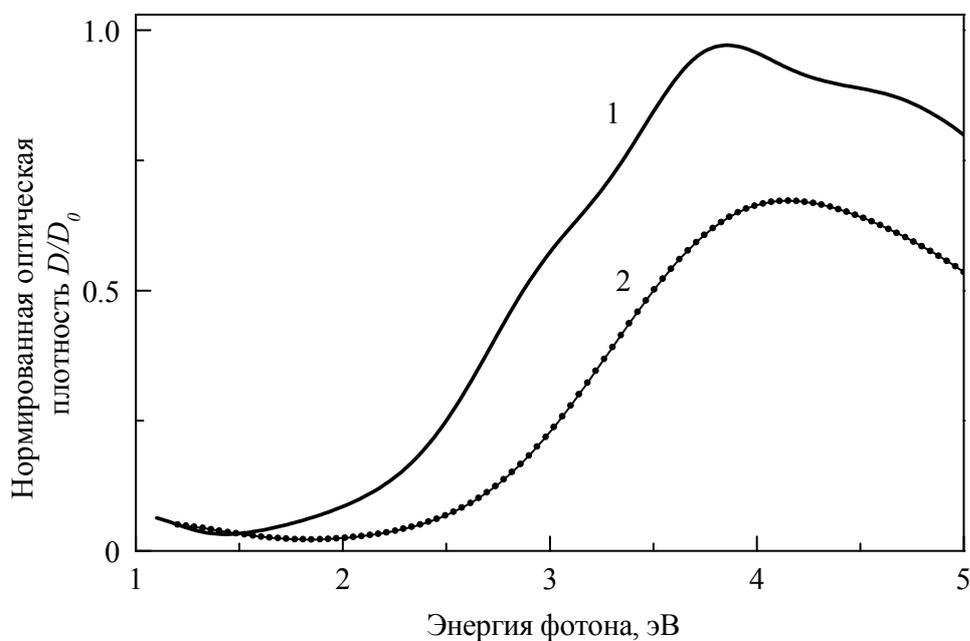


Рисунок 4.1 – Спектры КОП кристаллов LTV (1) и LBO (2), измеренные при температуре 290 К непосредственно после окончания возбуждающего импульса. Спектры нормированы на D_0 кристалла LTV

блюдается выраженный энергетический порог E_0 в области 2.0-2.5 эВ. При энергии зондирующего света $h\nu > E_0$, выше которого величина КОП быстро нарастает, достигает максимума при $h\nu = 4.0$ эВ, далее остается на этом уровне, демонстрируя слабо выраженную структуру, простирающуюся до энергии $h\nu = 5$ эВ. Верхняя энергетическая граница наблюдаемого спектра КОП ($h\nu = 5.0$ эВ) обусловлена техническими возможностями использованной аппаратуры. Качественный анализ спектров КОП, измеренных при различных временах затухания, свидетельствует о трех важных фактах. Во-первых, затухание КОП происходит сравнительно однородно по спектру. Поэтому на рис. 4.1 приведены только спектры КОП, измеренные непосредственно после окончания импульса возбуждения, т.е. с нулевым временем задержки. Во-вторых, анализ контура каждого спектра на рис. 4.1 дает основания обсуждать наличие нескольких элементарных полос КОП в области $h\nu = 1.2 - 5$ эВ, а также вероятное наличие полос КОП при $h\nu > 5.0$ эВ. Однако имеющейся на сегодняшний день априорной информации явно недостаточно для надежного установления количественных характеристик этих элементарных полос. Поэтому они не были приведены на рис. 4.1. В-третьих, при варьировании мощности возбуждения от 1 до 100% (от максимальной мощности) эффект насыщения не наблюдается. Этот факт следует рассматривать как косвенное указание на непримесную природу радиационно-индуцированных дефектов, обуславливающих наблюдаемое КОП в кристаллах боратов лития.

На качественном уровне можно говорить о схожести формы спектров КОП, измеренных для кристаллов LBO и LTV (рис. 4.1) во всем исследованном интервале времени затухания около 9 десятичных порядков. Данный факт косвенным образом свидетельствует о единой природе возникновения и затухания радиационно-индуцированного КОП в кристаллах LTV и LBO.

На рис. 4.2 для исследуемых кристаллов LTV и LBO представлены кривые кинетики затухания КОП, измеренные при $h\nu = 3.5-3.8$ эВ, $T=295$ К и 100% мощности возбуждения. Температурный диапазон измерений выбрали вблизи комнатной температуры, т.к. в этом температурном диапазоне катио-

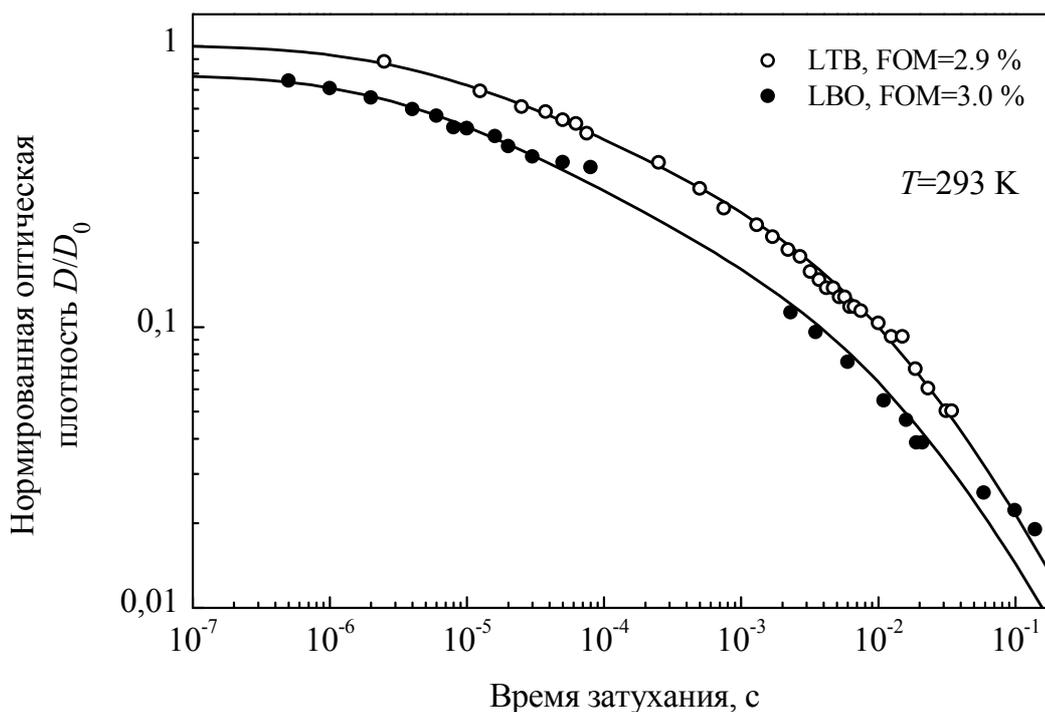


Рисунок 4.2 – Кривые кинетики затухания КОП кристаллов LTB и LBO, измеренные при $T=293$ К после возбуждения 10 нс электронным пучком. Кружки и точки – данные эксперимента, сплошные линии - результаты аппроксимации. Кривые затухания нормированы на D_0 кристалла LTB

ны лития в кристаллах LTB и LBO являются подвижными [95, 96]. Анализ наших экспериментальных данных (рис. 4.2) показал, что в обоих случаях медленная монотонная релаксация наведенной оптической плотности $D(t)$ происходит в широкой (до 9 декад) временной области, однако динамический диапазон её изменения сравнительно небольшой. При формальном анализе можно выделить две временные области, отличающиеся законом затухания. Поэтому, с формальной точки зрения, кинетика затухания КОП боратов лития может быть представлена в виде суперпозиции двух независимых процессов, которые описываются зависимостями (3.2) и (3.3). В принципе, это позволяет достаточно уверенно описать единичную кривую кинетики затухания КОП. Именно такой подход к анализу кинетики затухания в боратах продемонстрирован на рис. 4.2. Несмотря на то, что получающиеся при таком анализе результаты хорошо согласуются с данными более ранних работ, однако при таком подходе не возможно адекватно описать серию кривых кинетики затухания КОП, измеренных при различных экспериментальных ус-

ловиях (например, при различных температурах, и т.д.). Это свидетельствует, что зависимости (3.2) и (3.3) являются, по-видимому, предельными случаями одного и того же более сложного рекомбинационного процесса. Все это однозначно свидетельствует о необходимости привлечь для описания кинетики затухания КОП кристаллов LBO и LTV более сложные модельные представления, которые бы позволили с единых позиций описать кинетику затухания КОП во всем исследованном диапазоне времени затухания (более восьми десятичных порядков). Однако до начала наших исследований задача в такой постановке для кристаллов LBO и LTV никем не ставилась. Нами впервые была поставлена и решена задача исследования туннельного переноса электрона между антиморфными радиационными дефектами в кристаллах LBO и LTV в условиях термостимулированной подвижности дефектов литиевой подрешетки.

4.2 Кинетика туннельного переноса электрона в кристаллах боратов лития

Для анализа и численного моделирования кинетики затухания КОП боратов лития нами был использован ряд модельных представлений, которые базируются на основании ранее полученных экспериментальных и теоретических данных о радиационно-стимулированных явлениях в этих материалах. Обсудим вкратце эти модельные представления.

Согласно современным представлениям (например, [97]), широкие полосы в спектрах оптического поглощения дырочных центров оксидных диэлектриков обычно связывают с оптическими переходами между состояниями валентной зоны кристалла и локальным уровнем дырочного центра. Идентификация полос КОП для кристаллов боратов лития была выполнена в [68, 98, 99, 100], где, в частности, было установлено, что под воздействием электронного пучка ($E_e=200$ кэВ) в кристаллах боратов лития наиболее вероятным является создание френкелевских пар дефектов: в виде междоузельного иона лития и катионной литиевой вакансии. Далее при захвате зонного

электрона ионом лития возможно образование электронного центра Li^0 в виде междоузельного атома лития. При захвате зонной дырки на $2p$ -орбитали одного из ионов кислорода, окружающих вакансию лития, происходит формирование дырочного центра типа O^- , который играет роль центра окраски, обуславливающего наблюдаемое КОП в боратах лития.

С точки зрения электронной структуры [101, 102], основной вклад в формирование состояний потолка валентной зоны боратов вносят гибридные $2p$ - и $2p$ -подобные состояния атомов кислорода и бора, а d -состояния металлов формируют уровни дна зоны проводимости. В окрестности катионной вакансии в оксидах обычно происходит отщепление в запрещенную зону состояний потолка валентной зоны.

Поэтому механизм короткоживущего оптического поглощения кристаллов боратов лития мы связываем с фотоиндуцированным переносом дырки между $2p$ состояниями соседних анионов, окружающих вакансию лития. В рамках теории поляронов малого радиуса это соответствует оптическим переходам между соседними поляронами (межполяронное поглощение) в окрестности катионной вакансии. Профиль спектра оптического поглощения при этом в значительной мере определяется распределением плотности энергетических состояний валентной зоны. При комнатной температуре дырка совершает термоактивированную и, возможно, частично туннельную миграцию между анионами, окружающими вакансию.

Для обсуждения кинетики затухания КОП в кристаллах LTB и LBO нами привлечена также теория диффузионно-контролируемых реакций [62, 63], в которой осуществляется учет туннельного переноса электрона в условиях термостимулированной подвижности одного или обоих рекомбинирующих реагентов системы. Допустимость применения такого подхода обоснована имеющимися экспериментальными данными по ионной электропроводимости кристаллов LTB и LBO [95, 96, 103], которые однозначно свидетельствуют о том, что при комнатной температуре ионы лития в кристаллах

LTB и LBO являются подвижными и совершают термостимулированную миграцию.

Моделирование кинетики пострадиационных процессов для кристаллов тетрабората и трибората лития было выполнено нами с использованием специально разработанной компьютерной программы «КМТР-1» [53]. На основании полученных экспериментальных данных и результатов численного моделирования в последующих разделах данной главы будет проведено обсуждение природы возникновения и динамики релаксации собственных дефектов литиевой подрешетки в нелегированных кристаллах LTB и LBO.

4.2.1 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристаллов LTB и LBO

На рис. 4.3-4.5 представлены результаты расчета кинетики туннельного переноса электрона в условиях диффузионно-контролируемой подвижности радиационных дефектов. Для каждого кристалла LTB и LBO приведены расчетные зависимости: парные корреляционные функции разнотипных дефектов $Y(r,t)$ в фиксированные моменты времени t , временное поведение нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ и кинетики изменения концентрации радиационных дефектов $n(t)$ при различных параметрах расчета.

Параметризацию модели проводили путем сопоставления расчетной зависимости $n(t)/n_0$ с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП $D(t)/D_0$, измеренными при комнатной температуре. Методика процесса параметризации была полностью идентична таковой, изложенной в предыдущей главе для кристаллов ADP и KDP.

Расчетные значения $n(t)/n_0$, полученные нами для кристаллов LTB и LBO, приведены на рис. 4.4 и 4.5. Экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов LTB и LBO, измеренные в видимой и ультрафиолетовой области спектра при $T=293$ К, представлены на этих же рисунках для сопоставления. Результатом проведенной параметризации являются численные значения параметров модели, полученные в результате аппроксимации

экспериментальных данных $D(t)/D_0$ расчетными зависимостями $n(t)/n_0$. В табл. 4.1 приведены численные значения параметров модели для ЛТВ и ЛВО.

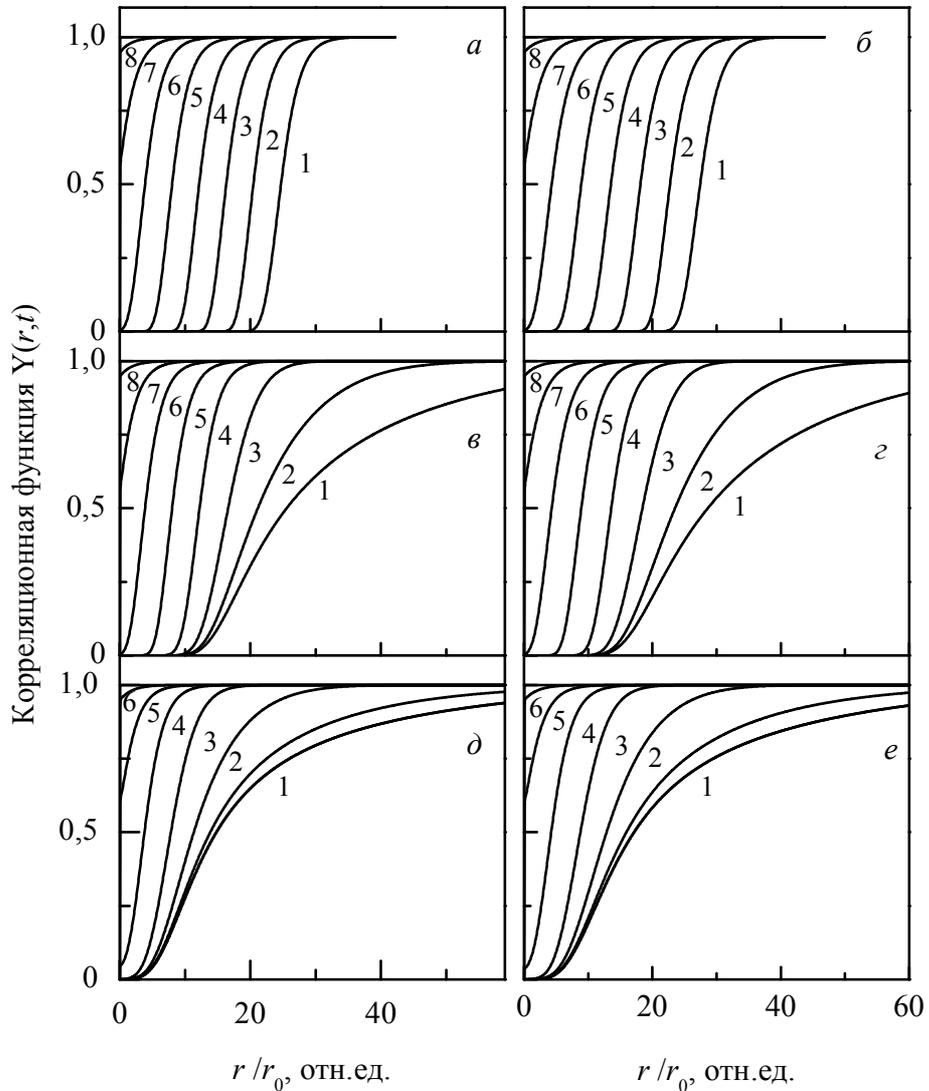


Рисунок 4.3 - Корреляционные функции $Y(r,t)$ разнотипных дефектов для кристаллов ЛТВ – (а, в, д) и ЛВО – (б, г, е) при температурах $T = 200$ – (а, б), 293 – (в, г) и 400 К – (в, е). На каждом рисунке приведено семейство кривых $Y(r,t)$ для $r_0 = 0.5$ нм и моментов времени t , с: 0.1 – (1), 0.01 – (2), 0.001 – (3), 10^{-4} – (4), 10^{-5} – (5), 10^{-6} – (6), 10^{-7} – (7)

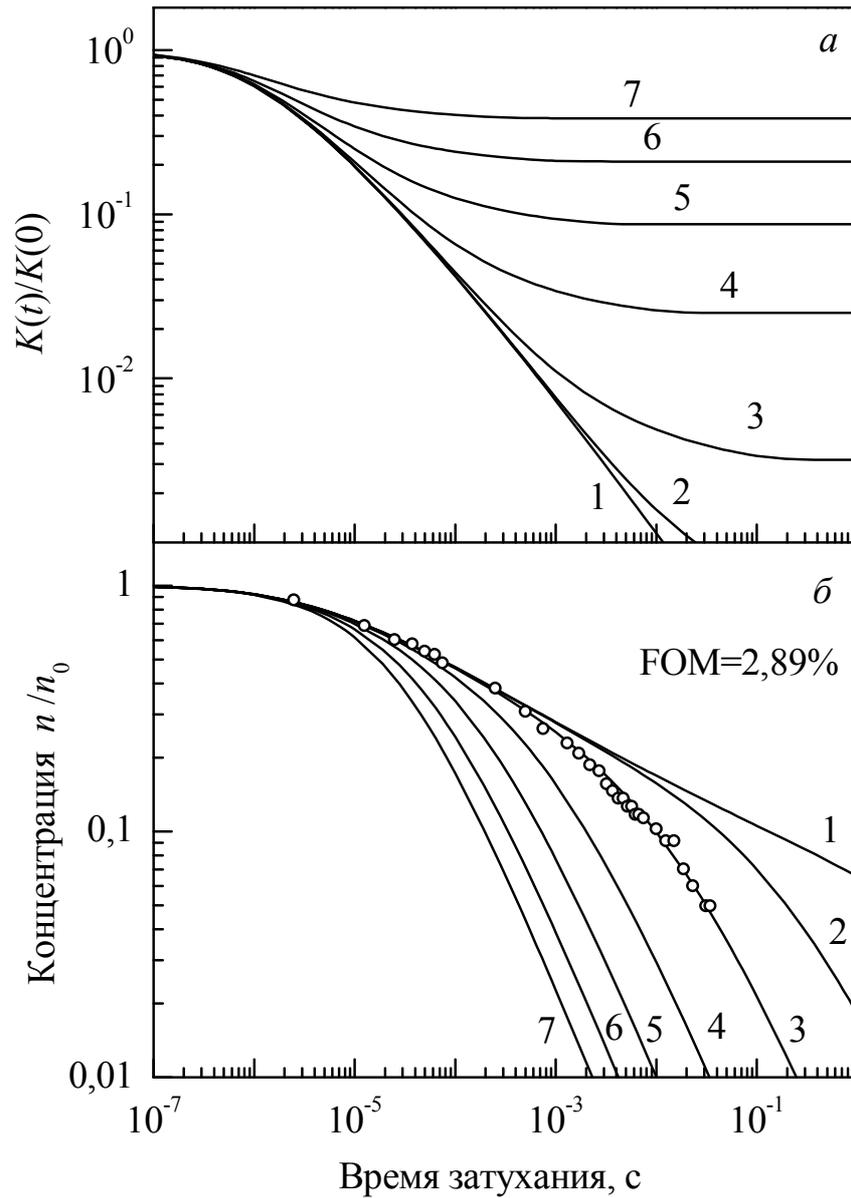


Рисунок 4.4 – Зависимости от времени нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$ – (а) и относительной концентрации дефектов $n(t)/n_0$ – (б) для кристалла LTV при температурах: 200 – (1), 250 – (2), 293 – (3), 350 – (4), 400 – (5), 450 – (6) и 500 К – (7). Кружками показаны экспериментальные, сплошными линиями – результаты аппроксимации

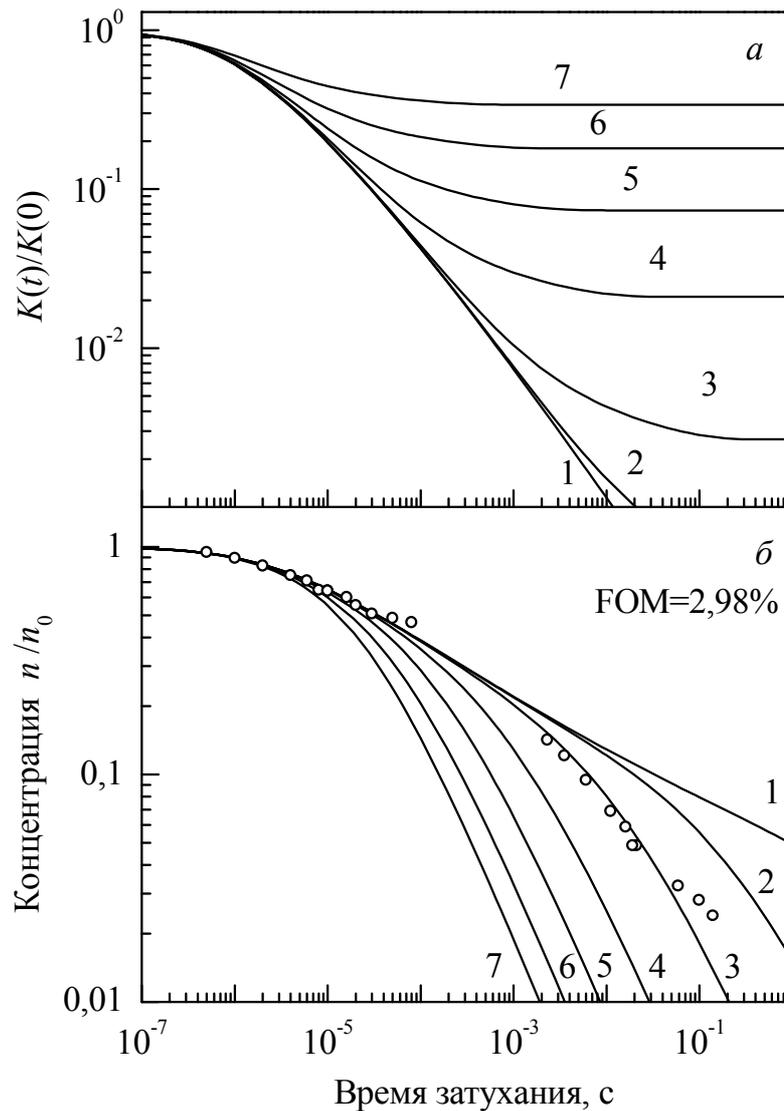


Рисунок 4.5 – Зависимости от времени нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$ – (а) и относительной концентрации дефектов $n(t)/n_0$ – (б) для кристалла LBO при температурах: 200 – (1), 250 – (2), 293 – (3), 350 – (4), 400 – (5), 450 – (6) и 500 К – (7). Кружками показаны экспериментальные, сплошными линиями – результаты аппроксимации

Как видно из приведенных рис. 4. 4, 4.5, данная модель вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью метода импульсной абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением. Кривые кинетики затухания КОП в области $10^{-7} - 0.1$ с при 293 К полностью описывается моделью туннельного переноса электрона в условиях термостимулированной подвижности одного или обоих рекомбинирующих реагентов системы. Это дает основания перей-

ти к обсуждению кинетики затухания КОП при различных температурах в области 200-500 К.

Таблица 4.1 – Параметры расчета для кристаллов LTV и LBO

| Параметр | LTV | LBO |
|--------------------------------------|------|------|
| $D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ | 1.06 | 1.03 |
| $E, \text{ эВ}$ | 0.38 | 0.38 |
| $W_0, \text{ МГц}$ | 6.0 | 6.0 |
| $a_B, \text{ нм}$ | 0.9 | 1.0 |
| $n_0, 10^{24} \text{ м}^{-3}$ | 1.0 | 1.0 |
| $K(0), 10^{18} \text{ м}^3/\text{с}$ | 0.11 | 0.15 |

4.2.1.1 Область *низких* температур, система «замороженных дефектов»

Условной границей между областями сравнительно низких и сравнительно высоких температур в кристаллах LTV и LBO считается температура около 200 К [104, 105], ниже которой в этих кристаллах имеет место система неподвижных (*замороженных*) дефектов. При температуре $T < 200$ К основной реакцией, приводящей к изменению количества дефектов в этих кристаллах, является междефектная туннельная рекомбинация, т.е. туннельный перенос электрона, аналитическое решение для которого приведено во второй главе (см. п. 2.32).

Вычисления корреляционной функции по формуле (2.19) и численный расчет $Y(r,t)$ кристаллов LTV и LBO при 200 К дают идентичные результаты, рис. 4.3, *а* и *б*. Как видно из этого рисунка, фронт туннельной рекомбинации перемещается с течением времени в пространстве одинаково (синхронно) для различных значений корреляционной функции $Y(r,t)$ (кривые 1–8 на рис. 4.3, *а* и *б*).

При малых временах ($t \ll t_0$) корреляционная функция $Y(r,t) \approx 1$, а скорость реакции не зависит от времени. Из табл. 4.1 видно, что для кристаллов LTV и LBO характерное время t_0 составляет примерно 2×10^{-7} с. При больших временах затухания ($t \gg t_0$) функция $K(t)$ в двойных логарифмических коор-

динатах уменьшается со временем практически по линейному закону, кривая 1 на рис. 4.4, а и 4.5, а. Действительно, вероятность туннельного переноса электрона $W(r)$ экспоненциально зависит от расстояния r между дефектами. Близкие пары дефектов с наибольшими значениями $W(r)$ рекомбинируют первыми. С течением времени фронт рекомбинации смещается на большие расстояния r , характеризующиеся меньшими значениями $W(r)$, что и обуславливает наблюдаемое уменьшение скорости реакции $K(t)$ со временем.

Из уравнения (2.11) следует, что временное поведение константы скорости реакции $K(t)$ полностью определяет кинетику затухания $n(t)$. Действительно, в диапазоне времен затухания 10^{-7} – 10^{-3} с расчетная кинетика в двойных логарифмических координатах изменяется от постоянного уровня до спадающей прямой с тангенсом угла наклона p несколько зависящем от времени затухания. В области 10^{-3} – 1 с в двойных логарифмических координатах кинетика $n(t)$ представлена спадающей прямой с тангенсом угла наклона $p = 0.19$ (LTV) и 0.21 (LBO). Это соответствует известному эмпирическому степенному закону затухания процесса туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов $n(t) \sim t^{-p}$, рис. 4.4, б и 4.5, б.

4.2.1.2 Область *высоких* температур, система подвижных дефектов

Собственные дефекты подрешетки катионов лития в кристаллах LTV и LBO становятся подвижными при $T > 200$ К [104, 105]. Нам не известны экспериментальные работы по диффузии антиморфных дефектов литиевой подрешетки в этих материалах, однако есть надежные данные по ионной электропроводимости $\sigma(T)$ на переменном токе кристаллов LBO [95] и LTV [96, 103] для области температур от комнатной до $T > 500$ К.

Экспериментальные данные [95, 96, 103] свидетельствуют, что при комнатной температуре ионы лития в кристаллах LTV и LBO являются подвижными и совершают термостимулированную миграцию. Для оценки коэффициента диффузии использовали соотношение Нернста-Эйнштейна:

$$\frac{D(T)}{\sigma(T)} = \frac{k_B T}{ne^2}, \quad (4.2)$$

где e – заряд электрона.

Ввиду отсутствия экспериментальных данных для температур ниже комнатной данная зависимость $D(T)$ без дополнительного обсуждения возможных механизмов низкотемпературной подвижности была распространена также на область температур 200–300 К. Последующее уточнение значений параметра D_0 для кристаллов LTB и LBO выполняли при параметризации модели, табл. 4.1.

Оценим относительный вклад процессов туннельного переноса электрона и диффузионно-контролируемой реакции (ДКР) в общий рекомбинационный с помощью параметра η (2.25). При $\eta \gg 1$ имеет место случай т.н. *сильной* ТП. При повышении температуры параметр η уменьшается по экспоненциальному закону, выше определенной температуры диффузионный процесс будет доминировать. На основании данных табл. 4.1 можно оценить параметр η для кристаллов LTB и LBO при $T > 400$ К. Легко видеть, что при $r_0 = 0.5$ нм и $T = 400$ К параметр $\eta = 16$ (LTB) и 22 (LBO). Это означает, что во всей исследованной области температур в кристаллах LTB и LBO имеет место сильная ТП.

Для характеристики процессов в условиях сильной ТП оценим характерный радиус сильной ТП (2.26). При $T = 200$ К характерный радиус R_s сильной ТП составляет 12.9 нм (LTB) и 14.6 (LBO). При нагреве до $T = 500$ К происходит уменьшение R_s на порядок величины, рис. 4.6

На рис. 4.3-4.5 представлены результаты расчета для температурного диапазона 200–500 К, выполненные в предположении температурной независимости начальной концентрации дефектов n_0 , создаваемых импульсным радиационным воздействием.

Появление подвижности у дефектов приводит к искажению фронта рекомбинации: бóльшим значениям функции $Y(r,t)$ (кривые 1 – 8 на рис. 4.3, v и z) соответствуют бóльшие перемещения в пространстве. При малых временах

затухания доминирует туннельный процесс, при больших – диффузионно-контролируемая реакция. При повышении температуры до 400 К искажения фронта рекомбинации становятся еще значительнее (кривые 1–6 на рис. 4.3, *д* и *е*). Туннельный процесс наблюдается при этом лишь в области очень коротких времен затухания. Возрастание коэффициента диффузии с ростом температуры приводит к смещению распределения дефектов в область меньших междефектных расстояний r . Изменение распределения дефектов по расстояниям r обуславливает некоторую компенсацию падения скорости реакции $K(t)$ при больших временах затухания, кривые 2–3 на рис. 4.4, *а* и 4.5, *а*. При дальнейшем повышении температуры полная компенсация падения скорости реакции достигается в исследованном диапазоне времен затухания и зависимость $K(t)$ выходит на постоянный уровень K_0^* (2.27), соответствующий завершению переходной кинетики, кривые 4–7 на рис. 4.4, *а* и 4.5, *а*. При нагреве от $T = 200$ до 500 К константа скорости реакции возрастает по величине примерно на 4.5 десятичных порядка, рис. 4.6. Из результатов расчета следует, что при бóльшей подвижности дефектов быстрее будет происходить завершение переходных процессов и быстрее осуществится предельный переход к стационарной кинетике процесса K_0^* .

Для обоих кристаллов искажение фронта рекомбинации на семействе корреляционных функций $Y(r,t)$ соответствует в двойных логарифмических координатах началу отклонения кинетики $n(t)$ от низкотемпературной прямой и последующему спаду по линейному закону с $p = 1$, рис. 4.4, *б* и 4.5, *б*. Известно, что для диффузионно-контролируемой реакции асимптотическое описание спада с единичным наклоном соответствует гиперболе первого порядка с постоянной времени затухания t_h .

Возрастание значения $K_0^*(t)$ с ростом температуры приводит к уменьшению значения t_h , рис. 4.4, *б* и 4.5, *б*. Для кристаллов ЛТВ и ЛВО постоянная времени изменяется с температурой от $t_h = 3.5 \times 10^{-3}$ с при 293 К до 5×10^{-5} с при 500 К. Очевидно, что энергия активации, определенная по положению гиперболического спада кинетики, будет соответствовать таковой

для диффузионного процесса. Это вполне согласуется с данными предыдущих экспериментов [99, 104].

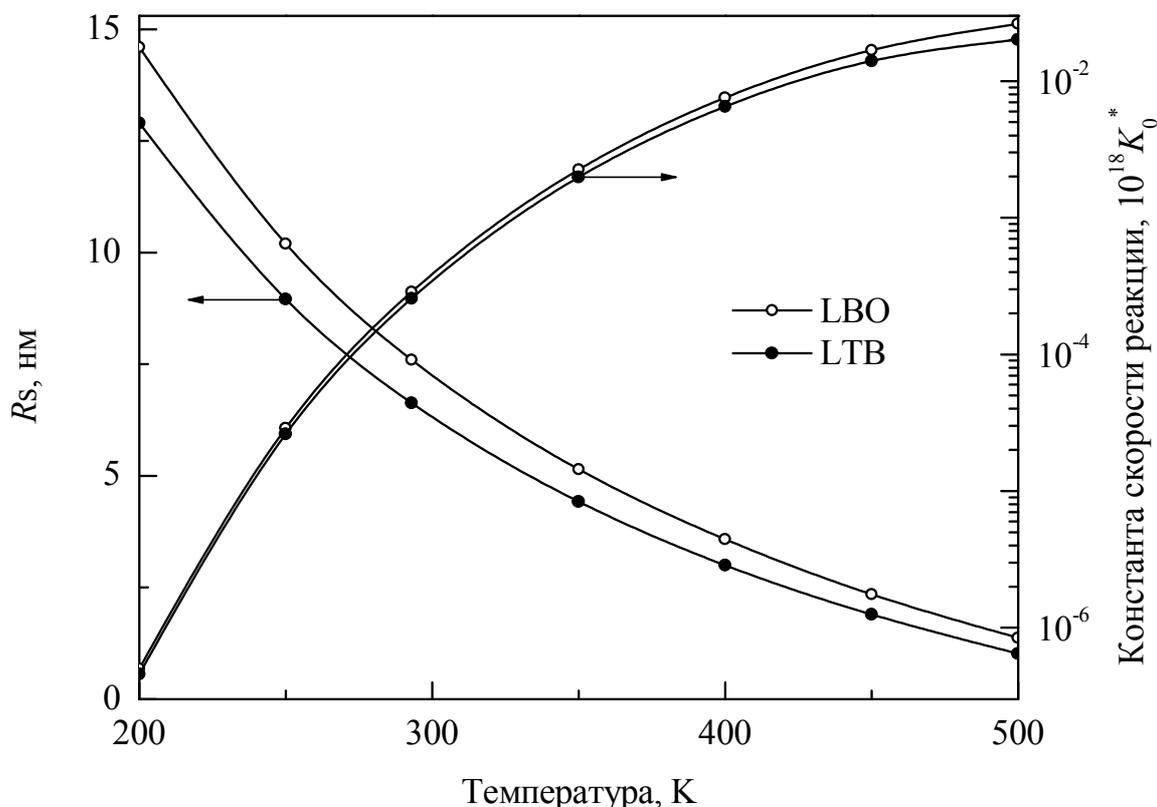


Рисунок 4.6 – Температурные зависимости расчетных значений R_s и K_0^* для кристаллов LTB и LBO

Почти все наблюдаемые особенности кинетики затухания КОП могут быть объяснены особенностями временного поведения функции скорости реакции $K(t)$. Однако в рамках допущения о независимости n_0 от температуры начальный участок расчетной кинетики на рис. 4.4, б и 4.5, б при всех температурах имеет неизменный отрицательный наклон. В эксперименте наблюдается иная ситуация: с увеличением температуры тангенс угла наклона начального участка кинетики затухания КОП в двойных логарифмических координатах также возрастает по модулю с энергией активации, соответствующей таковой для диффузионно-контролируемого процесса. В свете развиваемой модели это означает, что при импульсном радиационном воздействии начальная концентрация создаваемых дефектов n_0 в действительности зависит от температуры. Из общих соображений можно предположить, что при импульсном радиационном воздействии происходит образование близких

(тесных) пар антиморфных дефектов литиевой подрешетки в виде {вакансия – междоузельный ион}. При высокой вероятности рекомбинации в близких парах, вероятность выживания этих дефектов напрямую зависит от подвижности междоузельного катиона. С увеличением температуры подвижность возрастает, что приводит к возрастанию количества *выживших* дефектов, т.е. к возрастанию с температурой начальной концентрации n_0 создаваемых радиационных дефектов. Однако количественное описание этого процесса требует отдельного будущего исследования.

4.3. Выводы по главе 4

Таким образом, в настоящей главе для нелинейно-оптических кристаллов LTV и LVO выполнено комплексное исследование кинетики туннельного переноса электрона в условиях термостимулированной подвижности партнеров рекомбинации. Экспериментальные данные по спектрам и кинетике затухания КОП получены методом импульсной абсорбционной спектроскопии при воздействии наносекундным (10 нс) пучком 200 кэВ-электронов. Расчетные данные по кинетике затухания пострадиационных процессов в кристаллах LTV и LVO были впервые получены путем численного решения уравнения Смолуховского для парных корреляционных функций $Y(r, t)$ разнотипных дефектов. На основании полученных парных корреляционных функций для каждого кристалла был выполнен расчет нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ и решено нестационарное концентрационное уравнение. Сопоставление полученных экспериментальных данных по короткоживущему оптическому поглощению кристаллов LTV и LVO, измеренному в видимой и ультрафиолетовой области спектра, с данными проведенного расчета позволяет сформулировать следующие выводы.

1. При импульсном радиационном воздействии в кристаллах LTV и LVO формируются центры двух видов: дырочные центры поляронного типа с обобщенным названием O^- -центр (дырка, локализованная на $2p$ -орбитали кислорода в окрестности вакансии лития) и электронные Li^0 -центры в виде

междоузельных атомов лития. Появление КОП в данном случае обусловлено оптическими переходами между состояниями валентной зоны и локальным уровнем дырочного центра.

2. Особенности кинетики релаксации наведенной оптической плотности в кристаллах LTV и LVO для широкой временной области $10^{-7} - 1$ с вполне адекватно описываются моделью туннельного переноса электрона между электронными и дырочными центрами в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров рекомбинационного процесса.

3. Полученные экспериментальные и расчетные результаты дают основания обсуждать наличие на кривых кинетики затухания КОП двух характерных участков, отличающихся свойствами и механизмом релаксации КОП. На начальном участке ($t < W_0^{-1}$) кинетики затухания КОП преобладает процесс туннельного переноса электрона, для описания которого можно использовать формулы, соответствующие случаю туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечный участок ($t \gg W_0^{-1}$) кинетики затухания КОП контролируется преимущественно диффузионным процессом, для описания которого применимо уравнение гиперболы первого порядка. При повышении температуры данный участок кинетики смещается в область меньших времен затухания, а термостимулированное «укорочение» кинетики затухания КОП характеризуется энергией активации, соответствующей диффузионно-контролируемому процессу.

4. Временное поведение нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ во всей наблюдаемой области времени затухания свидетельствует о протекании нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов. Кинетика реакции при этом является переходной и для ее описания не могут быть применены простые асимптотические формулы (например, закон Беккереля).

5. При повышении температуры происходит возрастание начальной концентрации n_0 дефектов, создаваемых импульсом возбуждения постоянной интенсивности. Температурная зависимость отрицательного наклона началь-

ного участка кинетики затухания КОП в двойных логарифмических координатах характеризуется энергией активации, соответствующей диффузии, поскольку при температуре выше комнатной именно диффузия является ключевым процессом, контролирующему накопление дефектов в кристаллах с подвижными катионами во время действия возбуждающего радиационного импульса.

5. ОПТИЧЕСКИЕ КРИСТАЛЛЫ ОРТОБОРАТА ЛИТИЯ-ГАДОЛИНИЯ LGBO

Монокристаллы ортобората лития-гадолия $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) представляют интерес как в прикладном плане (твердотельные детекторы ионизирующих излучений, коротковолновая лазерная техника), так и с точки зрения фундаментальных исследований в области физики конденсированного состояния. Наиболее важные свойства LGBO: широкая полоса оптической прозрачности ($E_g \approx 9.3$ эВ); высокая радиационно-оптическая устойчивость; высокая изоморфная емкость относительно трехвалентных примесей замещения и наличие эффективного канала передачи энергии от матрицы к трехвалентным примесным ионам; наличие в составе LGBO элементов, имеющих стабильные изотопы ${}^6\text{Li}$, ${}^{10}\text{B}$ и ${}^{155,157}\text{Gd}$ с большими сечениями захвата тепловых нейтронов и большим количеством выделяющейся энергии на поглощенный нейтрон. Благодаря этим свойствам, LGBO перспективен не только как эффективная оптическая матрица для легирования редкоземельными ионами (сцинтилляторы, лазерные и светоизлучающие диоды), но и как рабочее вещество для регистрации нейтронов сцинтилляционным методом.

Наличие подрешетки слабосвязанных катионов лития, проявляющих подвижность при температуре выше комнатной, самым серьезным образом сказывается на процессах радиационного дефектообразования и передачи энергии электронных возбуждений от матрицы к центрам свечения.

В данном разделе представлены результаты комплексного исследования монокристаллов LGBO и $\text{LGBO}:\text{Ce}^{3+}$, а также кристалловолоконных образцов LGBO, легированных примесью церия. Экспериментальная часть исследования выполнена методом импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком, расчетная часть исследования была выполнена с привлечением теории диффузионно-контролируемых реакций с учетом туннельного переноса электрона между подвижными антиморфными дефектами

литиевой подрешетки. Основные результаты данного раздела представлены в наших приоритетных публикациях [106, 107, 108].

5.1 Спектры и кинетика короткоживущего оптического поглощения

Воздействие пучка электронов наносекундной длительности на кристалл LGBO при комнатной температуре приводит к появлению короткоживущего оптического поглощения. На рис. 5.1 показан спектр КОП нелегированного монокристалла LGBO, измеренный при комнатной температуре непосредственно после окончания импульса возбуждения.

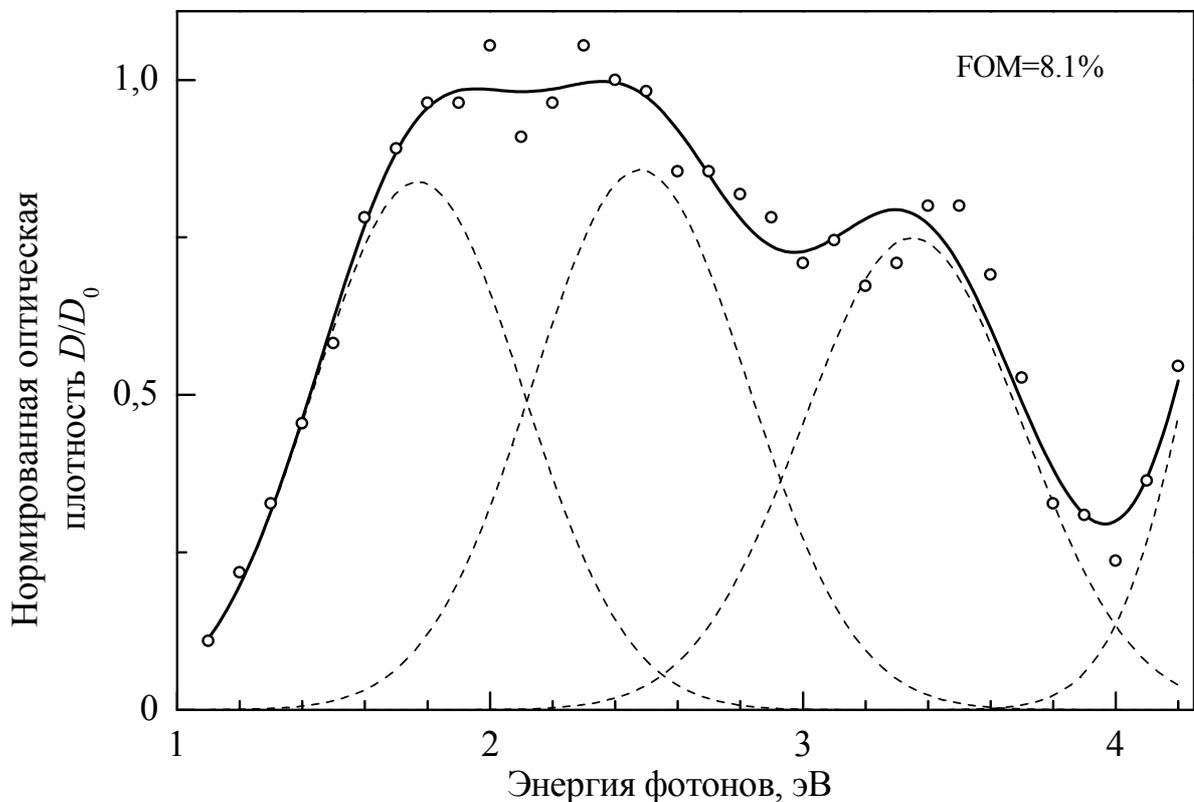


Рисунок 5.1 - Спектр КОП нелегированного монокристалла LGBO при 290 К. Штриховыми линиями показаны некоторые элементарные полосы гауссовой формы, сплошная линия - результат аппроксимации

Из рис. 5.1 видно, что широкий неэлементарный спектр КОП расположен в области оптической прозрачности LGBO; при изменении энергии фотонов зондирующего луча света $h\nu$ в диапазоне от 1.2 до 5 эВ спектр КОП демонстрирует явно выраженный энергетический порог при 1.2-1.5 эВ, выше которого величина КОП быстро нарастает, достигая максимума около 2.0 эВ,

далее остается на этом уровне, демонстрируя слабо выраженную структуру, простирающуюся до 2.5 эВ; далее спад, плечо при 3.5 эВ, минимум при 4.0 эВ и нарастание оптической плотности при $h\nu > 4.0$ эВ. Верхняя энергетическая граница наблюдаемого спектра КОП ($h\nu = 4.5$ эВ) обусловлена техническими возможностями использованной аппаратуры.

Качественный анализ спектров КОП LGBO, измеренных при различных временах затухания, свидетельствует о трех важных фактах. Во-первых, затухание КОП происходит сравнительно однородно по спектру. Поэтому на рис. 5.1 приведены только спектры КОП, измеренные непосредственно после окончания импульса возбуждения, т.е. с нулевым временем задержки. Во-вторых, анализ контура спектра КОП LGBO (рис. 5.1) дает основания обсуждать наличие нескольких элементарных полос КОП в области $h\nu = 1.2 - 4$ эВ, а также вероятное наличие полос КОП при $h\nu > 4.5$ эВ. Однако имеющейся на сегодняшний день априорной информации явно недостаточно для надежного установления количественных характеристик этих элементарных полос. Поэтому количественные значения параметров этих полос не были приведены. В-третьих, при варьировании мощности возбуждения от 1 до 100% (от максимальной мощности) эффект насыщения не наблюдается. Этот факт следует рассматривать как косвенное указание на непримесную природу радиационно-индуцированных дефектов, обуславливающих наблюдаемое КОП в кристаллах боратов лития.

На рис. 5.2. представлены спектры КОП для монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce при комнатной температуре. Спектры КОП монокристаллического образца (рис. 5.2, а) были зарегистрированы при энергии зондирующего света $h\nu > 1.2$ эВ. В спектре КОП наблюдаются две полосы: наиболее интенсивная полоса расположена в окрестности $h\nu = 2$ эВ, менее интенсивная широкая полоса наблюдается при $h\nu = 3.4-3.8$ эВ. Для спектра характерно довольно медленное затухание: за первые 10 мкс после окончания возбуждающего импульса интенсивность сигнала уменьшается примерно в 2 раза.

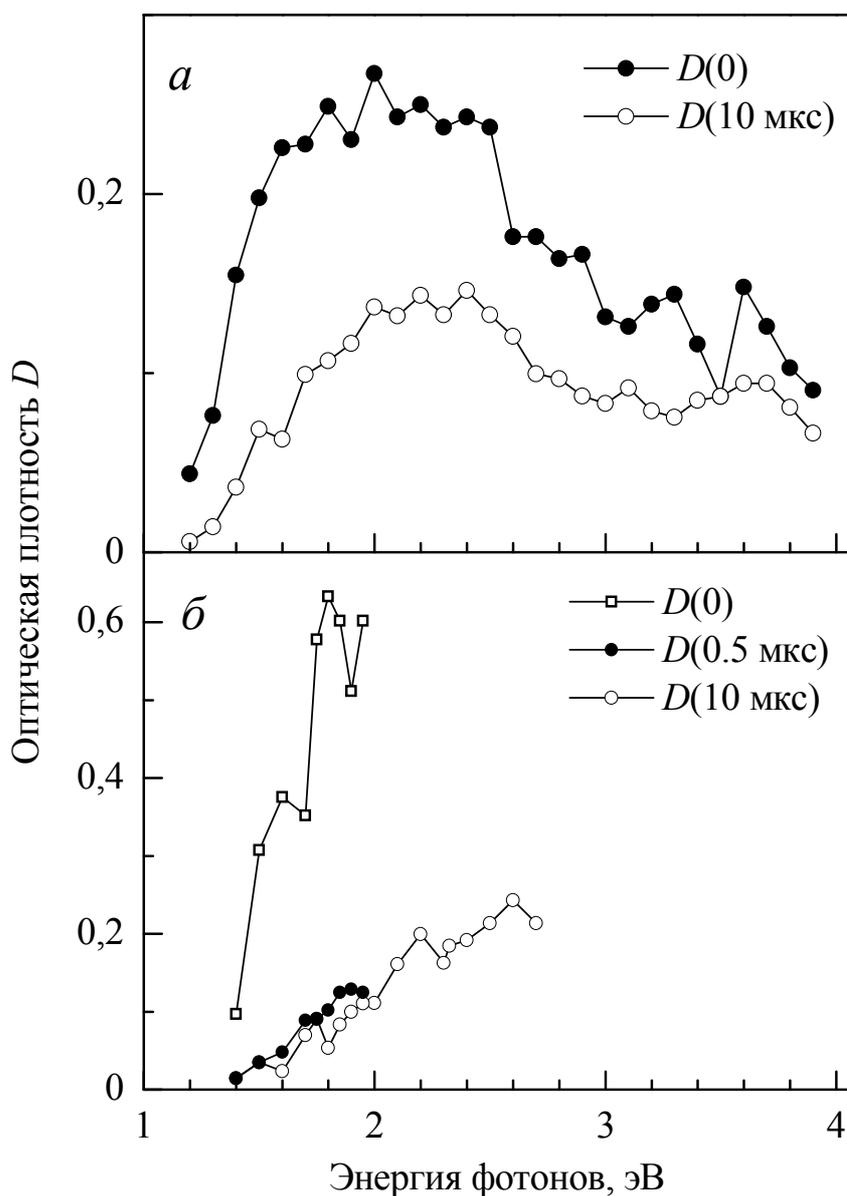


Рисунок 5.2 – Спектры КОП монокристаллических (а) и кристалловолоконных (б) образцов LGBO:Ce, измеренные при температуре 293 К непосредственно после окончания возбуждающего импульса - $D(0)$ и с фиксированной задержкой - $D(\Delta T)$. Точки соединены прямыми линиями для удобства визуализации.

Спектр КОП $D(0)$ (рис. 5.2, б), зарегистрированный для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce сразу после окончания возбуждающего импульса, был измерен только в ограниченной области энергий зондирующего света: $h\nu=1.4-2.0$ эВ. Помимо спектра КОП $D(0)$ были измерены «время разрешенные» спектры КОП с фиксированной задержкой ΔT после окончания возбуждающего импульса $D(\Delta T)$ в диапазоне $h\nu=1.4-2.8$ эВ. Отличительной особенностью спектров КОП кристалловолоконных образцов является наличие бы-

стро затухающего компонента. При сравнении спектров в области $h\nu=1.8$ эВ видно, что значение оптической плотности, измеренное через 500 нс после окончания импульса возбуждения, уменьшается на порядок величины. При увеличении времени задержки величина регистрируемой оптической плотности становится сопоставимой с таковой для монокристаллического образца.

Сравнительно узкий энергетический диапазон измерения спектра КОП для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce обусловлен следующими факторами. Во-первых, в области энергий $h\nu=2.5-3.5$ эВ (полоса ФЛ Ce^{3+}) в образцах LGBO:Ce наблюдается яркая катодолюминесценция, интенсивность которой сопоставима с интенсивностью зондирующего излучения. Во-вторых, в окрестности $h\nu=1.8$ эВ уровень регистрируемой оптической плотности у кристалловолоконного образца более чем в три раза превышает такую у монокристаллического образца, что с технической точки зрения существенно осложняет процесс измерений в выбранной геометрии.

На рис. 5.3 приведена кинетика затухания КОП, измеренная для кристалла LGBO при $h\nu = 3.7$ эВ, $T = 293$ К и 100% мощности возбуждения. Анализ этих данных показал, что монотонная релаксация наведенной оптической плотности $D(t)$ происходит в широкой (до 9 декад) временной области, однако динамический диапазон её изменения сравнительно невелик. При формальном анализе можно выделить две временные области, отличающиеся законом затухания. В микро- и миллисекундной области экспериментальные кривые хорошо аппроксимируются степенной зависимостью, соответствующей туннельному процессу (3.2). При больших временах затухания (миллисекунды-десятки секунд) экспериментальные кривые подчиняются гиперболической зависимости первого порядка, соответствующей диффузионно-контролируемому процессу (3.3). С формальной точки зрения, любая единичная кривая кинетики затухания КОП может быть вполне удовлетворительно аппроксимирована суммой двух компонентов (3.2) + (3.3). При варьировании экспериментальных условий (температура, мощность возбуждения и т.п.) каждую отдельную кривую затухания КОП также удастся формально

аппроксимировать суммой двух компонентов (3.2) + (3.3), при этом, однако, не удастся выявить какую-либо закономерность в изменении параметров этих компонентов при изменении экспериментальных условий. Это косвенным образом свидетельствует, что зависимости (3.2) и (3.3) являются, по-видимому, предельными случаями какой-то другой, более сложной зависимости, которой в действительности подчиняется кинетика затухания КОП.

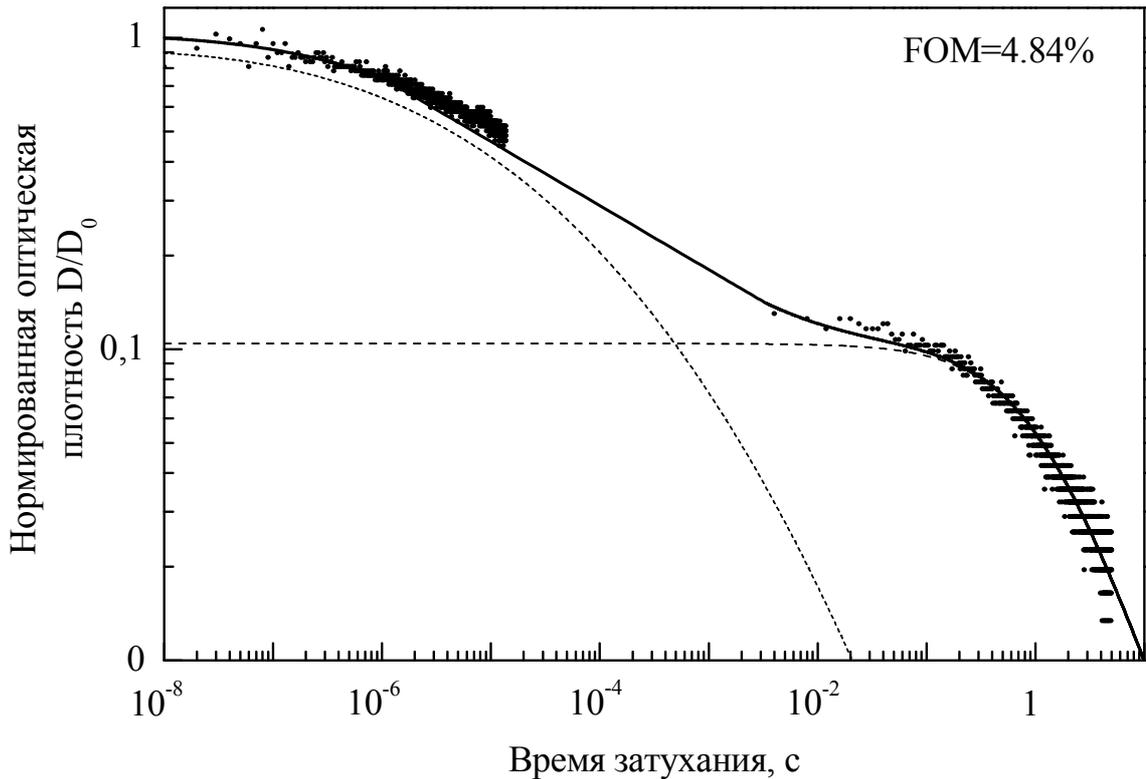


Рисунок 5.3 – Кинетика затухания КОП кристалла LGBO при 293 К. Штриховыми линиями показаны компоненты кинетики затухания, сплошная линия - результат аппроксимации.

На рис. 5.4. представлены кривые кинетики затухания КОП монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce. Для монокристаллических образцов кинетика регистрировалась при $h\nu = 1.8$ (1,4) и 2.1 эВ (2). Как видно из графика (рис. 5.4, а), во временном диапазоне от 10 нс до 5 мкс кривые кинетики затухания КОП представляют собой плавно спадающие кривые, идентичные по профилю и отличающиеся только интенсивностью. Кинетика затухания для кристалловолоконных образцов (рис. 5.4, б), отличается тем, что основная часть оптической плотности затухает в интервале от

10 до 300 нс. Количественный анализ кинетики указывает на наличие быстрозатухающего экспоненциального компонента с постоянной времени затухания около 90 нс (рис. 5.4, б, кривая 7). Помимо экспоненциального компонента в кинетике можно выделить медленный компонент – туннельную со-

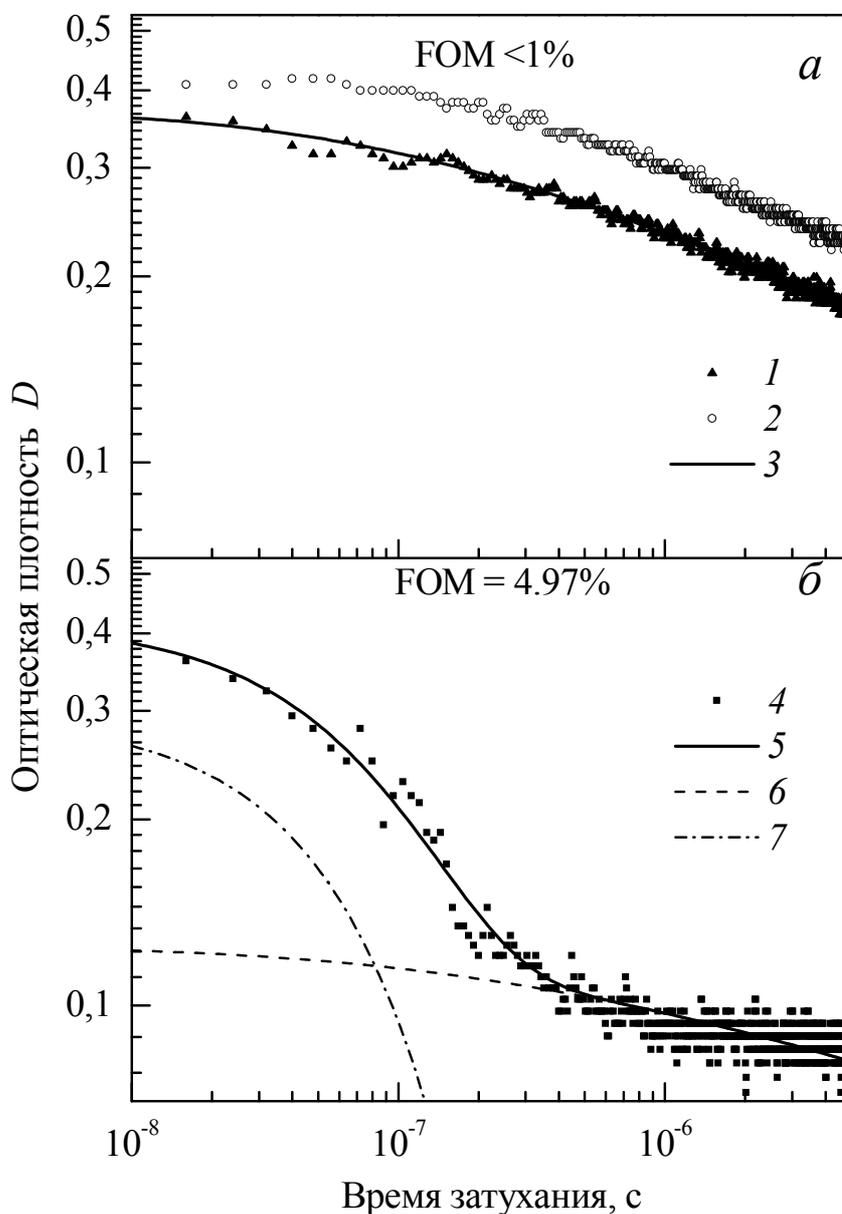


Рисунок 5.4 – Кинетика затухания КОП для монокристаллических (а) и кристалловолоконных (б) образцов LGBO:Ce, при $h\nu = 1.8$ эВ (1,4) и 2.1 (2) эВ. Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации (3,5), прерывистыми – вклад туннельного (б) и диффузионного (7) компонентов

ставляющую (рис. 5.4, б, кривая б), которая по профилю соответствует кривым кинетики для монокристаллических образцов.

Мы полагаем, что причиной наблюдаемого КОП является формирование в кристаллах LGBO короткоживущих радиационных дефектов, индуцированных электронным пучком. После изучения кристаллографической структуры LGBO мы предполагаем, что воздействие пучка на кристалл приводит к формированию френкелевских пар дефектов, а именно междоузельного иона лития и катионной вакансии лития в слабосвязанной литиевой подрешетке. При последующем захвате зонного электрона ионом лития образуется электронный центр Li^0 , а при захвате зонной дырки на $2p$ орбитали иона кислорода в окрестности вакансии лития приводит к формированию дырочного центра типа O^- . Данный механизм формирования радиационных дефектов мы наблюдали ранее в кристаллах боратов лития $Li_2B_4O_7$ и LiB_3O_5 [92, 93]. Широкая полоса оптического поглощения дырочных центров обычно объясняется оптическими переходами между валентной зоной кристалла и локальным уровнем дырочного центра. Известно, что $2p$ - и $2p$ -подобные гибридизованные состояния атомов кислорода и бора обеспечивают основной вклад в верхние состояния валентной зоны, а нижние уровни зоны проводимости – это d -уровни металлов. В окрестности катионной вакансии в оксидах верхние уровни валентной зоны обычно разделены запрещенной зоной. Поэтому мы склонны связывать механизм короткоживущего оптического поглощения в кристаллах LGBO с фотоиндуцированным переносом дырки между $2p$ состояниями соседних анионов в окрестности вакансии лития. В терминах теории поляронов малого радиуса [97], данный процесс можно трактовать как межполяронное поглощение. Вид спектра оптического поглощения сильно зависит в данных условиях от распределения плотности состояний валентной зоны. При $T= 293$ К дырочные центры становятся подвижными, кроме того происходит туннельный перенос электрона между анионами в окрестности вакансии. Пороговому значению энергии соответствует энергия оптических переходов между локальными уровнями дырочных центров и верхними уровнями валентной зоны, т.е. энергии оптической активации O^- дырочного центра.

В качестве канала спада концентрации O^- центров, отвечающих за возникновение КОП, может выступать не только диффузионно-контролируемая аннигиляция вакансий лития с междоузельным атомом Li^0 , но также и туннельный перенос электрона от междоузельного атома Li^0 на O^- центр. Перенос заряда вносит основной «туннельный вклад» в кинетику КОП кристаллов LGBO. Это дает нам основания для использования теории туннельного переноса электрона между хаотически распределенными дефектами для описания туннельной составляющей кинетики затухания КОП.

Модельные представления, положенные в основу расчет аппроксимирующих кривых кинетики затухания КОП и использованные при этом математические соотношения будут обсуждаться ниже в отдельном параграфе.

5.2 Спектры и кинетика ИКЛ

При воздействии электронным пучком наносекундной длительности на кристалл LGBO:Ce наблюдается яркая катодолюминесценция. На рис. 5.5 приведены спектры ИКЛ для кристалловолоконных образцов, зарегистрированных при температуре 293 (а) и 80 К (б). Первичное исследование ИКЛ монокристаллических образцов LGBO:Ce было выполнено ранее и результаты приведены в работах [109, 110]. В энергетическом диапазоне 2.5-3.4 эВ люминесценция монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce обусловлена излучательными межконфигурационными d-f переходами в примесных ионах Ce^{3+} . При сравнении графиков время разрешенных спектров при комнатной температуре (рис. 5.5, а) можно заметить, что бо́льшая часть светосуммы затухает в течение первых 250 нс после окончания возбуждающего импульса. Качественное сопоставление времяразрешенных спектров ИКЛ, измеренных при 293 и 80 К (рис. 5.5), позволяет сделать два важных заключения. Во-первых, затухание спектров ИКЛ при температуре 80 К происходит медленнее, чем при 293 К. Во-вторых, спектры ИКЛ затухают однородно по спектру.

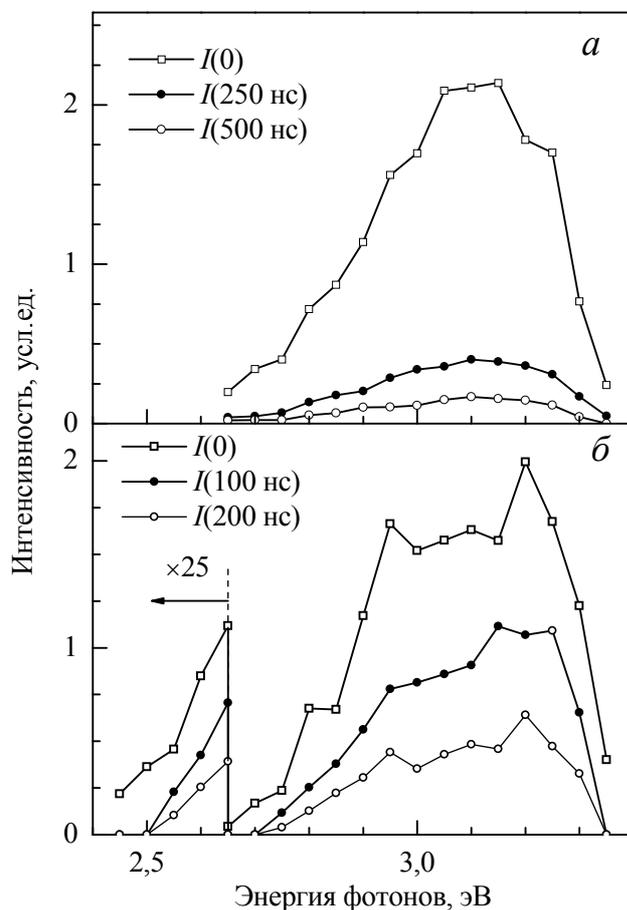


Рисунок 5.5 – Спектры ИКЛ для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, измеренные при температуре 293 (а) и 80 К (б) непосредственно после окончания возбуждающего импульса $I(0)$ и с фиксированной задержкой $I(\Delta T)$. Точки соединены прямыми линиями для удобства визуализации

Кривые кинетики затухания ИКЛ измерены нами в различных спектральных точках (при различных значениях энергии E_m). Учитывая равномерный характер затухания ИКЛ по спектру, на рис 5.6 и 5.7 приведены кривые кинетики затухания ИКЛ только для $E_m=3$ эВ. Характерное время уменьшения на порядок интенсивности ИКЛ для обоих типов образцов кристаллов LGBO:Ce составляет несколько десятков наносекунд. При дальнейшем затухании медленный спад интенсивности ИКЛ обусловлен инерционными рекомбинационными процессами.

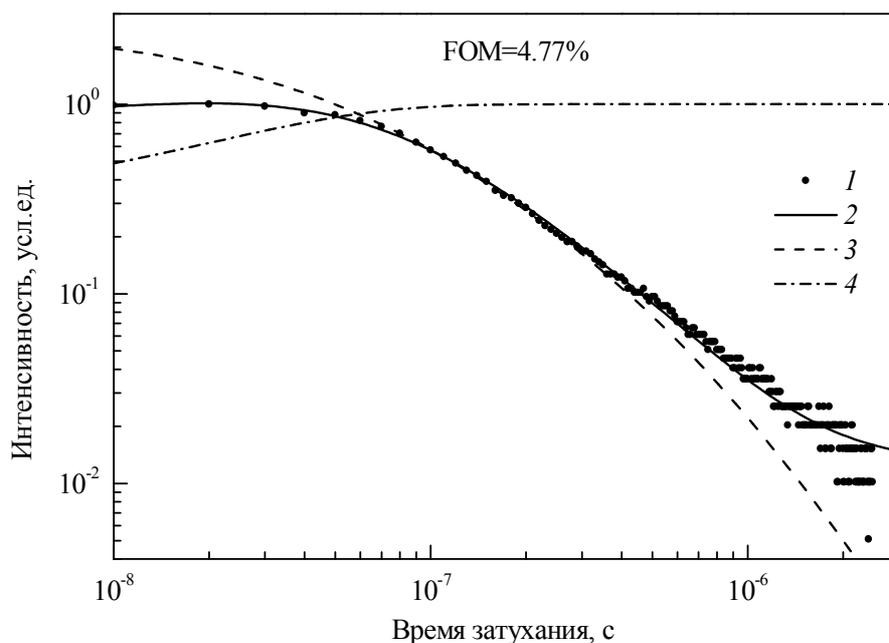


Рисунок 5.6 – Кинетика затухания ИКЛ для кристалловолоконных образцов кристалла LGBO:Ce, при $E_m=3$ эВ (1). Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации (2), прерывистыми – расчетный вклад туннельного компонента I_{tun} (3) и функции выхода $\eta(t)$ (4)

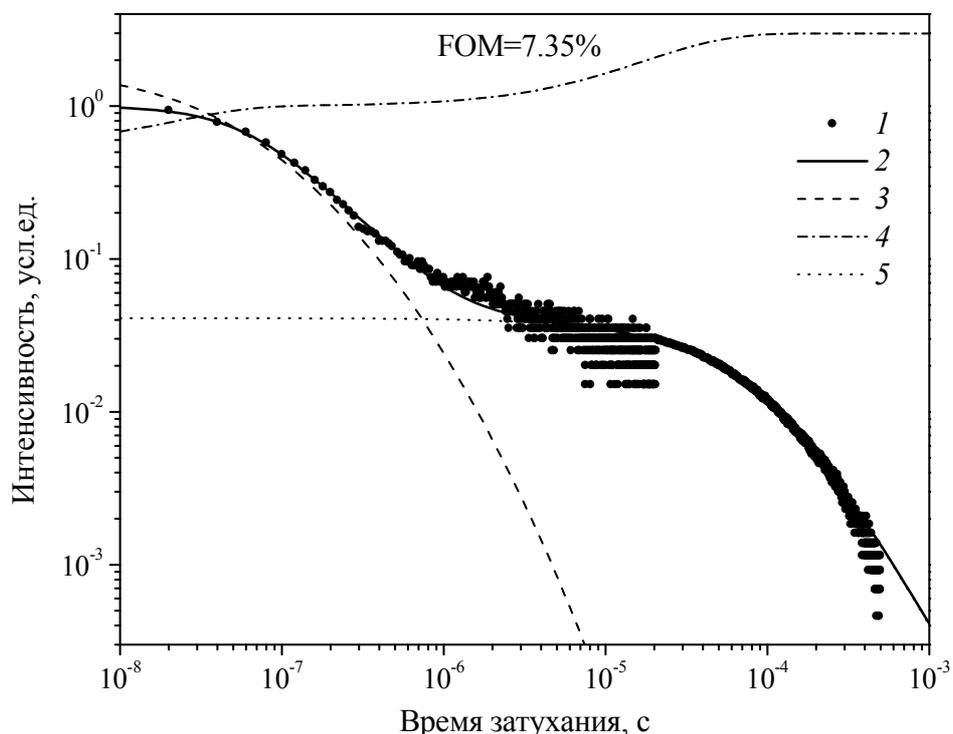


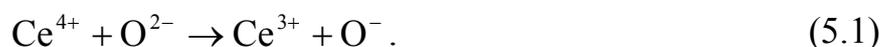
Рисунок 5.7 – Кинетика затухания ИКЛ для монокристаллических образцов кристалла LGBO:Ce, при $E_m=3$ эВ (1). Сплошными линиями показаны результаты аппроксимации (2), прерывистыми – расчетный вклад туннельного компонента I_{tun} (3), функция выхода $\eta(t)$ (4) и вклад рекомбинационной составляющей (5)

При анализе кривой кинетики затухания ИКЛ для монокристаллического образца LGBO был выделен дополнительный инерционный компонент, подчиняющийся гиперболическому закону затухания с характерным временем около 100 мкс и составляющий около 4% от начальной общей интенсивности люминесценции. Модельные представления, положенные в основу расчет аппроксимирующих кривых кинетики затухания ИКЛ и использованные при этом математические соотношения будут обсуждаться ниже в отдельном параграфе.

5.3 Механизмы формирования КОП и ИКЛ

Согласно современным представлениям [58, 112]: при легировании кристаллов LGBO примесные ионы церия могут входить в решетку LGBO в двух зарядовых состояниях: Ce^{3+} и Ce^{4+} . В первом случае ионы Ce^{3+} замещают матричные ионы Gd^{3+} , находящиеся в регулярной позиции в бездефектной области кристалла. Во втором случае ионы Ce^{4+} замещают матричные ионы Gd^{3+} , находящиеся в регулярной позиции вблизи зарядокомпенсирующего дефекта (например, вакансии лития). Содержание Ce^{3+} и Ce^{4+} зависит от условий выращивания и термообработки, доля ионов Ce^{4+} может достигать 3/4 от суммарного содержания примеси церия в кристалле.

Короткоживущее оптическое поглощение в диапазоне 3.3-6.2 эВ обусловлено фотоиндуцированными оптическими переходами с переносом заряда с $2p$ -орбиталей кислорода на вакантные $4f$ -орбитали ионов церия:



Для данных кристаллов также характерна интенсивная полоса оптического поглощения, связанная с переносом заряда в цепочке O-Gd, однако она расположена в области вакуумного УФ 6.5-8.5 эВ и не оказывает влияния на поглощения вне этого диапазона.

Катодолюминесценция в данных кристаллах обусловлена межконфигурационными $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионе примеси:



Из-за спин-орбитального взаимодействия, основное $4f$ состояние иона Ce^{3+} состояние расщеплено на два подуровня, в этой связи в спектре люминесценции наблюдается дублет частично перекрывающихся полос излучения. Величина расщепления составляет порядка 0.25 эВ.

Спектр излучения матричных ионов Gd^{3+} ($E_m=3.97$ эВ) совпадает с полосой поглощения примесных ионов Ce^{3+} . Переходы с излучением в Ce^{3+} происходят по схеме (5.2) после переноса энергии электронных возбуждений вследствие безизлучательной релаксации в ионе Gd^{3+} .

В случае возбуждения «зона-зона» наблюдаются два дополняющих друг друга процесса рекомбинации зонных электронов и дырок при участии иона Ce^{3+} :



В ходе процесса (5.3) происходит захват дырки из валентной зоны на локальный уровень дырочного центра, представленный ионом Ce^{3+} . В результате образуется ион Ce^{4+} , который на стадии (5.4) захватывает электрон из зоны проводимости. После захвата электрон релаксирует в метастабильное $5d$ состояние, которое соответствует нижнему возбужденному состоянию иона Ce^{3+} . После этого происходит излучательный процесс по схеме (5.2).

Данный механизм отличается универсальностью и позволяет объяснить люминесценцию ионов Ce^{3+} , возникающую в ходе рекомбинации зонных носителей заряда при участии ионов церия. Таким образом, широкая полоса люминесценции (рис. 5.5), наблюдаемая в кристаллах $\text{LGBO}:\text{Ce}$ обусловлена $5d \rightarrow 4f$ переходами в ионах церия. Однако интенсивность ИКЛ, измеренная в полосе свечения иона Ce^{3+} , значительно выше интенсивности ФЛ и РЛ в сопоставимых условиях. Известно [112, 113], что абсолютная интенсивность ИКЛ обычно всегда много выше таковой для ФЛ и РЛ. Однако в нашем случае речь идет также об увеличении относительной интенсивности ИКЛ, измеренной в полосе свечения иона Ce^{3+} для кристалловолоконных образцов $\text{LGBO}:\text{Ce}$. Кроме того, кинетика затухания ИКЛ в полосе свечения иона Ce^{3+}

имеет особенности, которые не могут быть объяснены с точки зрения описанного выше механизма, что косвенным образом может свидетельствовать о существовании альтернативного механизма возбуждения люминесценции в кристаллах LGBO с примесными ионами церия при воздействии электронного пучка. Впервые данное явление было обнаружено в экспериментальной работе [111], но теоретическое объяснение впервые было дано в результате наших расчетов, которые были представлены в нашей совместной публикации [107].

5.4 Моделирование кинетики КОП для кристаллов LGBO

Основная идея, развиваемая путем совместного моделирования кривых кинетики затухания КОП и ИКЛ в LGBO:Ce, состоит в следующем. Под воздействием электронного пучка наносекундной длительности в кристалле возникают короткоживущие дефекты – электронные центры (Li^0), окруженные ионами Ce^{4+} . Между центрами Ce^{4+} и Li^0 происходит перенос электрона, в результате которого формируется короткоживущий Ce^{3+} центр в возбужденном состоянии. Последующая излучательная релаксация возбужденного иона церия вносит дополнительный вклад в d-f полосу люминесценции примесных ионов Ce^{3+} .

5.4.1 Моделирование кинетики КОП для нелегированного кристалла LGBO

Для кристалла LGBO данные по диффузии и ионному транспорту не известны, но есть результаты по изоморфному соединению $Li_6Y(BO_3)_3$ [114]. Все экспериментальные данные свидетельствуют, что при комнатной температуре ионы лития или водорода в этих кристаллах являются подвижными и совершают термостимулированную миграцию. Для оценки коэффициента диффузии использовали соотношение Нернста-Эйнштейна (4.2). Ввиду отсутствия экспериментальных данных для температур ниже комнатной данная зависимость $D(T)$ без дополнительного обсуждения возможных механизмов миграции была распространена также на область температур 200–300 К.

Дальнейшее уточнение значений параметра D_0 проводили при параметризации модели, табл. 5.1.

На рис. 5.8-5.9 представлены результаты расчета кривых кинетики туннельного переноса электрона в условиях диффузионно-контролируемой подвижности дефектов для кристаллов LGBO при различных параметрах расчета. Расчетные значения $n(t)$, полученные для температуры 293 К, сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП кристаллов LGBO, измеренными в видимой и УФ-областях спектра. В табл. 5.1 приведены численные значения параметров модели, полученные в результате наилучшей аппроксимации этих экспериментальных данных.

Как видно из рис. 5.9, предложенная модель вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью метода импульсной абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением.

Таблица 5.1 – Параметры расчета для кристаллов LGBO

| Параметр | Полоса КОП $h\nu$, эВ | |
|---------------------------------------|------------------------|-----------------|
| | 2.2 | 3.7 |
| $D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ | 1×10^6 | 1×10^6 |
| E , эВ | 0.85 | 0.85 |
| W_0 , МГц | 300 | 300 |
| a_B , нм | 0.7 | 0.7 |
| $n_0, 10^{24} \text{ м}^{-3}$ | 0.7 | 1 |
| $K(0), 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ | 2.59 | 2.59 |

Кинетика затухания КОП в области 10^{-8} -1 с при 293 К полностью описывается моделью туннельного переноса электрона в условиях термостимулированной подвижности одного или обоих рекомбинирующих реагентов системы. Это дает основания перейти к обсуждению кинетики затухания КОП и ИКЛ при различных температурах в области 200–500 К.

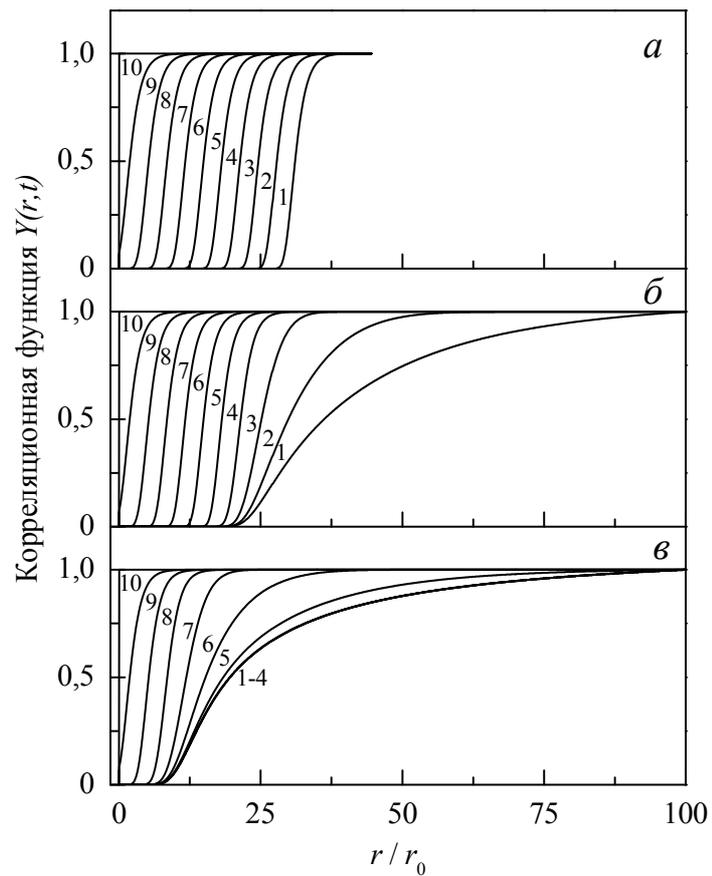


Рисунок 5.8 – Корреляционные функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов для кристаллов LGBO при $T = 200$ (а), 293 (б) и 400 К (в). На каждом рисунке приведено семейство кривых $Y(r, t)$ для $r_0 = 0.5$ нм и моментов времени t , с: 10 (1), 1 (2), 0.1 (3), 0.01 (4), 10^{-3} (5), 10^{-4} (6), 10^{-5} (7), 10^{-6} (8), 10^{-7} (9), 10^{-8} (10)

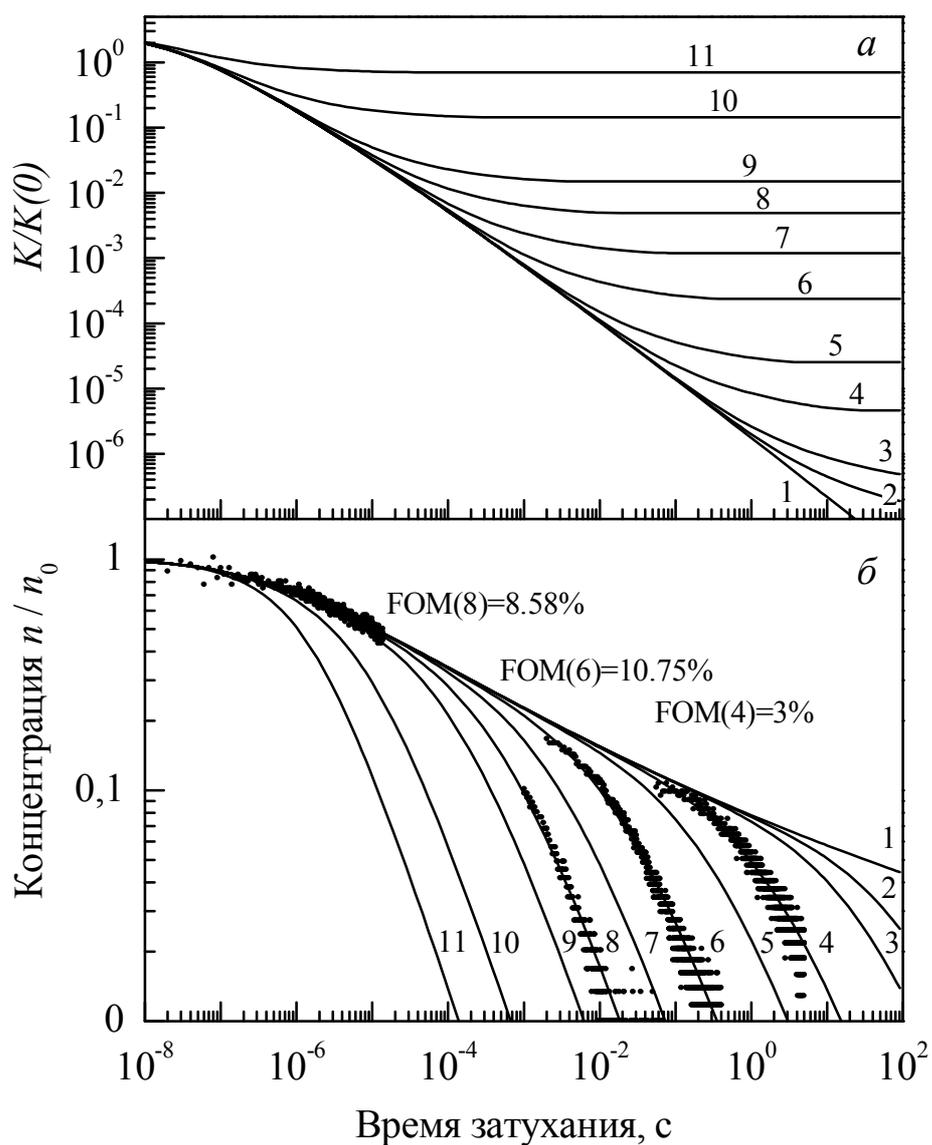


Рисунок 5.9 – Зависимости от времени нормированной скорости реакции $K(t)/K(0)$ – (а) и относительной концентрации дефектов $n(t)/n_0$ – (б) для кристаллов LGBO при температурах: 200 (1), 260 (2), 270 (3), 293 (4), 310 (5), 340 (6), 360 (7), 380 (8), 400 (9), 450 (10) и 500 К (11). Точками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП кристаллов LGBO

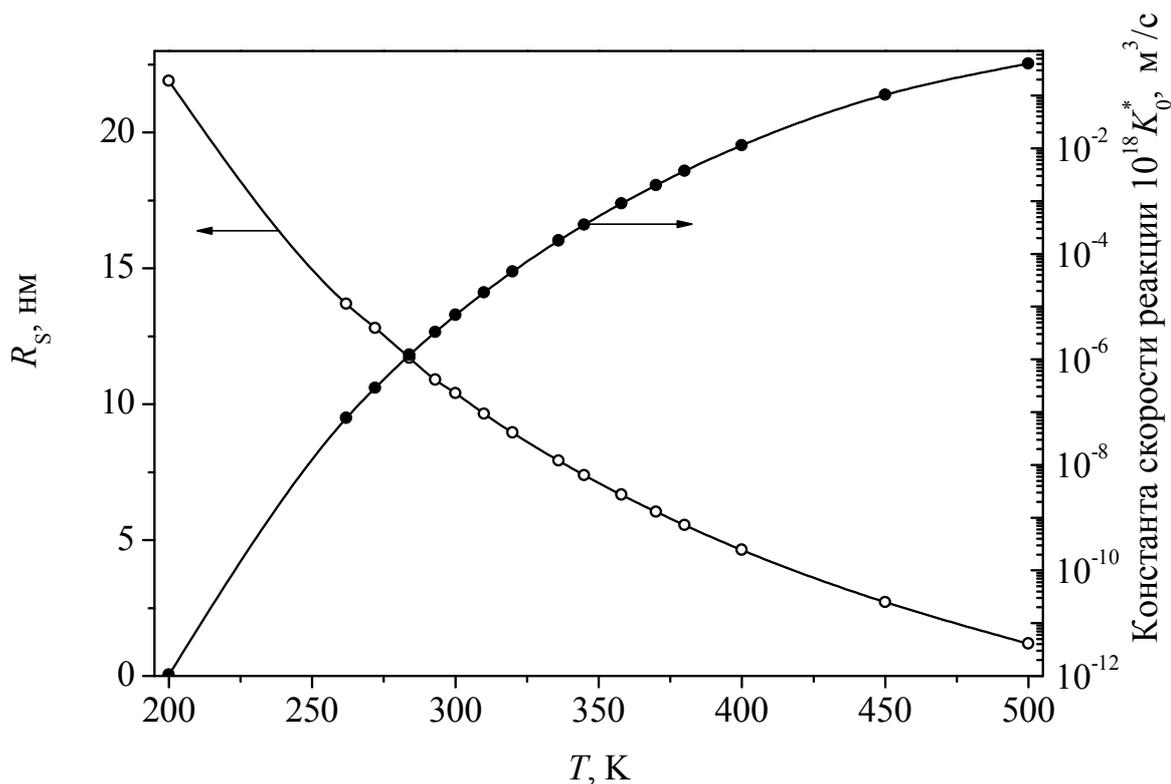


Рисунок 5.10 – Температурные зависимости расчетных значений R_s и K_0^* для нелегированного кристалла LGBO

5.4.2. Модель рекомбинационных процессов в LGBO:Ce

На рис. 5.11 приведена предполагаемая модель рекомбинационных процессов с участием примесных и собственных дефектов кристалла LGBO:Ce, протекающих после воздействия наносекундного пучка электронов наносекундной длительности. В исходном состоянии в образце LGBO:Ce имеют место преимущественно примесные ионы церия в зарядовом состоянии Ce^{4+} (состояние (a) на рис. 5.11). Это подтверждают данные по прямому фотовозбуждению примесных ионов Ce^{3+} : в LGBO:Ce интенсивность фотolumинесценции ионов Ce^{3+} сравнительно невелика [115]. При возбуждении электронным пучком доминирует альтернативный механизм возбуждения, на фоне которого после окончания импульса возбуждения мы не видим характерного короткого интенсивного свечения Ce^{3+} с постоянной времени 30–40 нс. Согласно развиваемым представлениям [106], в образце при этом происходит создание френкелевских пар дефектов типа «вакансия лития – междоузельный ион лития», которые после перезарядки превращаются в дыроч-

ный центр O^- (дырка на $2p$ орбитали кислорода в окрестности вакансии лития) и подвижный электронный центр Li^0 . Отметим, что может быть несколько видов O^- центров, различающихся глубиной потенциальной ямы для локализации дырки [92].

Большинство таких центров захвата являются мелкими и им соответствуют пики термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в области 100–130 К, но есть и центры, дающие пики ТСЛ при 250–300 К [116]. На рис. 5.11 показан только один тип мелкого дырочного центра с параметрами: A_1 – вероятность захвата дырки из валентной зоны; ω_1 – вероятность термостимулированной делокализации дырки, которая выражается формулой:

$$\omega_1 = S \exp(-E / k_B T), \quad (5.5)$$

где S – предэкспоненциальный множитель. Короткоживущее оптическое поглощение LGBO:Ce обусловлено электронными переходами между состояниями валентной зоны и локальным уровнем O^- центра.



Рисунок 5.11 - Модель рекомбинационных процессов с участием примесных и собственных дефектов LGBO:Ce

Другой тип центра захвата представляет собой примесный ион церия. Положение основного $4f^1$ уровня иона Ce^{3+} в запрещенной зоне составляет около 3.6 эВ выше потолка валентной зоны [117]. Поэтому на нем возможен только захват дырок из валентной зоны по схеме (5.1) с вероятностью A_2 (состояние (d) на рис. 5.11). Кинетика рекомбинационных процессов описывается система дифференциальных уравнений баланса:

$$\begin{cases} dn_1/dt &= -n_1(t)\omega_1 + A_1(v_1 - n_1)N^+ - K(t)n_1(t)N; \\ dn_2/dt &= A_2(v_2 - n_2)N^+ + n_3(t) - K_1(t)n_2(t)N(t); \\ dn_3/dt &= -\lambda_2 n_3(t); \\ dN^+/dt &= n_1(t)\omega_1 - N^+ \sum_{i=1}^2 (v_i - n_i). \end{cases} \quad (5.6)$$

Здесь использованы обозначения: концентрации (м^{-3}) для делокализованных дырок в валентной зоне (N^+), дефектов, служащих прекурсорами для формирования O^- и Ce^{4+} центров (v_1, v_2), захваченных дырок на этих центрах (n_1, n_2), центров Ce^{3+} с временем жизни в возбужденном состоянии λ_2 , электронных Li^0 центров захвата (N); константы скоростей реакций $K(t)$ и $K_1(t)$ ($\text{м}^3/\text{с}$), показанные на рис. 5.11.

Используя приближение $|dN^+/dt| \ll |dn_1/dt|, |dn_2/dt|, |dn_3/dt|$ [118], перейдем к более простой системе уравнений

$$\begin{cases} dn_1/dt &= -n_1(t)\omega_1(1 - \delta_1) - K(t)n_1(t)N(t); \\ dn_2/dt &= n_1(t)\omega_1\delta_2 + n_3(t) - K_1(t)n_2(t)N(t). \end{cases} \quad (5.7)$$

Здесь использованы безразмерные параметры $\delta_k, k=1, 2$:

$$\delta_k = \frac{A_k(v_k - n_k)}{\sum_{i=1}^2 A_i(v_i - n_i)}. \quad (5.8)$$

При низкой температуре, когда все термостимулированные процессы заморожены, система уравнений (5.7) имеет вид:

$$\begin{cases} dn_1/dt &= -K(t)n_1(t)N(t); \\ dn_2/dt &= -K_1(t)n_2(t)N(t). \end{cases} \quad (5.9)$$

Константа скорости реакции $K(t)$ соответствует туннельному переносу электрона между подвижным электронным центром Li^0 и дырочным центром O^- . Эта реакция является безызлучательной, т.к. катионная вакансия не имеет полос поглощения в области прозрачности. Возбуждение люминесценции возможно только на краю фундаментального поглощения. Для антиморфных дефектов френкелевского типа примем $n_{10} \approx N$, тогда «туннельный» компонент

$$\tilde{n}_1(t) = \frac{n_{10}}{1 + N \int_0^t K(t) dt}. \quad (5.10)$$

Здесь n_{10} – концентрация O^- центров в начальный момент времени. При больших временах затухания $K(t) \rightarrow \text{const}$ и асимптотическая формула для описания «хвоста» кинетики $n_1(t)$ будет стремиться к гиперболе первого порядка.

Константа скорости реакции $K_1(t)$ соответствует туннельному переносу электрона между подвижным электронным Li^0 центром и примесным центром Ce^{4+} . Структура этого центра на данном этапе нам не известна. Из общих соображений можно предположить, что это ион церия в позиции Gd^{3+} , ассоциированный с каким-либо зарядокомпенсирующим дефектом, например, катионной вакансией, но это может быть и ион церия в какой-либо другой кристаллографической позиции. Важно, что после туннельного переноса электрона в итоге получаем возбужденный ион $(Ce^{3+})^*$ (состояние (b) на рис. 5.11), который снимает возбуждение через характерную $5d \rightarrow 4f$ люминесценцию в области 2.8–3.3 эВ. В итоге получаем ион Ce^{3+} в основном состоянии (состояние (c) на рис. 5.11). Для концентрации примесных ионов церия выполняется соотношение $n_2 \ll N$.

В этом случае «туннельный» компонент будет иметь вид

$$\tilde{n}_2(t) = n_{20} \exp\left(-N \int_0^t K_1(t) dt\right). \quad (5.11)$$

Здесь n_{20} – концентрация дырок (Ce^{4+}) центров в начальный момент времени. При повышении температуры происходит делокализация дырок с n_1 центров и их последующий захват на n_2 центрах. Рассмотрим модельную систему, состоящую из взаимодействующих центров n_1 , n_2 и n_3 .

$$\begin{cases} dn_1 / dt &= -n_1(t)\omega_1(1 - \delta_1); \\ dn_2 / dt &= n_1(t)\omega_1\delta_2 + n_3(t); \\ dn_3 / dt &= -\lambda_2 n_3(t). \end{cases} \quad (5.12)$$

Решением этой системы являются следующие зависимости для «термоактивных» компонентов:

$$\begin{cases} n_1(t) = n_{10} \exp(-\lambda_1 t) \\ n_2(t) = n_{20} + n_{10} (1 - \exp(-\lambda_1 t)) + (n_{30} / \lambda_2) [1 - \exp(-\lambda_2 t)], \\ n_3(t) = n_{30} \exp(-\lambda_2 t) \end{cases} \quad (5.13)$$

где $\lambda_1 = (1 - \delta_1) \omega_1$.

5.4.3. Моделирование кинетики затухания КОП и ИКЛ для активированных кристаллов LGBO:Ce

Величина регистрируемого сигнала $D(t)$ (КОП) с точностью до множителя постоянной шкалы соответствует концентрации O^- центров $n_1(t)$. Аппроксимирующую функцию конструируем в виде суммы решений уравнений (5.10) и (5.13):

$$D(t) = B_1 \exp(-\lambda_1 t) + \frac{B_2}{1 + N \int_0^t K(t) dt}, \quad (5.14)$$

где B_1 и B_2 являются параметрами аппроксимации, которые определяют относительный вклад каждого процесса в регистрируемый сигнал.

Величина зарегистрированного сигнала люминесценции $I(t)$ (ИКЛ) с точностью до постоянного масштабного множителя соответствует $-dn_2/dt \propto n_2(t)K_1(t)$. Аппроксимирующую функцию конструируем в виде мультипликативной комбинации решений уравнений (5.11) и (5.13).

$$\begin{aligned} I(t) &= \eta(t) I_{tun} \\ \eta(t) &= 1 + B_1 [1 - \exp(-\lambda_1 t)] - B_2 \exp(-\lambda_2 t), \\ I_{tun} &= [K_1(t) / K_1(0)] \times B_0 \exp \left[-N \int_0^t K_1(t) dt \right] \end{aligned} \quad (5.15)$$

где $\eta(t)$ – функция выхода, учитывающая интерактивный компонент; B_0 – масштабный множитель; B_1 и B_2 – параметры аппроксимации, которые определяют относительный вклад интерактивных процессов в регистрируемый сигнал; $I_{tun}(t)$ – интенсивность туннельной люминесценции.

Численные значения параметров наилучшей аппроксимации экспериментальных данных приведены в табл. 5.2. Качество аппроксимации оцени-

валось по формуле (2.37) с помощью стандартного критерия FOM (показатель качества). Из анализа параметров наилучшей аппроксимации (табл. 5.2), можно сделать несколько важных выводов, касающихся физической интерпретации полученных экспериментальных данных по кинетике затухания КОП и ИКЛ кристаллов LGBO:Ce.

Таблица 5.2 – Параметры наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по кинетике затухания КОП ($h\nu=1.8$ эВ) и ИКЛ ($E_m=3.0$ эВ), зарегистрированных при $T=293$ К для кристалловолоконных (КВ) и монокристаллических (МК) образцов LGBO:Ce

| Параметры | КОП | | ИКЛ | |
|--|-------|--------|-------|-------------------|
| | КВ | МК | КВ | МК |
| B_0 , усл. ед. | – | – | 1.630 | 1.116 |
| B_1 , усл. ед. | 0.295 | – | 0.001 | 1.985 |
| λ_1^{-1} , нс | 87.3 | – | 87.0 | 2600 |
| B_2 , усл. ед. | 0.125 | 0.373 | 0.699 | 0.463 |
| λ_2^{-1} , нс | – | – | 32.2 | 27.1 |
| W_0 , МГц | 300 | 300 | 80.95 | 81.54 |
| a_B , нм | 0.70 | 0.70 | 1.66 | 1.69 |
| N , 10^{23} м^{-3} | 7.00 | 14.5 | 6.36 | 5.73 |
| $K(0)^a$, $10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ | 2.95 | 2.59 | 9.31 | 9.89 |
| FOM, % | 4.97 | < 1.00 | 4.77 | 7.35 ^b |

Прочерк означает, что этот параметр не используется в соответствующей аппроксимационной функции.

^a Значение $K(0)$, было вычислено как $K(0)=8\pi a_B^3 W_0$.

^b Показатели качества аппроксимации (FOM) для монокристаллических и кристалловолоконных образцов были вычислены для одного и того же диапазона времени затухания 10 нс – 5 мкс.

Параметр B_0 используется в качестве масштабного коэффициента для аппроксимации экспериментальных данных по ИКЛ. Его значение для кристалловолоконных образцов LGBO:Ce в полтора раза выше, чем таковое для монокристаллов. Это соответствует качественному выводу, сделанному ранее о большей интенсивности ИКЛ образцов кристалловолокна, в сравнении

с монокристаллом. Параметр B_0 применяется только для описания кинетики затухания ИКЛ, он не используется при описании кинетики затухания КОП.

Параметр B_1 характеризует вклад экспоненциальной составляющей с временем жизни λ^{-1} . В случае КОП этот компонент соответствует термически стимулированной делокализации дырок из дырочных центров захвата O^- . Этот процесс приводит к быстрому уменьшению интенсивности регистрируемого сигнала (КОП) в диапазоне времени затухания от нескольких десятков до сотен наносекунд. Из табл. 5.2 следует, что этот процесс характерен только для кристалловолоконных образцов, тогда как в случае монокристаллов этот вклад ниже детектируемого уровня. В предлагаемой модели, делокализованные дырки из валентной зоны захватываются на примесных центрах центрах. Это приводит к увеличению интенсивности регистрируемого сигнала (ИКЛ). Совпадение постоянных времени λ^{-1} для КОП и ИКЛ указывает на протекание одного и того же процесса, а именно - термостимулированная делокализация дырок из O^- центров и захват этих дырок из валентной зоны на примесные центры захвата. В случае кристалловолоконных образцов, пониженное значение параметра B_1 указывает на незначительный вклад этого процесса по сравнению с туннельным переносом электрона между дефектами $\{Li^0, Ce^{4+}\}$.

Параметр λ_1^{-1} соответствует характерному времени для процесса термостимулированной делокализации в валентную зону дырок из мелких дырочных центров при $T = 293$ К. Близкие значения этого параметра для КОП и ИКЛ в случае кристалловолоконных образцов, могут указывать на идентичность этого процесса, при регистрации КОП и ИКЛ. Совершенно иная ситуация наблюдается для ИКЛ монокристаллов: повышенное значение постоянной времени $\lambda_1^{-1} = 2.6$ мкс в сочетании с высоким значением параметра B_1 показывают, что основным источником делокализованных дырок в случае ИКЛ является вовсе не O^- центр, который вносит доминирующий вклад в КОП. В случае монокристаллов основными источниками делокализованных дырок являются совсем другие мелких дырочные центры захвата, которые не дают

вклада в КОП. Однако суммарное влияние этих мелких дырочных центров приводит к повышению постоянной времени $\lambda_1^{-1} = 2,6$ мкс. Наличие в кристалле LGBO:Ce дополнительных мелких дырочных центров захвата надежно подтверждено экспериментально методом низкотемпературной термостимулированной люминесценции [116].

Параметр B_2 соответствует вкладу реакции передачи туннельного переноса электрона. В случае ИКЛ, его значение для кристалловолоконных образцов в полтора раза выше, чем у монокристаллов. Это согласуется с таковым для параметра B_1 и отражает, отношение концентраций для примесных ионов четырехвалентного церия в кристалловолоконных и монокристаллических образцах. В случае КОП, отношение параметров B_2 как раз наоборот. Данные люминесценции, показывающие отношение концентрации трехвалентного иона церия, показывают обратную картину - содержание трехвалентного иона церия в кристалловолоконных образцах примерно в 20 раз ниже такового для монокристаллов. Это происходит потому, что туннельный перенос электрона в реакции с константой $K(t)$, которая определяет кинетику затухания КОП, происходит между собственными дефектами решетки. Таким образом, монокристаллы, где концентрация примесей церия значительно ниже, будут демонстрировать более высокую интенсивность туннельного переноса электрона между дефектами $\{Li^0, Ce^{4+}\}$.

Параметр λ_2^{-1} соответствует постоянной времени для неидентифицированного процесса, который при возбуждения ИКЛ действует как короткоживущий процесс тушения (киллер-центр). Необходимо принять во внимание, что существование этого процесса вытекает только из условия наилучшей аппроксимации экспериментальных данных по ИКЛ. На данном этапе пока не получено каких-либо иных экспериментальных данных, которые бы позволили идентифицировать этот гипотетический киллер-центр. Отметим только, что численное значение постоянной времени, приписываемой этому центру тушения, хорошо сопоставимо с излучательным временем жизни для

d-f люминесценция ионов Ce^{3+} . При аппроксимации результатов КОП параметр λ_2 не используется.

Параметры W_0 и a_b соответствуют процессу туннельного переноса электрона с нестационарной константой скорости реакции $K(t)$ (КОП) и $K_1(t)$ (ИКЛ). Очевидно, что параметры сгруппированы вокруг двух различных процессов туннельного переноса электрона. Процесс туннелирования электронов между собственными дефектами решетки (КОП) характеризуется более высокой вероятностью - параметр W_0 почти в четыре раза выше, чем в случае ИКЛ. В то же время, боровский радиус для туннельного переноса электрона между собственными дефектами решетки составляет половину от такового для случая примесных центров.

Параметр N соответствует концентрации электронных центров захвата Li^0 , возникающих в результате действия электронного пучка при возбуждении. Среднее значение параметра N , находится в диапазоне концентраций $(7-8) \times 10^{23} \text{ м}^{-3}$ ($(7-8) \times 10^{17} \text{ см}^{-3}$), и это вполне согласуется по порядку величины с ожидаемым значением.

5.5 Моделирование кинетики туннельного переноса электрона для кристаллов с подвижными дефектами

В данном параграфе будет приведено сравнение и обобщение результатов моделирования кинетики туннельного переноса в исследуемых оптических кристаллах с подвижными дефектами (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO). При комнатной температуре у всех перечисленных кристаллов наблюдается термостимулированная подвижность дефектов. В кристаллах ADP и KDP подвижность наблюдается у междоузельных атомов водорода H^0 , а в боратах лития – у междоузельных атомов лития Li^0 . Однако ниже определенной температуры (для каждого вида кристаллов она своя) дефекты находятся в «замороженном» состоянии, т.е. мы можем говорить о системе неподвижных дефектов. Характер кинетики в системе подвижных и неподвижных дефектов будет существенно отличаться, поэтому рассмотрим эти системы отдельно.

5.5.1 Кинетика туннельного переноса электрона в системе неподвижных дефектов

На рис. 5.12 представлено семейство кривых $Y(x, t')$, построенных в различные моменты времени t' . Видно, что фронт туннельной рекомбинации перемещается со временем синхронно без искажений.

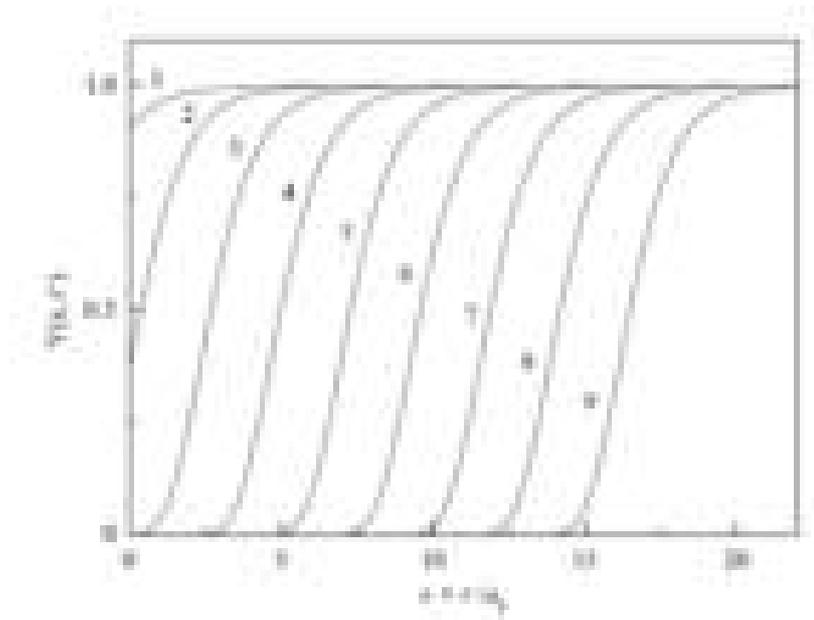


Рисунок 5.12 – Корреляционные функции $Y(r, t')$ разнотипных дефектов для системы неподвижных дефектов в моменты времени t' : 0.1 (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4), 10^3 (5), 10^4 (6), 10^5 (7), 10^6 (8), 10^7 (9)

При малых временах затухания $t' \ll 1$ $Y(x, t') \approx 1$, следовательно, $K(t') \approx K(0)$. С увеличением времени затухания $t' \gg 1$ скорость реакции монотонно падает в двойных логарифмических координатах (рис. 5.13). Вероятность туннельного переноса электрона $W(x)$ экспоненциально зависит от расстояния x между дефектами. Наиболее близкие пары дефектов с большими значениями $W(x)$ рекомбинируют в первую очередь. Со временем фронт рекомбинации смещается к большим расстояниям x , которые характеризуются меньшими значениями вероятности $W(x)$, что и обуславливает наблюдаемое уменьшение $K(t')$ с течением времени. Тем не менее, на рис.5.13, а видно, что спад $K(t')$ в двойных логарифмических координатах не может быть описан линейной зависимостью, поскольку модуль тангенса угла наклона возрастает со

временем. Данная особенность $K(t')$ обуславливает соответствующее замедление в кинетике изменения концентрации дефектов.

На рис. 5.13 приведен график кинетики изменения концентрации дефектов для одной и той же скорости реакции $K(t')$ при различных значениях параметра p_0 . Видно, что при одной и той же скорости реакции могут наблюдаться различные кинетики изменения концентрации дефектов. В двойных логарифмических координатах кинетика изменяется от постоянного уровня до спадающей прямой с тангенсом угла наклона, зависящим от времени затухания. В довольно узком диапазоне времен затухания кинетика в двойных логарифмических координатах может быть аппроксимирована прямой. При увеличении p_0 кинетика затухания $n(t')$ становится более быстрой. Так как p_0 пропорциональна a_B^3 и n_0 , то очевидно, что p_0 будет увеличиваться как при возрастании радиуса Бора, так и начальной концентрации дефектов. В табл. 5.3 приведены расчетные значения $t_0 = W_0^{-1}$, $K(0)$ и p_0 , соответствующие экспериментальным данным по кинетике затухания КОП для всех исследованных кристаллов.

При сопоставлении рис. 5.13, б и данных из табл. 5.3 можно сделать два важных вывода. Во-первых, по параметру p_0 полученные экспериментально кинетики затухания $n(t')$ в системе неподвижных дефектов могут быть сопоставлены с теоретическими кривыми на рис. 5.13, б: ADP, KDP – кривая (2); LTV, LBO – (4); LGBO – (3). Во-вторых, величина t_0 для ADP и KDP почти на два порядка меньше длительности возбуждающего импульса τ_e , поэтому кинетика затухания КОП для данных кристаллов будет соответствовать случаю $t' \gg 1$ во всем измеренном диапазоне времен затухания. Для кристаллов LTV и LBO величина t_0 сопоставима с τ_e , поэтому будет наблюдаться переход от случая $t' \ll 1$ к $t' \gg 1$. Значение t_0 для LGBO сопоставимо с τ_e , поэтому левая граница измеренного диапазона времен затухания в этом кристалле соответствует случаю $t' > 1$, рис. 5.13.

Для системы неподвижных дефектов можно рассчитать радиус статической туннельной перезарядки, ограничивающий область, в которой к мо-

менту $t' \gg 1$ все дефекты уже прорекомбинировали. Уравнение (2.23) при $t' \gg 1$ позволяет нам аналитически приближенно описать кинетику затухания $n(t')$ в системе неподвижных дефектов, а также получить выражение модуля тангенса угла наклона p для прямой, которая аппроксимирует кинетику затухания в двойных логарифмических координатах $p = p_0 \ln^2(t')$. Данное выражение вполне соответствует известному эмпирическому закону затухания туннельной рекомбинации в системе «замороженных» дефектов $n(t) \sim t^{-p}$ [40].

Таблица 5.3 – Параметры моделирования и расчетные данные для кристаллов ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO

| Параметры | ADP | KDP | LBO | LTB | LGBO |
|---------------------------------------|-------------------|-------------------|-------|-------|-----------------|
| $D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$ | 30 | 0.3 | 1.03 | 1.03 | 1×10^6 |
| $E, \text{ эВ}$ | 0.48 | 0.53 | 0.38 | 0.38 | 0.85 |
| $W_0, \text{ ГГц}$ | 50 | 10 | 0.006 | 0.006 | 0.3 |
| $a_B, \text{ нм}$ | 0.55 | 0.46 | 1 | 0.9 | 0.7 |
| $n_0, 10^{24} \text{ м}^{-3}$ | 1 | 1 | 1 | 1 | 0.7 |
| $t_0, \text{ нс}$ | 0.02 | 0.1 | 167 | 167 | 3.3 |
| $K(0), 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$ | 209 | 24.5 | 0.15 | 0.11 | 2.59 |
| $10^3 p_0$ | 2.09 | 1.22 | 12.57 | 9.16 | 3.02 |
| $D, 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$ | 1.7 | 0.003 | 3 | 3.1 | 0.03 |
| $10^7 D'(293 \text{ К})$ | 1.1 | 0.011 | 4990 | 6340 | 1.63 |
| $\eta (400 \text{ К})$ | 2.3×10^4 | 1.1×10^6 | 22 | 16 | 370 |
| $R_S, \text{ нм} (200 \text{ К})$ | 13.7 | 14 | 14.6 | 12.9 | 21.9 |

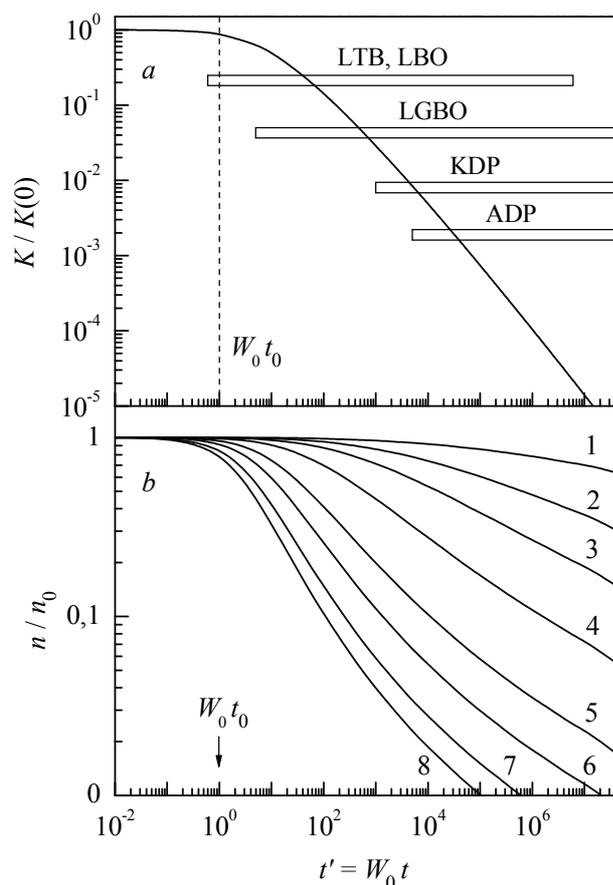


Рисунок 5.13 – Зависимости от времени относительной скорости реакции $K(t')/K(0)$ – (а) и относительной концентрации дефектов $n(t')/n_0$ – (б) для системы неподвижных дефектов при значениях параметра $10^3 p_0$: 0.25 – (1), 1.0 – (2), 2.5 – (3), 7.5 – (4), 25 – (5), 50 – (6), 100 – (7) и 150 – (8). Светлыми горизонтальными полосами показаны временные диапазоны, в которых измерены кинетики затухания КОП для кристаллов ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO

5.5.2 Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных дефектов

Результаты численного решения уравнения (2.24) при различных значениях параметра D' приведены на рис. 5.14. При малых значениях D' вид корреляционных функций (рис. 5.14, а) соответствует таковым в системе неподвижных дефектов (рис. 5.12). С увеличением параметра D' (1.6×10^{-7}) происходит частичное искажение фронта рекомбинации (рис. 5.14, б): при малых временах затухания доминирует туннельный процесс (кривые 4-10), а при больших - диффузионно-контролируемая реакция (кривые 1-3). При даль-

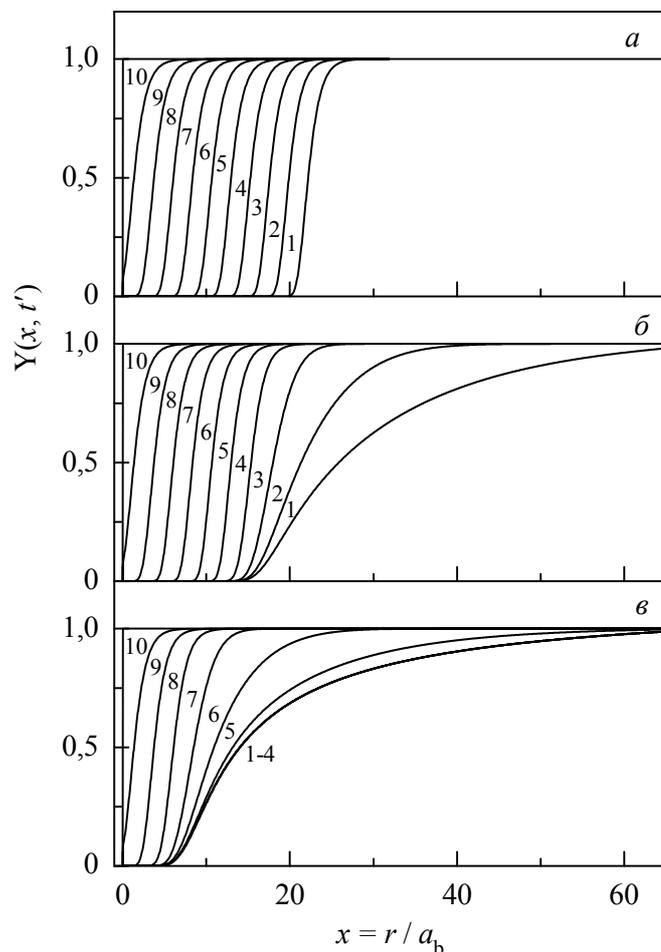


Рисунок 5.14 – Корреляционные функции $Y(x, t')$ разнотипных дефектов для системы подвижных дефектов при $D'=2.6 \times 10^{-14}$ – (а), 1.6×10^{-7} – (б) и 1.3×10^{-3} – (в). На каждом рисунке приведено семейство кривых $Y(x, t')$ для моментов времени t' : 3×10^9 – (1), 3×10^8 – (2), 3×10^7 – (3), 3×10^6 – (4), 3×10^5 – (5), 3×10^4 – (6), 3×10^3 – (7), 300 – (8), 30 – (9), 3 – (10)

нейшем увеличении диффузионной подвижности дефектов ($D'=1.3 \times 10^{-3}$) искажение фронта рекомбинации становится еще заметнее. При больших временах затухания кривые $Y(x, t')$ достигают асимптоты и сливаются с ней (рис. 5.14, в, кривые 1-4), что соответствует завершению переходной кинетики диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов.

Из расчетов величины η (2.25) для $T=400$ К и $r_0=0.5$ нм, приведенных в таблице 5.3, можно сделать вывод, что во всех рассмотренных кристаллах даже при довольно высокой температуре наблюдается сильная туннельная перезарядка. Характерные значения радиуса сильной ТП R_s (2.26) для изучаемых кристаллов лежат в диапазоне от 12.9 до 21.9 нм.

На рис. 5.15 представлены временные расчетные зависимости относительной скорости реакции, при различных значениях коэффициента диффузии D' . График скорости реакции $K(t')$ при малых значениях D' (кривая 1 на рис. 5.15) соответствует $K(t')$ в системе неподвижных дефектов (рис. 5.13, а). При увеличении D' происходит смещение распределения дефектов в область меньших значений x , что обуславливает некоторую компенсацию спада $K(t')$ на больших временах затухания (кривые 2 и 3 на рис. 5.15). При дальнейшем увеличении коэффициента диффузии происходит полная компенсация спада скорости реакции на исследуемом временном диапазоне: $K(t')$ выходит на стационарное значение скорости реакции K_0^* (2.27), что свидетельствует о завершении переходной кинетики.

На рис. 5.16 приведены зависимости K_0^* и R_s от значения коэффициента D' , а также указаны диапазоны данного параметра в диапазоне температур от 200 до 500 К для всех рассматриваемых кристаллов. Анализируя рис. 5.16 можно заметить, что при изменении температуры в указанном диапазоне величина K_0^* для изучаемых кристаллов возрастает на 4-12 порядков, в то время как характерный радиус уменьшается на порядок величины. Можно сделать вывод, что увеличение подвижности дефектов приводит к более быстрому завершению переходных кинетических процессов и переходу стационарной кинетике рекомбинации дефектов.

Для всех исследуемых кристаллов началу искажения фронта рекомбинации на семействе корреляционных функций $Y(x, t')$ (рис. 5.14) соответствует началу отклонения кинетики $n(t')$ от низкотемпературной прямой и последующему затуханию по линейному закону с модулем тангенса угла наклона $p = 1$ в двойных логарифмических координатах. Для диффузионно-контролируемой реакции затухание может быть описано гиперболой первого порядка с постоянной времени затухания t_h , которая в безразмерных переменных определении постоянной времени будет соответствовать выражению (2.28). При возрастании параметра D' с ростом температуры происходит

уменьшение значения t_h' . Из выражения (2.28) можно сделать вывод, что параметр $1/t_h'$ совпадает с зависимостью $K_0^*/K(0)$, рис. 5.16. Можно также сделать вывод, что энергия активации, определенная по положению начала гиперболического спада кинетики, будет приближенно сопоставима с таковой для диффузионного процесса, что вполне согласуется с экспериментальными данными, приведенными в главах 3-5.

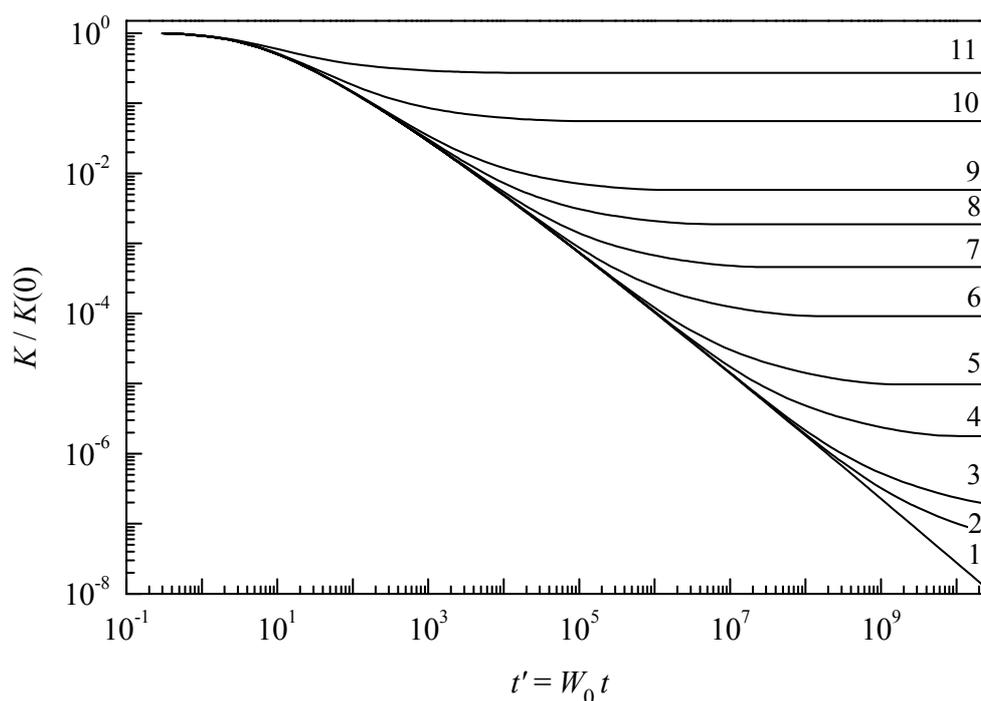


Рисунок 5.15 – Зависимости от времени относительной скорости реакции $K(t')/K(0)$ для системы подвижных дефектов при значениях параметра D' : $2.6 \cdot 10^{-14}$ – (1), $3.0 \cdot 10^{-9}$ – (2), $1.2 \cdot 10^{-8}$ – (3), $1.6 \cdot 10^{-7}$ – (4), $1.0 \cdot 10^{-6}$ – (5), $1.2 \cdot 10^{-5}$ – (6), $7.4 \cdot 10^{-5}$ – (7), $3.6 \cdot 10^{-4}$ – (8), $1.3 \cdot 10^{-3}$ – (9), $2.1 \cdot 10^{-2}$ – (10) и $1.8 \cdot 10^{-1}$ – (11)

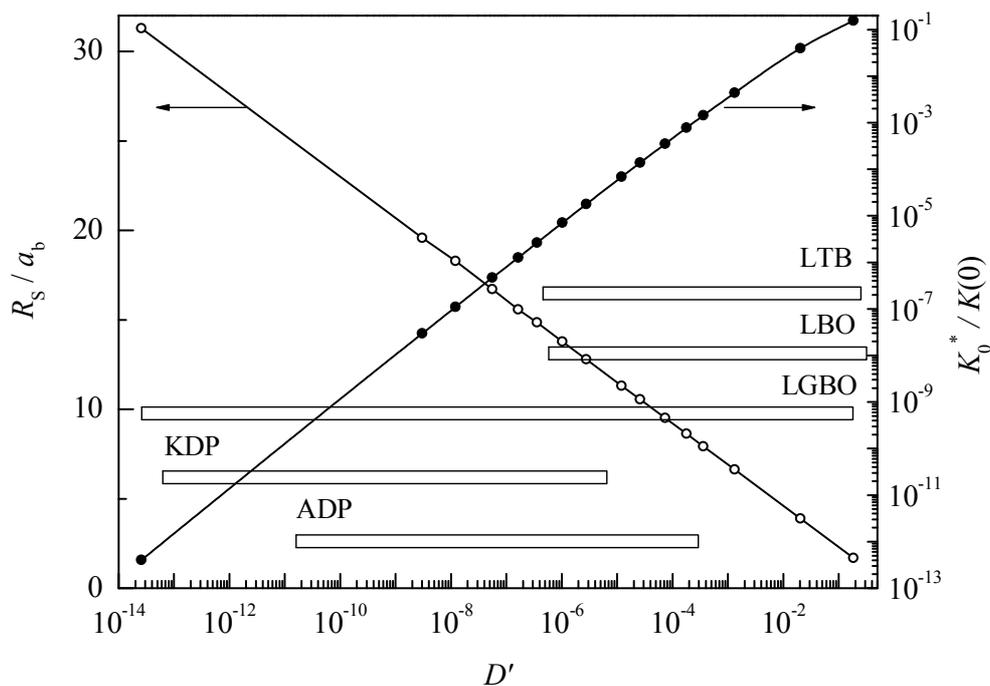


Рисунок 5.16 – Зависимости стационарного значения скорости реакции $K_0^*/K(0)$ и эффективного радиуса R_s/a_b от D' в системе подвижных дефектов. Светлыми горизонтальными полосами показаны диапазоны D' в интервале температур 200–500 К для исследуемых кристаллов

5.6 Выводы по главе 5

Таким образом, в настоящей главе для оптических кристаллов LGBO и LGBO:Ce: методом импульсной абсорбционной и люминесцентной спектроскопии с наносекундным временным разрешением проведено исследование спектров и кинетики затухания КОП и ИКЛ; выполнено математическое моделирование кинетики затухания КОП и ИКЛ с учетом туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами катионной (Li) подрешетки в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров туннельной рекомбинации. Совокупность полученных экспериментальных и расчетных данных свидетельствует:

1. При импульсном радиационном воздействии в LGBO формируются дырочные центры поляронного типа (O^- -центр - дырка, локализована на $2p$ -орбитали кислорода в окрестности вакансии лития) и электронные (Li^0 -центр - междуузельный атом лития). Оптические переходы между состояниями ва-

лентной зоны и локальным уровнем дырочного O^- центра обуславливают наблюдаемое КОП.

2. Особенности кинетики релаксации наведенной оптической плотности в неактивированных кристаллах LGBO для широкой временной области 10^{-7} – 1 с вполне адекватно описываются моделью туннельного переноса электрона между электронными и дырочными центрами в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров туннельного рекомбинационного процесса.

3. Кинетика затухания КОП монокристаллических и кристалловолоконных образцов состоит из двух характерных участков. Начальный участок контролируется процессом туннельного переноса электрона и для его приближенного описания применима формула кинетики туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечный участок кинетики контролируется преимущественно диффузионным процессом и проявляется в виде спада интенсивности по закону гиперболы первого порядка. При повышении температуры данный участок кинетики смещается в область меньших времен затухания.

4. Сложное временное поведение нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ во всей наблюдаемой области времен затухания свидетельствует о протекании нестационарной диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов. Кинетика при этом является переходной и простые асимптотические формулы (например, закон Беккереля) неприменимы для её описания.

5. Методом математического моделирования проведен анализ экспериментальных данных по кинетике затухания КОП и ИКЛ монокристаллических и кристалловолоконных образцов LGBO:Ce, получены параметры наилучшей аппроксимации, объяснено сходство и различия.

6. Предложена математическая модель и дано теоретическое обоснование альтернативного механизма возбуждения ИКЛ в LGBO:Ce. Воздействие электронного пучка на кристалл LGBO:Ce создает короткоживущие дефекты

– электронные центры (Li^0) в окрестности ионов Ce^{4+} . Туннельный перенос электрона между центрами Ce^{4+} и Li^0 приводит к формированию короткоживущего центра Ce^{3+} в возбужденном состоянии. Излучательная релаксация возбужденного иона церия вносит дополнительный вклад в d-f люминесценцию примесных ионов Ce^{3+} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Путем консолидированного применения техники оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением и методов вычислительной физики выполнено комплексное исследование кинетики (10 нс -10 с) пострадиационных процессов релаксации радиационно-индуцированных дефектов в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса (ADP, KDP, LBO, LTB, LGBO). Полученные экспериментальные данные и результаты расчетов позволяют сформулировать следующие основные выводы.

1. Сформулированы модельные представления, позволяющие с единых позиций качественно и количественно описать кинетику пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкозонных оптических материалах с подвижными катионами малого радиуса, на основании которых был разработан и реализован программный комплекс (свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616814). Ключевой особенностью разработанного подхода является решение уравнения Смолуховского для нахождения корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов, которое учитывает диффузионный процесс в системе подвижных реагентов и туннельный перенос электрона между антиморфными дефектами. Для каждого объекта исследования установлены основные функциональные зависимости, описывающие кинетику (10 нс-10 с) пострадиационных процессов после импульсного радиационного воздействия наносекундной длительности; проведена параметризация и получены значения параметров наилучшей аппроксимации. Результаты исследования создают основу для использования найденных зависимостей в практических расчетах кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов.
2. На основании результатов экспериментального и теоретического исследования температурной зависимости кинетики пострадиационных процессов выявлены два альтернативных сценария релаксации радиационных дефектов. Установлено, что в системе «замороженных» дефектов (низкотем-

пературная система неподвижных дефектов) кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкой временной области $10 \text{ нс} - 10 \text{ с}$ подчиняется единой функциональной зависимости (теоретической кривой) в системе введенных безразмерных параметров; все различия в форме наблюдаемых кинетических кривых объясняются тем, что реальные кинетические кривые проецируются на различные участки одной и той же теоретической кривой в системе безразмерных параметров. При увеличении температуры выше температурного порога термостимулированной подвижности дефектов (система подвижных дефектов) кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в широкой временной области $10 \text{ нс} - 10 \text{ с}$ характеризуется двумя стадиями. Начальная стадия не зависит от температуры, контролируется процессом туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами и подчиняется функциональной зависимости кинетики туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечная стадия кинетики контролируется диффузионным процессом в системе подвижных дефектов и асимптотически стремится к гиперболической зависимости первого порядка. Термостимулированное смещение конечной стадии в область меньших времен затухания обусловлено температурной зависимостью коэффициента взаимной диффузии разнотипных дефектов.

3. Исследование пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов катионной подрешетки в нелегированных кристаллах с водородными связями (ADP и KDP), проведенное с помощью экспериментальных (импульсная абсорбционная спектроскопия) и расчетных (разработанный программный комплекс) методов, выявило особенности кинетики релаксации, характерные для оптических материалов с $3D$ -системой подвижных дефектов в виде катионов малого радиуса (протонов). Установлено, что особенности кинетики релаксации дефектов в кристаллах ADP и KDP обусловлены диффузионным процессом в $3D$ -системе подвижных катионов и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами водородной подрешетки. Объяснена природа плотностного эффекта в кристаллах ADP и

KDP. Показано, что «укорочение» кинетики затухания короткоживущего оптического поглощения, наблюдаемое при повышении плотности энергии импульса возбуждения, обусловлено обратной зависимостью постоянной времени затухания кривой $n(t)/n_0$ от плотности энергии импульса возбуждения.

4. На основании экспериментальных и расчетных результатов исследования кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных кристаллах боратов лития (LTB и LBO) выявлены особенности этой кинетики, характерные для оптических материалов с $1D$ -системой подвижных катионов малого радиуса (ионы лития). Установлено, что в широкой области времени затухания (100 нс - 1 с) кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов LTB и LBO обусловлена диффузионным процессом в системе подвижных катионов лития и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами литиевой подрешетки.

5. Кинетика пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов в нелегированных (LGBO) и легированных (LGBO:Ce) оптических кристаллах двойного ортобората лития-гадолиния с $1D$ -системой подвижных катионов малого радиуса (ионы лития) исследована с применением экспериментальных и расчетных методов. Установлено, что для широкой области времени затухания (100 нс - 1 с) кинетика пострадиационных процессов релаксации обусловлена диффузионным процессом в системе подвижных катионов лития и туннельным переносом электрона между антиморфными дефектами литиевой подрешетки. На основании полученных экспериментальных данных по температурной зависимости кинетики короткоживущего оптического поглощения в температурной области подвижности катионных дефектов была выполнена параметризация модели и определены параметры наилучшей аппроксимации, характеризующие диффузионный процесс в литиевой подрешетке LGBO.

6. На основании расчетных данных и экспериментальных результатов, полученных совместным применением двух спектроскопических методов с

временным разрешением (импульсная абсорбционная спектроскопия и импульсная катодолюминесценция) выдвинута модель, объясняющая влияние пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов на кинетику излучательного распада низкоэнергетических электронных возбуждений в легированных оптических материалах с $1D$ -подвижными катионами малого радиуса (ионы лития). В рамках выдвинутой модели особенности кинетики ИКЛ LGBO:Ce объясняются туннельным переносом электрона между радиационными дефектами и примесными Ce(IV) центрами, приводящим к формированию короткоживущих Ce(III) центров в возбужденном состоянии.

В перспективе, данное исследование может быть продолжено как в фундаментальном, так и практическом направлении.

Полученные экспериментальные данные по импульсной абсорбционной спектроскопии и импульсной катодолюминесценции могут быть дополнены циклом измерений для более широкого диапазона температур.

Программный комплекс может быть доработан для проведения расчетов кинетики излучательных процессов. При разработке программного комплекса в рамках приближения Кирквуда учитывалось только взаимодействие разнотипных дефектов, в дальнейшем мы можем дополнить расчеты учетом взаимодействия однотипных дефектов.

Расчеты, приведенные в данной работе, выполнены в соответствии с предположением о том, что начальная концентрация дефектов n_0 , создаваемых при импульсном радиационном воздействии, не зависит от температуры, однако при сопоставлении экспериментальных данных с расчетными можно сделать вывод о наличии такой зависимости. Данный аспект требует отдельного изучения.

Полученные результаты работы создают основу для использования найденных зависимостей в практических расчетах кинетики пострадиационных процессов релаксации радиационных дефектов для более широкого круга объектов, как неорганической, так и органической природы.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Мотт Н. и Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М.: Иностранная лит-ра, 1950. 304 с.
2. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264. с.
3. Клиндер М.И., Лущик Ч.Б., Машовец Т.В., Холодарь Г.А., Шейнкман М.К., Эланго М.А. Создание дефектов в твердых телах при распаде электронных возбуждений //Успехи физических наук. 1985. Т.147, вып.3. С.523-554.
4. Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск: Наука, 1984. 112 с.
5. Мартынович Е.Ф. Центры окраски в лазерных кристаллах. Иркутск: Изд-во ИГУ, 2004. 227 с.
6. Лисицын В.М. Радиационная физика твердого тела. Томск, 2008. 172 с.
7. Воробьев А.А. Центры окраски в щелочно-галогидных кристаллах. Томск: Изд-во ТПУ, 1968. 390 с.
8. Лущик Ч.Б., Гаврилов Ф.Ф., Завт Г.С., Плеханов В.Г., Чолах С.О. Электронные возбуждения и дефекты в кристаллах гидрида лития. М.: Наука, 1985. 216 с.
9. Пустоваров В.А., Пилипенко Г.И., Чолах С.О., Шульгин Б.В. Кристаллы гидрида и дейтерида лития: выращивание, спектроскопия, применение. Екатеринбург: УГТУ-УПИ, 2009. 274 с.
10. Емцев В.В., Машовец Т.В. Примеси и точечные дефекты в полупроводниках. М.: Радио и связь, 1981. 248 с.
11. Арбузов В.И. Основы радиационно-оптического материаловедения. СПб.: СПбГУИТМО, 2008. 284 с.
12. Бургуэн Ж., Ланно М. Точечные дефекты в полупроводниках: экспериментальные аспекты. М.: Мир, 1985. 304 с.

13. Henderson B., Wertz J.E. Defects in alkaline earth Oxides with applications to radiation damage and catalysis. London: Taylor and Francis, 1977. 159 pp.
14. Калдер К.А., Кярнер Т.Н., Лущик Ч. Б., Малышева А.Ф., Миленина Р.В. Коротковолновая люминесценция кристаллов MgO //Журнал прикладной спектроскопии 1976. Т.25, вып.1. С.639-644.
15. Кярнер Т.Н., Малышева А.Ф., Маарос А.А., Мюрк В.В. Термостимулированная люминесценция монокристаллов MgO в области температур 4.2-600 К //Физика твердого тела 1980. Т.22, вып.4. С.1178-1183.
16. Огородников И.Н., Иванов В.Ю., Кружалов А.В. Точечные дефекты и излучательный распад низкоэнергетических электронных возбуждений в BeO //Физика твердого тела 1994. Т.36. вып.11. С.3287-3298.
17. Ogorodnikov I.N., Kruzhalov A.V. Defect properties of beryllium oxide //Material Sciences Forum 1997. V.239-241. P.51-56.
18. Л.Г. Коренева, В.Ф. Золин, Б.Л. Давыдов. Молекулярные кристаллы в нелинейной оптике. М.: Наука, 1975. 136 с.
19. Шемла Д., Зисс Ж. Нелинейные оптические свойства органических молекул и кристаллов. М.: Мир, 1989. 760 с.
20. Chen Ch. Development of new nonlinear optical-crystals in the borate series //Materials for Nonlinear Optics 1991. V.455. P. 360-379.
21. Chen Ch., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R.K., Lin Sh. New nonlinear-optical crystal: LiB₃O₅ //J. Opt. Soc. Amer. B. 1989. V.6, Is.4. P.616-621.
22. Семенов А.С., Смирнов В.Л., Шмалько А.В. Интегральная оптика для систем передачи и обработки информации. – М.: Радио и связь, 1990. – 224 с.
23. Buijs M., Vree J. I., Blasse G. Energy migration in one-dimensional Li₆Eu(BO₃)₃ //Chem. Phys. Lett. 1987. V.137, Is.4. P.381-385.
24. Czirr J.B. Low-energy neutron detector based upon lithium lanthanide borate scintillators. US Patent 5734166.

25. Czirr J.B., MacGillivray G.M., MacGillivray R.R., Seddon P.J. Performance and characteristics of a new scintillator // Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A. 1999. V.424, Is.1. P.15-19.
26. Chaminade J.-P., Viraphong O., Guillen F., Fouassier C. Czirr, B. Crystal growth and optical properties of new neutron detectors $Ce^{3+}:Li_6R(BO_3)_3$ (R=Gd, Y) // IEEE Trans. Nucl. Sci. 2001. V.48, Is.4. P.1158-1161.
27. Блистанов А.А. Кристаллы квантовой и нелинейной оптики. М.: МИСИС, 2000. 432 с.
28. Lian Y., Zhu L., Sui T., Yu G., Zhang L., Zhou H., Xu M. and Sun X. The rapid growth of ADP single crystal // CrystEngComm. 2016, V.18, Is.39, P.7530-7536
29. B.C. Frazer and R. Pepinsky, X-ray analysis of the ferroelectric transition in KH_2PO_4 // Acta Crystallogr. 1953. V.6. P.273-285.
30. Локшин Э.П. Выращивание и свойства кристаллов группы KDP // Кристаллография 1996. Т.41, С.1115
31. Konig H., Hoppe R., Uber borate der alkalimetalle. II. Zur kentnis von LiB_3O_5 . //Z. Anorg. Allg. Chem. 1978. V.439. P.71-79.
32. Krogh-Moe J., The crystal structure of lithium diborate, $Li_2O \cdot 2B_2O_3$. //Acta Crystallogr. 1962. V.15, N.3. P.190-193.
33. Krogh-Moe J., Refinement of the crystal structure of lithium diborate $Li_2O \cdot 2B_2O_3$ //Acta Crystallogr. 1968. V.B24, N.2. P.179-181.
34. Garapon C.T., Jacquier B., Salem Y., Moncorge R. Effect of the one-dimensional structure on the energy transfer in $Li_6Gd(BO_3)_3$. // J. de Physique. Colloque. 1985. C7, Suppl. N10, V.46. P.C7-141-C7-145.
35. Yang F., Pan S.K., Ding D.Z., Chen X.F., Lu S., Zhang W.D., Ren G.H. Growth and optical properties of the Ce-doped $Li_6Gd(BO_3)_3$ crystal grown by the modified Bridgman method //J. Alloys and Compounds. 2009. V.484, Is.1-2.P. 837-840.

36. Абдуллаев Г.К., Мамедов Х.С. Кристаллографическая структура двойного ортобората лития и иттербия $\text{Li}_6\text{Yb}(\text{BO}_3)_3$ // Кристаллография 1977. Т.22, вып.2. С.389-392.
37. Демочко Ю.А., Захаркин Б.И., Наумов В.С. Влияние дефектов радиационного происхождения на лазерную прочность кристаллов группы KDP //Изв. АН СССР, сер. физич. 1990. Т.54(6).1114-1116
38. Матковский А.О., Сугак Д.Ю., Убизский С.Б., Шпотюк О.И., Черный Е.А., Вакив Н.М., Мокрицкий В.А. Воздействие ионизирующих излучений на материалы электронной техники. Львов: Світ, 1994. 212 с.
39. Davis J.E., Hughes R.S., Lee H.W. Investigation of optically generated transient electronic defects and protonic transport in hydrogen-bonded molecular solids. Isomorphs of potassium dihydrogen phosphate// Chem. Phys. Lett. 1993.V 207, P540-545
40. Marshall C. D., Payne S. A., Hennesian M. A., Speth J. A., Powell H.T. Ultraviolet-induced transient absorption in potassium dihydrogen phosphate and its influence on frequency conversion// J. Opt. Soc. Am. B. 1994. V. 11, Is. 5. P.774-785
41. Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Крицкая В.Е., Рябов А.И., Малов Н.А.// Неорганические материалы. 1986. Т. 22, вып. 1. P.115-119.
42. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Шульгин Б.В., Сатыбалдиева М.К. Метастабильное оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и KDP (KH_2PO_4) //ФТТ. 2002. Т.44, N.5. С.845-851.
43. Огородников И.Н., Поротников А.В., Кудяков С.В., Кружалов А.В., Яковлев В.Ю. Стабильное и метастабильное оптическое поглощение нелинейных кристаллов LiB_3O_5 . //ФТТ 1997. Т.39, N.9. С.1535-1537.
44. Огородников И.Н., Поротников А.В., Кружалов А.В., Яковлев В.Ю. Кинетика рекомбинационных процессов в нелинейных кристаллах LiB_3O_5 с дефектами. //ФТТ 1998. Т.40, N.11. С.2008-2014.

45. Ogorodnikov I.N., Kruzhalov A.V., Porotnikov A.V., Yakovlev V.Y. Dynamics of electronic excitations and localized states in LiB_3O_5 . //J. Luminesc. 1998. V.76-77. P.464-466.
46. Ogorodnikov I.N., Kruzhalov A.V., Porotnikov A.V., Yakovlev V.Y. Lattice defects and recombination processes in non-linear crystals LiB_3O_5 . //Radiat. Eff. Defect. Solid. 1999. V.150, N.1-4. P.299-303.
47. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Исаенко Л.И. Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов трибората лития LiB_3O_5 . //ФТТ 2003. Т.45, N.5. С.803-811.
48. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Кружалов А.В., Исаенко Л.И. Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. //ФТТ. 2002. Т.44, N6. С.1039-1047.
49. Огородников И.Н., Порывай Н.Е, Пустоваров В.А., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю., Короткоживущее оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$. // Физика твердого тела, 2009, Т. 51, N. 6, С. 1097-1103.
50. Ogorodnikov I.N., Poryvay N.E., Pustovarov V.A., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Yakovlev V.Yu. Short-living defects and recombination processes in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals, Radiat. Measurements. 2010. Т. 45, Is.3-6. P.336-339.
51. Огородников И.Н., Киселева М.С., Кинетика туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами в оптических кристаллах с подвижными катионами. //Журнал экспериментальной и теоретической физики. 2012. Т.142, вып.1. С.169-180.
52. Огородников И.Н., Киселева М.С., Седунова И.Н. Кинетика туннельного переноса электрона, стимулированного подвижностью катионов лития в кристаллах ортобората лития-гадолиния. //Химия высоких энергий. 2012. Т.46. N3. С.199-204.
53. Киселева М.С., Огородников И.Н., Программный модуль «Кинетические модели туннельной рекомбинации, стимулированной подвижно-

- стью дефектов ("КМТР-1")», Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ №2011616814. Дата поступления 07 июля 2011 г. (Заявка №2011615033), зарегистрировано в едином реестре программ для ЭВМ 01 сентября 2011 г.
54. Alybakov A.A., Abdrazakov A.A., Arbotoev O.M., Kudabaev K. Paramagnetic centers in X-irradiated KH_2PO_4 crystals doped with chromium. //Cryst. Res. Tech. 1988. V.23, Is.10–11, P.1401-1406.
55. Куанышев В.Т. Оптимизация выращивания, люминесценция и радиационно-оптическая устойчивость кристаллов группы KDP и LiIO_3 . Дисс. ... канд. физ-мат. наук. Екатеринбург, 1998. 157 с.
56. Исаенко Л.И. Создание монокристаллических материалов для преобразования лазерного излучения. Дисс. ... д-ра. техн. наук. Новосибирск, 1996. 78 с.
57. Isaenko L.I., Yelisseyev A.P., New non-linear single crystals for a broad spectral region // Chem. Sust. Develop. 2000. V. 8. P. 213-217.
58. Седунова И.Н. Люминесценция, электронные возбуждения и дефекты в объемных и волоконных кристаллах ортобората лития. Дисс. ... канд. физ-мат. наук. Екатеринбург, 2012. 162 с.
59. Koroleva T.S., Kidibaev M.M., Nehari A., Pedrini Ch., Lebbou K., Belsky A.N., Tcherepanov A.N., Ishchenko A.V., Ivanov V.Yu., Sedunova I.N., Teslenko O.S., Viktorov L.V., Shulgin B.V., Zheng L.H., Xu J., Kononets V., Sidletskiy O. Ce-doped $\text{Li}_6\text{Ln}(\text{BO}_3)_3$ (Ln= Y, Gd) Single crystals fibers grown by micro-pulling down method and luminescence properties //Optical Materials 2013. V.35, Is.4. P.868-874.
60. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Спектральные измерения с временным разрешением. – Томск: изд. ТПУ, 2007 . – 94 с.
61. Гриценко Б.П., Яковлев В.Ю., Лях Г.Д., Сафонов Ю.Н. Установка для исследования быстропротекающих процессов в твердых телах при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности //Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной

- фотографии, кинематографии и метрологии быстропротекающих процессов: Труды Всесоюзной конференции. М.: ВНИИОФИ, 1978. С.61-70.
62. Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами / Ю.Р. Закис [и др.]. Рига: Зинатне, 1991, 382 с.
63. Kotomin E.A. Modern aspects of diffusion-controlled reactions: cooperative phenomena in bimolecular processes / E.A. Kotomin, V.N. Kuzovkov, Amsterdam: Elsvier Sci. Pub., 1996, 612 pp.
64. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика реакций переноса электрона в твердых телах //Физика твердого тела 1974 Т. 16, вып.9. С.2572-2577.
65. Smakula A. Über erregung und entfärbung lichtelektrisch leitender alkalihalogenide // Zeitschrift für Physik 1930. V. 59, N9-10. S.603-614.
66. Лайнс М. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. / М. Лайнс, А. Гласс, М.: Мир, 1981. 736 с.
67. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Шульгин Б.В., Сатыбалдиева М.К., Метастабильное оптическое поглощение дырочных поляронов в кристаллах ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) и KDP (KH_2PO_4). // Физика твердого тела. 2002. Т.44, вып.5. С.845-852.
68. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю. Формирование и эволюция короткоживущих радиационных дефектов в неорганических кристаллах с подвижными катионами. // Изв. ВУЗов. Физика. 2011. Т.54, вып.1/3. С.137-143.
69. Огородников И.Н., Киселева М.С., Кинетика туннельного переноса электрона в кристаллах с водородными связями KH_2PO_4 и $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. //Физика твердого тела 2012. Т.54, вып.2. С.258-263.
70. Киселева М. С., Огородников И. Н., Седунова И. Н., Моделирование кинетики туннельного переноса электрона в кристаллах с водородными связями. //Физика. Научный журнал (Бишкек) 2011. Т.1. С.18-23.

71. Ogorodnikov I.N., Kiseleva M.S., Yakovlev V.Yu., A pulsed optical absorption spectroscopy study of wide band-gap optical materials. //Optical Materials 2012. V.34, Is.12. P.2030-2034.
72. Ogorodnikov I.N., Kiseleva M. S., Yakovlev V.Yu., A pulsed optical characterization of optical crystals with mobile cations. //Изв. ВУЗов. Физика. 2012. Т.55, вып.11/3. С.141-146.
73. Фок М. В., О разделении сложных спектров на индивидуальные составляющие. // Журнал прикладной спектроскопии. 1969. Т.11, вып.5. С.926-927.
74. Diéguez E., Cabrera J. M., Agulló López F., Optical absorption and luminescence induced by X-rays in KDP, DKDP, and ADP. // J. Chem. Phys. 1984. V.81, Is.8. P.3369-3374.
75. Kuanyshev V.T., Belykh T.A., Ogorodnikov I.N., Shulgin B.V., Satybaldieva M.K., Kidibaev M.M., Fundamental processes of radiation energy storage in KDP (KH_2PO_4) and ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) crystals. // Radiation Measurements 2001. V.33. P.503-507.
76. Пешиков Е.В., Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках, Фан, Ташкент, 1986. 138 с.
77. Hughes W.E., Moulton W.G., Electron spin resonance of irradiated KDP and DKDP // J. Chem. Phys. 1963. V.39. P.1359-1360.
78. Tsuchida K., Abe P., Naito M., Electron spin resonance of gamma-irradiation KDP //J. Phys. Soc. Jpn. 1973. V.35. P.806-809.
79. McMillan J.A., Clemens J.M., Paramagnetic and optical studies of radiation damage centers in $\text{K}(\text{H}_{1-x}\text{D}_x)_2\text{PO}_4$ // J. Chem. Phys. 1978. V.68. P.3627-3631.
80. Wells J.W., Budzinski E., Box H.C., ESR and ENDOR studies of irradiated potassium dihydrogen phosphate // J. Chem. Phys. 1986. V.85. P.6340-6346.
81. Stevens K.T., Garces N.Y., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva N.P., De Yoreo J.J., Catella G.C., Luken J.R., Identification of the intrinsic self-trapped hole center in DKDP // Appl. Phys. Lett. 1999. V.75. P.1503-1505.

82. Setzler S. D., Stevens K.T., Halliburton L.E., Yan M., Zaitseva N.P., De Yoreo J.J., Hydrogen atoms in KDP crystals //Phys. Rev. B: Cond. Matter. 1998. V.57. P.2643-2646.
83. Harris L.B., Vella G.J., Direct current conduction in ammonium an potassium dihydrogen phosphate // J. Chem. Phys. 1971. V.58. P.4550-4557.
84. Рябов А.И., Стельмах Н.С., Пирогова Г.Н., Воронин Ю.В., Захаркин Б.И., Особенности радиационного окрашивания нелинейных кристаллов при пониженных температурах //Физика твердого тела 1991. Т.33, вып. 9. С.2660-2662.
85. Henn F.E.G., Giuntini J.C., Zanchetta J.V., Frequency-dependent protonic conduction and high resolution H^+ NMR of KDP around 298 K. //J. Appl. Phys. A. 1990. V.51, P.455-458.
86. Dolinsek J., Karayanni M., Papavassiliou G., Protonic conductivity in KH_2PO_4 family studied by NMR. // Sol. State Ionics 1999. V.125, Is. 1-4. P.159-162.
87. Pollock J.M., Sharan M., Conduction and Diffusion in Crystals Containing Hydrogen Bonds. II. Ammonium Dihydrogen Phosphate. // J. Chem. Phys. 1969. V.51, Is.8. P.3604-3607.
88. Sastry B. S.R., Hummel F.A., Studies in lithium oxide systems: I. $Li_2O \cdot B_2O_3$. // J. Amer. Ceram. Soc. 1958. V.41, N.1. P.7-17.
89. Komatsu R., Sugawara T., Sassa K., Sarukura N., Liu Z., Izumida S., Segawa Y., Ida S., Fukuda T., Yamanouchi K., Growth and ultraviolet application of $Li_2B_4O_7$ crystals: generation of the fourth and fifth harmonics of Nd:Y₃Al₅O₁₂ lasers. // Appl. Phys. Lett. 1997. V.70, N.26. P.3492-3494.
90. Chen C., Wu Y., Jiang A., Wu B., You G., Li R.K., Lin S., New nonlinear-optical crystal: LiB_3O_5 . // J. Opt. Soc. Am. B-Opt. Physics 1989. V.6, N.4. P.616-621.

91. Yamashita T., Lithium borate. // Thermoluminescent materials / Vij D.R., ed. Englewoods Cliffs, NJ 07632, USA: PTR Prentice-Hall, Inc., 1993. P.298-312.
92. Огородников И.Н., Киселева М.С., Кинетика короткоживущего оптического поглощения в кристаллах боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ и LiB_3O_5 //ФТТ 2012. Т.54, вып.4. С.697-703.
93. Ogorodnikov I.N., Kiseleva M.S., Yakovlev V.Yu. A pulsed optical characterization of non-linear lithium borate crystals // JOSA B 2012. V.29, N3. P.370-376.
94. Огородников И.Н. Электронные возбуждения, люминесценция и радиационные дефекты в широкозонных нелинейно-оптических кристаллах. Дисс. ... д-ра. физ.-мат. наук. Екатеринбург, 2004. 446 с.
95. Радаев С. Ф., Сорокин Н.И., Симонов В. И. Атомная структура и одномерная ионная проводимость трибората лития LiB_3O_5 . //ФТТ. 1991. Т.33, N.12. С.3597-3600
96. Алиев А.Э., Бурак Я.В., Лысенко И.Т., Электрооптические свойства нового суперионного кристалла $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. //Неорганические материалы 1990. Т. 26, N. 9. С. 1991-1993.
97. Schirmer O.F., O^- bound small polarons in oxide materials. J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V.18, N43. R667-R704.
98. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Кружалов А.В., Исаенко Л.И., Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ //ФТТ 2002 Т.44, вып.6 С. 1039-1047
99. Огородников И.Н., Яковлев В.Ю., Исаенко Л.И. Метастабильное оптическое поглощение и люминесценция кристаллов трибората лития LiB_3O_5 . //ФТТ 2003. Т.45, N.5. С.803-811.
100. Ogorodnikov I.N., Yakovlev V.Yu., Ionic and electronic recombination processes in non-linear optical crystals //Phys. Status Solidi (c). 2005. V.2, N1. P.641-644.

101. Kuznetsov A.Yu., Sobolev A.B., Ogorodnikov I.N., Kruzhalov A.V., Electronic Structure of a LiB_3O_5 nonlinear optical crystals //Radiat. Eff. Defect. Solid. 1995. V.134, N1-4. P.69-73.
102. Кузнецов А.Ю., Исаенко Л.И., Кружалов А.В., Огородников И.Н., Соболев А.Б., Электронная структура кристаллов тетрабората лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Кластерные расчеты и рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия //ФТТ 1999 Т.41, вып.1. С.57-59.
103. Maeda M., Tachi H., Honda K., Suzuki I., Dielectric, elastic and piezoelectric properties of $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ single-crystals in the temperature-range from 4 K to 900 K //Jpn. J. Appl. Phys. 1994. V.33, N4A. P. 1965-1969.
104. Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кузнецов А.Ю., Иванов В.Ю., Кружалов А.В., Маслов А.А., Ольховая Л.А., Радиационные центры окраски в нелинейных кристаллах LiB_3O_5 // Письма в ЖТФ 1993. Т.19, N.16. С. 42-47.
105. Огородников И.Н., Кудяков С.В., Кузнецов А.Ю., Иванов В.Ю., Кружалов А.В., Маслов В.А., Ольховая Л.А., Неизотермическая релаксация парамагнитных центров в кристаллах LiB_3O_5 // Письма в ЖТФ 1993. Т.19, N.13,С. 77-80.
106. Огородников И.Н., Киселева М.С., Седунова И.Н., Кинетика туннельного переноса электрона, стимулированного подвижностью катионов лития в кристаллах ортобората лития-гадолиния // Химия высоких энергий. 2012, Т. 46, вып. 3. С. 199-204.
107. Ogorodnikov I. N., Kiseleva M. S., Vostrov D.O., Yakovlev V.Yu., Cathodoluminescence kinetics of $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ crystals// J. Lumin. 2015, V.158. P.252-259.
108. Ogorodnikov I. N., Kiseleva M. S., Vostrov D.O., Sedunova I. N., Yakovlev V.Yu., Optical and luminescence properties of lithium gadolinium orthoborate // Изв. ВУЗов. Физика. 2014, Т. 57, вып. 12/3. С. 32-36.
109. Огородников И.Н., Порывай Н.Е., Пустоваров В.А., Толмачев А.В., Явецкий Р.П., Яковлев В.Ю., Короткоживущее оптическое по-

- глощение дырочных поляронов в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ // Физика твердого тела. 2009, Т. 51, вып.6. С. 1097-1103.
110. Ogorodnikov I.N., Poryvai N.E., Pustovarov, V.A., Tolmachev A.V., Yavetskiy R.P., Yakovlev, V.Yu., Short-living defects and recombination processes in $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals // Radiat. Meas. 2010, V. 45(3–6). P.336-339.
111. Востров Д.О., Электронные возбуждения, люминесценция и термостимулированные рекомбинационные процессы в монокристаллах и кристалловолокнах $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9:\text{Ce}$. Дисс. ... канд. физ-мат. наук. Екатеринбург, 2015. 178 с.
112. Соломонов В.И., Михайлов С.Г., Импульсная катодолюминесценция и ее применение для анализа конденсированных веществ. Екатеринбург: УрО РАН, 2003. 183 с.
113. Solomonov V.I., Spirina A.V., What is the Pulsed Cathodoluminescence? // Cathodoluminescence. /Ed. Naoki Yamamoto. Rijeka, Croatia: InTech, , 2012. P.31-50.
114. Kbala M., Levasseur A., Fouassier C., Hagenmuller P., Etude de la conductivite ionique de nouveaux borates doubles de type: $\text{Li}_{6-x}\text{Ln}_{1-x}\text{T}_x(\text{BO}_3)_3$, Ln = terre rare, T = element tetravalent // Solid State Ionics. 1982, V 6 (2), P.191-194.
115. Огородников И.Н., Седунова И.Н., Исаенко Л.И., Журков С.А., Люминесценция и электронные возбуждения в кристаллах $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}^{3+}$ // Физика твердого тела. 2012. Т.54, вып.3. С. 457-464.
116. Ogorodnikov I.N., Vostrov D.O., Pustovarov V.A., Sedunova I.N., Thermoluminescence kinetics of $\text{Li}_6\text{GdB}_3\text{O}_9$ crystals // Opt. Mater. 2014. V.36, Is.9. P.1571–1579.
117. Ogorodnikov I.N., Pustovarov V.A., Luminescence of $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ crystals upon ultraviolet and inner-shell excitations //J. Luminesc. 2013. V.134. P.113–125.

118. Kelly P., Bräunlich P., I. Phenomenological Theory of Thermoluminescence // Phys. Rev. B 1970. V.1, Is.4. P.1587-1595.