

КИНЕТИКА ТУННЕЛЬНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНА МЕЖДУ АНТИМОРФНЫМИ ДЕФЕКТАМИ В ОПТИЧЕСКИХ КРИСТАЛЛАХ С ПОДВИЖНЫМИ КАТИОНАМИ

И. Н. Огородников, М. С. Киселева*

*Уральский федеральный университет
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 ноября 2011 г.

В рамках теории диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации проведен анализ экспериментальных данных по короткоживущему оптическому поглощению в видимой и ультрафиолетовой областях спектра для широкозонных оптических кристаллов боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ и дигидрофосфатов калия KH_2PO_4 и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Показано, что импульсное радиационное воздействие наносекундной длительности приводит к формированию в данных кристаллах пар дефектов в виде дырочных центров поляронного типа и электронных центров на основе междоузельных катионов, кинетика релаксации которых в широкой временной области 10^{-8} – 10^{-5} с описывается предложенной в работе моделью туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами катионной подрешетки в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров рекомбинационного процесса. Для каждого из перечисленных кристаллов определены численные значения кинетических параметров и рассчитаны временные зависимости констант скоростей реакций, что дает возможность моделировать динамику изменения оптических свойств данных материалов в условиях импульсного радиационного воздействия.

1. ВВЕДЕНИЕ

Туннельный перенос электрона между локализованными состояниями дефектов в диэлектрических материалах играет важную роль во многих физических, химических и биологических процессах [1–4]. Многочисленные работы (например, [5–7]) посвящены разработке моделей конкретных процессов в твердом теле с учетом туннельного переноса электрона. Важной особенностью туннельного переноса электрона в твердом теле является наличие распределения реагентов по расстояниям между дефектами. В системе подвижных дефектов возможно термостимулированное изменение этого распределения, что существенно усложняет физическую картину. В [8] обобщены результаты разработки общей теории туннельного переноса электрона, стимулированного подвижностью дефектов. Однако адаптация этой теории к описанию конкретных объектов в каждом случае требует отдельного рассмотрения.

В настоящей работе представлена модель, опи-

сывающая кинетику туннельного переноса электрона между подвижными дефектами, и проведено ее сопоставление с экспериментальными данными по кинетике затухания короткоживущего (transient) оптического поглощения для широкозонных (с шириной запрещенной зоны $E_g = 8.5$ – 9.0 эВ) оптических кристаллов боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (LTB), LiB_3O_5 (LBO), $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ (LGBO) и дигидрофосфатов калия KH_2PO_4 (KDP) и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (ADP). Эти материалы интенсивно исследуются в последние годы как с точки зрения изучения их фундаментальных свойств, так и в плане их практического применения в качестве детекторных, преобразующих и волноводных оптических сред для широкой области спектра, включая ближний инфракрасный диапазон, видимую область и область дальнего ультрафиолета. Так, например, диапазон оптической прозрачности LBO, являющегося типичным представителем этой группы кристаллов, простирается от 159 до 3500 нм [9].

Данные кристаллы имеют сравнительно низкую симметрию кристаллической решетки и сложную элементарную ячейку, состоящую из нескольких де-

*E-mail: igor.ogorodnikov@bk.ru

Таблица 1. Кристаллографические параметры исследованных кристаллов при 293 К

Параметр	LGBO	LBO	LTB	ADP	KDP
Группа симметрии	$P2_1\bar{c}$	$Pna2_1$	$I4_1cd$	$I\bar{4}2d$	$I\bar{4}2d$
a , нм	0.7228	0.8447	0.9477	0.7499	0.7453
b , нм	1.6506	0.7379	$b = a$	$b = a$	$b = a$
c , нм	0.6693	0.5140	1.0286	0.7549	0.6975
β	105.37°	90°	90°	90°	90°
Z	4	4	8	4	4
Количество атомов	76	36	104	48	32
Плотность, г·см ⁻³	3.500	2.470	2.440	1.803	2.338
Ссылка	[15, 16]	[9]	[10, 11]	[13, 14]	[13, 14]

Примечание: Z — количество формульных единиц в элементарной ячейке.

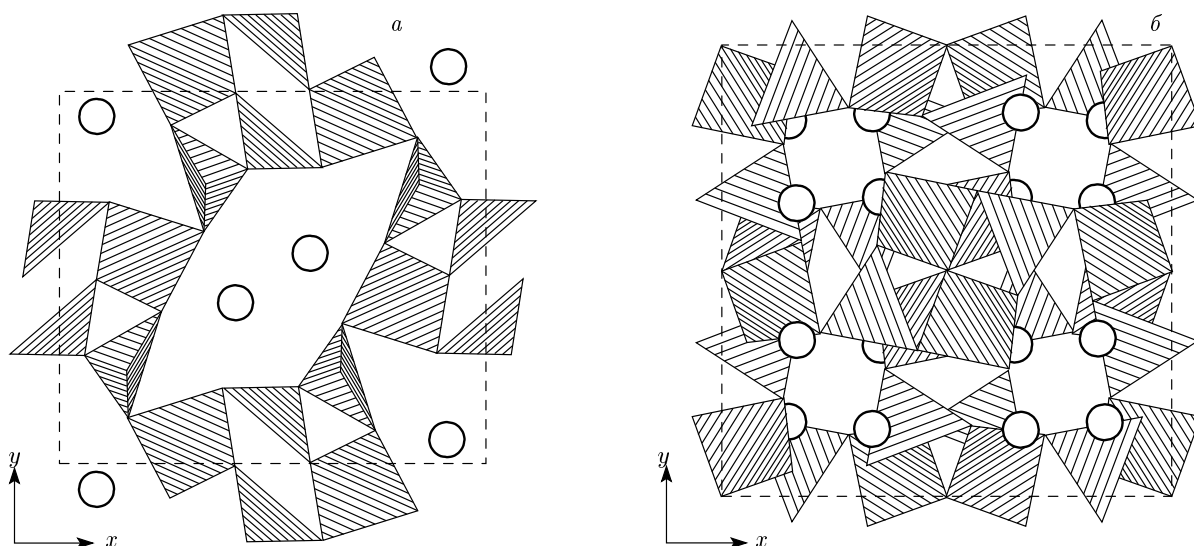


Рис. 1. Фрагменты структуры кристаллов LBO (а) и LTB (б), построенные по кристаллографическим данным работ [12, 17]. Заштрихованные треугольники и тетраэдры соответствуют борокислородным группам BO_3 и BO_4 , светлые кружки изображают атомы лития. Штриховой линией обозначены границы элементарной ячейки

саятков атомов (табл. 1, рис. 1). В каждом из этих соединений можно выделить борокислородную или дигидрофосфатную анионную группу. Их отличительной чертой является контраст между сугубо ковалентными химическими связями внутри анионных групп и сравнительно слабыми ионными связями между катионом лития или водорода и соответствующей анионной группой [9–16]. С точки зрения динамики решетки, данные кристаллы являются представителями обширного класса широкозонных оксидных диэлектриков с подвижными катионами. Наличие подрешетки слабосвязанных катионов лития

или водорода в сочетании с устойчивым анионным каркасом должно самым серьезным образом сказываться на динамике электронных возбуждений и особенностях радиационного дефектообразования. Особую остроту эта проблема приобретает в случае легких подвижных катионов малого радиуса, например катионов лития или водорода. Однако, несмотря на очевидную важность рассматриваемого явления, систематического исследования формирования и эволюции короткоживущих радиационных дефектов в данных кристаллах до начала наших работ практически никем не проводилось. Особенно это касается

наносекундной временной области. Известно лишь несколько работ в данном направлении. Так, при облучении кристалла KDP мощным лазерным излучением (1 ГВт/см^2 , $\lambda = 266 \text{ нм}$) при комнатной температуре обнаружено формирование широкой полосы короткоживущего оптического поглощения (КОП), перекрывающей большую часть видимого и ближний ультрафиолетовый диапазоны спектра [18]. В работе [19] были выполнены полуколичественные измерения кинетики затухания КОП и на их основе приближенно оценено влияние КОП на генерацию четвертой гармоники в кристалле KDP. В [20] проведено измерение КОП кристалла KDP при возбуждении электронным пучком микросекундной длительности. Полученные в наших предыдущих работах экспериментальные результаты по импульсной абсорбционной спектроскопии кристаллов LTV [21], LBO [22, 26], LGBO [27, 28], ADP и KDP [29] показали, что короткий импульс сравнительно умеренного радиационного воздействия (электронный пучок с энергией $E_e = 200 \text{ кэВ}$ и длительностью $\tau_e = 10 \text{ нс}$) приводит к формированию в катионной подрешетке данных кристаллов антиморфных дефектов «вакансия – междоузельный атом», являющихся прекурсорами для последующего формирования различных электронных и дырочных центров окраски.

К настоящему времени в кристаллах боратов лития идентифицированы дырочные центры поляронного типа с общим наименованием O^- -центры (дырка, локализованная на $2p$ -орбитали кислорода в окрестности какого-либо дефекта или структурной неоднородности) [30–35]. Электронный Li^0 -центр в боратах лития представляет собой междоузельный атом лития [21, 26–28, 30]. В кристаллах KDP и ADP идентифицированы дырочные центры поляронного типа в виде А-радикала (дырка, локализованная на $2p$ -орбитали кислорода в окрестности вакансии иона водорода) и автолокализованные дырки [36–41]. Электронный H^0 -центр в KDP и ADP представляет собой междоузельный атом водорода [42].

Экспериментальные данные по диффузии и ионной электропроводности свидетельствуют о том, что при комнатной температуре ионы лития в LTV [43, 44], LBO [17] и ионы водорода в KDP [45], ADP [46] являются подвижными и совершают термостимулированную миграцию. В наших предыдущих работах [21, 26–29, 47–49] методом импульсной абсорбционной спектроскопии с временным разрешением было выполнено исследование кинетики затухания КОП в данных кристаллах при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности.

Релаксация наведенной оптической плотности после импульсного радиационного воздействия зарегистрирована в течение восьми–деяти декад времени затухания. На качественном уровне было установлено, что кинетика затухания КОП в широкой временной области контролируется процессом туннельного переноса электрона между электронными и дырочными центрами [21, 26, 27, 29]. Однако количественного изучения кинетики затухания КОП не проводилось. Это дает основания для обсуждения кинетики затухания КОП данных кристаллов в рамках модели туннельного переноса электрона в условиях термостимулированной подвижности одного или обоих рекомбинирующих реагентов системы.

Целью настоящей работы явилось изучение кинетики туннельного переноса электрона в условиях подвижности реагентов в кристаллах боратов лития, дигидрофосфатов калия и аммония, выполненное методом математического моделирования в сопоставлении с ранее полученными экспериментальными данными по кинетике затухания КОП радиационных дефектов, индуцированных электронным пучком наносекундной длительности.

2. МАТЕМАТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

2.1. Формулировка модели

Рассмотрим систему, состоящую из дефектов двух типов. К первой группе (дефекты А-типа) отнесем дырочные центры в виде катионной вакансии, захватившей дырку (O^- -центры в боратах, А-радикалы в дигидрофосфатах). Вторая группа (дефекты В-типа) представлена электронными центрами в виде подвижных междоузельных атомов Li^0 или H^0 . Туннельный перенос электрона между дефектами В и А приводит к их исчезновению в результате перезарядки. Кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных реагентов в общем случае может быть описана с помощью уравнения Смолуховского (1) для корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов [8]. В рамках линейного приближения для описания динамики процесса рекомбинации дефектов двух типов $A + B \rightarrow 0$ рассматривают только макроскопические концентрации этих дефектов (n_A, n_B) и парные корреляционные функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов:

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = \nabla D \nabla Y(r, t) - W(r)Y(r, t), \quad (1)$$

где D — коэффициент диффузии; $W(r)$ — вероятность гибели дефектов при рекомбинации; r — рас-

стояние между дефектами; t — время. Для дистанционных реакций, в частности туннельного переноса электрона

$$W(r) = W_0 \exp(-r/a_B), \quad (2)$$

где a_B — половина радиуса Бора волновой функции электронного центра, W_0 — предэкспоненциальный множитель. Для конкурирующего процесса — аннигиляции комплементарных дефектов в результате контактной реакции — выражение для вероятности принимает вид

$$W(r) = W_0 \theta(r - r_0), \quad (3)$$

где θ — функция Хэвисайда, r_0 — радиус черной сферы рекомбинации для контактной реакции.

Начальные и граничные условия для данного уравнения:

$$Y(r_0, t) = 0$$

— условие Смолуховского,

$$Y(\infty, t) = 1$$

— условие нормировки при отсутствии корреляций для дефектов, бесконечно удаленных друг от друга,

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

где n_0 — начальная концентрация дефектов, средняя по объему, $f(r) = (1/b) \exp(-r/b)$ — начальное распределение дефектов, b — половина характерного расстояния между дефектами. Функция начального распределения дефектов нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1. \quad (4)$$

Временную зависимость константы скорости реакции при этом можно записать в следующем виде:

$$K(t) = \int_V W(r) Y(r, t) dV. \quad (5)$$

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

$$\frac{dn_A(t)}{dt} = -K(t)n_A(t)n_B(t). \quad (6)$$

В случае переходной кинетики диффузионно-контролируемой туннельной реакции временное поведение парной корреляционной функции $Y(r, t)$

не поддается аналитическому исследованию [8]. В этом случае более информативен численный расчет $Y(r, t)$ и соответствующих временных зависимостей $K(t)$ и $n(t)$. В настоящей работе уравнение (1) решалось численным методом с использованием конечно-разностной схемы Кранка–Никлсона в сферической системе координат; при этом аппроксимацию производных проводилась с двойной точностью. Данная конечно-разностная схема обладает сходимостью, но на каждом шаге требует решения трехточечного конечно-разностного уравнения. Трехдиагональный вид матрицы системы уравнений позволяет применить безытерационный метод «прогонки» для решения трехточечного конечно-разностного уравнения. Реализация конечно-разностной численной схемы осуществлена с помощью разработанного авторами программного обеспечения [50].

2.2. Параметризация и результаты расчета

Параметризацию модели проводили путем сопоставления с полученными ранее экспериментальными данными по кинетике затухания КОП в кристаллах боратов лития, дигидрофосфатов калия и аммония [21, 26, 27, 29]. При сопоставлении экспериментальных и расчетных данных принято, что в соответствии с формулой Смакулы величина регистрируемой в эксперименте наведенной оптической плотности пропорциональна концентрации актуальных дефектов. Поэтому кинетика затухания КОП с точностью до масштабного множителя сопоставима по профилю с кинетикой изменения концентрации дефектов $n(t)$.

Нам не известны экспериментальные работы по диффузии антиморфных дефектов литиевой и водородной подрешеток в этих материалах, однако есть надежные данные по ионной электропроводности $\sigma(T)$ на переменном токе кристаллов LTB [43], LBO [17], ADP [46] и KDP [45] в области температур от комнатной до $T > 500$ К. Для кристалла LGBO данные по диффузии и ионному транспорту не известны, но есть результаты по изоморфному соединению $\text{Li}_6\text{Y}(\text{VO}_3)_3$ [51]. Все экспериментальные данные свидетельствуют о том, 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

$$\frac{D(T)}{\sigma(T)} = \frac{k_B T}{ne^2}, \quad (7)$$

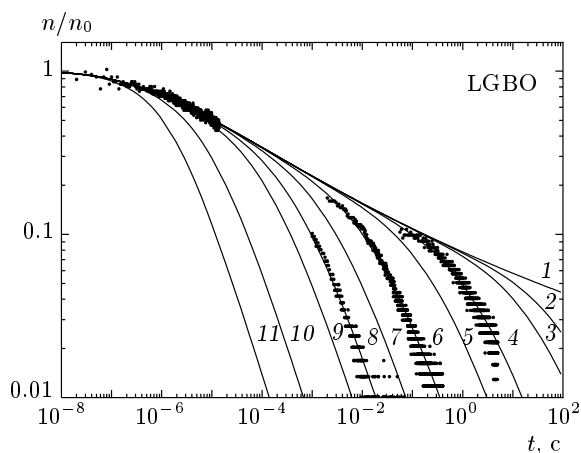


Рис. 2. Временные зависимости относительной концентрации дефектов n/n_0 для кристаллов LGBO при T [K] = 200 (1), 260 (2), 270 (3), 293 (4), 310 (5), 340 (6), 360 (7), 380 (8), 400 (9), 450 (10), 500 (11). Точками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП в этих кристаллах

где e — заряд электрона, T — температура. Температурная зависимость коэффициента диффузии имеет вид

$$D(T) = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (8)$$

где D_0 — константа, E — энергия термической активации, k_B — постоянная Больцмана. В качестве параметра E в расчетах использовали энергию активации ионной электропроводности. 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. 2).

На рис. 2–4 представлены результаты расчета кинетики туннельного переноса электрона в условиях диффузионно-контролируемой подвижности дефектов для кристаллов LGBO, LTB, LBO, ADP и KDP при различных параметрах расчета. Расчетные значения $n(t)$ при 293 К сопоставлены с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП для кристаллов боратов лития, дигидрофосфатов калия и аммония, измеренными в видимой и ультрафиолетовой областях спектра в наших предыдущих работах [21, 26, 27, 29]. В табл. 2 приведены численные значения параметров модели, полученные в результате наилучшей аппроксимации этих

экспериментальных данных. При больших начальных концентрациях дефектов ($n_0 = 10^{24} \text{ м}^{-3}$) отношение $f(x)/n_0 \rightarrow 0$. Поэтому в расчетах использовали хаотическое начальное распределение дефектов $Y(r, 0) \approx 1$.

Как видно из приведенных рис. 2, 3, данная модель вполне удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными, полученными с помощью метода импульсной абсорбционной оптической спектроскопии с наносекундным временным разрешением. 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 более детальному обсуждению кинетики затухания КОП при различных температурах в области 200–500 К.

3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При комнатной температуре во всех исследованных кристаллах имеется система подвижных дефектов. В кристаллах дигидрофосфатов подвижными дефектами являются междоузельные атомы водорода H^0 , а в боратах лития — междоузельные атомы лития Li^0 . Подвижность дефектов носит термостимулированный характер, поэтому ниже определенной температуры, характерной для данного кристалла, дефекты могут считаться неподвижными. Для кристаллов дигидрофосфатов калия и аммония такой температурой является температура Кюри $T_C = 123 \text{ К}$ (KDP) и $T_C = 148 \text{ К}$ (ADP) [13, 14, 45, 46]. В параэлектрической фазе водородная подрешетка этих кристаллов является подвижной. Кристаллы боратов лития не проявляют сегнетоэлектрических свойств, однако обнаружены экспериментальные свидетельства подвижности катионов в литиевой подрешетке этих кристаллов при температурах выше 200 К [17, 30, 31, 43]. Кинетика туннельного переноса электрона между дефектами в системах неподвижных и подвижных дефектов будет различной. Рассмотрим эти случаи более детально. Для удобства дальнейшего анализа определим безразмерные переменные $t' = W_0 t$, $x = r/a_B$ и $D' = D/W_0 a_B^2$.

3.1. Система неподвижных дефектов

В системе неподвижных дефектов основной реакцией является туннельный перенос электрона. При

Таблица 2. Параметры и результаты расчета

Параметр	LGBO	LBO	LTV	ADP	KDP
$D_0, 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$	$1 \cdot 10^6$	1.03	1.06	30	0.3
$E, \text{ эВ}$	0.85	0.38*	0.38*	0.48*	0.53*
$W_0, \text{ ГГц}$	0.300	0.006	0.006	50	10
$a_B, \text{ нм}$	0.70	1.00	0.90	0.55	0.46
$n_0, 10^{24} \text{ м}^{-3}$	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0
$t_0, \text{ нс}$	3.3	167	167	0.02	0.10
$K(0), 10^{-18} \text{ м}^3/\text{с}$	2.59	0.15	0.11	209	24.5
$10^3 p_0$	3.02	12.57	9.16	2.09	1.22
$D, 10^{-15} \text{ м}^2/\text{с}$	0.03	3.0	3.1	1.7	0.003
$10^7 D' (293 \text{ К})$	1.63	4990	6340	1.10	0.011
$\eta (400 \text{ К})$	370	22	16	$2.3 \cdot 10^4$	$1.1 \cdot 10^6$
$R_s, \text{ нм} (200 \text{ К})$	21.9	14.6	12.9	13.7	14.0

Примечание. *Энергии активации взяты из работ [17] (LBO), [43] (LTV), [46] (ADP) и [45] (KDP); $t_0 = W_0^{-1}$; $K(0) = 8\pi a_B^3 W_0$; $p_0 = 4\pi a_B^3 n_0$; D – расчетное значение коэффициента диффузии при $T = 293 \text{ К}$; $D' = D/W_0 a_B^2$; $\eta = \exp(-r_0/a_B)/D'$; $R_s = -a_B \ln D'$.

$D = 0$ кинетическое уравнение (1) приобретает простой вид:

$$\frac{\partial Y(x, t')}{\partial t'} = -e^{-x} Y(x, t'). \quad (9)$$

Для хаотического начального распределения $Y(x, 0) = 1$ оно имеет решение

$$Y(x, t') = \exp[-t' \exp(-x)]. \quad (10)$$

На рис. 4 приведено семейство кривых $Y(x, t')$, построенных для различных моментов времени t' . Из рис. 4 видно, что фронт туннельной рекомбинации перемещается с течением времени в пространстве одинаково (синхронно) для различных значений корреляционной функции $Y(x, t')$. Временная зависимость константы скорости (5) реакции при этом может быть записана в виде

$$K(t') = \frac{K(0)}{2} \int_0^\infty x^2 e^{-x} Y(x, t') dx, \quad (11)$$

где $K(0) = 8\pi a_B^3 W_0$. При малых временах затухания ($t' \ll 1$) корреляционная функция $Y(x, t') \approx 1$. Из (11) следует, что в этом случае $K(t') = K(0)$. При больших временах затухания ($t' \gg 1$) функция $K(t')$ в двойных логарифмических координатах монотонно уменьшается со временем (рис. 5а). Действительно, вероятность $W(x)$ туннельного переноса электрона экспоненциально зависит от расстояния x между

дефектами. Близкие пары дефектов с наибольшими значениями $W(x)$ рекомбинируют первыми. С течением времени фронт рекомбинации смещается на большие расстояния x , характеризующиеся меньшими значениями $W(x)$, что и обуславливает наблюдаемое уменьшение константы скорости реакции $K(t')$ со временем. Однако из рис. 5а видно, что закон уменьшения $K(t')$ в двойных логарифмических координатах отличается от линейного: модуль тангенса угла наклона возрастает со временем. Это должно обуславливать соответствующее замедление в кинетике изменения концентрации дефектов.

При импульсном радиационном воздействии происходит создание френкелевских пар дефектов катионной подрешетки, что предполагает равенство концентраций создаваемых антиморфных дефектов, $n_A = n_B = n$. В этом случае уравнение (6) имеет аналитическое решение, которое удобно записать в безразмерном виде:

$$\frac{n(t')}{n_0} = \left(1 + 2p_0 \int_0^{t'} \frac{K(t')}{K(0)} dt' \right)^{-1}, \quad (12)$$

где n_0 – начальная концентрация дефектов; $p_0 = 4\pi a_B^3 n_0$. На рис. 5б приведены кинетики изменения концентрации дефектов для одной и той же временной зависимости константы скорости реакции $K(t')$, рассчитанные при различных значениях пара-

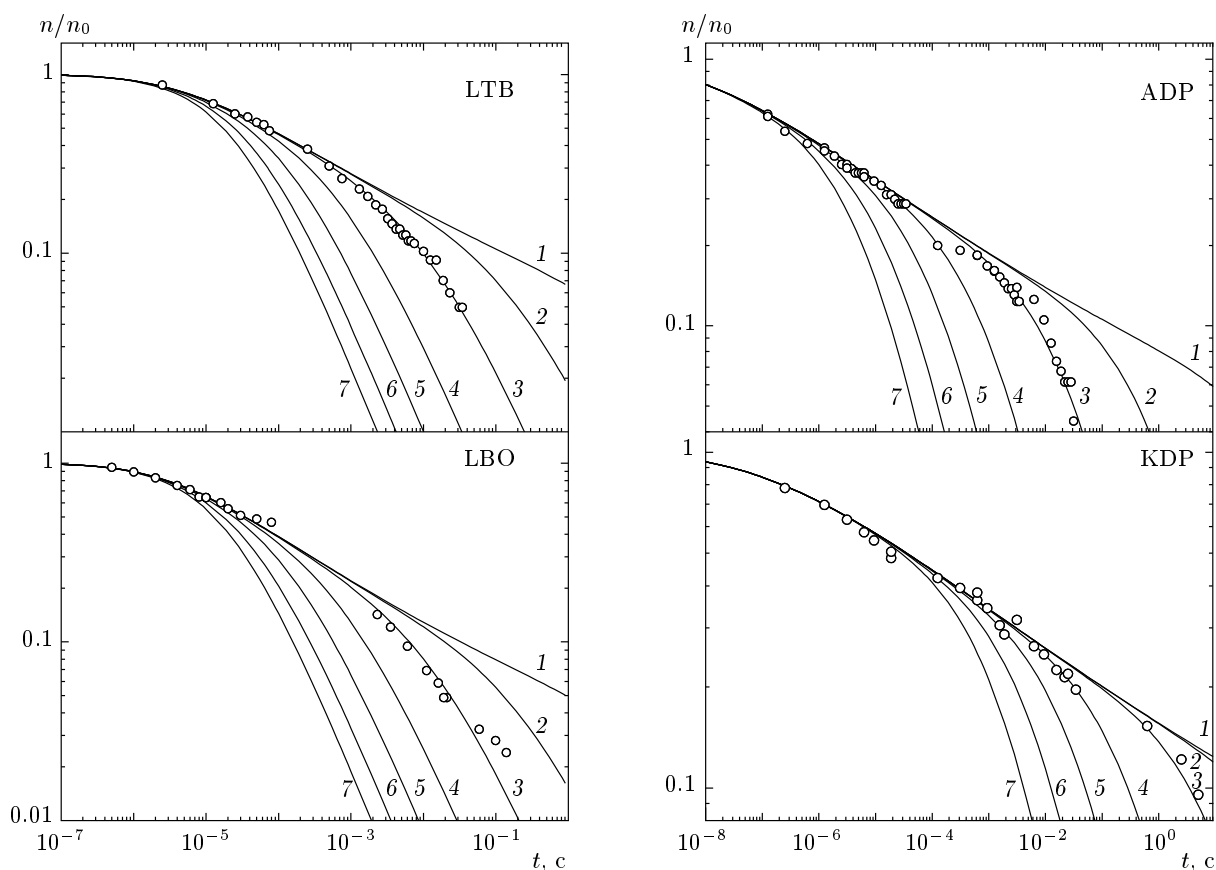


Рис. 3. Временные зависимости относительной концентрации дефектов n/n_0 для кристаллов LTB, LBO, ADP и KDP при T [K] = 200 (1), 250 (2), 293 (3), 350 (4), 400 (5), 450 (6), 500 (7). Светлыми кружками показаны экспериментальные данные по кинетике затухания КОП в этих кристаллах

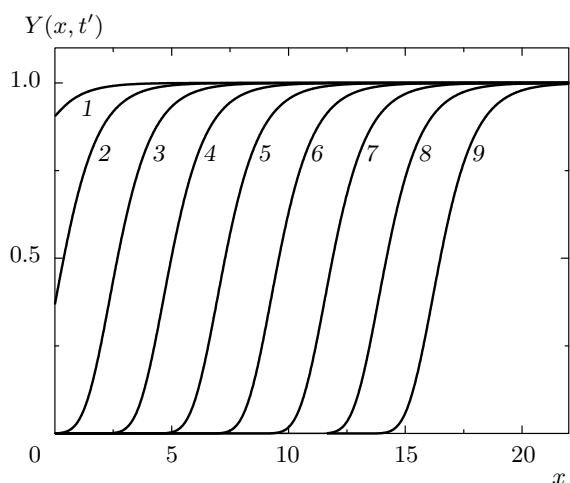


Рис. 4. Корреляционные функции $Y(x, t')$ разнотипных дефектов для системы неподвижных реагентов в моменты времени $t' = W_0 t = 0.1$ (1), 1 (2), 10 (3), 100 (4), 10^3 (5), 10^4 (6), 10^5 (7), 10^6 (8), 10^7 (9)

метра p_0 . Из этих результатов видно, что для одной и той же константы скорости реакции могут наблюдаться различные кинетики изменения концентрации дефектов. Расчетная кинетика в двойных логарифмических координатах изменяется от постоянного уровня до спадающей прямой с тангенсом угла наклона, который слабо зависит от времени затухания. В ограниченном диапазоне времен затухания эта кинетика в двойных логарифмических координатах может быть аппроксимирована прямой.

При увеличении значения параметра p_0 кинетика затухания $n(t')$ становится более быстрой. Поскольку $p_0 \propto a_B^3 n_0$, очевидно, что p_0 будет возрастать при увеличении как радиуса Бора, так и начальной концентрации дефектов. В табл. 2 для всех исследованных кристаллов приведены рассчитанные значения $t_0 = W_0^{-1}$, $K(0)$ и p_0 , соответствующие экспериментальным данным по кинетике затухания КОП в этих кристаллах. Из сопоставления рис. 5б и табл. 2 следуют два важных вывода. Во-первых, по значению параметра p_0 наблюдаемые в эксперименте кинети-

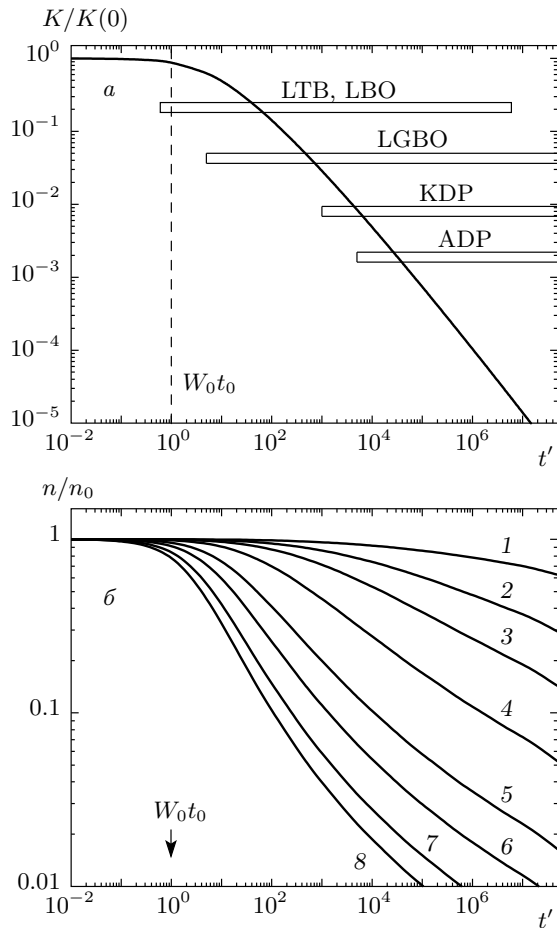


Рис. 5. Временные зависимости константы скорости реакции $K/K(0)$ (а) и относительной концентрации дефектов n/n_0 (б) для системы неподвижных дефектов при значениях параметра $10^3 p_0 = 0.25$ (1), 1.0 (2), 2.5 (3), 7.5 (4), 25 (5), 50 (6), 100 (7), 150 (8). Светлыми горизонтальными полосами показаны временные диапазоны, в которых измерены кинетики затухания КОП, приведенные на рис. 2, 3

ки затухания $n(t')$ в системе неподвижных дефектов можно сопоставить с теоретическими кривыми на рис. 5б: кривая 2 — ADP, KDP; 3 — LGBO; 4 — LTB, LBO. Во-вторых, значение t_0 для кристаллов ADP и KDP почти на два порядка меньше длительности τ_e импульса возбуждения, поэтому кинетики затухания КОП для этих кристаллов во всем измеренном диапазоне соответствуют случаю $t' \gg 1$. Для LTB и LBO $t_0 \gg \tau_e$, поэтому в диапазоне измерения времен затухания кинетики КОП в этих кристаллах наблюдаются оба случая и переход от случая $t' \ll 1$ к $t' \gg 1$. Для кристалла LGBO $t_0 \approx \tau_e$, поэтому

левая граница диапазона измерения времен затухания в этом кристалле соответствует случаю $t' > 1$ (рис. 5б).

Для приближенного описания системы неподвижных дефектов в работе [8] введено понятие эффективного радиуса статической туннельной перезарядки, определение которого в наших обозначениях имеет вид

$$R(t') = a_B \ln t', \tag{13}$$

где $R(t')$ — расстояние, ближе которого все дефекты к моменту времени $t' \gg 1$ уже прорекомбинировали. В этом случае при хаотическом распределении дефектов равной концентрации имеет место приближенное соотношение [5]

$$n^{-1}(t') = n_0^{-1} + \frac{4}{3}\pi R^3(t'). \tag{14}$$

Первое слагаемое в правой части соответствует объему, приходящемуся на один дефект в начальный момент времени. Второе слагаемое соответствует объему, в котором к моменту времени t' все дефекты уже прорекомбинировали. Зависимость (14) в области времен затухания $t' \gg 1$ позволяет, во-первых, приближенно описать аналитическим выражением кинетику затухания $n(t')$ для системы неподвижных дефектов, во-вторых, позволяет получить выражение для модуля тангенса угла наклона p для прямой, аппроксимирующей эту кинетику в двойных логарифмических координатах:

$$p = p_0 \ln^2 t'. \tag{15}$$

Это соответствует известному эмпирическому степенному закону затухания процесса туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов, $n(t) \propto t^{-p}$ [5].

3.2. Система подвижных дефектов

Для системы подвижных дефектов в однородной среде кинетическое уравнение (1) в безразмерных переменных имеет вид

$$\frac{\partial Y(x, t')}{\partial t'} = D' \Delta Y(x, t') - e^{-x} Y(x, t'). \tag{16}$$

На рис. 6 приведены результаты численного решения этого уравнения для различных значений параметра D' . Из рис. 6а видно, что при малых значениях параметра $D' = 2.6 \cdot 10^{-14}$ корреляционные функции $Y(x, t')$ разнотипных дефектов соответствуют таковым для системы неподвижных дефектов (рис. 4).

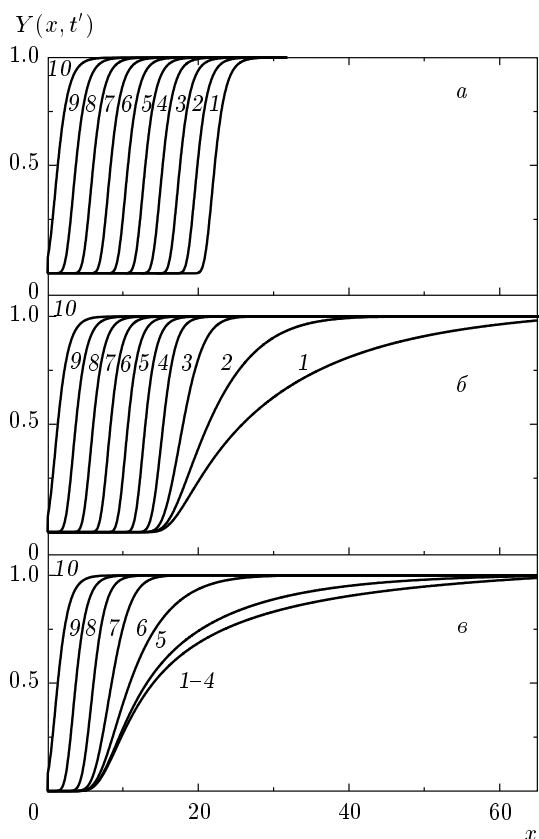


Рис. 6. Корреляционные функции $Y(x, t')$ разнотипных дефектов для системы подвижных дефектов при $D' = 2.6 \cdot 10^{-14}$ (а), $1.6 \cdot 10^{-7}$ (б), $1.3 \cdot 10^{-3}$ (в). На каждом рисунке приведено семейство кривых $Y(x, t')$ для моментов времени $t' = 3 \cdot 10^9$ (1); $3 \cdot 10^8$ (2);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

На рис. 6б приведен промежуточный случай подвижных дефектов ($D' = 1.6 \cdot 10^{-7}$). Появление подвижности у дефектов приводит к искажению фронта рекомбинации: большим значениям функции $Y(x, t')$ (кривые 1–3 на рис. 6б) соответствуют большие перемещения в пространстве. При малых временах затухания доминирует туннельный процесс, при больших — диффузионно-контролируемая реакция. При дальнейшем увеличении степени подвижности дефектов ($D' = 1.3 \cdot 10^{-3}$) искажение фронта рекомбинации становится еще значительнее, кривые при больших временах затухания достигают асимптотической кривой, сливаются с ней (кривые 1–4 на рис. 6в) и в дальнейшем не зависят от времени затухания. Это соответствует завершению переходной кинетики диффузионно-контролируемой туннельной перезарядки дефектов.

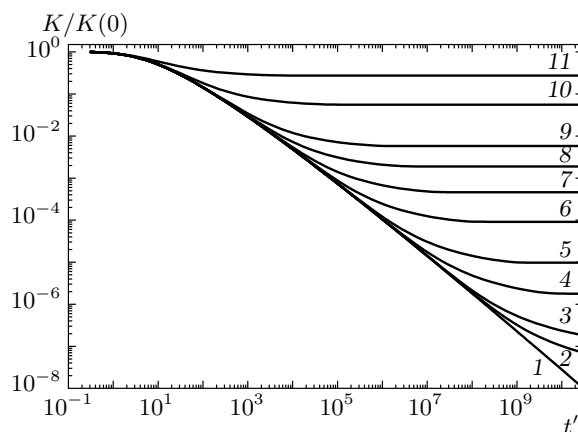


Рис. 7. Временные зависимости константы скорости реакции, $K/K(0)$, для системы подвижных дефектов при значениях параметра $D' = 2.6 \cdot 10^{-14}$ (1); $3.0 \cdot 10^{-9}$ (2); $1.2 \cdot 10^{-8}$ (3); $1.6 \cdot 10^{-7}$ (4); $1.0 \cdot 10^{-6}$ (5); $1.2 \cdot 10^{-5}$ (6); $7.4 \cdot 10^{-5}$ (7); $3.6 \cdot 10^{-4}$ (8); $1.3 \cdot 10^{-3}$ (9); $2.1 \cdot 10^{-2}$ (10); $1.8 \cdot 10^{-1}$ (11)

При появлении подвижности дефектов относительный вклад туннельного процесса и диффузионно-контролируемой реакции в рекомбинационный процесс характеризуют параметром η [8], определение которого в наших обозначениях выглядит следующим образом:

$$\eta = \frac{\exp(-r_0/a_B)}{D'}. \tag{17}$$

При $\eta \gg 1$ имеет место случай сильной туннельной перезарядки. При увеличении коэффициента диффузии, например при нагреве, параметр η уменьшается, и выше определенной температуры диффузионный процесс будет доминировать. В табл. 2 приведены значения параметра η , рассчитанные при $T = 400$ К и $r_0 = 0.5$ нм. Для всех кристаллов при 400 К параметр $\eta \gg 1$. Это означает, что во всей исследованной области температур в данных кристаллах имеет место сильная туннельная перезарядка. Для характеристики процессов в таких условиях введено понятие характерного радиуса R_s сильной туннельной перезарядки [8]:

$$R_s = -a_B \ln D'. \tag{18}$$

Величина характерного радиуса сильной туннельной перезарядки в рассматриваемых кристаллах при низких температурах лежит в диапазоне от 12.9 до 21.9 нм (см. табл. 2).

На рис. 7 приведены временные зависимости константы скорости реакции, рассчитанные для различных значений параметра D' . При малых значени-

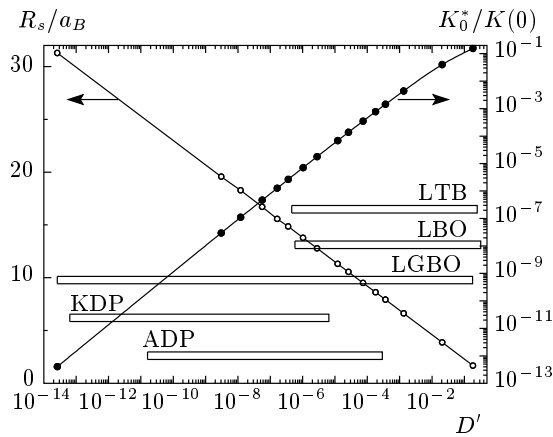


Рис. 8. Зависимости от параметра D' стационарного значения константы скорости реакции, $K_0^*/K(0)$, и эффективного радиуса R_s/a_B для системы подвижных дефектов. Светлыми горизонтальными полосами показаны диапазоны параметра D' , соответствующие температурным интервалам 200–500 К для указанных кристаллов

ях параметра (кривая 1) зависимость $K(t')$ соответствует таковой для системы неподвижных дефектов (см. рис. 4). Возрастание коэффициента диффузии приводит к смещению распределения дефектов в область меньших расстояний x . Это обуславливает некоторую компенсацию уменьшения константы скорости реакции $K(t')$ при больших временах затухания (кривые 2 и 3 на рис. 7). При дальнейшем возрастании параметра D' полная компенсация уменьшения константы скорости реакции достигается в диапазоне исследованных времен затухания и зависимость $K(t')$ выходит на постоянный уровень K_0^* (стационарное значение константы скорости реакции),

$$K_0^* \equiv 4\pi DR_s = -\frac{K(0)}{2} D' \ln D', \quad (19)$$

соответствующий завершению переходной кинетики (кривые 4–11 на рис. 7). На рис. 8 приведены расчетные зависимости K_0^* и R_s от величины параметра D' и указаны диапазоны, соответствующие интервалу температур 200–500 К для всех исследованных кристаллов. Из рис. 8 видно, что при нагреве от 200 до 500 К стационарное значение константы скорости реакции для различных кристаллов возрастает на величину от 4 до 12 порядков, а характерный радиус R_s уменьшается на порядок. Из результатов расчета следует, что при большей подвижности дефектов быстрее происходит завершение переходных процессов и переход к стационарной кинетике рекомбинационного процесса.

Выше на рис. 2, 3 представлены результаты расчета кинетики затухания КОП для температурного диапазона 200–500 К, выполненные в предположении температурной независимости начальной концентрации n_0 дефектов, создаваемых импульсным радиационным воздействием.

Для всех кристаллов искажение фронта рекомбинации на семействе корреляционных функций $Y(x, t')$ соответствует в двойных логарифмических координатах началу отклонения зависимости $n(t')$ от низкотемпературной прямой и последующему ее убыванию по линейному закону с модулем тангенса угла наклона $p = 1$ (см. рис. 2, 3). Известно [8], что для диффузионно-контролируемой реакции асимптотическое описание спада с единичным наклоном соответствует гиперболе первого порядка с постоянной времени затухания t_h . В безразмерных переменных определение постоянной времени имеет вид

$$\frac{1}{t'_h} = 2p_0 \frac{K_0^*}{K(0)} = -p_0 D' \ln D', \quad (20)$$

где $t'_h = W_0 t_h$. Возрастание значения D' с ростом температуры приводит к уменьшению значения t'_h . Из выражения (20) следует, что зависимость $1/t'_h$ с точностью до постоянного множителя $2p_0$ совпадает с зависимостью $K_0^*/K(0)$, приведенной на рис. 8. Очевидно также, что энергия активации, определенная по положению гиперболического спада кривой $n(t')$, будет приблизительно сопоставима с таковой для диффузионного процесса. Это вполне согласуется с данными нашего эксперимента [21, 26–29].

Почти все наблюдаемые особенности кинетики затухания КОП в системе подвижных дефектов могут быть объяснены особенностями временного поведения константы скорости реакции $K(t)$. Однако в рамках допущения о независимости n_0 от температуры начальный участок расчетных кривых на рис. 2, 3 при всех температурах имеет неизменный наклон. В эксперименте наблюдается несколько иная ситуация: с увеличением температуры тангенс угла наклона начального участка кинетики затухания КОП в двойных логарифмических координатах также возрастает по модулю с энергией активации, сопоставимой с таковой для диффузионного процесса [21, 26–29]. В свете развиваемой модели это означает, что при импульсном радиационном воздействии начальная концентрация n_0 создаваемых дефектов в действительности зависит от температуры. Из общих соображений можно предположить, что при импульсном радиационном воздействии происходит образование «близких» пар антиморфных де-

фектов «вакансия – междоузельный ион». При высокой вероятности рекомбинации в близких парах, вероятность выживания этих дефектов напрямую зависит от подвижности междоузельного иона. С увеличением температуры подвижность возрастает, что приводит к возрастанию количества «выживших» дефектов, т. е. к возрастанию с температурой начальной концентрации n_0 дефектов. Однако количественное описание этого процесса требует отдельного исследования.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в настоящей работе в рамках теории диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации проведен анализ экспериментальных данных по короткоживущему оптическому поглощению в видимой и ультрафиолетовой областях спектра для широкозонных оптических кристаллов боратов лития $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, LiB_3O_5 , $\text{Li}_6\text{Gd}(\text{BO}_3)_3$ и дигидрофосфатов калия KH_2PO_4 и аммония $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. Основные результаты заключаются в следующем.

1. Показано, что импульсное радиационное воздействие наносекундной длительности приводит к формированию в данных кристаллах пар дефектов в виде дырочных центров поляронного типа (дырка, локализованная на $2p$ -орбитали кислорода в окрестности катионной вакансии) и электронных центров в виде междоузельных катионов Li^0 или H^0 . Оптические переходы между состояниями валентной зоны и локальным уровнем дырочного центра обуславливают наблюдаемое короткоживущее оптическое поглощение. Кинетика релаксации данных пар дефектов в широкой временной области 10^{-8} – 10 с описывается предложенной в работе моделью туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами катионной подрешетки в условиях термостимулированной подвижности одного из партнеров рекомбинационного процесса.

2. Установлено, что кривая затухания КОП состоит из двух характерных участков. Начальный участок контролируется процессом туннельного переноса электрона, и для его приближенного описания применима формула для туннельной рекомбинации в системе неподвижных дефектов. Конечный участок кривой контролируется преимущественно диффузионным процессом и проявляется в виде спада интенсивности по закону гиперболы первого порядка. При повышении температуры данный участок кривой смещается в область меньших времен затухания. Термостимулированное «укорочение» кинетики характеризуется энергией активации, соответствующей диффузионному процессу.

3. Показано, что при повышении температуры происходит возрастание начальной концентрации n_0 дефектов, создаваемых импульсом возбуждения постоянной интенсивности. Температурная зависимость отрицательного наклона начального участка кривой 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 выступает диффузия. Поэтому энергия активации, определенная по температурной зависимости начального участка кинетики, соответствует таковой для диффузионного процесса.

4. Сложное поведение 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) не применимы для описания такой кинетики. Для каждого из перечисленных кристаллов определены численные значения кинетических параметров и рассчитаны временные зависимости констант скоростей реакций $K(t)$, что дает возможность моделировать динамику изменения оптических свойств данных материалов в условиях импульсного радиационного воздействия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Э. Бурштейн, С. Лундквист, *Туннельные явления в твердых телах*, Мир, Москва (1973).
2. J. J. Hopfield, Proc. Nat. Acad. Sci. USA **71**, 3640 (1974).
3. К. И. Замаараев, Р. Ф. Хайрутдинов, В. П. Жданов, *Туннелирование электронов в химии*, Наука, Новосибирск (1985).
4. В. И. Гольданский, Л. И. Трахтенберг, В. Н. Флеров, *Туннельные явления в химической физике*, Наука, Москва (1986).
5. В. Н. Пармон, Р. Ф. Хайрутдинов, К. И. Замаараев, ФТТ **16**, 2572 (1974).
6. К. А. Насыров, С. С. Шаймеев, В. А. Гриценко, ЖЭТФ **136**, 910 (2009).
7. К. А. Насыров, В. А. Гриценко, ЖЭТФ **139**, 1172 (2011).

8. E. A. Kotomin and V. N. Kuzovkov, *Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions: Cooperative Phenomena in Bimolecular Processes*, Elsevier Sci. Publ., Amsterdam (1996).
9. H. König and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 71 (1978).
10. J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **15**, 190 (1962).
11. J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. B* **24**, 179 (1968).
12. С. Ф. Радаев, Л. А. Мурадян, Л. Ф. Малахова и др., *Кристаллография* **34**, 1400 (1989).
13. B. C. Frazer and R. Pepinsky, *Acta Crystallogr.* **6**, 273 (1953).
14. Э. П. Локшин, *Кристаллография* **41**, 1115 (1996).
15. C. T. Garapon, B. Jacquier, J. P. Chaminade, and C. Fouassier, *J. Luminescence* **34**, 211 (1985).
16. Y. Zhang, X. L. Chen, J. K. Liang, and T. Xu, *J. Alloys Compd.* **348**, 314 (2003).
17. С. Ф. Радаев, Н. И. Сорокин, В. И. Симонов, *ФТТ* **33**, 3597 (1991).
18. J. E. Davis, R. S. Hughes, and H. W. N. Lee, *Chem. Phys. Lett.* **207**, 540 (1993).
19. C. D. Marshall, S. A. Payne, M. A. Hennesian et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **11**, 774 (1994).
20. Г. Н. Пирогова, Ю. В. Воронин, В. Е. Крицкая и др., *Неорганические материалы* **22**, 115 (1986).
21. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, А. В. Кружалов, Л. И. Исаенко, *ФТТ* **44**, 1039 (2002).
22. И. Н. Огородников, А. В. Поротников, С. В. Кудяков и др., *ФТТ* **39**, 1535 (1997).
23. И. Н. Огородников, А. В. Поротников, А. В. Кружалов, В. Ю. Яковлев, *ФТТ* **40**, 2008 (1998).
24. I. N. Ogorodnikov, A. V. Kruzhalov, A. V. Porotnikov, and V. Yu. Yakovlev, *J. Luminescence* **76–77**, 464 (1998).
25. I. N. Ogorodnikov, A. V. Kruzhalov, A. V. Porotnikov, and V. Yu. Yakovlev, *Radiat. Effects and Defects in Solids* **150**, 299 (1999).
26. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, Л. И. Исаенко, *ФТТ* **45**, 803 (2003).
27. И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, В. А. Пустоваров и др., *ФТТ* **51**, 1097 (2009).
28. I. N. Ogorodnikov, N. E. Poryvay, V. A. Pustovarov et al., *Radiat. Measurements* **45**, 336 (2010).
29. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, Б. В. Шульгин, М. К. Сатыбалдиева, *ФТТ* **44**, 845 (2002).
30. И. Н. Огородников, С. В. Кудяков, А. Ю. Кузнецов и др., *Письма в ЖТФ* **19**, 77 (1993).
31. И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов, А. А. Маслаков и др., *Письма в ЖТФ* **19**, 42 (1993).
32. I. N. Ogorodnikov, A. Yu. Kuznetsov, A. V. Kruzhalov, and V. A. Maslov, *Radiat. Effects and Defects in Solids* **136**, 233 (1995).
33. А. В. Поротников, И. Н. Огородников, С. В. Кудяков и др., *ФТТ* **39**, 1380 (1997).
34. I. N. Ogorodnikov, A. V. Porotnikov, S. V. Kudyakov, and A. V. Kruzhalov, *Mater. Sci. Forum* **239–241**, 337 (1997).
35. I. N. Ogorodnikov, L. I. Isaenko, A. V. Kruzhalov, and A. V. Porotnikov, *Radiat. Measurements* **33**, 577 (2001).
36. K. T. Stevens, N. Y. Garces, L. E. Halliburton et al., *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1503 (1999).
37. N. Y. Garces, K. T. Stevens, L. E. Halliburton et al., *J. Appl. Phys.* **89**, 47 (2001).
38. И. Н. Огородников, В. А. Пустоваров, Б. В. Шульгин и др., *Опт. и спектр.* **91**, 243 (2001).
39. И. Н. Огородников, М. Кирм, В. А. Пустоваров, В. С. Черемных, *Опт. и спектр.* **95**, 413 (2003).
40. I. N. Ogorodnikov, M. Kirm, V. A. Pustovarov, and V. S. Cheremnykh, *Radiat. Measurements* **38**, 331 (2004).
41. I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, M. Kirm, and V. S. Cheremnykh, *J. Luminescence* **115**, 69 (2005).
42. S. D. Setzler, K. T. Stevens, L. E. Halliburton et al., *Phys. Rev. B* **57**, 2643 (1998).
43. M. Maeda, H. Tachi, K. Honda, and I. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 1965 (1994).
44. A. E. Aliev, I. N. Kholmamov, and P. K. Khabibullaev, *Sol. St. Ionics* **118**, 111 (1999).
45. J.-H. Park, *Sol. St. Comm.* **123**, 291 (2002).
46. J. M. Pollock and M. Sharan, *J. Chem. Phys.* **51**, 3604 (1969).
47. V. T. Kuanyshev, T. A. Belykh, I. N. Ogorodnikov et al., *Radiat. Measurements* **33**, 503 (2001).
48. I. N. Ogorodnikov and V. Yu. Yakovlev, *Phys. Stat. Sol. (c)* **2**, 641 (2005).
49. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, *Изв. вузов, физика* **54**(1/3), 137 (2011).
50. М. С. Киселева, И. Н. Огородников, Свид. гос. регистр. прогр. для ЭВМ N2011616814 (01.09.2011 г.).
51. M. Kbalá, A. Levasseur, C. Fouassier, and P. Hagemmuller, *Sol. St. Ionics* **6**, 191 (1982).