

ВЛИЯНИЕ ФЛУКТУАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ РЕШЕТКИ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЙ ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ

*И. Н. Огородников**

*Физико-технологический институт,
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620002, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 25 января 2021 г.,
после переработки 24 марта 2021 г.
Принята к публикации 7 апреля 2021 г.

Приведены результаты экспериментального изучения и численного моделирования термостимулированных процессов переноса энергии электронных возбуждений в условиях протекания флуктуационного разупорядочения решетки. Сформулированная модель основана на рассмотрении потока кинетических частиц из возбужденных состояний в основное состояние через потенциальный барьер, параметры которого подвержены влиянию флуктуационного разупорядочения решетки. В рамках развиваемой модели получены соотношения, связывающие параметры термостимулированного процесса переноса энергии электронных возбуждений (средняя высота потенциального барьера \bar{E} , экспериментально наблюдаемая средняя энергия активации $\langle E \rangle$ термостимулированного процесса и условие экстремума потока кинетических частиц) с параметрами процесса разупорядочения решетки. Численными расчетами для различных значений параметров флуктуационного разупорядочения получены зависимости температурного положения и амплитуды максимума потока. Детально рассмотрены два предельных случая влияния процесса разупорядочения на локальное окружение центров захвата, приводящего к уменьшению и увеличению высоты потенциального барьера центров захвата, участвующих в процессе возбуждения рекомбинационной люминесценции. Представлены экспериментальные результаты исследования термостимулированной люминесценции в режиме линейно-осциллирующего нагрева, полученные при $T = 80\text{--}273$ К для нелегированных монокристаллов трибората лития LiB_3O_5 (LBO). Обнаружены появление так называемых спонтанных сцинтилляций ($T < 180$ К) и аномальный рост $\langle E \rangle$ ($T = 100\text{--}140$ К). Наблюдаемые особенности объяснены влиянием термостимулированного ионного процесса в литиевой подрешетке LBO, приводящего к флуктуационной перестройке локального окружения центров захвата B^{2+} , результатом которой является уменьшение высоты потенциального барьера данных центров примерно на 20 %.

DOI: 10.31857/S0044451021090054

1. ВВЕДЕНИЕ

Твердые вещества с подвижными ионами малого радиуса представляют собой обширный класс материалов, в которых наблюдается так называемое разупорядочение подрешетки подвижных ионов, влияющее на процессы переноса энергии электронных возбуждений [1]. Существует большое количество публикаций на эту тему. Однако в качестве примеров ограничимся только двумя работами, имеющими непосредственное отношение к теме на-

стоящей работы: для случая примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах отметим классическую работу, развивающую микроскопическую теорию оптически активных примесных центров малых радиусов [2], и экспериментальную работу, касающуюся оптических процессов с участием примесных центров в LiF [3]. В то же время важное место среди материалов данного класса занимают твердые электролиты с проводимостью по матричным катионам щелочных металлов [4]. В конце 80-х годов прошлого века был предложен и получил широкое распространение класс широкозонных нелинейно-оптических материалов для работы в ультрафиолетовой (УФ) и вакуумной УФ-областях спектра, основой композиции которых

* E-mail: i.n.ogorodnikov@urfu.ru

являются различные варианты боро-кислородного каркаса, в пустотах которого размещены ионы щелочных металлов [5].

К числу таких перспективных нелинейно-оптических материалов относятся, например, кристаллы боратов лития: триборат лития LBO (LiB_3O_5) и тетраборат лития LTB ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$). Они имеют сравнительно низкосимметричную кристаллическую решетку ($Pna2_1$ для LBO и $I4_1cd$ для LTB) и сложную элементарную ячейку, состоящую из 36 (LBO) и 104 (LTB) атомов. В каждом из этих соединений можно выделить борокислородную анионную группу. Их отличительной чертой является контраст между сугубо ковалентными химическими связями внутри анионных групп и сравнительно слабыми ионными связями между катионом лития и соответствующей анионной группой [6–9]. С точки зрения динамики решетки, данные кристаллы являются представителями обширного класса широкозонных оксидных диэлектриков с подвижными катионами. Наличие подрешетки слабосвязанных катионов лития 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, известно лишь небольшое количество публикаций, касающихся систематического исследования влияния подвижности катионов малого радиуса на процессы переноса энергии электронных возбуждений в широкозонных оптических кристаллах. Так, для щелочно-галлоидных кристаллов имеет место основополагающая работа [10], тогда как для нелинейно-оптических кристаллов нам известны только две работы по этой теме [11, 12].

К настоящему времени в нелинейно-оптических 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) [13–18]. Электронный Li^0 -центр в боратах лития представляет собой междоузельный атом лития [13, 19–22].

Экспериментальные данные по диффузии и ионной электропроводности свидетельствуют о том, что при комнатной температуре ионы лития в LTB [23, 24] и LBO [25] являются подвижными и совершают термостимулированную миграцию.

Целью настоящей работы является установление влияния флуктуационных процессов разупорядочения решетки, происходящих с участием подвижных матричных катионов малого радиуса, на термостимулированные процессы переноса энергии электронных возбуждений. В работе развиты простейшие модельные представления, использованные для интерпретации экспериментальных данных по термостимулированной люминесценции в режиме линейно-осциллирующего нагрева.

Статья построена следующим образом: после краткого Введения в разд. 2 обсуждаются физические предпосылки для развития модельных представлений. В разд. 3 сформулированы математическая модель и необходимые приближения, представлены системы уравнений, описывающие нестационарные процессы в электронной подсистеме при возмущающем воздействии термофлуктуационного процесса, протекающего в ионной подсистеме; рассмотрены два предельных случая, важные для последующей интерпретации экспериментальных данных: флуктуационное разупорядочение решетки, приводящее к увеличению и уменьшению высоты потенциального барьера центров захвата. В разд. 4 продемонстрированы результаты исследования и приведено совместное обсуждение полученных экспериментальных и расчетных результатов. Заключительный разд. 5 содержит выводы.

2. ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕДПОСЫЛКИ

Под термином «флуктуационное разупорядочение» будем понимать какой-либо кооперативный процесс, охватывающий весь объект исследования и происходящий независимо от состояния обсуждаемых центров захвата и центров свечения. Физическая природа флуктуационного процесса может быть различна для разных объектов. Применительно к кристаллам боратов лития таковым процессом является термофлуктуационное разупорядочение катионной подрешетки лития, т. е. обретение подвижности катионами лития. Согласно известным экспериментальным данным по ионной электропроводности боратов лития [23–25], при температуре около 200 К начинается некоррелированная прыжковая миграция катионов лития, которая при дальнейшем повышении температуры приобретает коррелированный характер; при температуре немногим выше комнатной в боратах лития наблюдается надбарьерная диффузия матричных катионов лития.

Будем рассматривать перенос электронных возбуждений из состояния ψ_0 в состояние ψ_1 через потенциальный барьер, параметры которого испытывают влияние флуктуационного разупорядочения. В ряде работ показано [13, 16, 17], что в окрестности парамагнитных O^- -центров ЛВО для компенсации избыточного заряда при локализации дырки должна присутствовать вакансия лития. Это качественно объясняет причины влияния данного термофлуктуационного процесса разупорядочения катионной подрешетки лития на параметры потенциального барьера соответствующих ловушек. К сожалению, нам не известны публикации, где бы сообщалось о разработке микроскопической модели данного влияния. Поэтому в рамках первого приближения ограничимся учетом только одного параметра потенциального барьера — энергетической высоты, т. е. в рамках первого приближения будем считать, что флуктуационное разупорядочение изменяет только энергетическую высоту барьера (далее для краткости — энергию). Для некоторой части актуальных центров энергия потенциального барьера соответствует таковой без воздействия процесса разупорядочения: будем говорить, что потенциальный барьер находится в основном (невозбужденном) состоянии ψ_0 с энергией E_0 . Другая часть актуальных центров подверглась воздействию процесса разупорядочения, поэтому энергия потенциальных барьеров этих центров имеет иное значение: будем говорить, что потенциальный барьер данного центра находится в возбужденном состоянии ψ_1 с энергией E , величина которой может стохастически изменяться в каком-то допустимом интервале энергий и быть индивидуальной для каждого конкретного центра.

В рамках существующих представлений о термостимулированных релаксационных процессах (например, термостимулированной люминесценции) экспериментально регистрируемую величину считают суммой выходов от элементарных участников релаксационного процесса (элементарных релаксаторов [26]), а модель такого процесса представляют в виде его математического описания для одного участника релаксационного процесса (элементарного релаксатора) с усредненными феноменологическими параметрами.

Описание развиваемой математической модели начинается с расчета средней высоты потенциального барьера для одного такого участника релаксационного процесса. Приведенное ниже выражение (3) представляет собой формулу для расчета математического ожидания, т. е. среднего значения случайной величины E , распределенной на интервале

интегрирования с плотностью вероятности $g(E, T)$. Особо подчеркнем, что в формуле (3) интегрирование (суммирование) осуществляется не по возможным уровням потенциального барьера одного центра, а по энергиям потенциальных барьеров ансамбля всех актуальных центров, находящихся в исследуемом кристалле, количество которых обычно составляет 10^{15} – 10^{17} центров/см³.

3. МОДЕЛЬ ФЛУКТУАЦИОННОГО РАЗУПОРЯДОЧЕНИЯ

Рассмотрим модельную систему каких-либо кинетических частиц с двумя состояниями: основным ψ_0 и возбужденным ψ_1 , которые разделены потенциальным барьером высотой E_0 . Будем анализировать класс релаксационных процессов, скорость которых пропорциональна потоку Φ_{10} кинетических частиц из возбужденного состояния в основное через потенциальный барьер. В теории элементарных релаксаций [26] полагается, что общий релаксационный процесс может быть представлен в виде суперпозиции элементарных релаксаций, являющихся аналогом кинетических частиц, динамика которых описывается уравнением

$$\Phi_{10}(t) \equiv -\frac{dn(t)}{dt} = \frac{n(t)}{\tau}, \quad (1)$$

где $n(t)$ — концентрация кинетических частиц в состоянии ψ_1 и $\tau = \tau(E, T)$ — их среднее время жизни в этом состоянии, t — текущее время. При фиксированной высоте потенциального барьера задача о нахождении Φ_{10} успешно решается для многих термостимулированных процессов [27, 28]. Возмущающее воздействие других термостимулированных процессов, не влияющих на природу рассматриваемых кинетических частиц, а лишь изменяющих количество допустимых состояний потенциального барьера, может быть учтено в модели флуктуационного разупорядочения с учетом подхода работы [29].

Предположим, что флуктуационное разупорядочение индуцирует состояния потенциального барьера с энергией E , отличные от исходного состояния с энергией E_0 , таким образом, что время существования потенциального барьера в каждой конфигурации ($\tau_B(E)$) удовлетворяет соотношению

$$\tau_L \ll \tau_B(E) \ll \tau(E, T), \quad (2)$$

где τ_L и $\tau(E, T)$ — характерные времена колебаний решетки и жизни кинетических частиц в возбужденном состоянии ψ_1 для потенциального барьера

с энергией E при температуре T . В этих условиях средняя энергия активации системы \bar{E} определяется статистическим средним по допустимым состояниям потенциального барьера:

$$\bar{E}(T) = \int_E E g(E, T) dE / \int_E g(E, T) dE, \quad (3)$$

где $g(E, T)$ — плотность вероятности распределения состояний потенциального барьера по допустимым энергиям E при температуре T . Эта функция может быть найдена из микроскопических представлений о природе флуктуационного разупорядочения и его воздействии на потенциальный барьер. В рамках настоящего анализа в качестве первого приближения воспользуемся простыми модельными представлениями. Плотность вероятности для реализации основного состояния потенциального барьера обозначим f_0 , а плотность вероятности для реализации возбужденного состояния потенциального барьера с энергией E зададим в виде

$$f(E, T) = \omega \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (4)$$

где $\omega = \omega(E)$ и Q — соответственно частотный фактор и энергия активации процесса флуктуационного разупорядочения, индуцирующего возбужденное состояние потенциального барьера с энергией E , k_B — постоянная Больцмана. Функцию распределения $g(E, T)$ сконструируем следующим образом:

$$g(E, T) = \begin{cases} f_0 \delta(E - E_0), & E = E_0, \\ \omega \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), & E \neq E_0. \end{cases} \quad (5)$$

Здесь $E = E_0$ обозначает основное состояние потенциального барьера с энергией E_0 , а $E \neq E_0$ соответствует допустимой энергии E из энергетического интервала, соответствующего возбужденным состояниям потенциального барьера. Для дальнейшего анализа удобно ввести условные обозначения, в которых интегрирование осуществляется по энергетическому интервалу с условным обозначением $E \neq E_0$, соответствующему допустимым возбужденным состояниям потенциального барьера:

$$g(T) = \int_{E \neq E_0} g(E, T) dE, \quad (6)$$

$$E_1 = \frac{1}{g(T)} \int_{E \neq E_0} E g(E, T) dE, \quad (7)$$

$$\xi = \frac{g(T)}{f_0} = b \exp\left(-\frac{Q}{k_B T}\right), \quad (8)$$

где предэкспоненциальный множитель

$$b = \frac{1}{f_0} \int_{E \neq E_0} \omega(E) dE. \quad (9)$$

С учетом этих обозначений перепишем уравнение (3) в виде

$$\bar{E}(T) = \frac{E_0 + E_1 \xi}{1 + \xi}. \quad (10)$$

Величины E_1 и ξ имеют следующий физический смысл: E_1 — среднее значение высоты потенциального барьера по ансамблю возбужденных состояний; $0 \leq \xi < \infty$ — числовой параметр, который находится как отношение двух величин: в числителе — средняя вероятность реализации возбужденного состояния, а в знаменателе — вероятность реализации основного состояния потенциального барьера. Для функции распределения (5) величина E_1 не зависит от температуры и является также конечным (асимптотическим) значением энергии активации, к которому стремится система после завершения процесса флуктуационного разупорядочения. За характеристическую температуру флуктуационного разупорядочения может быть принята $T = T_F$, при которой числовой параметр $\xi = 1$. Выражение для средней энергии активации при этом имеет крайне простой и наглядный вид:

$$\bar{E}(T_F) = \frac{E_0 + E_1}{2}. \quad (11)$$

Допустив, что $\xi = 1$ при $T = T_F$, из выражения (8) определим в явном виде выражение для T_F :

$$T_F = \frac{Q}{k_B \ln b}. \quad (12)$$

Принимая во внимание, что в экспериментальной практике для исследования термостимулированных процессов во многих случаях используют линейно-нарастающий закон изменения температуры

$$T = T_0 + rt, \quad (13)$$

где T_0 — начальная температура, r — скорость линейного изменения температуры, в уравнении (1) сделаем замену переменной и перейдем от t к T . Тогда для кинетики релаксационного процесса перво-

го порядка и средней энергии активации \bar{E} решение уравнения (1) может быть представлено в виде [28]

$$\Phi_{10}(T) = \frac{W(\bar{E}, T)}{r} n_0 \times \exp\left(-\int_{T_0}^T \frac{W(\bar{E}, \vartheta)}{r} d\vartheta\right), \quad (14)$$

где $W(\bar{E}, T) = 1/\tau(\bar{E}, T)$, n_0 — начальная концентрация кинетических частиц в возбужденном состоянии при температуре T_0 .

Необходимое условие экстремума функции Φ_{10} , выполняющееся при $T = T_m$, имеет вид

$$\left. \frac{d(\ln W)}{d(1/T)} \right|_{T=T_m} = \frac{W(\bar{E}, T_m)}{r} T_m^2 \quad (15)$$

и зависит от аналитического выражения для функции $W(\bar{E}, T)$. Воспользуемся одним из феноменологических представлений для $W(\bar{E}, T)$ [27]:

$$W(\bar{E}, T) = S \exp\left(-\frac{\bar{E}}{k_B T}\right), \quad (16)$$

где S — предэкспоненциальный множитель — параметр, который в случае кинетики первого порядка совпадает с частотным фактором термостимулированного процесса. В отсутствие флуктуационного разупорядочения функция $\Phi_{10}(T)$ имеет один максимум при $T = T_{m0}$, определяемый условием

$$E_0 = \frac{W(E_0, T_{m0})}{r} k_B T_{m0}^2. \quad (17)$$

В случае возмущающего воздействия флуктуационного разупорядочения условие экстремума (15) примет вид

$$\bar{E} - T_m \left. \frac{d\bar{E}}{dT} \right|_{T=T_m} = \frac{W(\bar{E}, T_m)}{r} k_B T_m^2. \quad (18)$$

В развернутом виде с учетом выражений (8)–(10) условие экстремума функции $\Phi_{10}(T)$ выглядит следующим образом:

$$E_0 = \frac{W(\bar{E}, T_m)}{r} k_B T_m^2 + F(\xi)|_{T=T_m}, \quad (19)$$

$$F(\xi) = \frac{E_0 - E_1}{2} \frac{1 + \xi + \ln(\xi/b)}{1 + \text{ch}(\ln \xi)}. \quad (20)$$

Взаимное расположение характеристических значений T_F , T_{m0} и T_m на температурной шкале определяет условия и характер проявления

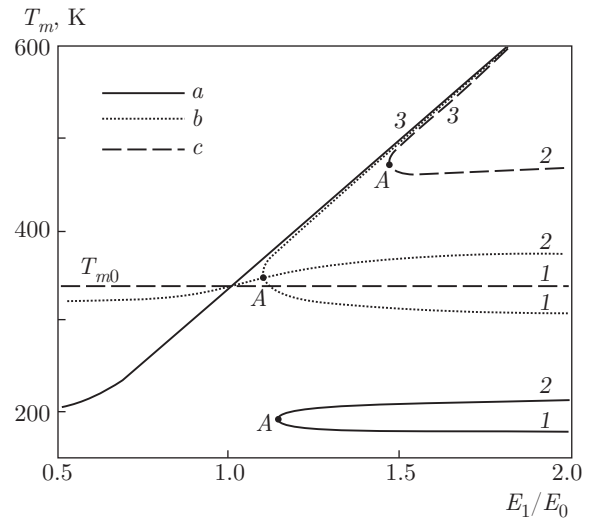


Рис. 1. Температурные положения максимумов (1, 3) и минимумов (2) функции $\Phi_{10}(T)$ в зависимости от E_1/E_0 для флуктуационного разупорядочения с энергией активации Q [эВ] = 0.5 (a), 0.88 (b), 1.10 (c)

возмущающего воздействия флуктуационного разупорядочения на исследуемый термофлуктуационный процесс. Рассмотрим предельные случаи. При $\xi \ll 1$ ($T_F \gg T_{m0}$) флуктуационная перестройка никак не сказывается на исследуемом процессе ($\bar{E} = E_0$). Функция $\Phi_{10}(T)$ имеет один максимум при $T = T_{m0}$. Другой крайний случай, $\xi \gg 1$ ($T_F \ll T_{m0}$), соответствует термофлуктуационному процессу с $\bar{E} = E_1$. Основной максимум расположен при температуре $T = T_m$, которая зависит от величины параметра E_1 :

$$T_m \sim \frac{T_{m0}}{E_0} E_1. \quad (21)$$

Наибольшее возмущающее действие флуктуационного разупорядочения наблюдается в промежуточной области значений ξ , когда T_F и T_{m0} близки по значению. Для краткости обсуждения введем обозначение параметра $Q = Q_0$, соответствующее случаю $T_F = T_{m0}$. Для конкретных значений параметров S , E_0 , E_1 , Q , b уравнение (19) было решено численными методами, а результаты представлены в графическом виде.

На рис. 1 показаны семейства зависимостей $T_m(E_1/E_0)$ для различных энергий активации Q . на рис. 2 — зависимости характеристических температур T_A , T_F и энергии E_A от энергии активации Q . Отметим, что E_A/E_0 и T_A являются координатами точки ветвления A на рис. 1.

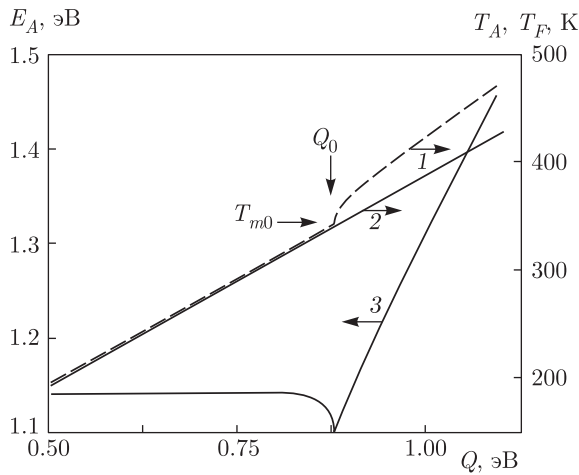


Рис. 2. Зависимости положения точки ветвления A (E_A (3), T_A (1)) и температуры флуктуационного разупорядочения T_F (2) от энергии активации Q

На рис. 3 приведены зависимости $\Phi_m(E_1/E_0)$. Для каждого фиксированного значения параметра E_1/E_0 функцию Φ_m определяли из условия $\Phi_m = \Phi_{10}(T_m)$.

Анализ результатов, представленных на рис. 1, 2 и 3, показывает, что при $E_1/E_0 = 1$ значение $T_m(E_1/E_0)$ не зависит от других параметров и соответствует таковому для невозмущенного случая.

Для флуктуационного разупорядочения с уменьшением высоты потенциального барьера ($E_1/E_0 < 1$) имеет место лишь один максимум $\Phi_m(T_m)$ при температуре $T = T_m$, определяемой из условия (18). Следует отметить, что при уменьшении энергии активации Q и параметра E_1/E_0 интенсивность в максимуме функции Φ_m испытывает значительный рост (несколько порядков), что может быть одной из причин так называемых спонтанных сцинтилляций, обычно сопровождающих флуктуационное разупорядочение. На рис. 1 обозначена характерная точка ветвления A с координатами (E_A, T_A) .

Для флуктуационного разупорядочения с ростом высоты потенциального барьера ($E_1/E_0 > 1$) при возрастании параметра E_1/E_0 правее точки ветвления A появляются дополнительные минимумы и максимумы функции Φ_m (см. рис. 2). Однако при значениях Q , отличающихся от Q_0 , дополнительный максимум функции Φ_m на много порядков меньше основного и не может наблюдаться экспериментально. Напротив, в окрестности точки $Q \approx Q_0$ при $E_1 > E_A$ интенсивность основного и дополнительного максимумов функции Φ_m сопоставимы (точка B на рис. 3). На зависимостях $E_A(Q)$ и $T_A(Q)$ в

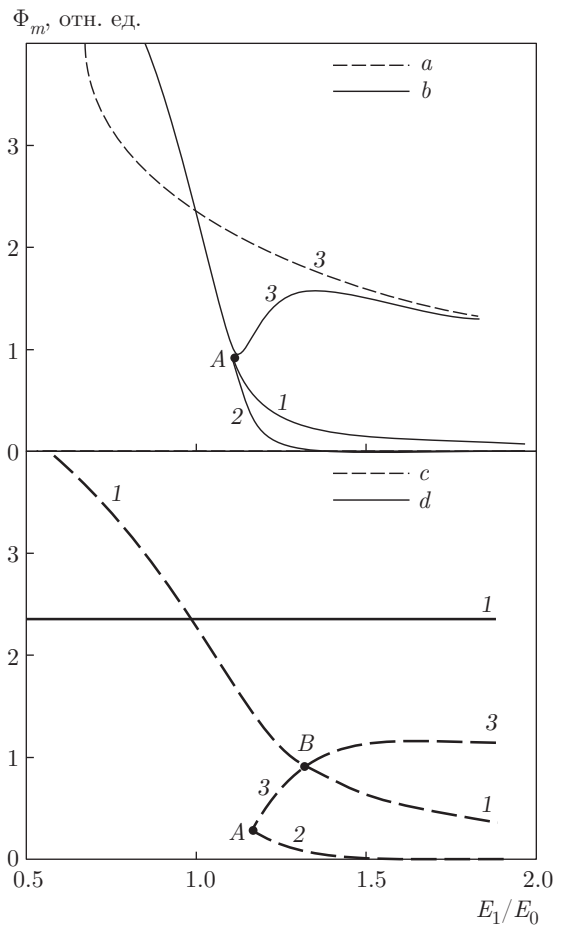


Рис. 3. Зависимость $\Phi_m(E_1/E_0)$ в точках максимума (1,3) и минимума (2) в условиях флуктуационного разупорядочения с энергией активации Q [эВ] = 0.5 (a), 0.88 (b), 0.92 (c), 1.10 (d). Параметры модели: $E_0 = 1$ эВ, $S = 30$ ТГц; $b = 10^{13}$

точке $Q = Q_0$ наблюдается характерный излом (см. рис. 2). Можно заключить, что наибольшее возмущающее воздействие флуктуационная перестройка оказывает при условии $T_F \approx T_{m0}$.

На рис. 4 и 5 приведены наиболее характерные графики температурного поведения $\Phi_{10}(T)$, полученные для различных наборов параметров. Эти кривые могут быть сопоставлены по форме с экспериментальными данными для различных термостимулированных процессов, включая термостимулированную люминесценцию (ТСЛ).

Средняя энергия активации \bar{E} не поддается непосредственному экспериментальному определению. Современные методы модуляционной термоактивационной спектроскопии позволяют измерить лишь экспериментальную среднюю энергию активации:

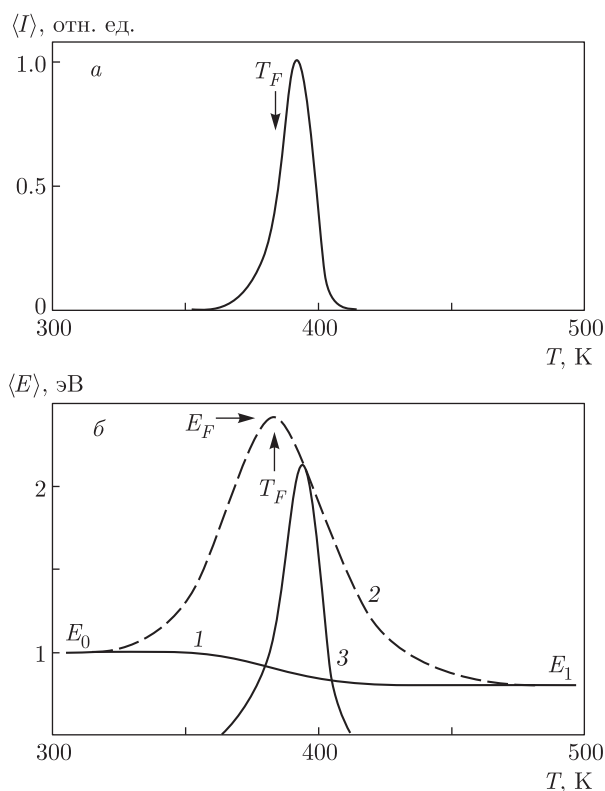


Рис. 4. Расчетные температурные зависимости интенсивности (а) и энергии (б) для средней высоты потенциального барьера $\bar{E}(T)$ (1), средней энергии термической активации $\langle E \rangle(T)$ (2, 3) без учета (2) и с учетом (3) фоновых процессов на уровне 5% от интенсивности в максимуме. Параметры модели: $E_0 = 1$ эВ, $E_1 = 0.8$ эВ, $Q = 1$ эВ, $\omega = 10$ ТГц и $S = 10^{-4}$ ТГц

$$\langle E \rangle(T) = \frac{d \ln \Phi}{d(1/k_B T)} \Big|_{n \approx \text{const}} \approx E_0 - F(\xi). \quad (22)$$

Функция $F(\xi)$ имеет экстремум при $\xi = 1$ и два асимптотических значения: $F(\xi) = 0$ при $\xi \ll 1$; $F(\xi) = E_0 - E_A$ при $\xi \gg 1$. Поэтому величина $\langle E \rangle$ при росте температуры изменяется от одного асимптотического значения $E(T) = E_0$ при $T < T_m$ до другого $E(T) = E_1$ при $T > T_m$. В промежуточной области температур $T \approx T_F$ наблюдается характерное поведение $\langle E \rangle$: функция проходит через экстремальное значение (минимум для флуктуационного разупорядочения с ростом высоты потенциального барьера и максимум для флуктуационного разупорядочения с уменьшением высоты потенциального барьера):

$$E_F = E_0 - \frac{E_0 - E_1}{2} \left(1 - \frac{Q}{2k_B T_F} \right). \quad (23)$$

Экспериментальное измерение координат точки экстремума (E_F, T_F) на кривой $\langle E \rangle$ (см. рис. 5), позво-

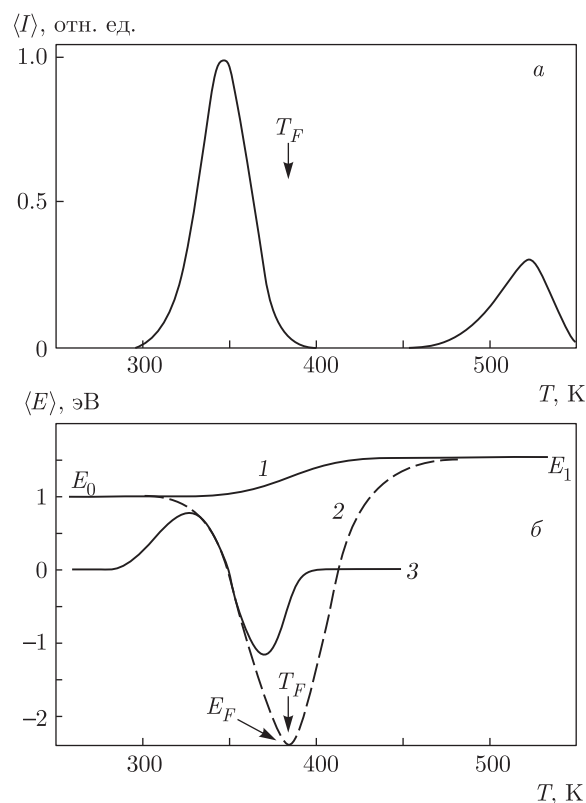


Рис. 5. То же, что и на рис. 4, для других параметров модели: $E_0 = 1$ эВ; $E_1 = 1.5$ эВ; $Q = 1$ эВ; $\omega = 10$ ТГц; $S = 0.1$ ТГц

ляет оценить некоторые важные параметры, описывающие флуктуационную перестройку:

$$Q = k_B T_F \ln b, \quad \ln b = 2 \left(1 + 2 \frac{E_F - E_0}{E_0 - E_1} \right). \quad (24)$$

Однако обычно общий термостимулированный процесс представляет собой суперпозицию элементарных процессов (14) с различными параметрами, что затрудняет точное определение координат (T_F, E_F).

4. ФЛУКТУАЦИОННОЕ РАЗУПОРЯДОЧЕНИЕ КАТИОННОЙ ПОДРЕШЕТКИ В ЛВО

На рис. 6 приведены результаты измерения ТСЛ кристалла ЛВО в режиме линейно-осциллирующего нагрева. Результирующая скорость нагрева при этом значительно ниже, чем в случае линейного нагрева, поэтому положения пиков ТСЛ смещены в область более низких температур. Пик ТСЛ при 210 К, обусловленный термическим распадом дырочных O^- -центров захвата, характеризуется плавным уменьшением величины $\langle E \rangle$ от 0.40 эВ

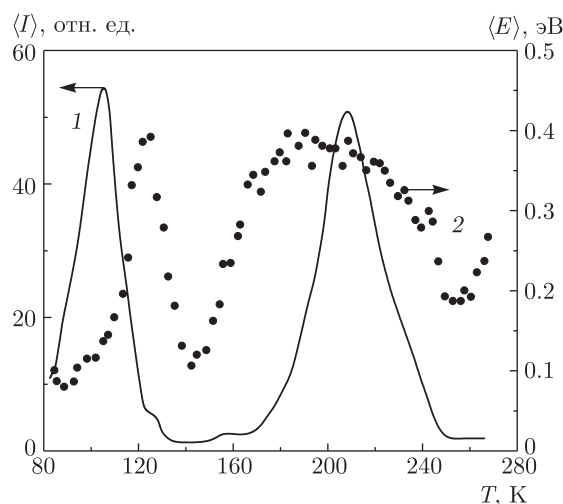


Рис. 6. Температурные зависимости интенсивности ТСЛ (1) и средней энергии термической активации $\langle E \rangle$ (2) кристалла LBO при линейно-осциллирующем нагреве после облучения рентгеновскими фотонами при 80 К

($T = 180$ К) до 0.29 эВ ($T = 240$ К). Может быть названо несколько предполагаемых причин такого поведения $\langle E \rangle$. Во-первых, в температурной области данного пика ТСЛ начинается термическое тушение собственной люминесценции LBO, которая возбуждается как фотонами с энергией, превышающей E_g , так и в рекомбинационных процессах. Согласно теории термостимулированных процессов в конденсированном состоянии вещества [27], уменьшение выхода рекомбинационной люминесценции в области термостимулированной делокализации носителей заряда приводит к кажущемуся уменьшению наблюдаемой средней энергии термической активации. Во-вторых, пик ТСЛ в кристалле LBO в области температур 180–240 К представляет собой суперпозицию по крайней мере двух элементарных перекрывающихся пиков. Контур и температурное положение данного пика ТСЛ определяются взаимным положением и соотношением интенсивностей его элементарных составляющих. Значение средней энергии $\langle E \rangle$ термической активации, согласно выражению (22), определяется не только энергиями активации элементарных составляющих, но и соотношением их интенсивностей. В этой связи температурная зависимость величины $\langle E \rangle$ в области 180–240 К (см. рис. 6) может отражать изменение вкладов элементарных процессов с ростом температуры. В обоих случаях особенности термоактивационного рекомбинационного процесса в области температур 180–240 К в кристаллах LBO не могут

быть связаны с какими-либо проявлениями надтермической эмиссии фотонов. В области пика ТСЛ (180–250 К) кривая $\langle E \rangle(T)$ отражает, по-видимому, температурную зависимость энергии термической активации рекомбинационного процесса.

Иная ситуация имеет место в области более низких температур. При 80–100 К $\langle E \rangle \approx 0.08$ –0.09 эВ, при дальнейшем повышении температуры величина $\langle E \rangle$ сначала возрастает до максимального значения $E_{max} \approx 0.39$ –0.40 эВ (120–125 К), а затем уменьшается до уровня 0.10 эВ (140 К). Численное значение средней энергии активации E_{max} является повышенным для данной области температур и не может быть объяснено в рамках простой модели термостимулированной делокализации носителей заряда с центров захвата. Выше 140 К кривая $\langle E \rangle(T)$ не имеет подобных особенностей. Возрастание численных значений $\langle E \rangle$ при 140–180 К определяется, согласно выражению (22), ростом вклада носителей заряда, делокализующихся в этой области температур, в общий рекомбинационный процесс.

Сопоставление рис. 4 с экспериментальными результатами, приведенными на рис. 6, дает основания обсуждать наличие в кристаллах LBO флуктуационной перестройки с понижением потенциального барьера в области температур 100–140 К. Очевидно, что в этой области температур имеет место суперпозиция нескольких термостимулированных процессов, что позволяет сделать лишь весьма грубую оценку: $T_F = 100$ К, $E_F = 0.4$ эВ. Полагая, что флуктуационная перестройка обусловлена ионным процессом в литиевой подрешетке, энергия термической активации которого по данным электропроводности составляет 0.38 эВ [25], для $E_0 = 0.12$ эВ получим весьма разумную оценку величины изменения энергетического положения центра захвата V^{2+} : $E_0 - E_1 \approx 25$ мэВ (около 20%). Это означает, что флуктуационная перестройка локального окружения V^{2+} -центров, изменяющая высоту потенциального барьера на 20%, обуславливает наблюдаемое изменение параметра $\langle E \rangle$ в области температур 100–140 К (см. рис. 6). Выше нами было показано, что флуктуационная перестройка с уменьшением высоты потенциального барьера может приводить к спонтанным сцинтилляциям.

Действительно, данный эффект имеет место в кристалле LBO при температурах ниже 180 К, а модель дырочного O^- -центра [16] включает в себя наличие литиевой вакансии в ближайшем окружении центра, что необходимо для стабилизации дырки на регулярном анионе. В этой связи термостимулированный ионный процесс в литиевой подрешетке, свя-

занный с приобретением подвижности катионом лития, должен приводить к разрушению вакансий и, тем самым, к делокализации дырок с O^- -центров. Из общих соображений можно ожидать, что энергия активации делокализации носителей заряда с O^- -центров будет совпадать с таковой для термостимулированной миграции катионов лития. Именно такое совпадение и наблюдается в эксперименте: энергия активации ТСЛ в области термического разрушения O^- -центров (см. рис. 6) составляет около 380–400 мэВ, что более чем удовлетворительно согласуется с энергией активации ионной электропроводности кристалла LBO (0.38 эВ [25]).

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено исследование влияния флуктуационного разупорядочения решетки на термостимулированные процессы переноса энергии электронных возбуждений, приводящие к рекомбинационной люминесценции. Развита модельная представления, позволяющие обсуждать количественные соотношения между параметрами термофлуктуационного процесса разупорядочения решетки и параметрами термостимулированной люминесценции, регистрируемыми в режиме линейно-осциллирующего изменения температуры. Развиваемая модель предсказывает два наиболее важных экспериментальных проявления влияния флуктуационного разупорядочения решетки на термостимулированные процессы, различающиеся изменениями высоты потенциального барьера центров захвата.

1. Уменьшение высоты потенциального барьера. Для кристаллов трибората лития LBO в настоящей работе получены экспериментальные свидетельства проявления флуктуационного разупорядочения подрешетки подвижных катионов малого радиуса. Показано, что особенности термостимулированной люминесценции LBO, регистрируемой в режиме линейно-осциллирующего нагрева, могут быть объяснены влиянием термостимулированного ионного процесса в литиевой подрешетке LBO, приводящего к флуктуационной перестройке локального окружения центров захвата. Установлено, что в температурной области распада электронного V^{2+} -центра (100–140 К) флуктуационные процессы литиевой подрешетки индуцируют понижение потенциального барьера V^{2+} -центра примерно на 20%. В качестве сопутствующего результата этот процесс приводит к появлению не только кажущегося роста экспериментальной средней энергии

активации рекомбинационного процесса в области термического распада V^{2+} -центра, но и спонтанных синтилляций, наблюдаемых в кристаллах боратов лития LBO и LTB при температурах ниже 180 К.

2. Рост высоты потенциального барьера в кристаллах боратов лития в рамках настоящего исследования не был зарегистрирован. Однако в наших ранних работах для оксида бериллия [30] были получены экспериментальные свидетельства, которые в свете развиваемой модели следует трактовать как повышение потенциального барьера в результате флуктуационного разупорядочения решетки, происходящего в температурной области основного дозиметрического пика термостимулированной люминесценции.

Следует отметить, что развиваемая модель, описывающая влияние флуктуационного разупорядочения на термостимулированные процессы переноса энергии электронных возбуждений, носит достаточно общий характер и не ограничивается только лишь кристаллическими системами, рассмотренными в настоящей работе для иллюстрации. Так например, предложенная модель может быть также применена к анализу термостимулированных электрон-ионных процессов при исследовании влияния направленных воздействий на функциональные материалы с целью модификации их свойств.

Финансирование. Работа выполнена при частичной финансовой поддержке проекта грантового финансирования Комитета науки Министерства образования и науки Республики Казахстан (ИРН AP08855672).

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Вест, *Химия твердого тела. Теория и приложения*, Мир, Москва (1988).
2. Н. Н. Кристофель, *Теория примесных центров малых радиусов в ионных кристаллах*, Наука, Москва (1974).
3. А. И. Непомнящих, Е. А. Раджабов, А. В. Егоров, *Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF*, Наука, Новосибирск (1984).
4. Е. И. Бурмакин, *Твердые электролиты с проводимостью по катионам щелочных металлов*, Наука, Москва (1992).
5. Ch. Chen, Y. Wu, A. Jiang et al., *J. Opt. Soc. Amer. B* **6**, 616 (1989).

6. H. König and R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **439**, 71 (1978).
7. J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr.* **15**, 190 (1962).
8. J. Krogh-Moe, *Acta Crystallogr. B* **24**, 179 (1968).
9. С. Ф. Радаев, Л. А. Мурадян, Л. Ф. Малахова и др., *Кристаллография* **34**, 1400 (1989).
10. Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах*, Наука, Москва (1989).
11. И. Н. Огородников, М. С. Киселева, *ЖЭТФ* **142**, 169 (2012).
12. И. Н. Огородников, В. А. Пустоваров, *ЖЭТФ* **151**, 695 (2017).
13. И. Н. Огородников, С. В. Кудяков, А. Ю. Кузнецов и др., *Письма в ЖТФ* **19**(13), 77 (1993).
14. И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов, А. А. Маслаков и др., *Письма в ЖТФ* **19**(16), 42 (1993).
15. I. N. Ogorodnikov, A. Yu. Kuznetsov, A. V. Kruzhalov, and V. A. Maslov, *Radiat. Eff. Defect. Sol.* **136**(1–4), 233 (1995).
16. А. В. Поротников, И. Н. Огородников, С. В. Кудяков и др., *ФТТ* **39**, 1380 (1997).
17. I. N. Ogorodnikov, A. V. Porotnikov, S. V. Kudyakov, and A. V. Kruzhalov, *Mater. Sci. Forum* **239–241**, 337 (1997).
18. I. N. Ogorodnikov, L. I. Isaenko, A. V. Kruzhalov, and A. V. Porotnikov, *Radiat. Meas.* **33**, 577 (2001).
19. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, А. В. Кружалов, Л. И. Исаенко, *ФТТ* **44**, 1039 (2002).
20. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, Л. И. Исаенко, *ФТТ* **45**, 803 (2003).
21. И. Н. Огородников, Н. Е. Порывай, В. А. Пустоваров и др., *ФТТ* **51**, 1097 (2009).
22. I. N. Ogorodnikov, N. E. Poryvay, V. A. Pustovarov et al., *Radiat. Meas.* **45**(3–6), 336 (2010).
23. M. Maeda, H. Tachi, K. Honda, and I. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys. Pt. 1* **33**(4A), 1965 (1994).
24. А. Ё. Aliev, I. N. Kholmanov, and P. K. Khabibulaev, *Sol. St. Ionics* **118**(1–2), 111 (1999).
25. С. Ф. Радаев, Н. И. Сорокин, В. И. Симонов, *ФТТ* **33**, 3597 (1991).
26. I. Tale, *Phys. St. Solidi (a)* **66**, 65 (1981).
27. R. Chen and Y. Kirsh, *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, Pergamon Press, Oxford–New York (1981).
28. Ю. Р. Закис, Л. Н. Канторович, Е. А. Котомин и др., *Модели процессов в широкощелевых твердых телах с дефектами*, Зинатне, Рига (1991).
29. И. А. Тале, *Изв. АН СССР, сер. Физическая* **45**, 245 (1981).
30. И. Н. Огородников, В. Ю. Иванов, *Радиационные воздействия излучений на материалы электронной техники. Оксид бериллия*, Изд-во Урал. ун-та, Екатеринбург (2019), <http://hdl.handle.net/10995/75925>.