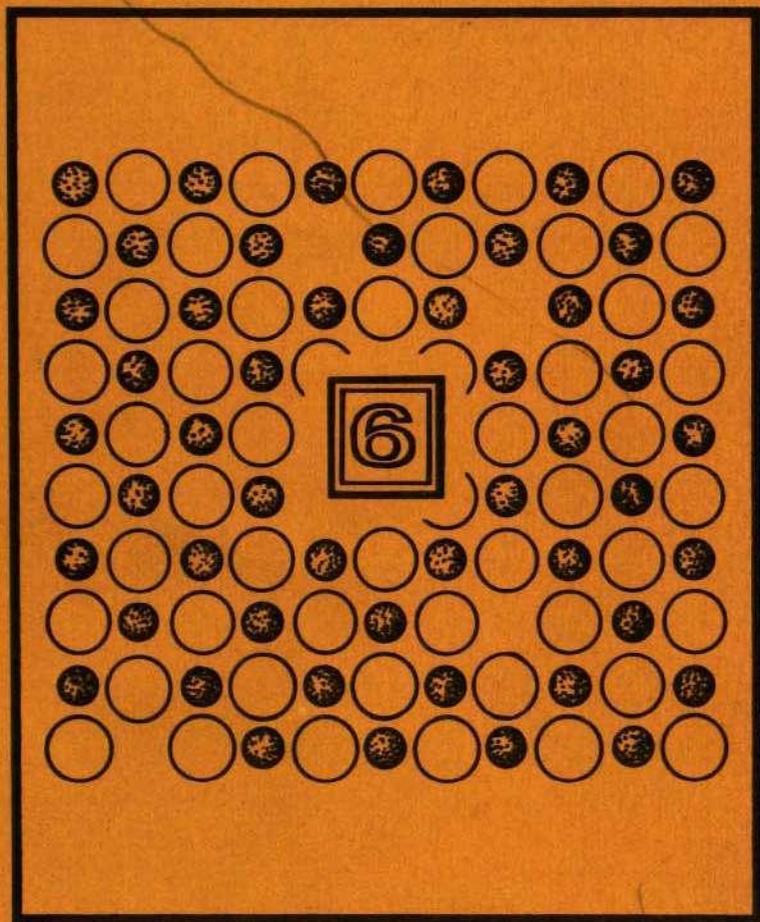


ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



Министерство высшего и среднего специального образования
Латвийской ССР

Латвийский ордена Трудового Красного Знамени
государственный университет имени Петра Стучки

Проблемная лаборатория физики полупроводников

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск 6

Республиканский межвузовский сборник
научных трудов

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1977

А.А.Гайдитю

Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

О НЕКОТОРЫХ СООТНОШЕНИЯХ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКОЙ
ТЕОРИИ КИНЕТИКИ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ И ИХ ОБОБЩЕНИИ

Рассматривается модель кристаллофосфора, допускающая произвольное распределение центров захвата электронов по энергиям их термической ионизации. Высказывается гипотеза: между частотным фактором ω_0 и энергией термической ионизации ϵ существует зависимость $\omega_0(\epsilon)$. Доказывается, что эту зависимость возможно оценить по неизотермической кинетике. Обсуждаются вопросы приближенного решения обратной задачи — оценки функции распределения центров захвата электронов по энергиям их термической ионизации $n(\epsilon, 0)$.

Среди задач, решаемых при исследовании кристаллофосфоров, следует отметить задачу установления феноменологической зонной модели кристаллофосфора, т.е. определить число и типы центров захвата электронов (ЦЗ) и центров свечения, а также оценить их численные значения феноменологических параметров. Условно можно выделить две качественно отличающихся модели. В первой модели принято, что существуют классы ЦЗ, характеризуемые средними по классу значениями энергий термической ионизации ϵ_i , частотных факторов ω_{0i} , сечений захвата электронов σ_i , а также концентрациями ν_i , концентрациями заполненных электронами ЦЗ данного класса n_{0i} . Во второй модели таких четко выделенных классов моноэнергетических ЦЗ нет. Среди методов, позволяющих оценить параметры ЦЗ, основным является метод термолюминесценции [1-4], реше

используются его модификации - метод фракционного термовсвечивания [5-9] и метод постоянного сигнала [10-12].

Считается, что в рамках модели, допускающей произвольную функцию начального распределения ЦЗ по энергиям их термической ионизации, приближенное решение обратной задачи - оценка функции распределения центров захвата электронов по энергиям их термической ионизации $n(\varepsilon, 0)$ - возможна только при использовании сложного, трудоемкого режима фракционного термовсвечивания [5-9].

Вопрос об оценке зависимости $\omega_0(\varepsilon)$ в рамках этой модели не обсуждался, но систематическое исследование зависимости параметра ω_0 от ε ; выполнено в работе [12]. В литературе можно встретить сообщения (см., напр., [13]), в которых для одного же класса моноэнергетических (по предположению) ЦЗ получены оценки параметра ω_0 , различающиеся более чем на 10 десятичных порядков (1). Это понятно: не имеется хорошего способа оценки ω_0 (или функции $\omega_0 = \omega_0(\varepsilon)$ в рамках второй модели), который при обработке кривых термзвсвечивания учитывал бы все точки. При интерпретации кривых термовсвечивания, однако, не всегда (см., напр., [14]) допустимый класс функций $n(\varepsilon, 0)$ выбирается только из данных, содержащихся в кинетике: часто предполагается, что распределение ЦЗ по энергиям дискретно.

В настоящей работе рассматриваются три вопроса:

1) в рамках второй модели, допускающей произвольное распределение ЦЗ по энергиям их термической ионизации, выводится соотношение, с помощью которого можно решить обратную задачу изотермической кинетики, если функция $\omega_0(\varepsilon)$ известна;

2) в рамках этой же модели выводится подобное соотношение для неизотермической кинетики;

3) обсуждается способ оценки функции $\omega_0(\varepsilon)$ по данным термовсвечивания, а также принципиальная возможность исключительно по данным термовсвечивания установить соответствие между неизотермической кинетикой и начальным распределением ЦЗ по энергиям их термической ионизации.

Прямая и обратная задачи в изотермической кинетике

Модель, включающая произвольное распределение ЦЗ по энергиям и частотным факторам, можно построить, исходя из общей теории [15, 16]: практически любое распределение ЦЗ можно сколь угодно точно аппроксимировать конечным набором дискретных классов моноэнергетических ЦЗ и, численно решая систему нелинейных дифференциальных уравнений, получить полное представление о физических явлениях, описываемых такой моделью. Такие варианты рассмотрены уже ранее [17]; в наиболее полном виде с допущением распределения ЦЗ по ε и по ω такой подход развит Гобрехтом [5], но качественные характеристики кинетики прекрасно оценены Рилем [18].

Теперь сузим эту модель: вместо функции распределения ЦЗ по энергиям ε и частотным факторам ω $n(\varepsilon, \omega, 0)$ - рассмотрим функцию $n(\varepsilon, 0)$, считая, что $n(\varepsilon, 0)d\varepsilon$ - число заполненных электронами ЦЗ с энергиями термической ионизации в интервале $(\varepsilon, \varepsilon + d\varepsilon)$ в единице объема кристалла. Можно показать, что $\omega_0(\varepsilon)$ имеет смысл среднего и почти всегда это среднее непостоянно.

Считая неравновесное заполнение ЦЗ в момент выключения возбуждающего света равным $n(\varepsilon, 0)$, в момент времени t имеем (ЦЗ при равных ε опустошаются независимо)

$$n(\varepsilon, t) = n(\varepsilon, 0) e^{-\omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} t}, \quad (1)$$

тогда скорость изменения числа заполненных ЦЗ определит интенсивность люминесценции $J(t)$:

$$J(t) = \int_0^{\varepsilon_m} n(\varepsilon, 0) \left\{ \begin{array}{l} -\omega_0(\varepsilon) t e^{-\varepsilon/kT} \\ \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT} \end{array} \right\} d\varepsilon. \quad (2)$$

Если функцию $n(\varepsilon, 0)$ считать неизвестной, то (2) - линейное интегральное уравнение I-го рода. Существенно, что от (2) можно перейти к равносильному уравнению. Введем некоторую формальную, зависящую от времени t энергию ионизации функцию $\bar{\varepsilon}(t)$, определив ее значением, при котором ядро (2) максимально. В пределах точности приближения

$$\frac{d\omega_0(\bar{\epsilon})}{d\bar{\epsilon}} \frac{1}{\omega_0(\bar{\epsilon})} kT \ll 1 \quad (3)$$

$\bar{\epsilon}(t)$ определена соотношением

$$\bar{\epsilon}(t) = kT \ln(\omega_0(\bar{\epsilon})t) \quad (4)$$

Поясним смысл $\bar{\epsilon}(T)$. Для всех $n(\epsilon, 0)$, для которых

$$\frac{1}{n(\epsilon, 0)} \frac{\partial n}{\partial \epsilon} kT \ll 1,$$

ЦЗ, принадлежащие интервалу $\Delta\epsilon \approx kT$ в окрестности $\bar{\epsilon}(T)$, да-
ют в момент времени t максимальный частный вклад в кинетику

$$\Delta J = n(\bar{\epsilon}(t), 0) p(\bar{\epsilon}, t) \Delta\epsilon.$$

Плотность распределения времени жизни электрона, локализованного на ЦЗ с энергией ионизации ϵ экспоненциальна:

$$p(\epsilon, t) = \omega_0(\epsilon) e^{-\epsilon/kT} e^{-\omega_0(\epsilon)t} e^{-\epsilon/kT} \quad (5)$$

Выразив из (4) время t и подставив в (2), получаем уравнение типа свертки:

$$J(t)t = \int_0^{\epsilon_m} n(\epsilon, 0) \left\{ e^{-\frac{\bar{\epsilon}(t)-\epsilon}{kT}} e^{\frac{\bar{\epsilon}(t)-\epsilon}{kT}} \right\} d\epsilon \quad (6)$$

Это уравнение можно получить также из соотношений, приведенных в работе [5], если перейти от двумерного распределения $n(\epsilon, \omega, 0)$ к $n(\epsilon, 0)$ и учесть соотношение (4).

При решении обратной задачи по изотермической кинетике именно (6) следует считать основным соотношением. Для приближенного решения обратной задачи чрезвычайно важно, что ядро (6) зависит только от разности $\bar{\epsilon}(t)$ и ϵ , именно поэтому оно не производит искажений при отображении функции $n(\epsilon, 0)$ с помощью $J(t)t$. Практически для всего интервала $(0, \epsilon_m)$ ядро при отображении $n(\epsilon, 0)$ с помощью $J(t)t$ производит только сглаживание $n(\epsilon, 0)$.

Если в (6) допустить очень грубое упрощение заменой ядра $K(\bar{\epsilon}(t)-\epsilon)$ на $\delta(\bar{\epsilon}(t)-\epsilon)$, то получим грубую, но полезную оценку изотермической кинетики по заданной функции $n(\epsilon, 0)$ (или, наоборот):

$$J(t) \sim \frac{n(\bar{\epsilon}(t), 0)}{t} \quad (6a)$$

Связь между $J(t)t$ и $n(\epsilon, 0)$ приводится еще Д.Кюри [17] и Н.Рилем [18], однако интегральное уравнение (6) впервые было выведено при рассмотрении математически эквивалентной задачи: оценки распределения изолированных пар электронных и дырочных центров в кристаллах по расстояниям между их элементами по измеренной кинетике туннельной рекомбинации в ионных кристаллах [19]. Именно непрерывное распределение ЦЗ по энергиям для чрезвычайно широкого класса $n(\epsilon, 0)$ ответственно за выполнение закона Беккереля в средних и конечных стадиях изотермической кинетики [19-21]. Из (5) и (6) следует, что $J(t)t$, представляемая в виде некоторой функции ϕ от аргумента $\ln t$, отображает $n(\epsilon, 0)$ с точностью до постоянного множителя по величине и постоянного слагаемого по аргументу ϵ . Если $\omega_0 = \omega_0(\epsilon)$ известна, то (5) позволяет сопоставлять с каждым t вполне определенное $\bar{\epsilon}(t)$; обратная задача в этом случае решается с точностью до неучета искажений, обусловленных сглаживающим действием ядра $K(\bar{\epsilon}(t) - \epsilon)$. Усложняя обработку, в принципе можно учесть и эти искажения.

Представляется интересным выяснить, нельзя ли непосредственно из анализа кривых термовысвечения найти соответствие между $J(T)$ и $n(\epsilon, 0)$, сопоставляя с каждым значением температуры некоторое значение энергии термической ионизации ЦЗ. По аналогии с формулой (6), возможно, имеется соотношение типа

$$J(T) = \beta \int_0^{\epsilon_m} n(\epsilon, 0) K_j(\bar{\epsilon}_j(T), \epsilon) d\epsilon. \quad (7)$$

Такое утверждение упомянуто в работе [5]. В литературе, известной автору, функции $K_j(\bar{\epsilon}_j(T), \epsilon)$ и $\bar{\epsilon}_j(T)$ в явном виде не определены.

Неизотермическая кинетика люминесценции и начальное распределение ЦЗ по энергиям их термической ионизации

Модели, допускающие произвольную $n(\epsilon, 0)$, рассмотрены в работах [22, 23], посвященных анализу изотермических и термостимулированных токов. В то же время в этих работах

не выведены соотношения типа (7) и четко не сформулирована обратная задача. Разновидность соотношения типа (7) содержится в работе [24], но ядро конечной энергетической ширины, учитывающее одновременный вклад в кинетику от ИЗ с разными ε в окрестности $\bar{\varepsilon}(T)$, введено в виде постулата. Успех в этом направлении вряд ли возможен без учета результатов работ [5-9], которые также посвящены приближенному решению этой же обратной задачи, т.е. определению $n(\varepsilon, 0)$ по кинетике, измеренной в неизотермическом режиме высвечивания запасенной светосуммы (в режиме так называемого фракционного термовысвечивания). Вернемся к модели (см. с. 5). Время t будем отсчитывать с момента прекращения возбуждения при температуре T_0 ; будем также считать, что в этот же момент начинается изменение температуры по закону $T = T(t)$.

Каждому моменту времени t при этом будет соответствовать температура $T(t)$; тогда следует ввести обозначение

$$n(\varepsilon, t) = n(\varepsilon, t(T)) \stackrel{\text{def}}{=} N(\varepsilon, T).$$

Если учесть, что

$$\frac{dn(\varepsilon, t)}{dt} = \frac{dN(\varepsilon, T)}{dT} \frac{dT}{dt},$$

далее удобно рассматривать функцию $N(\varepsilon, T)$; тогда решив дифференциальное уравнение для $N(\varepsilon, T)$, из (2) получим

$$N(\varepsilon, T) = N(\varepsilon, T_0) e^{-\int_{T_0}^T \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT'} \cdot f(T') dT'} \quad (8)$$

где $f(T') = \frac{dt}{dT'}$.

Кинетику люминесценции в данной модели определяет соотношение:

$$J(T) = \int_0^{\varepsilon_m} \varphi(\varepsilon, T) d\varepsilon, \quad (8a)$$

где

$$\varphi(\varepsilon, T) \stackrel{\text{def}}{=} N(\varepsilon, T_0) \left\{ e^{-\int_{T_0}^T \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/kT'} \cdot f(T') dT'} \cdot e^{-\varepsilon/kT} \right\} \cdot \omega_0(\varepsilon)$$

Введем еще обозначение

$$\psi(\varepsilon, T) \stackrel{\text{def}}{=} \varphi(\varepsilon, T) (J(T))^{-1}. \quad (9)$$

Легко заметить, что $\Psi(\epsilon, T)$ нормирована на единицу; она выполняет роль плотности распределения эффективно опустошающихся при температуре ЦЗ по энергиям ϵ [8,9]. С ее помощью определяется, например,

$$\hat{\epsilon}(T) \stackrel{\text{def.}}{=} \int_0^{\epsilon_m} \epsilon \Psi(\epsilon, T) d\epsilon = - \left. \frac{d \ln J(T)}{d' / kT} \right|_{N = \text{const}}, \quad (10)$$

функция, которая непосредственно измеряется в режиме фракционного высвечивания и дает возможность с каждым значением температуры T непосредственно из эксперимента сопоставить $\hat{\epsilon} = \hat{\epsilon}(T)$ и приближенно решить обратную задачу [8]. Введем другую функцию - фиктивную, зависящую от температуры энергию $\bar{\epsilon}(T)$, определив ее условием

$$\frac{\partial}{\partial \epsilon} \left\{ e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \int_{T_0}^T \omega_0(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT'}} f(T') dT' \cdot \omega_0(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right\} = 0. \quad (11)$$

При постоянном $N(\epsilon, T_0)$ она совпадает с $\hat{\epsilon}(T)$ - средней энергией преимущественно опустошающихся при данной температуре ЦЗ.

Далее перейдем к определению $\bar{\epsilon}(T)$ с целью заменить в выражении неизотермической кинетики $T = T(\bar{\epsilon})$ и таким образом определить ядро интегрального преобразования в явном виде. При постоянном $f(T) = \beta^{-1}$ из (8a), с учетом приближения, использованного в [2],

$$\int_{T_0}^T e^{-\frac{\epsilon}{kT'}} dT' \approx \frac{kT^2}{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \quad (12)$$

имеем:

$$J(T) \cdot \beta^{-1} = \int_0^{\epsilon_m} N(\epsilon, T_0) \left\{ e^{-\frac{\omega_0(\epsilon)}{\beta} \frac{kT^2}{\epsilon} e^{-\frac{\epsilon}{kT}}} \frac{\omega_0(\epsilon)}{\beta} e^{-\frac{\epsilon}{kT}} \right\} d\epsilon. \quad (13)$$

Из (11) имеем уравнение

$$\frac{d}{d\epsilon} \left\{ - \int_{T_0}^T \omega_0(\epsilon) e^{-\frac{\epsilon}{kT'}} f(T') dT' + \ln \omega_0(\epsilon) - \frac{\epsilon}{kT} \right\} = 0. \quad (14)$$

Считая, что в силе (3), при произвольном $f(T)$ получим формулу

$$\omega_0(\bar{\epsilon}) \int_{T_0}^T e^{-\frac{\bar{\epsilon}}{kT'}} \frac{f(T')}{T'} dT' = \frac{1}{T}. \quad (15)$$

Далее рассмотрим только линейный режим нагрева $T = T_0 + \beta t$; при этом $f(T) = \beta^{-1}$.

Из (15) при линейном режиме нагрева следует

$$\int_{T_0}^T e^{-\bar{\varepsilon}/\kappa T'} \cdot \frac{dT'}{\kappa T'} = \frac{1}{\kappa T} \cdot \frac{\beta}{\omega_0(\bar{\varepsilon})}, \quad (16)$$

и, исходя из того, что

$$\int_{T_0}^T e^{-\bar{\varepsilon}/\kappa T'} \left(\frac{1}{T'} + \frac{\kappa}{\bar{\varepsilon}} \right) dT' = \frac{\kappa T^2}{\bar{\varepsilon}} e^{-\bar{\varepsilon}/\kappa T} - \frac{\kappa T_0^2}{\bar{\varepsilon}} e^{-\bar{\varepsilon}/\kappa T_0},$$

с учетом приближения

$$\frac{\kappa}{\bar{\varepsilon}(T)} \ll \frac{1}{T} \quad (17)$$

получим приближенное соотношение

$$\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})}{\beta} \frac{\kappa T}{\bar{\varepsilon}(T)} e^{-\bar{\varepsilon}/\kappa T} \Big|_{T_0}^T = \frac{1}{T},$$

откуда, полагая, что $T_0 \ll T$, окончательно следует необходимая связь между $\bar{\varepsilon}$ и T :

$$\bar{\varepsilon}(T) = \kappa T \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \kappa T^2}{\bar{\varepsilon}(T) \beta} \right). \quad (18)$$

Формула (18) сходна с хорошо известной формулой, связывающей параметры ω_{0i} и ε_i моноэнергетических ЦВ с температурой максимума пика термовысвечивания T_{mi} при заданной скорости нагрева β . В нашем случае подобная связь существует между $\omega_0(\bar{\varepsilon})$, $\bar{\varepsilon}$, T и β , поэтому (18) обобщает это соотношение, придавая, однако, входящим в нее величинам другой смысл: здесь каждая T сопоставляется с $\bar{\varepsilon}(T)$, зависящей исключительно только от β и вида функции $\omega_0(\varepsilon)$, но не от функции $N(\varepsilon, T_0)$.

В действительности можно измерить только функцию $\hat{\varepsilon}(T)$; при этом $\hat{\varepsilon}(T) = G(\bar{\varepsilon}(T), n(\varepsilon, 0))$, что следует из (8-10). Формулу (13) можно будет представить в виде (7), если найти $T = T(\bar{\varepsilon})$ из трансцендентного уравнения, следующего из (18):

$$T = \frac{\bar{\varepsilon}}{\kappa \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \kappa T^2}{\bar{\varepsilon} \beta} \right)} \stackrel{\text{def}}{=} F(T) = \frac{\bar{\varepsilon}}{\kappa [A + 2 \ln T]}, \quad (19)$$

где

$$A = \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \kappa}{\bar{\varepsilon} \beta} \right).$$

Приближенное решение уравнения (19) приведено в приложении к настоящей работе. Перейдем к преобразованию формулы (13) допуская ряд упрощений.

Из (18) следует, что

$$\kappa T^2 = \frac{\bar{\varepsilon}(T)\beta}{\omega_0(\bar{\varepsilon})} e^{\frac{\bar{\varepsilon}(T)}{\kappa T}}$$

С учетом этого результата ядро уравнения (13) принимает вид:

$$K(\bar{\varepsilon}(T), \varepsilon) = e^{-\frac{\omega_0(\varepsilon)\bar{\varepsilon}(T)}{\omega_0(\bar{\varepsilon})\varepsilon}} e^{\frac{\bar{\varepsilon}(T)-\varepsilon}{\kappa T}} \cdot \frac{\omega_0(\varepsilon)\bar{\varepsilon}(T)}{\omega_0(\bar{\varepsilon})} e^{\frac{\bar{\varepsilon}(T)-\varepsilon}{\kappa T}} (\kappa T^2)^{-1}$$

С использованием найденной в приложении зависимости $T = T(\bar{\varepsilon})$ (3) окончательно следует:

$$K(\bar{\varepsilon}(T), \varepsilon) = \frac{\omega_0(\varepsilon)\kappa}{\omega_0(\bar{\varepsilon})\varepsilon} \ln^2 \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \right) \times \quad (20)$$

$$\times \left\{ e^{-\frac{\omega_0(\varepsilon)\bar{\varepsilon}}{\omega_0(\bar{\varepsilon})\varepsilon} \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \right)^{\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon}{\varepsilon}}} \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \right)^{\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon}{\varepsilon}} \right\}$$

Выполним ряд приближений с целью представить $K(\bar{\varepsilon}(T), \varepsilon)$ в виде функции, при которой решение обратной задачи известно [27]. Ядро (20) имеет колоколообразный вид (см. рис. I, кривая а); представим (20) гауссовой аппроксимацией.

Введем обозначения:

$$\frac{\omega_0(\varepsilon)\kappa}{\omega_0(\bar{\varepsilon})\varepsilon} \ln^2 \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \right) \approx \frac{\kappa}{\bar{\varepsilon}(T)} \ln^2 \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \right) \stackrel{\text{def}}{=} A(\bar{\varepsilon}),$$

$$\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon})\bar{\varepsilon}}{400\kappa\beta} \stackrel{\text{def}}{=} C(\bar{\varepsilon}).$$

Учитывая, что $C(\bar{\varepsilon})$ порядка $10^{10} - 10^{14}$, множитель $\frac{\bar{\varepsilon}}{\varepsilon}$ в окрестности $\bar{\varepsilon}$ можно опустить, тогда

$$\ln K(\bar{\varepsilon}, \varepsilon) \approx \ln A(\bar{\varepsilon}) - [C(\bar{\varepsilon})]^{\frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon}{\varepsilon}} + \frac{\bar{\varepsilon}-\varepsilon}{\varepsilon} \ln C(\bar{\varepsilon}).$$

Разложив $\ln K$ в ряд в окрестности точки $\bar{\varepsilon}$, имеем, учитывая только члены до квадратичного, что

$$\ln K(\bar{\varepsilon}, \varepsilon) \approx (\ln A(\bar{\varepsilon}) - 1) - \frac{1}{2} \left(\frac{\ln C(\bar{\varepsilon})}{\bar{\varepsilon}} \right)^2 (\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2 + \dots,$$

откуда следует простая формула:

$$K(\bar{\varepsilon}, \varepsilon) \approx \frac{A(\bar{\varepsilon})}{\bar{\varepsilon}} \cdot e^{-\frac{(\varepsilon - \bar{\varepsilon})^2}{2\bar{\varepsilon}^2 [\ln C(\bar{\varepsilon})]^2}} \quad (21)$$

Формула (21) напоминает гауссово распределение, центрированное в точке $\bar{\varepsilon} = \bar{\varepsilon}(T)$, с дисперсией

$$\sigma^2 \stackrel{\text{def}}{=} \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\ln C(\bar{\varepsilon})} \right)^2 = (kT)^2.$$

С учетом того, что

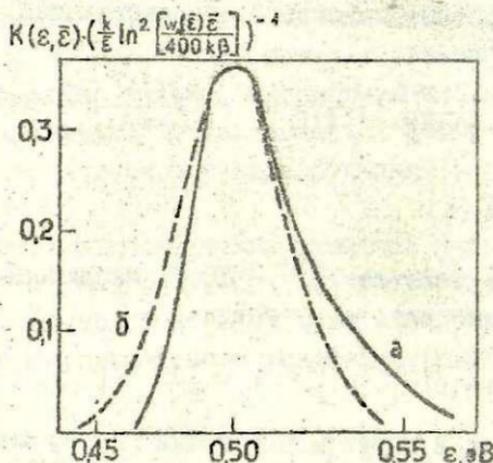
$$A(\bar{\varepsilon}) = \frac{\pi}{\bar{\varepsilon}} \ln C(\bar{\varepsilon}),$$

ядро $K(\bar{\varepsilon}, \varepsilon)$ в гауссовом приближении дает формула:

$$K(\bar{\varepsilon}(T), \varepsilon) \approx \frac{\sqrt{2\pi}}{\bar{\varepsilon}} k \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \bar{\varepsilon}}{400 k \beta} \right) \left[\frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma} e^{-\frac{(\varepsilon - \bar{\varepsilon}(T))^2}{2\sigma^2}} \right], \quad (22)$$

при этом асимметричность ядра совершенно не учтена.

В (22) в квадратных скобках имеем нормированную на единицу гауссову функцию; множитель перед ней, как видно, слабо меняется с изменением $\omega_0(\bar{\varepsilon})$ на несколько порядков.



а и с. I. Сравнение ядра (а) и его гауссовой аппроксимации (б) при постоянном $\omega_0(\bar{\varepsilon})$, $\omega_0(\bar{\varepsilon}) = 5 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$, $\bar{\varepsilon} = 0,5 \text{ эВ}$, $\beta = 0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$.

В грубом приближении можно заменить гауссово ядро δ -функцией, тогда

$$K(\bar{\varepsilon}(T), \varepsilon) \approx \frac{\sqrt{2\pi}}{\varepsilon} \kappa \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \bar{\varepsilon}}{400 \kappa \beta} \right) \delta(\bar{\varepsilon}(T) - \varepsilon), \quad (23)$$

поэтому для качественных оценок $N(\varepsilon, T_0)$ по кривой термовысвечения имеем формулу (при $T \gg T_0$)

$$N(\bar{\varepsilon}, T_0) \approx \frac{1}{\beta} J(T(\bar{\varepsilon})) = \frac{1}{\beta} J \left(\frac{\bar{\varepsilon}}{\kappa \ln \left(\frac{\omega_0(\bar{\varepsilon}) \bar{\varepsilon}}{400 \kappa \beta} \right)} \right). \quad (24)$$

В общем случае обратная задача относится к некорректным [26], в гауссовом приближении ядра ее решение известно [27].

Оценка $\hat{\varepsilon}(T)$ и $\omega_0(\hat{\varepsilon})$ по данным термовысвечивания

Рассмотрим еще несколько полезных соотношений, следующих из принятой модели непрерывного распределения ЦЗ по ε . Введенная функция $\hat{\varepsilon}(T)$ имеет теоретическое значение; экспериментально можно измерить не $\bar{\varepsilon}(T)$, а $\hat{\varepsilon}(T)$, которая зависит от реализующегося в данном образце распределения $N(\varepsilon, T_0)$.

Исходя из (9-II), видно, что существует связь типа

$$\hat{\varepsilon}(T) = G(\bar{\varepsilon}(T), n(\varepsilon, 0)),$$

поэтому $\hat{\varepsilon}(T)$ содержит дополнительную информацию о распределении ЦЗ по энергиям и/или термической ионизации.

Обсудим связь между функциями $\hat{\varepsilon}(T)$, $\omega_0(\hat{\varepsilon})$ и кинетикой. Исходя из (8a), имеем

$$\begin{aligned} \frac{dJ(T)}{dT} &= \int_0^{\varepsilon_m} N(\varepsilon, T_0) \left\{ e^{-\int_0^T \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\kappa T'} \frac{dT'}{\beta}} \cdot \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\kappa T} \right\} \frac{\varepsilon}{\kappa T^2} d\varepsilon - \\ &= \int_0^{\varepsilon_m} N(\varepsilon, T_0) \left\{ e^{-\int_0^T \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\kappa T'} \frac{dT'}{\beta}} \cdot \omega_0(\varepsilon) e^{-\varepsilon/\kappa T} \right\} \frac{\omega_0(\varepsilon)}{\beta} e^{-\varepsilon/\kappa T} d\varepsilon. \end{aligned} \quad (25)$$

Разделив обе стороны (25) на $J(T)$ и используя обозначения (8,9), видим, что (25) действительно дает связь между двумя функциями, усредненными при помощи $\Psi(\epsilon, T)$ по энергиям:

$$\Theta(T) \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{J(T)} \frac{dJ(T)}{dT} = \frac{\hat{\epsilon}(T)}{\kappa T^2} - \frac{\omega_0(\hat{\epsilon})}{\beta} e^{-\hat{\epsilon}/\kappa T} \quad (26)$$

Допустим приближение: заменим среднее от функции функцией от среднего (это можно делать только тогда, если в интервале порядка нескольких κT функцию можно считать линейной), тогда получим важную для приближенных оценок формулу

$$\Theta(T) = \frac{\hat{\epsilon}(T)}{\kappa T^2} - \frac{\omega_0(\hat{\epsilon})}{\beta} e^{-\hat{\epsilon}/\kappa T} \quad (27)$$

Определить две неизвестные функции $\hat{\epsilon}(T)$ и $\omega_0(\hat{\epsilon})$ по $\Theta(T)$ нельзя.

Если допустимо варьирование β , то из (27) получим оценку обеих функций:

$$\frac{d}{d\beta} (\beta \cdot \Theta(T)) = \frac{\hat{\epsilon}(T)}{\kappa T^2}, \quad (28)$$

откуда

$$\hat{\epsilon}(T) = \kappa T^2 \left(\Theta(T) + \beta \frac{d\Theta(T)}{d\beta} \right),$$

а $\omega_0(\hat{\epsilon})$ определим из (27).

Формула (28) в принципе может быть использована для расчета $\hat{\epsilon}(T)$ по кинетике, регистрированной повторно при разных β . Состношение (27) замечательно еще и потому, что при $\Theta(T) = 0$ (в экстремумах T_j кривой термовысвечивания) из него следует, что

$$\hat{\epsilon}(T_j) = \kappa T_j \ln \left(\frac{\omega_0(\hat{\epsilon}(T_j)) \kappa T_j^2}{\hat{\epsilon}(T_j) \beta} \right) \quad (29)$$

Из (29) видно, что между средними величинами $\hat{\epsilon}(T_j)$, $\omega_0(\hat{\epsilon}(T_j))$, T_j и β существует точно такая же зависимость, какая в силе между параметрами ϵ_j , ω_{0j} , β и температурой максимума кривой термовысвечивания T_{mj} ; в модели дискретных классов моноэнергетических ЦЗ.

Формулы (29), (27) позволяют сделать еще ряд важных утверждений. Если сравнить (29) и (18), то видно: для температур, соответствующих экстремумам кривой термовысвечивания, в силе соотношение

$$\bar{\varepsilon}(T_j) = \hat{\varepsilon}(T_j).$$

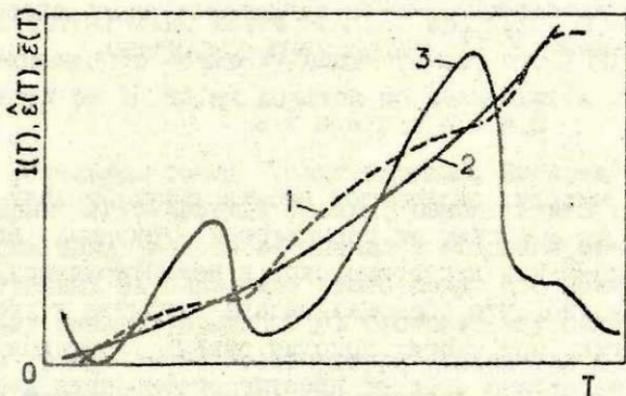
Для остальных точек

$$\hat{\varepsilon}(T) = \kappa T \ln \frac{\omega_0(\hat{\varepsilon}(T))}{\beta} - \kappa T \ln \left(\frac{\hat{\varepsilon}(T)}{\kappa T^2} - \theta(T) \right), \quad (30)$$

но при $T = T_j$ из (29) имеем, что

$$\hat{\varepsilon}(T_j) = \kappa T_j \ln \frac{\omega_0(\hat{\varepsilon}(T_j))}{\beta} - \kappa T_j \ln \left(\frac{\hat{\varepsilon}(T_j)}{\kappa T_j^2} \right). \quad (31)$$

Сравнивая (30), (18) и (31), можно установить, что $\hat{\varepsilon}(T) > \bar{\varepsilon}(T)$ при $dJ/dT > 0$ и $\hat{\varepsilon}(T) < \bar{\varepsilon}(T)$ при $dJ/dT < 0$ (см. рис. 2). Ясно, что в случае, когда кривая термовысвечивания имеет выраженное "плато" для всех T из области "плато" $\hat{\varepsilon}(T) \approx \bar{\varepsilon}(T)$; тогда (29) дает связь между $\hat{\varepsilon}(T)$ и $\omega_0(\hat{\varepsilon}(T))$ для всех точек неизотермической кинетики.



Р и с. 2. Пример зависимости между средней энергией $\bar{\varepsilon}(T)$, зависящей от начального распределения центров захвата по энергиям термической ионизации, и формально введенной функцией $\hat{\varepsilon}(T)$.

1 - $\hat{\varepsilon}(T)$; 2 - $\bar{\varepsilon}(T)$; 3 - $J(T)$.

На рис. 2 приведена иллюстрация зависимости $\hat{\epsilon}(T) = G(\hat{\epsilon}(T), n(\epsilon, 0))$; благодаря этой зависимости измеренная (или рассчитанная из неизотермической кинетики) функция $\hat{\epsilon}(T)$ содержит дополнительную к содержащейся в кривых термовысвечивания информацию о виде функции $n(\epsilon, 0)$. Учитывая соотношения (27), (28), а также то, что согласно [8]

$$n(\epsilon, 0) \approx J(T) \frac{dT}{d\epsilon},$$

здесь установлен еще один способ приближенной оценки $n(\epsilon, 0)$ по данным термовысвечивания. Легко показать, что информацию о функциях $\hat{\epsilon}(T)$ и $\omega_0(\hat{\epsilon}(T))$ содержит также закон нагрева кристалла, при котором $J(T)$ постоянна; тогда при всех T имеем зависимость

$$\frac{1}{f(T)} \frac{1}{kT^2} \hat{\epsilon}(T) = \omega_0(\hat{\epsilon}) e^{-\hat{\epsilon}/kT}, \quad (33)$$

откуда следует обобщение результата [10]:

$$\begin{aligned} \ln(f(T)kT^2) &= \ln\left(-\frac{d(t-t_0)}{d(kT)^{-1}}\right) = \\ &= \ln \hat{\epsilon}(T) - \ln \omega_0(\hat{\epsilon}) + \hat{\epsilon}/kT. \end{aligned} \quad (34)$$

Этого примера достаточно, чтобы заключить: число способов, допускающих оценку $\hat{\epsilon}(T)$, может быть увеличено.

З а к л ю ч е н и е

В рамках модели, включающей произвольную функцию распределения ЦЗ по энергиям их термической ионизации, анализом общих соотношений изотермической и неизотермической кинетики установлено, что обратная задача сводится к уравнению типа свертки. При многих дополнительных упрощениях из полученного результата следуют простые соотношения для приближенных оценок кинетики по начальному распределению ЦЗ (и наоборот). В предположении, что между частотным фактором вероятности термической ионизации ЦЗ ω_0 и энергией термической ионизации ϵ существует функциональная зависимость $\omega_0 = \omega_0(\epsilon)$, получены соотношения, допускающие оценку этой за-

зависимости по неэотермической кинетике. Оценка средних величин $\bar{\epsilon}(T)$ и $\omega_0(\bar{\epsilon}(T))$ в принципе выполнима непосредственно по кинетическим данным: это дает еще один способ приближенного решения обратной задачи. Соотношения между средними $\bar{\epsilon}(T)$, $\omega_0(\bar{\epsilon}(T))$ и кинетикой включают подобные, хорошо известные соотношения в рамках модели, допускающей дискретные классы моновнергетических ЦЗ.

Приложение

Уравнение (19) решается методом итераций, если итерации начинать из какого-то исходного приближения $T_1 \in I$, где I - интервал температур, в рамках которого отображение $T \rightarrow F(T)$ является сжимающим отображением [25]: для всех $(T, T') \in I \times I$ существует $0 < \alpha < 1$ такое, что выполнено неравенство

$$|F(T') - F(T)| \leq \alpha |T' - T|.$$

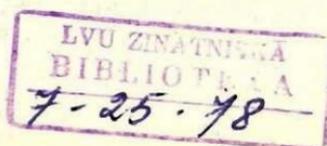
Такое α действительно есть. Возьмем, например,

$$\alpha = \max_{T \in I} |F'(T)| = \max_{T \in I} \frac{1}{T} \left| \frac{F(T)}{\frac{\bar{\epsilon}(T)}{2kT}} \right|, \quad (1)$$

тогда действительно имеем $\alpha < 1$, ибо $\frac{\bar{\epsilon}}{2kT} \gg 1$ и мы предполагаем, что точка $T = T_1$ взята такой, что $F(T_1) \approx T_1$ ($F(T_1)$ отличается от T_1 не на порядок по величине, а в два-три раза).

В остальном точка T_1 произвольна. Выберем ее, исходя из эмпирического правила Урбаха, связывающего температуру максимума пика термовысвечивания с энергией ионизации ЦЗ, ответственных за появление этого пика. Это можно делать, поскольку именно формула (18) обобщает эту связь. Тогда из правила Урбаха имеем (температура измеряется в градусах, энергия ионизации в электрон-вольтах)

$$\bar{\epsilon} \approx \frac{T_1}{600} \approx \frac{T_1}{(20K)^{-1}}; \quad T_1 = \bar{\epsilon} \frac{1}{20K}, \quad (2)$$



$$T_2 = \frac{\bar{\epsilon}}{\kappa \left(\ln \frac{w_0(\bar{\epsilon}) \kappa}{\bar{\epsilon} \beta} + 2 \ln \frac{\bar{\epsilon}}{20\kappa} \right)} = \frac{\bar{\epsilon}}{\kappa \ln \left(\frac{w_1(\bar{\epsilon}) \bar{\epsilon}}{400 \kappa \beta} \right)}. \quad (3)$$

Если итерации продолжим, получим все более усложняющиеся выражения. Точным решением уравнения (18) будет только T_∞ .

Ограничимся T_2 , полученной после всего лишь одной итерации. Согласно работе [25], в силе оценка ошибки (расстояние $\rho(T_i, T_k) = |T_i - T_k|$):

$$\rho(T_2, T_\infty) \leq \frac{\alpha}{1-\alpha} \rho(T_1, T_2).$$

При $T_1 = \frac{\bar{\epsilon}}{20\kappa}$ имеем $\alpha = \frac{T_2}{10T_1} \approx \frac{1}{10}$,

тогда $\rho(T_2, T_\infty) \leq \frac{1}{9} \rho(T_1, T_2)$.

Одной итерации достаточно, если T_1 точна в пределах нескольких десятков К.

Автор благодарен И.А.Тале и А.Э.Плаудису за замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Randall J.T., Wilkins M.H.F. Phosphorence and Electron Traps. - "Proc.Roy.Soc.,A" (London), 1945, vol.184, p.366-372.
2. Луцкич Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогенидных кристаллофосфорах. Тарту, 1955, 230 с.
3. Grossweiner L.I. A Note on the Analysis of First-Order Glow Curve. - "J.Appl.Phys.", 1953, vol.24, p.1306-1307.
4. Nicholas K.H., Woods J. The Evaluation of Electron Trapping Parameters from Conductivity Glow Curves in Cadmium Sulphide. - "Brit.J.Appl.Phys.", 1969, vol.15, p.783-795.
5. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, vol.27, p.509-521.
6. Gobrecht H., Nelkowski H., Hofmann D., Müller D. Analyse von Haftstellenspektren. - In: Proc.of the Intern. Confer.of Luminescence. Vol.2. Budapest, 1966, p.191-195.

7. Gobrecht H., Hofmann D. Erhöhtes Energie-Auflösungsvermögen bei der Rasterelektronenspektroskopie durch Anwendung der fraktionierten Glow-Technik - "Phys. der Kondens. Materie", 1966, Bd.5, S.39-49.

8. Тале И.А. Исследование энергетического спектра центров захвата методом фракционного термовысвечивания. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук - Рига, 1974. 25 с.

9. Була В.Г., Тале И.А. Определение спектров фракционного термовысвечивания в кристаллах KBr и KBr-П. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.52-65.

10. Гайлитис А.А., Янсоно Я.Л., Витол И.К. Новый метод исследования энергетического спектра электронных состояний в кристаллофосфорах". - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1969, т.33, с.977-979.

11. Гайлитис А.А., Кулис П.А. Определение феноменологических параметров ловушек при сложной кинетике, включающей переход от кинетики первого порядка к кинетике второго порядка и наоборот. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.66-77.

12. Кулис П.А. Параметр тепловой ионизации атомарных центров активатора в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.245, с.111-121.

13. Stoebe T.G., Watanabe S. Thermoluminescence and Lattice Defects in LiF. - "Phys. status solidi, a", 1975, vol.29, p.11-29.

14. Rao D.R. On the Analysis of Thermoluminescence Glow Pattern. - "Phys. status solidi, a", 1974, vol.22, p.337-341.

15. Фок М.В. Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1964, 284 с.

16. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966, 324 с.

17. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., 1961. 200 с.

18. Riehl N. Neue Ergebnisse über Elektronen-traps und "Tunnel-Nachleuchten" in ZnS - "Festkörper Probleme", 1968, Berlin, Bd.8, S.232-253.

19. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовский В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных спектров по расстояниям между их компонентами. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.16-20.

20. Витол И.К. Метод парциальных светосумм для оценки расстояния миграции e^-V_k , H^- - дефектов от места их рождения. - "Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. н.", 1973, №4, с.119.

21. Витол И.К., Гайлитис А.А., Аболтынь Д.Э., Грабово-
кис В.Я., Кангро А.Р., Чугунов Л.Л. Интерпретация и приме-
нение закона Беккереля. Тезисы XIII Всесоюзного совещания по
люминесценции, 1976, Кишинев, с.8.

22. Simmons J.G., Taylor G.W., Tam M.C. Thermostimula-
ted Current in Semiconductors and Insulators, having Arbitrary
Trap Distributions. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1973,
vol.7, No.8, p.3714-3719.

23. Simmons J.G., Tam M.C. Theory of Isothermal Currents
and the Direct Determination of Trap Parameters in Semicon-
ductors and Insulators, Containing Arbitrary Trap Distribu-
tions. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1973, vol.7, No.8,
p.3706-3713.

24. Bosacchi A., Franchi S. Thermoluminescence and
Continuous Distributions of Traps. - "Phys.Rev.B: Solid
State", 1974, vol.10, No.12, p.5235-5238.

25. Соболев В.И., Люстерник Л.А. Элементы функциональ-
ного анализа. - М., 1965, 520 с.

26. Тихонов А.Н., Арсенин В.Я. Методы решения некор-
ректных задач. - М., 1974, 224 с.

27. Jones A.F., Misell D.L. A Practical Method for the
Deconvolution of Experimental Curves. - "Brit.J.Appl.Phys.",
1967, vol.18, p.1479-1483.

Статья поступила 12 августа 1976 года.

У.К.Кандеро
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

КИНЕТИКА НЕСТАЦИОНАРНОЙ ФРАКЦИОННОЙ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Проведен теоретический анализ кинетики фракционной туннельной люминесценции с учетом временной зависимости конфигурационного фактора $\rho(r, t)$ туннельно-рекомбинирующих дефектов. Определены условия квазистационарности, при которых восстановление конфигурационного фактора по кинетике нестационарной фракционной туннельной люминесценции можно свести к формализму, ранее предложенному нами для стационарного случая. Получены приближенные формулы для вычисления $\rho(r, t)$ по зависящим от длительности возбуждения частотным характеристикам туннельной люминесценции.

В в е д е н и е

Туннельная люминесценция (ТЛ), представляющая собой не зависящее от температуры длительное послесвечение, наблюдается в ряде материалов, например, в легированных полупроводниках, ионных кристаллах, стеклах и др. [1-6]. Предполагается, что ТЛ возникает вследствие спонтанного переноса электрона между двумя пространственно разделенными дефектами [1, 2]. Из феноменологической теории кинетики туннельной рекомбинации (ТР) [4, 7, 8] следует, что по кинетике ТЛ можно оценить так называемый конфигурационный фактор (КФ) $\rho(r, t)$ туннельно-рекомбинирующих дефектов. При рассмотрении процессов ТР в рамках модели изолированных пар (МИП), используемой в настоящей работе, КФ представляет собой плотность вероятности того, что дефекты, образующие данную туннель-

ную пару, будут расположены на расстоянии r . Если во время возбуждения существенно изменяются условия генерации туннельных пар, то КФ зависит от длительности возбуждения. Заметим, что КФ определяется исключительно микромеханизмами генерации туннельных пар и при конкретном возбуждении (напр., рентгеновском) является важной характеристикой матрицы.

В работе [9] развит метод фракционной туннельной люминесценции (ФТЛ) для определения КФ по частотным характеристикам ТЛ. Метод ФТЛ, в отличие от методов, развитых на основе исследований кинетики затухания интегральной ТЛ [7,8], позволяет непосредственно наблюдать ТЛ, соответствующую сравнительно узкой области τ -спектра интегральной ТЛ [9]. Так, применение амплитудно-модулированного возбуждения (АМВ) синусоидальной формы позволяет, в частности, наблюдать ФТЛ, τ -спектр которой является пиком с максимумом при $\tau = 1/\omega$ и полушириной $\Delta\tau = 2/\omega$ (ω - круговая частота АМВ). Так как пространственное распределение туннельно-рекомбинирующих дефектов однозначно связано с τ -спектром интегральной ТЛ, то именно весьма высокая τ -избирательность метода ФТЛ обеспечивает эффективное исследование КФ.

При небольших плотностях возбуждения $p(r,t)$ практически не зависит от времени, что в значительной степени упрощает анализ ФТЛ. В предположении

$$p(r,t) \cong p(r,0) \equiv p(r) \quad (I)$$

наблюдаемая ФТЛ является стационарной и в этом случае нами [9] получены несложные формулы для восстановления КФ по соответствующим частотным характеристикам ТЛ. Однако в ряде случаев (напр., большие плотности возбуждения, фотоостимуляция ТЛ) нельзя пренебрегать временной зависимостью КФ. Цель настоящей работы - провести подробный анализ кинетики нестационарной ($p(r,t) \neq p(r)$) ФТЛ, а также найти приближенные соотношения для оценки $p(r,t)$ по зависящим от времени частотным характеристикам ТЛ.

Пространственное распределение туннельных пар с учетом временной зависимости конфигурационного фактора

Кинетика ТЛ в рамках МПТ описывается выражением [9]

$$J(t) \equiv \int_0^{\infty} \eta(r) n^*(r,t) w(r) dr, \quad (2)$$

где $J(t)$ - интенсивность интегральной ТЛ, $\eta(r)$ - квантовый выход, $w(r)$ - вероятность спонтанного перехода электрона между пространственно разделенными дефектами, $n^*(r,t)$ - пространственное распределение туннельных пар, т.е. число туннельных пар с межкомпонентным расстоянием r в текущий момент времени t . Отметим, что $w(r)$ можно, в принципе, оценить путем квантовомеханических расчетов (см., напр., [10-13]). В настоящей работе, так же как и в большинстве работ по кинетике ТР, использовано выражение

$$w(r) \equiv \frac{1}{\tau(r)} = w_0 \exp(-r/r_0), \quad (3)$$

где w_0 и r_0 - феноменологические параметры, характеризующие туннельные пары определенного типа. Из определения (2) ясно, что рассмотрение кинетики ТЛ сводится к анализу временной зависимости функции $n^*(r,t)$.

Изменение $n^*(r,t)$ со временем описывается уравнением из работы [9]

$$\begin{cases} \frac{dn^*(r,t)}{dt} = \alpha J(t) p(r,t) - [w(r) + \beta(r) J(t)] n^*(r,t) \\ \bar{n}(r,0) = 0, \end{cases} \quad (4)$$

решением которого является

$$\bar{n}(r,t) = \exp\left[-\int_0^t (w(r) + \beta(r) J(t_1)) dt_1\right] \times \alpha \int_0^t p(r,t_1) J(t_1) \exp\left[\int_0^{t_1} (w(r) + \beta(r) J(t_2)) dt_2\right] dt_1. \quad (5)$$

В выражениях (4) и (5) в качестве начала отсчета времени выбран момент включения возбуждения; начальное условие соответствует отсутствию туннельных пар в кристалле при $t=0$; $\beta(r) J(t)$ - плотность вероятности разрушения туннельной

пары возбуждением; t_1, t_2 - переменные интегрирования; α - коэффициент пропорциональности. Допустим, что выбранное возбуждение настолько слабо, что имеет место неравенство

$$w(r) \gg \beta(r) \mathcal{F}(t). \quad (6)$$

В таком случае выражение (5) упрощается:

$$\dot{n}^*(r, t) = \exp(-w(r)t) \alpha \int_0^t p(r, t_1) \mathcal{F}(t_1) \exp(w(r)t_1) dt_1. \quad (7)$$

В общем случае невозможно представить временную зависимость функции $\dot{n}^*(r, t)$ в явном виде, так как вид КФ часто неизвестен и сам по себе является объектом исследования. Однако оценить влияние временной зависимости КФ на функцию $\dot{n}^*(r, t)$ возможно путем разложения $p(r, t)$ в степенной ряд по времени

$$p(r, t) = p(r, t') + \dot{p}(r, t')(t-t') + \frac{1}{2} \ddot{p}(r, t')(t-t')^2 + \dots, \quad (8)$$

где t' - некоторый произвольно выбранный фиксированный момент времени, а $\dot{p}(r, t') \equiv \partial p(r, t) / \partial t |_{t=t'}$ и т.д. Проведем анализ выражения (7) в небольшой окрестности ($t' - \Delta t/2, t' + \Delta t/2$ точки t' ($\Delta t \approx 10 \cdot 2\pi/\omega$)). Для этого случая мы можем в разложении (8) КФ отбросить члены второго и более высокого порядка малости по t . Подставив оставшиеся члены нулевого и первого порядка в выражение (7), последующим интегрированием по частям получаем следующее

$$\dot{n}_{t'}^*(r, t) = \exp(-w(r)t) \alpha p(r, t') \left[\left(1 + \frac{\dot{p}(r, t')(t-t')}{p(r, t')} \right) \times \int_0^t \mathcal{F}(t_1) \exp(w(r)t_1) dt_1 - \frac{\dot{p}(r, t')}{p(r, t')} \int_0^{t'} \mathcal{F}(t_2) \exp(w(r)t_2) dt_2 \right]. \quad (9)$$

Индекс t' в $\dot{n}_{t'}^*(r, t)$ указывает на то, что представление распределения туннельных пар в виде (9) справедливо лишь в небольшой окрестности точки t' .

Так как любое АМВ можно с достаточной точностью представить рядом Фурье, то, не теряя общности, выберем АМВ в виде

$$\bar{E}(t) = E_0 (1 - \delta \cos \omega t), \quad (10)$$

где E_0 , δ и ω - соответственно амплитуда, глубина модуляции и круговая частота АМВ. Подстановка (10) в (9) и вычисление соответствующих интегралов приводят $n_{\pm}^*(r, t)$ к следующему виду:

$$\tilde{n}_{\pm}^*(r, t) = \bar{n}_{\pm}(r, t) + \tilde{n}_{\pm}(r, t), \quad (11)$$

$$\text{где } \bar{n}_{\pm}(r, t) = C \exp(-\omega(r)t) + \tilde{n}_{\infty}(r, t) [1 + \varepsilon_1(t) + \varepsilon_2(\tau)]; \quad (12)$$

$$\tilde{n}_{\pm}(r, t) = -\delta \tilde{n}_{\infty}(r, t') (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2} \left[(1 + \varepsilon_1(t)) \cos(\omega t - \varphi_1(\tau)) + \varepsilon_2(\tau) (1 + \omega^2 \tau^2)^{1/2} \cos(\omega t - \varphi_2(\tau)) \right]; \quad (13)$$

$$\tilde{n}_{\infty}(r, t') = \alpha E_0 p(r, t') \tau(r); \quad (14)$$

$$\varepsilon_1(t) = \frac{\dot{p}(r, t')(t-t')}{p(r, t')}; \quad (15)$$

$$\varepsilon_2(\tau) = \frac{\dot{p}(r, t')\tau}{p(r, t')}; \quad (16)$$

$$\varphi_1(\tau) = \text{arctg } \omega \tau; \quad (17)$$

$$\varphi_2(\tau) = \text{arctg } \frac{2\omega\tau}{1 - \omega^2\tau^2}; \quad (18)$$

C - постоянная, определяемая из начального условия уравнения (4).

Проведенный анализ показывает, что пространственное распределение $n_{\pm}^*(r, t)$ в случае нестационарной ФПД, так же как в стационарном случае [9], представляет собой сумму двух распределений - фонового $\bar{n}_{\pm}(r, t)$ и переменного $\tilde{n}_{\pm}(r, t)$. Подставляя фоновое распределение $\bar{n}_{\pm}(r, t)$ в (2), нетрудно убедиться, что полученное таким образом выражение по существу описывает разгорание и установление интегральной ПД при постоянном возбуждении $\bar{E}(t) = E_0$. Напротив, подстановка переменного распределения $\tilde{n}_{\pm}(r, t)$ (13) в (2) приводит к ФПД, поэтому впредь будем рассматривать лишь

$\tilde{n}_v(r, t)$ с целью установления необходимых условий, при выполнении которых можно было бы с достаточной точностью представить переменное распределение (13) синусоидой (случай стационарной ФТЛ).

Кинетика нестационарной фракционной туннельной люминесценции в квазистационарном приближении

Подставив найденное переменное распределение (13) в определение (2), мы получим довольно громоздкое выражение для кинетики нестационарной ФТЛ в окрестности точки t^1 . Однако мы не собираемся сопоставлять теоретически вычисленные кинетики с экспериментальными, так как это потребовало бы дополнительных предположений о функциональном виде КФ. Кроме того, полученная таким образом кинетика описывается довольно сложным интегро-дифференциальным уравнением относительно КФ. Рассчитать в этом случае КФ по зависящим от времени частотным характеристикам ТЛ оказывается трудоемким и малоэффективным процессом. Однако временную зависимость КФ в значительной мере обуславливает плотность возбуждения, поэтому ее варьированием можно "регулировать" скорость изменения КФ [9]. Выбор достаточно слабого возбуждения позволяет существенно упростить выражение (13) и свести вычисление КФ по кинетике нестационарной ФТЛ к разработанному в [9] формализму.

Допустим, что плотность возбуждения выбрана настолько малой, что имеют место соотношения

$$|\varepsilon_1(\tau)| \ll 1, \tau \in [t^1 - \Delta t/2, t^1 + \Delta t/2]; \quad (19)$$

$$|\varepsilon_2(\tau)| \ll 1. \quad (20)$$

Сформулированные неравенствами (19) и (20) требования являются условиями квазистационарности ФТЛ. Используя неравенства (19), (20), можно определить допустимую для квазистационарного приближения скорость изменения КФ относительно частоты ω АМВ. Для этого положим в (19)

$|t-t'| = \Delta t = 10 \cdot 2\pi/\omega$. Известно, что при исследовании τ -спектра интегральной ФТЛ (соответственно, КФ) с помощью АМВ частоты ω зондируется сравнительно небольшая окрестность точки $\tau' = 1/\omega$ [9], поэтому в неравенстве (20), в свою очередь, τ заменим на $1/\omega$. Из сказанного следует, что неравенства (19) и (20) удовлетворяются, если

$$\left| \frac{\dot{p}(r, t')}{p(r, t')} \right| \ll \frac{\omega}{20\pi}. \quad (21)$$

Если условие (21) выполнено, то, пренебрегая в выражении (13) членами, малыми по сравнению с единицей, получаем квазистационарное приближение переменного распределения туннельных пар

$$\tilde{n}_\pm(r, t) \approx \tilde{n}_{\pm, \text{кв.ст.}}(r, t) \equiv -\delta \tilde{n}_\infty^*(r, t') (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2} \cos(\omega t - \varphi_-(\tau)). \quad (22)$$

Подстановка выражения (22) в определение (2) приводит к формуле для кинетики нестационарной ФТЛ в квазистационарном приближении. Полученная таким образом формула показывает, что интенсивность ТЛ параметрически зависит также от времени t' и частоты ω АМВ. Варьируя ω , можно измерить интенсивность ТЛ в зависимости от ω . Полученная кривая представляет собой зависящую параметрически от времени t' частотную характеристику ТЛ, которая непосредственно используется для приближенного расчета КФ.

Квазистационарное приближение конфигурационного фактора

Заметим, что переменное распределение $\tilde{n}(r, t)$ в случае стационарной ФТЛ имеет вид [9]

$$\tilde{n}(r, t) = -\delta \tilde{n}_\infty^*(r) (1 + \omega^2 \tau^2)^{-1/2} \cos(\omega t - \text{arctg } \omega \tau), \quad (23)$$

где $\tilde{n}_\infty^*(r) = \alpha \int_0^r p(r) \tau(r)$.

Из формальной аналогии выражений (22) и (23) следует, что разработанный в [9] формализм для восстановления КФ в случае стационарной ФТЛ можно при выполнении условия квазистационарности (21) распространить также на случай нестационарной ФТЛ. Суть квазистационарного приближения заключается в том, что мы положили, чтобы $p(r, t)$ в интервале $(t' - \Delta t/2, t' + \Delta t/2)$ слабо изменялся со временем и практически совпадал со значением $p(r, t')$. Так, опираясь на изложенное, найдем по аналогии с выражениями (28), (30) в [9] "уточненные" формулы для вычисления КФ в квазистационарном приближении

$$\eta(r') p(r', t') \cong C_1 J_1(\omega, t') \quad (24)$$

и

$$\eta(r') p(r', t') \cong -C_2 \frac{\partial J_2(\omega, t')}{\partial \ln \omega} \quad (25)$$

В формулах (24) и (25) $J_1(\omega, t')$ и $J_2(\omega, t')$ представляют собой частотные характеристики ТЛ, измеренные в фиксированный момент времени t' путем синхронного детектирования при сдвиге фаз АМБ и опорного сигнала соответственно на 90° и 0° . Отметим, что формулы (24), (25) не содержат текущего времени $t \in (t' - \Delta t/2, t' + \Delta t/2)$, но КФ зависит от параметра t' .

Строго говоря, формулы (24), (25) действительны лишь в интервале $(t' - \Delta t/2, t' + \Delta t/2)$. Однако при выполнении условия квазистационарности (21) для любого $t' < t_{\max}$ (t_{\max} - время измерения кинетики ФТЛ) мы можем индекс в t' отбросить, ибо момент времени выбран совершенно произвольно. Этим мы распространяем квазистационарное решение задачи вычисления КФ на весь временной интервал измерения кинетики нестационарной ФТЛ. Учитывая сказанное, перепишем формулы (24) и (25) в квазистационарном виде для любого t

$$\eta(r') p(r', t) \cong C_1 J_1(\omega, t) \quad (26)$$

и

$$\eta(r') p(r', t) \cong -C_2 \frac{\partial J_2(\omega, t)}{\partial \ln \omega} \quad (27)$$

В формулах (24), (25), (26), (27) $\Gamma' = \Gamma_0 \ln(\omega_0/\omega)$; C_1, C_2 - некоторые положительные масштабные постоянные. Таким образом, мы сделали оценку КФ в квазистационарном приближении по непосредственно измеряемым зависящим от времени частотным характеристикам $J_1(\omega, t)$ и $J_2(\omega, t)$ ПЛ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dean P.J., Patrick L. Capture Modes Revealed by the Study of Line Intensities in Gap Pair Spectra. - "Phys.Rev. B: Solid State", 1970, vol.2, p.1888-1898.
2. Thomas D.G., Hopfield J.J., Colbow K. Light from Distant Pairs. - In: Intern.Confer. on the Phys. Semiconductors. Radiative Recombination. Paris, Dunod Cie., 1964, p.67.
3. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in KCl-TlCl. - "Phys.Rev.", 1966, vol.151, p.599-609; "Bull Amer. Phys.Soc.", 1964, vol.6, p.629.
4. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustynia W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.", 1965, vol.140, p.202-220.
5. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.н.", 1969, № 3, с.57-62.
6. Мендзиня А.С., Тале И.А. Туннельная люминесценция в кварцевых стеклах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.182, с.64-75.
7. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.42-58.
8. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстоянию между их компонентами. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.16-30.
9. Кандерс У.К. Роль туннельной люминесценции при определении пространственного расположения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1976, т.254, с.57-75.

10. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между пространственно-разделенными локализованными состояниями. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1976, т.234, с.26-41.

11. Curie D. Excitation et recombinaison dans les centres luminogenes en voisinage de la limite d'absorption fondamentale. - "J.Phys., Colloque 03", 1967, Suppl. an No.5-6, vol.28, p.103-105.

12. Döhler G.H. The Kinetics of Donor-Acceptor Transitions in ZnS Type Phosphors. - "Phys.status solidi, b", 1971, vol.45, p.705-719.

13. Dexter D.L. X-Ray Coloration of Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1954, vol.93, No.3, p.985-992.

Статья поступила 7 сентября 1976 года.

И.Ф. Лейнерте-Нейланде, Д.К. Миллеро
Латвийский государственный университет им. Петра Стучки

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОТНОШЕНИЯ РАДИУСОВ БОРА ЭЛЕКТРОННЫХ ЦЕНТРОВ

Рассмотрен случай, когда в результате туннелирования электрона с фотовозбужденного электронного центра на дырочный центр изменяется исходное распределение по расстоянию центров окраски в изолированных парах. Показано, что по изменениям кривой затухания интенсивности туннельной люминесценции, обусловленным изменениями исходного распределения по взаимному расстоянию центров окраски в результате фотостимуляции, могут быть определены: а) отношение радиусов Бора электронного центра в основном и возбужденном состояниях; б) соотношение между феноменологическими постоянными туннельной рекомбинации W_{01} и W_{02} .

Известно, что между многими пространственно разделенными электронными и дырочными центрами, создаваемыми радиацией, примесями и т.п., происходит туннельная рекомбинация (ТР). При излучательной ТР появляется возможность регистрировать кривую затухания интенсивности туннельной люминесценции (ТЛ), которая в определенных условиях характеризует исходное распределение по расстоянию r центров окраски в изолированных парах [1-3].

Дополнительные воздействия на систему центров окраски (напр., возбуждение электронных центров посредством фотостимуляции (ФС), вызывающее интенсивную ТР электронов с дырочными центрами) меняют вид пространственного распределения и, следовательно, характер кривой затухания ТЛ [4,5]. Проведенные в настоящей работе расчеты показывают, что это изменение кривой затухания ТЛ можно использовать для определения:

1) отношения радиусов Бора электронного центра в основном и возбужденном состояниях;

2) соотношения феноменологических постоянных W_{01} и W_{02} , характеризующих вероятность туннелирования электрона с основного и возбужденного состояний электронного центра на дырочный центр.

В работе [4] рассчитано изменение распределения изолированных пар электронно-дырочных центров окраски по взаимному расстоянию в случае, когда во время затухания ТЛ под действием ФС происходит ТР электрона возбужденного состояния электронного центра с дырочным центром. Модель, так же как некоторые результаты работы [4], используется нами для расчетов. Рассмотрим указанную модель.

1. При облучении кристалла образуются пары центров окраски с некоторым исходным распределением по расстоянию r между их компонентами; это исходное распределение в момент прекращения процесса облучения ($t=0$) обозначим $n_0(r, 0)$.

2. Пары центров окраски рассматриваются в приближении, когда волновые функции основного и возбужденного состояний электронного центра для больших расстояний r аппроксимируются экспонентами и радиус Бора электронного центра намного больше радиуса Бора дырочного центра. Тогда вероятности туннельных переходов электрона в единицу времени с основного и возбужденного состояний электронного центра на дырочный центр [6, 7]:

$$w_1(r) = W_{01} e^{-r/r_{01}}, \quad w_2(r) = W_{02} e^{-r/r_{02}}, \quad (I)$$

где r_{01} , r_{02} - половина радиуса Бора электронного центра соответственно в основном и возбужденном состояниях.

3. В момент времени $t=t_{01}$ включается ФС в полосе оптического поглощения электронного центра и электронные центры с вероятностью w_1 возбуждаются. Продолжительность ФС $\Delta t'_0 = t_{02} - t_{01}$, где t_{02} - момент выключения ФС. Вероятность перехода электронного центра в единицу времени из основного в возбужденное состояние под действием ФС определяется выражением [8]:

$$w_1 = \int b_\omega u_\omega d\omega,$$

где b_ω - спектральный коэффициент Эйнштейна, u_ω - спектральная плотность энергии падающего излучения. Вероятность спонтанного перехода электронного центра в единицу вре-

мени из возбужденного в основное состояние обозначим w_2 .

4. Туннельная рекомбинация электрона с возбужденного состояния электронного центра на дырочный центр во время ФС вызывает дополнительное изменение пространственного распределения пар. Ниже используем упрощенное выражение из работы [4] для описания относительного изменения пространственного распределения пар:

$$\frac{n(r,t)}{n_0(r,t)} = e^{-\frac{w_1}{w_2} w_2(r) \Delta t'} \quad (2)$$

где $n(r,t)$, $n_0(r,t)$ - пространственное распределение пар при $t > t_{02}$ соответственно с применением или без применения ФС.

При выводе выражения (2) предполагается, что, во-первых, $w_1(r) \ll w_2(r) \ll w_2$, во-вторых, за время ФС можно пренебречь туннельной рекомбинацией электрона с основного состояния электронного центра на дырочный центр, другими словами ФС является кратковременной

$$e^{-w_1(r) \cdot \Delta t_0} \rightarrow 1.$$

В этом случае заметное относительное изменение распределения $n(r,t)/n_0(r,t)$ достигается применением ФС большой интенсивности.

Можно показать, что выражение (2) получается и при следующей комбинации условий: $w_2(r) \ll w_2$ и $w_1 \ll w_2$. Это означает, что ТР электрона с основного состояния электронного центра на дырочный центр не влияет на относительное изменение распределения $n(r,t)/n_0(r,t)$, если интенсивность ФС мала. Поэтому можно применять длительную ФС различной интенсивности, т.е. менять w_1 при выполнении условия $w_1 \ll w_2$ и при одинаковых дозах $w_1 \Delta t_0'$ получить одно и то же значение $n(r,t)/n_0(r,t)$.

Далее используем следующие закономерности, характерные для ТР.

I. Известно, что в некоторый момент времени t основной вклад в ТР дают пары со средним временем жизни $\tau \approx t$ и соответственно средним расстоянием \bar{r} между компонентами [2]:

$$\bar{r} \approx r_0 \ln w_0 t. \quad (4)$$

Среднее время жизни пары имеет вид [6,7]:

$$\tau(r) \approx \frac{1}{w(r)} = \frac{1}{w_0} e^{r/r_0}. \quad (5)$$

2. Если r фиксировано, то $n_0(r, t)$ меняется во времени по закону [1]:

$$n_0(r, t) = n_0(r, 0) e^{-t/\tau}. \quad (6)$$

С учетом формулы (6) преобразуем выражение (2)

$$n(r, t) = n_0(r, 0) e^{-t/\tau} e^{-\frac{w_1}{w_2} \cdot w_2(r) \Delta t_0}. \quad (7)$$

Обозначим

$$n_0(r, 0) e^{-\frac{w_1}{w_2} w_2(r) \Delta t_0} = n'_0(r, 0), \quad (8)$$

тогда для $t > t_{02}$ выражение (7) имеет вид:

$$n(r, t) = n'_0(r, 0) e^{-t/\tau}. \quad (9)$$

Это означает, что воздействие ФС формально тождественно замене исходного распределения $n_0(r, 0)$ другим - $n'_0(r, 0)$ (см. уравнение (6)).

Используя формулы (2), (6) и (9), получаем:

$$\frac{n(r, t)}{n_0(r, t)} = \frac{n'_0(r, 0)}{n_0(r, 0)} = e^{-\frac{w_1}{w_2} w_2(r) \Delta t_0}. \quad (10)$$

В работах [2, 3] получено приближенное соотношение интенсивности ТЛ без применения ФС $J_0(t)$ и функции исходного распределения:

$$J_0(t) \approx \text{const} \cdot \frac{n_0(\bar{r}, 0)}{t}. \quad (11)$$

При этом предполагается, что при изменении \bar{r} на величину порядка r_0 функцию $n_0(r, 0)$ можно считать постоянной. Используем соотношение (11) для оценки исходного распределения $n'_0(\bar{r}, 0)$ по кривой затухания ТЛ после ФС, где \bar{r} определено по (4):

$$n'_0(\bar{r}, 0) \approx \text{const} \cdot J(t)t; \quad (12)$$

$J(t)$ - интенсивность ТЛ с применением ФС. Это обосновано, так как после ФС, как и до ФС, распределение $n(r, t)$ меняется со временем по тому же закону. (Уравнение (9) аналогично (6), но в результате ФС создается другое исходное распределение.)

Из (10) и (12) получаем соотношения типа (2), но в этом случае для интенсивностей ТЛ $J(t)$ и $J_0(t)$:

$$\frac{n_0(\bar{r}, 0)}{n'_0(\bar{r}, 0)} \approx \frac{J_0(t)}{J(t)} = e^{\frac{W_1}{W_2} W_2(\bar{r}) \Delta t_0} \quad (13)$$

Воспользуемся тем, что в (13) $W_2(\bar{r})$ - вероятность туннельного перехода электрона с возбужденного состояния электронного центра на дырочный центр, а расстояние между этими центрами $\bar{r} = r_{01} \ln W_{01} t$, другими словами, интенсивность ТЛ измеряется при фиксированном t , которому соответствует определенное r . Тогда выражение (1) для $W_2(r)$ можно преобразовать:

$$W_2(r) = W_{02} e^{-\frac{r}{r_{02}}} = W_{02} e^{-\frac{r_{01} \ln W_{01} t}{r_{02}}} = W_{02} (W_{01} t)^{-\frac{r_{01}}{r_{02}}} \quad (14)$$

Подстановка (14) в (13) дает:

$$\frac{J_0(t)}{J(t)} = e^{\frac{W_1}{W_2} \Delta t'_0 W_{02} (W_{01} t_1)^{-r_{01}/r_{02}}} \quad (15)$$

Измерения $J_0(t)$ и $J(t)$ при двух значениях времени t (t_1 и t_2) позволяют получить систему уравнений типа (15), которую можно решить относительно r_{01}/r_{02} .

$$\frac{r_{01}}{r_{02}} = \ln \left(\frac{\ln \frac{J_0(t_1)}{J(t_1)}}{\ln \frac{J_0(t_2)}{J(t_2)}} \right) / \ln \left(\frac{t_2}{t_1} \right) \quad (16)$$

Используя выражение (16), можно оценить отношение радиусов Бора r_{01}/r_{02} электронного центра в основном и возбужденном состояниях, если во время ФС доминирует туннелирование электрона с возбужденного состояния электронного центра на дырочный центр.

Соотношение (II) получено при условии, что функция $n_0(r, 0)$ должна слабо зависеть от r , т.е. $\frac{1}{n_0(r, 0)} \frac{dn_0(r, 0)}{dr} r_0 \ll 1$ [2, 3], но это требование трудно превратить в количественный критерий. Из (13), (16) легко понять, что чем меньше отношение r_{01}/r_{02} , тем более резко меняется $n'_0(r, 0)$ с изменением r . Для случая, когда $r_{01}/r_{02} = 0,33$, на ЭВМ были вычислены кривые затухания ТЛ без ФС и после ФС [4]. По этим кривым затухания ТЛ мы решили обратную задачу: оценили

r_{01}/r_{02} , используя выражение (16). Полученное значение $r_{01}/r_{02} = 0,33 \pm 0,01$ указывает на то, что приближение $\frac{1}{n_0(r,0)} \frac{dn_0(r,0)}{dr} r_0 \ll 1$ при величине отношения r_{01}/r_{02} порядка 0,3 хорошо выполняется.

Если известно значение отношения w_1/w_2 , из уравнения (15) легко получается выражение, связывающее постоянные w_{01} и w_{02} :

$$w_{02} w_{01}^{-\frac{r_{01}}{r_{02}}} = \frac{w_2 \ln \frac{J_0(t_1)}{J(t_1)}}{w_1 \Delta t_1^2} t_1^{r_{01}/r_{02}} \quad (17)$$

Уравнение (17) не позволяет получить отношение w_{01}/w_{02} в явном виде, но при известном w_{01} (или w_{02}) из (17) можно получить w_{02} (или w_{01}).

Предложенный метод определения по выражению (16) отношения радиусов Бора электронного центра в основном и возбужденном состояниях представляет особый интерес в случаях, когда применение методов ЭПР и ДЭЯР затруднительно. Если r_{01}/r_{02} определено по участку кривых затухания ТЛ с интенсивностью $J(t)$ и $J_0(t)$, где погрешности эксперимента и ошибки от приближений минимальны, по (16) можно определить ход кривой затухания ТЛ после ФС, т.е. расчетную $J(t)_{\text{расч}}$.

Величину расчетной $J(t) - J(t)_{\text{расч}}$ можно использовать для приблизительной оценки (или довольно точной оценки, если отношение r_{01}/r_{02} определено методами ЭПР и ДЭЯР) изменения исходного распределения вследствие процессов, которые не связаны с ТР партнеров изолированной пары, т.е. вследствие ионизации электронных центров и рекомбинации свободных носителей заряда с компонентами пар, генерации новых пар с другим исходным распределением, нарушения условия изолированности пар центров окраски из-за туннельных переходов между электронными центрами.

Выводы

1. Изменение кривой затухания ТЛ, обусловленное туннельной рекомбинацией электрона с возбужденного состояния электронного центра на дырочный центр во время ФС, позволяет оценить отношение радиусов Бора электронного центра в основном и возбужденном состояниях r_{e1}/r_{e2} (выражение (16)). Для применимости предложенного выражения (16) необходимо выполнение условий изолированности пар центров окраски и соотношений:

а) $w_1(r) \ll w_2(r) \ll w_2$ при кратковременной интенсивной ФС;
б) $w_2(r) \ll w_2$ и $w_1 \ll w_2$ при продолжительной малоинтенсивной ФС;

в) радиусы Бора электронного центра (r_{e1}, r_{e2}) намного больше радиуса Бора дырочного центра.

2. При помощи (16) возможна приблизительная оценка изменения функции исходного распределения вследствие процессов, не связанных с ТР внутри изолированной пары.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т.193, с.17-23.

2. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.16-30.

3. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.234, с.42-58.

4. Боган Я.Р., Гайлитис А.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф. Тушение туннельной люминесценции фотостимуляцией. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.3-15.

5. Лейнерте-Нейланде И.Ф., Зирап В.Э. Изменение пространственного распределения пар дефектов $\{T_1^0 - V_K\}$ в $KCl-Tl$ при фотостимуляции. - В кн.: Третье Всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч. I. Саласпилс, 1975, с.71-72.

6. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of Radiative Recombination on Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev., A", 1965, vol.140, No.1, p.202-220.

7. Curie D. Excitation et recombinaison dans les centres luminescents en voisinage de la limite d'absorption fondamentale. - "J.Phys.", 1967, Colloque с 3, suppl. an No.5-6, p.C3-105-111.

8. Собельман И.И. Введение в теорию атомных спектров. М., 1963. 640 с.

Статья поступила 25 августа 1976 года.

И.И.Фабрикант
 Институт физики Академии наук Латвийской ССР
 Е.А.Котомин
 Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ВАРИАЦИОННЫЕ ОЦЕНКИ КВАЗИСТАЦИОНАРНОГО РАДИУСА ДИФФУЗИОННО-КОНТРОЛИРУЕМОЙ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ С УЧЕТОМ АННИГИЛЯЦИИ И КУЛОНОВСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Рассмотрен стационарный процесс диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации, сопровождающейся аннигиляцией и кулоновским взаимодействием. Используя методы, разработанные в теории рассеяния, даны верхняя и нижняя оценки эффективного радиуса рекомбинации для различных классов пробных функций. Обсуждаются случаи осуществления реакций, определяемых дрейфом или туннельной рекомбинацией (соответственно, большой и малый коэффициенты диффузии).

В в е д е н и е

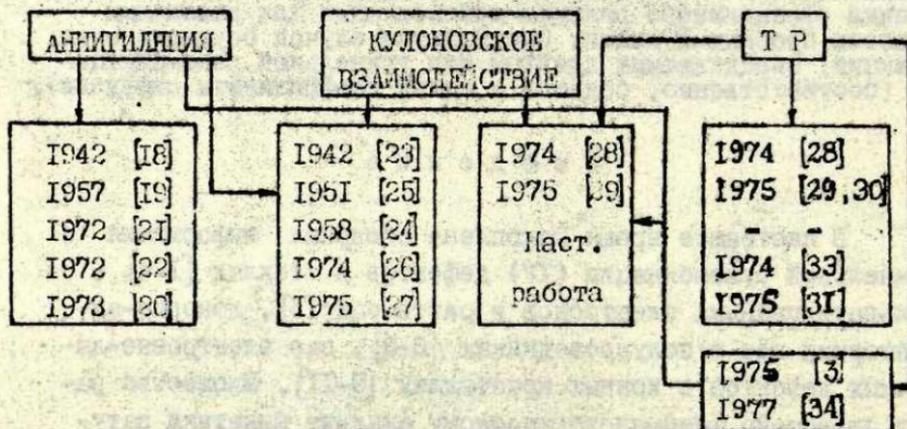
В настоящее время накоплена обширная информация о туннельной рекомбинации (ТР) дефектов в стеклах [1-4], сольватированных электронов в растворах [5], донорно-акцепторных пар в полупроводниках [6-8], пар электронно-дырочных дефектов в ионных кристаллах [9-11]. Множество работ посвящено феноменологическому анализу кинетики затухания ТР в случае как локализованных (напр., [1,2,9,10, 12-14]), так и подвижных (диффундирующих) дефектов. В большинстве работ используется приближение экспоненциальной зависимости времени жизни τ пары в зависимости от взаимного расстояния

$$\tau^{-1}(r) = W(r) = W_0 \exp(-r/r_0),$$

где W_0 - постоянная, r_0 - половина радиуса Бора более де-локализованной компоненты.

Это выражение, полученное для водородоподобных волновых функций (напр., [15-17]), представляется применимым и в ионных кристаллах для дефектов большого радиуса (F^- , F'^- , Tl^+ , Ag^+ -центры). Кроме того, это соотношение является удобным модельным выражением для аналитического рассмотрения кинетики ТР и будет использовано в данной работе, цель которой - оценить квазистационарный радиус диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации с учетом аннигиляции и кулоновского взаимодействия. В частности, эта проблема актуальна для $\{V_K-A^0\}$ -пар в щелочно-галогидных кристаллах. Место этой проблемы среди диффузионно-контролируемых теорий поясняется таблицей.

ДИФФУЗИЯ И:



Теория диффузионно-контролируемых реакций с явным радиусом рекомбинации в настоящее время хорошо разработана (напр., [18-22]). Учет кулоновского взаимодействия сделан в работах [23-25]. Получено, что эффективный радиус рекомбинации

$$r_+ = \int_p^{\infty} \frac{1}{e^{g/r} / kT} dr / r^2 = \frac{g}{e^{g/p} - 1} \approx \begin{cases} \text{при } |g| \gg p: \\ g - \text{притяжение,} \\ g/p - \text{отталкивание,} \end{cases} \quad (I)$$

где $\psi = e_1 e_2 / \epsilon r$ - энергия кулоновского взаимодействия дефектов, p - радиус аннигиляции, $g = e_1 e_2 / \epsilon kT$ - так называемый добаевский радиус. Существенно, что: 1) формула (I) справедлива для любых температур (при которых идет диффузия); 2) эффективный радиус рекомбинации при притяжении и при $|g| \gg p$ велик и не зависит от радиуса аннигиляции; реакция эффективно идет и при $p = 0$; 3) эффективный радиус рекомбинации r_+ вводится при помощи константы реакции $k = 4\pi D r_+$. Сравнивая последнюю с константой в случае, когда существует только аннигиляция ($k = 4\pi D p$), r_+ можно интерпретировать как эффективный радиус захвата, сообразывая в среднем на который, частицы вступают в реакцию. При этом сам акт рекомбинации происходит при расстоянии p (ср. с. 51).

Недавно [26, 27] рассмотрен и случай несферичного потенциала, реализующийся при анизотропном взаимодействии дефектов, например, при электростатическом взаимодействии типа заряд-диполь, диполь-диполь и т.д., а также при упругом взаимодействии, обусловленном деформацией решетки дефектами. В этой задаче не удастся получить точных значений радиуса рекомбинации; авторы для оценок эффективного радиуса применяли вариационный метод. Однако в случае сильного потенциала $\psi(r)$ (когда энергия взаимодействия при радиусе аннигиляции значительно превышает kT) аналитически показано, что эффективный радиус уменьшается с повышением температуры как $T^{-1/n}$, где n определяется зависимостью $\psi(r) \sim r^{-n}$ ($n = 1$ - кулоновское взаимодействие). Несферичный сильный потенциал с областями притяжения и отталкивания эффективно действует как притягивающий, так как отталкивающие области обходятся приближающимся дефектом.

Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (ДКТР) без учета аннигиляции предложена в работах [28-30]. Одновременно феноменологически

эквивалентная теория развита для случая обменного механизма передачи энергии [31,32] и спинового момента [33]. Учет аннигиляции, существенный при радиусе аннигиляции, сравнимом с радиусом туннельной рекомбинации, сделан независимо в работах [34, 5]. Заметим, что авторами [31] использовано условие отражения при сближении частиц на малое расстояние, что, по нашему мнению, нефизично. В этой же работе развита весьма общая "теория квантовых встреч", которая актуальна в области столь больших коэффициентов диффузии D , когда время встречи становится равным или меньшим времени передачи энергии и стационарный формализм типа [28-30], использующий понятие вероятности передачи в единицу времени, становится некорректным: стохастический процесс сменяется динамическим. Авторами показано, однако, что эффективность обменного механизма (соответственно TP) при столь больших D очень мала, поэтому ограничимся областью D , где применим стационарный формализм.

Из таблицы ясно, что существуют еще варианты теории, учитывающие TP , кулоновское взаимодействие и аннигиляцию. Некоторые предварительные результаты учета кулоновского взаимодействия приведены в работах [29,30,35], однако в этих работах строго не рассмотрен случай больших коэффициентов диффузии.

Перейдем к постановке задачи.

Вариационные оценки квазистационарного радиуса туннельной рекомбинации

Постановка задачи

Скорость реакции после переходного периода описывается константой реакции k . В рассматриваемом случае диффузионно-контролируемой TP с кулоновским взаимодействием и аннигиляцией искомая квазистационарная константа реакции определяется уравнением

$$\kappa = 4\pi \int U(r)W(r)r^2 dr, \quad (2)$$

где $U(r)$ - сферически симметричное решение стационарного уравнения диффузии для парной плотности вероятности

$$D [\Delta U + 1/\kappa T \nabla(U \nabla \varphi)] = WU, \quad (3)$$

с граничными условиями

$$U(r) = 0 \text{ (аннигиляция)}, \quad (4)$$

$$U(r \rightarrow \infty) = 1 - b/r, \text{ где } b \text{ - асимптотический коэффициент};$$

$\varphi(r)$ определено в (I). Вероятность рекомбинации можно записать в виде

$$W(r) = \begin{cases} \infty, & r \leq \rho \text{ - часть, описывающая аннигиляцию,} \\ W_0 \exp(-r/r_0) & \text{- часть, описывающая ТР.} \end{cases} \quad (5)$$

Интегрируя обе части уравнения (3), имеем

$$\kappa = 4\pi D \lim_{r \rightarrow \infty} r^2 \left[\partial U / \partial r + 1/\kappa T \cdot U \cdot \partial \varphi / \partial r \right] = 4\pi D (b - g), \quad (6)$$

где g , как было сказано, дебаевский радиус.

Введем квазистационарный радиус туннельной рекомбинации (КРТР)

$$\kappa \equiv 4\pi D R_+, \quad R_+ = b - g. \quad (7)$$

(Индексом + будем отмечать случай кулоновского взаимодействия, в его отсутствие имеем R_0 .)

Таким образом, задача нахождения полной константы реакции, учитывающей как аннигиляцию, так и туннельную рекомбинацию, сводится к нахождению асимптотического коэффициента b . В статье [35] нами была вычислена часть константы реакции, соответствующая только ТР (без учета аннигиляции, см. уравнение (5), поэтому формула для этой части константы отличается от формулы (6).

Введем, как и в [29-35], подстановку

$$U(r) = \frac{U(r)}{r} e^{-g/2r}. \quad (8)$$

Для $y(r)$ получается уравнение

$$\frac{d^2 y}{dr^2} - y \left(\frac{g^2}{4r^4} + \frac{W(r)}{D} \right) = 0 \quad (9)$$

с граничными условиями

$$y(r) = 0; \quad y(r) \rightarrow r - a; \quad a = b - g/2,$$

откуда

$$R_+ = a - g/2. \quad (10)$$

Точное решение в аналитическом виде уравнения (9) неизвестно; рассмотрим несколько приближенных способов нахождения a . Из вида (9) следует, что существуют два предельных случая: 1) реакция, определяемая дрейфом, имеет место, если вторым членом в скобках можно пренебречь по сравнению с первым; 2) реакция, определяемая ТР, идет при обратном соотношении. Ясно, что первая реакция имеет место при больших, а вторая - при малых значениях D .

Вариационный метод

Так как искомый асимптотический коэффициент a формально совпадает с квантовомеханической длиной рассеяния на потенциале $\frac{1}{2} \left[\frac{g^2}{4r^4} + W(r)/D \right]$, то для нахождения a можно воспользоваться вариационными методами, разработанными для вычисления длины рассеяния.

Введем некоторую пробную функцию $y_t(r)$, удовлетворяющую условиям

$$y_t(r) = 0; \quad y_t(r \rightarrow \infty) \rightarrow r - a_t, \quad (11)$$

и функционал

$$I_t = \int_0^{\infty} y_t L y_t dr, \quad (12)$$

где

$$L = \frac{d^2}{dr^2} - \frac{g^2}{4r^4} - \frac{W(r)}{D}. \quad (13)$$

Будем считать, что пробная функция y_t зависит от ряда параметров c_1, c_2, \dots, c_n . Тогда, согласно вариационному принципу Кона [36], наилучшее приближение a при данной функциональной форме y_t определяется формулой

$$a_{\text{вар}n} = a_t^0 - I_t(c_1^0, c_2^0, \dots, c_n^0), \quad (14)$$

где a_t^0, c_i^0 являются решениями системы уравнений

$$\frac{\partial I_t}{\partial c_i} = 0; \quad i = 1, 2, \dots, n, \quad \frac{\partial I_t}{\partial a_t} = 1. \quad (15)$$

При этом выполняется неравенство

$$a < a_{\text{вар}n}, \quad (16)$$

и вообще $a < a_t - I_t$ (17)

при произвольных c_i , т.е. мы получаем верхнюю оценку точного значения асимптотического коэффициента a .

Для получения нижней оценки будем пользоваться методом, предложенным в работе [37], согласно которому

$$a \geq a_{\text{вар}} - \int L y_t C^{-1} L y_t dr, \quad (18)$$

где оператор C выбирается таким образом, чтобы существовал обратный ему оператор C^{-1} и выполнялись неравенства

$$C \geq 0, \quad (19)$$

$$-C - L \geq 0 \quad (20)$$

на классе ограниченных на бесконечности функций. (напр., истинной и y_t).

Реакция, определяемая ТР

В случае малых D в нулевом приближении можно пренебречь в уравнении (9) дрейфом по сравнению с рекомбинацией. Если $\rho \neq 0$, то a является аналитической функцией g^2 и можно написать разложение *

$$a(g^2) = a(0) + g^2 a'(0) + \dots$$

Величина $a(0)$, соответствующая КРТР при отсутствии кулоновского взаимодействия, имеет вид [34]:

$$R_0 = 2r_0 \left[\ln \frac{\alpha}{2} + C_E + \frac{K_0[z(\rho)]}{I_0[z(\rho)]} \right], \quad (21)$$

где $\alpha = 2r_0 \sqrt{W_0/D}$, $C_E = 0,577\dots$ - постоянная Эйлера; $\lambda = \alpha e^{-r/2r_0}$; K_0, I_0 - модифицированные функции Бесселя и Макдональда нулевого ранга.

Итак, в нулевом приближении имеем [30,35]

$$R_+ = R_0 - g/2 + O(g^2). \quad (22)$$

Условие применимости этой формулы - малость члена, содержащего g^2 , по сравнению с R_0 . Поскольку это условие трудно проверить, можно использовать более сильное условие - малость $|g|/2$ по сравнению с R_0 .

Заметим, что из уравнения (1) при $|g| \ll \rho$ следует формула, аналогичная (22).

Реакция, определяемая дрейфом

При значительных коэффициентах диффузии доминирующим является дрейф в кулоновском поле. Для вариационных оценок R_+ рассмотрим несколько пробных функций.

* При $\rho = 0$ точка $r = 0$ является существенно особой точкой уравнения (9) и аналитичность не выполняется.

I. Пренебрегая в уравнении (9) рекомбинационным членом W/D и полагая $\rho = 0$, имеем

$$y_t = r e^{-|g|/2r}, \quad a_t = |g|/2. \quad (23)$$

Согласно неравенству (17),

$$a < a_{\text{всп}} = |g|/2 + W_0/D \int_0^{\infty} r^2 e^{-|g|/r - r/r_0} dr. \quad (24)$$

Вычисляя этот интеграл, получаем

$$R_+ < \frac{|g| - g}{2} + \frac{2W_0}{D} (|g|r_0)^{3/2} K_3(2\sqrt{|g|/r_0}), \quad (25)$$

где K_3 - функция Макдональда третьего порядка.

Легко убедиться, что правая часть неравенства (25) является первым приближением теории возмущений по параметру $W_0 r_0^2 / D$ при $\rho = 0$.

При $\rho \neq 0$ интеграл в (24) имеет ненулевой нижний предел и не берется в аналитическом виде; его оценка приведена в приложении к работе [35]. (При этом g в (25) следует заменить согласно формуле (I).)

Н и ж н ю ю оценку, соответствующую выбору пробной функции в виде (23), можно получить из (18), полагая $C = g^2/4r^4$. Тогда

$$R_+ \geq a_{\text{всп}} - \frac{W_0^2 |g|^{3/2} r_0^{7/2}}{D^2 \sqrt{2}} K_7(2\sqrt{|g|/r_0}) - g/2. \quad (26)$$

Можно выбрать C и в виде

$$C = \lambda e^{-r/r_0}.$$

Требую, чтобы λ было по возможности большим (т.е. поправка в уравнении (18) была малой) при выполнении условия (20), получаем

$$\lambda = \frac{g^2}{4} \left(\frac{e}{4r_0} \right)^4 + \frac{W_0}{D}. \quad (27)$$

Оценка (18) дает

$$R_+ \geq \frac{|g|-g}{2} + \frac{2W_0}{D} (|g|r_B)^{3/2} \left[1 - \frac{W_0}{\lambda D} \right] K_3 \left(2\sqrt{|g|/r_B} \right). \quad (28)$$

При $W_0 \ll \lambda D$ правая часть (28) совпадает с правой частью уравнения (25).

Нижняя (26) и верхняя (25) оценки R_+ сходятся к

$$R_+ \approx \begin{cases} |g| - \text{притяжение,} \\ \text{уравнение (25) - отталкивание,} \end{cases} \quad (29)$$

если $|g| \gg r_B, \alpha^2 \approx 1$ или $|g| \approx r_B$ и $\alpha^2 \ll 1$ (α определено уравнением (21)). (30)

Эти условия означают не что иное, как пренебрежение ТР по сравнению с дрейфом, поэтому R_+ из уравнения (29) совпадает с (1) при $\rho = 0$. Аналогично, в задаче с аннигиляцией и ТР [34] условие $\alpha^2 \ll 1$ означает пренебрежимо малый вклад ТР, т.е. $R_0 \approx \rho + 0(\alpha^2)$.

Существенно, что поправка в (25), обусловленная учетом ТР, пропорциональная W_0/D , дает вклад в константу рекомбинации, не зависящей от D . В случае отталкивания и при $\rho = 0$ эта поправка совпадает с полным КРТР, закон Аррениуса не выполняется (K не зависит от D). В случае притяжения поправка к аннигиляции, обуславливающая отклонение от соотношения Аррениуса, уменьшается с ростом D . Очевидно, что при этом процессом аннигиляции нельзя пренебрегать, так как это единственный механизм исчезновения дефектов, обеспечивающий в случае притяжения квазистационарный характер реакции.

В работах [29,30,35] сделанный вывод, что при больших D константа реакции не зависит от D , относится только к ту и не ль н о й части константы (см. уравнение (5)).

2. Для дальнейшего уточнения приведенных оценок необходимо выбор пробной функции, содержащей варьируемые параметры. Простейшим обобщением (26) является

$$y_t = e^{-|g|/2r} (r - c_t + c_t e^{-\beta r}), \quad c_t = c_1 + |g|/2. \quad (31)$$

Здесь варьируемыми параметрами могут быть c_t и β , однако для определения β получается трансцендентное уравнение и ниже мы будем полагать его значение фиксированным. Из анализа задачи без кулоновского взаимодействия можно предположить, что $\beta \approx r_0^{-1}$.

Выбор y_t в виде (31) приводит I_t к виду

$$I_t = c_t^2 h^2 + c_t h_1 + h_0,$$

где

$$h_0 = -\frac{2W_0}{D} (|g| r_0)^{3/2} K_2 \left(2\sqrt{\frac{|g|}{r_0}} \right), \quad (32)$$

$$h_1 = 1 - \frac{4W_0 g}{D} \left[\frac{1}{r_0^{-1} + \beta} K_1 \left(2\sqrt{|g|(r_0^{-1} + \beta)} \right) - r_0 K_2 \left(2\sqrt{|g|/r_0} \right) \right],$$

$$h_2 = 4\beta \left[K_2 \left(2\sqrt{\beta|g|} \right) - K_2 \left(2\sqrt{2\beta|g|} \right) \right] - 2 \left(\frac{|g|}{2\beta} \right)^{1/2} K_1 \left(2\sqrt{2|g|\beta} \right) \times$$

$$\times \left(\beta^2 + \frac{W_0}{D} \right) - \frac{2W_0}{D} \left[(|g| r_0)^{1/2} K_1 \left(2\sqrt{\frac{|g|}{r_0}} \right) - 2 \left(\frac{|g|}{r_0^{-1} + \beta} \right)^{1/2} \times \right.$$

$$\left. \times K_1 \left(2\sqrt{|g|(r_0^{-1} + \beta)} \right) \right] - \frac{1}{|g|}.$$

Уравнение $\frac{\partial I_t}{\partial a_t} = 1$ приводит к

$$R_t < \frac{|g| - g}{2} - h_0 + \frac{(h_1 - 1)^2}{4h_2}; \quad h_2 < 0. \quad (33)$$

Сравнение (33) с (25) показывает, что введение варьируемого параметра привело к снижению верхней оценки на величину $(h_1 - 1)^2 / 4h_2$. Эта поправка становится пренебрежимо мала при условиях (30). Соответствующую нижнюю оценку можно получить аналогично (26).

Возможен и третий процесс - диффузионно-контролируемая аннигиляция, возмущенная ТР и дрейфом. Выберем пробную функцию, удовлетворяющую условиям (II) и не содержащую вариационных параметров, в виде решения задачи с пренебрежением ТР и дрейфом:

$$y_t = r - \rho.$$

Подставляя ее в (I7), получаем

$$R_+ < \rho - \frac{g}{2} + \frac{g^2}{12\rho} + \frac{2r_B^3 W_0}{D} e^{-\rho/r_B}. \quad (34)$$

Нижнюю оценку можно получить из (I8). Заранее, однако, очевидно, что оценка (34) является первым приближением теории возмущений, учитывающей кулоновский и рекомбинационный члены как малые поправки. Поэтому эта оценка даст близкое к точному значение α в случае одновременного выполнения

$$g^2 \ll \rho^2, \quad \alpha^2 \ll 1. \quad (35)$$

Дальнейшее уточнение состоит в выборе функции y_t в виде

$$y_t = \frac{(r - \rho)(r + \rho - a_t)}{\rho}.$$

I_t записывается в виде, аналогичном (32):

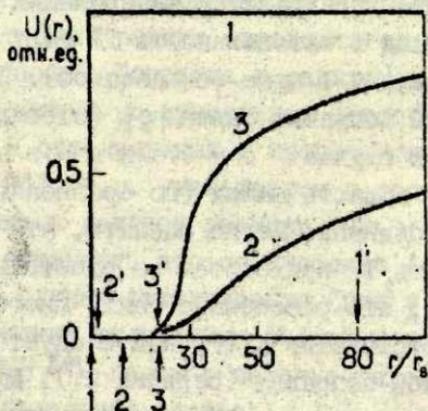
$$I_t = a_t^2 f_2 + a_t f_1 + f_0,$$

где

$$f_2 = -\frac{1}{3\rho} - \frac{g^2}{120\rho^3} - \frac{W_0}{D} \left[e^{-\rho/r_B} (r_B + \rho) + \rho E_i \left(-\frac{\rho}{r_B} \right) \right] \left(2 + \frac{\rho}{r_B} \right),$$

$$f_1 = \frac{5}{3} + \frac{19g^2}{120\rho^2} + \frac{2W_0}{D} \left[e^{-\rho/r_B} (\rho^2 + r_B^2) + E_i \left(-\frac{\rho}{r_B} \right) (\rho^2 + \frac{\rho^3}{r_B}) \right],$$

$$f_0 = -\frac{4}{3}\rho - \frac{2}{15} \frac{g^2}{\rho} - \frac{W_0}{D} \left[e^{-\rho/r_B} (-\rho^2 r_B + 2r_B^2 \rho + 2r_B^3 + \rho^3) + \frac{\rho^4}{r_B} E_i \left(-\frac{\rho}{r_B} \right) \right],$$



Р и с. Парная плотность вероятности найти пару дефектов на расстоянии r .

1 - сильное притяжение; 2 - сильное отталкивание; 3 - отсутствие кулоновского взаимодействия. Стрелки выше оси абсцисс указывают величину КРТР, ниже оси - R_n . Параметры кривой 3 соответствуют $(V_K - F)$ -парам в КС1 при 190 К.

и из вариационного принципа получаем

$$a < -f_0 + \frac{(f_1 - 1)^2}{4f_2}; \quad f_2 < 0.$$

В заключение еще раз подчеркнем, что оцененный в этой работе КРТР с учетом кулоновского взаимодействия характеризует интегральную величину - эффективное (среднее) расстояние, сблизившись на которое, дефекты про-рекомбинируют. Величина КРТР определяет величину макроскопической скорости реакции. Максимальный вклад в интенсивность ТР дают дефекты с совершенно другими взаимными расстояниями R_n .

На рис. приведен схематический вид зависимости плотности вероятности найти пару дефектов от их взаимного расстояния в случае больших D , когда вид этой функции не зависит от рекомбинационных параметров W_0 , r_0 (полагаем $\rho=0$). В случае притяжения (кривая 1) $U(r)$ имеет вид

ступеньки с основанием при радиусе аннигиляции $\rho = 0$; ясно, что максимальный вклад в интенсивность ТР дают дефекты с $R_m \approx 0$ (отмечено стрелкой 1 ниже оси абсцисс). При этом КРТР с точностью до малой поправки равен $|g|$ (стрелка 1'), которое весьма велико. В случае отталкивания (кривая 2) $U(r) = e^{-g/r}$ и область малых (по сравнению с $|g|$) расстояний сильно обеднена. Легко оценить, что максимальный вклад в интенсивность ТР приходится на расстояние $R_m = \sqrt{|g| r_a}$; поскольку $r_a \ll |g|$, это расстояние также много меньше g (стрелка 2). Соответствующий КРТР, как следует из уравнения (25), равен малой поправке (стрелка 2'). Для сравнения: кривая 3 соответствует случаю отсутствия кулоновского взаимодействия, при этом КРТР (стрелка 3') приходится на область, где $U(r)$ мала, а максимальный вклад в интенсивность ТР вследствие резкого спада $W(r)$ с расстоянием дают дефекты практически с тем же r (стрелка 3).

Выводы

1. Сделаны нижние и верхние оценки КРТР с участием аннигиляции и кулоновского взаимодействия.

2. Проанализированы случаи как малых, так и больших коэффициентов диффузии D , притяжения и отталкивания. Получена зависимость КРТР от рекомбинационных параметров ρ , W_0 , r_a , коэффициента диффузии D , температуры. При малых D реакция определяется туннельной рекомбинацией, а в случае больших D - дрейфом.

3. Показано, что при реакции, определяемой туннельной рекомбинацией, КРТР есть $R_+ \approx R_0 - |g|/2$, где R_0 - КРТР при отсутствии кулоновского взаимодействия.

4. Если же скорость реакции определяется дрейфом, получается результат, в нулевом приближении совпадающий с теорией явного радиуса аннигиляции (1). Однако при нулевом радиусе аннигиляции ρ и кулоновском отталкивании

эффективный радиус рекомбинации в нулевом приближении равен нулю и полный радиус определяется поправками в дальнейших приближениях. Поправка к радиусу в первом приближении теории возмущений по туннельной рекомбинации одинакова для притяжения и отталкивания и пропорциональна $W_0^2 r_0^2 / D$ (см. уравнение (25), т.е. уменьшается с ростом D , а соответствующая поправка к радиусу реакции ($\Delta k \sim D \Delta R_+$) не зависит от D . Это означает, что соотношение Аррениуса не выполняется в случае отталкивания (при $\rho = 0$).

Применение полученных оценок в конкретных случаях (напр., к $\{V_n - A^*\}$ -парам в щелочно-галогидных кристаллах) будет дано в отдельной статье.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Tachiya M., Mozumder A. Decay of Trapped Electrons by Tunneling in Low-Temperature Glasses. - "Chem.Phys.Lett.", 1974, vol.28, p.87-89.
2. Miller J.R. Fast Electron Transfer Reactions in a Rigid Matrix. - "Chem.Phys.Lett.", 1973, vol.22, p.180-182.
3. Гольдманский В.И., Замараев К.И., Михайлов А.И., Хайрутдинов Р.Ф. Роль туннельных переходов в реакциях переноса электрона. Препринт Института химической физики АН СССР. 1972. 14 с.
4. Нармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - "Физ.твёрдого тела", 1974, т.16, с.2572-2577.
5. Pilling M., Rice S. Theoretical Model for Diffusion-Controlled Reactions of Solvated Electrons, Incorporating Tunneling Mechanism. - "J.Chem.Soc.Paraday Trans.", 1975, vol.71, p.1563-1571.
6. Williams P. Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors. - "Phys.status solidi,b", 1968, vol.25, p.439-512.
7. Dean P.J. Inter-Impurity Recombination in Semiconductors. - In: Progress in Solid State Chemistry, Vol.8. New York, Oxford, 1973, p.1-126.

8. Vink A.T. The Dependence of the Radiative Transition Probability of Donor-Acceptor Pairs on Pair Separation. - "J.Luminescence", 1974, vol.9, p.159-179.

9. Delbecq Ch.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1974, vol.9, p.4497-4505.

10. Бюган Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.К., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллерс Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Тl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1973, т.37, № 4, с.741-746.

11. Швотнер Г., Кетитц Г., Герлих П. Донорно-акцепторные пары в ионных кристаллах. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1973, т.37, № 4, с.810-817.

12. Гайлитис А.А. О приближениях, составляющих основу математической модели при описании кинетики туннельной рекомбинации. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.245, с.3-24.

13. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustiniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.", 1965, vol.140, No.1A, p.202-220.

14. Onsager L., Steward A.M. Asymptotic Form for Luminescent Intensity Due to Donor-Acceptor Recombination. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1974, vol.7, p.645-648.

15. Döhler G.H. The Kinetics of Donor-Acceptor Transitions in ZnS-Type Phosphors. - "Phys.status solidi,b", 1971, vol.45, p.705-719.

16. Landsberg P.T., Adams M.J. Theory of Donor-Acceptor Radiative and Anger Recombination in Simple Semiconductors. - "Proc.Roy.Soc.", 1973, vol.334, p.523-539.

17. Jefferson J.H., Hagston W.E., Sutherland H.H. Theory of the Transition Energies and Radiative Lifetimes of Isolated Near-Neighbour Donor-Acceptor Pairs. - "J.Phys. C: Solid State Phys.", 1975, vol.8, p.3457-3467.

18. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 324 с.

19. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. - "Phys.Rev.", 1957, vol.107, p.463-470.

20. Wilczki G., Fiksan M. General Theory of Diffusion-Controlled Reactions. - "J.Chem.Phys.", 1973, vol.58, No.9, p.4009-4019.

21. Peak D., Corbett T.W. Diffusion-Controlled Reaction Kinetics. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1972, vol.5, No.4, p.1226-1238.

22. Винецкий В.Л., Ясковец И.И. Скорости реакций между точечными дефектами в твердых телах. - В кн.: Радиационная физика неметаллических кристаллов. Киев, 1972, с.76-128.

23. Debye R. Coulomb Interaction in Diffusion-Limited Reactions. - "Trans.Electrochem.Soc.", 1942, vol.82, p.265-270.

24. Waite T.R. General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. - "J.Chem.Phys.", 1958, vol.28, No.1, p.103-106.

25. Пекар С.И. Некоторые вопросы теории люминесценции кристаллов. М., 1951, 245 с.

26. Schroeder K. Diffusion Reactions of Point Defects. Jülich, July 1974. 205 p.

27. Schroeder K., Dettmann K. Diffusion Reactions in Long Range Potentials. - "Z.Phys.B", 1975, Bd.22, S.343-350.

28. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемой рекомбинации донорно-акцепторных пар. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.78-108.

29. Fabrikant I., Kotomin E. The Theory of Diffusion-Limited Recombination of Donor-Acceptor Pairs. - "J.Luminescence", 1975, vol.9, p.502-513.

30. Котомин Е.А. Роль туннелирования в процессах накопления радиационных дефектов и в теории диффузионно-контролируемых реакций. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1975. 15 с.

31. Докторов А.Б., Бурштейн А.И. Квантовая теория дистанционного переноса, ускоренного диффузией. - "Д.эксперим.и теор.физ.", 1975, т.68, вып.1, с.1349-1362.

32. Бурштейн А.И., Кофман А.Г. Эффективность обменного тушения люминесценции в растворах. - "Оптика и спектроскопия", 1976, т.40, № 2, с.304-310.

33. Салихов К.М. Диффузионная теория обменного уширения спектров ЭПР разбавленных растворов парамагнитных частиц. - "Теор. и эксперим.хим.", 1974, т.10, № 3, с.310-317.

34. Kotomin E., Fabrikant I., Tāle I. Temperature Dependence of F Centre Accumulation in Doped Alkali Halides. - "J.Phys.C: Solid State Phys", 1977, vol.10.

35. Фабрикант И.И., Котомин Е.А. Учет кулоновского взаимодействия в теории диффузионно-контролируемой рекомбинации донорно-акцепторных пар. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.108-122.

36. Мотт Н., Месси Г. Теория атомных столкновений. М., 1969. 756 с.

37. Spruch L., Rosenberg L. Lower Bound on the Scattering Length. - "Phys.Rev.A: Gen.Phys.", 1975, vol.12, No.4, p.1297-1304.

Статья поступила 26 августа 1976 года.

Г.А.Валдата, Е.А.Котомин
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

МОДЕЛИРОВАНИЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО НАКОПЛЕНИЯ F-ЦЕНТРОВ, ОГРАНИЧЕННОГО ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИЕЙ

На ЭВМ выполнено моделирование кинетики накопления локализованных дефектов в твердой матрице с учетом их туннельной рекомбинации. Выбранные параметры соответствуют F и H-центрам в щелочно-галогидных кристаллах, но качественно результаты применимы и к другим матрицам, где осуществляется туннельная рекомбинация дефектов. Моделирование с учетом периодических граничных условий доведено до доз облучения, когда наблюдается насыщение концентрации дефектов. Рассмотрена кинетика образования вследствие туннельной рекомбинации неоднородного пространственного распределения дефектов и влияние на последнее интенсивности облучения и степени исходной корреляции дефектов в генетических парах.

В в е д е н и е

Процесс радиационно-стимулированного накопления дефектов в твердой матрице характеризуется двумя стадиями: первичным актом, в результате которого образуется пара дефектов Френкеля, и рядом вторичных реакций между дефектами (см., напр., [1]). При низких температурах, когда отсутствует термоактивированная диффузия дефектов, протекают только две вторичные реакции - аннигиляция близких френкелевских пар (вследствие их механической неустойчивости в решетке) и туннельная рекомбинация (TR) некоторых типов френкелевских

пар (напр., F, H в щелочно-галогидных кристаллах). В металлах протекает только первый процесс, а в ионных кристаллах, стеклах и полупроводниках значительную роль играет и TR. В отличие от аннигиляции близких пар, осуществляющейся за малые времена $\tau \approx 10^{-13}$ с, TR охватывает как близкие, так и далекие френкелевские пары и более инерционна ($\tau \gg 10^{-6}$ с соответственно). Кинетика образования генетических френкелевских пар, основанная на механизме фокусированных столкновений атомов, рассмотрена в металлах [2-4], полупроводниках [5-7] и щелочно-галогидных кристаллах [8-10].

Вследствие сложности аналитического рассмотрения задачи широко применяется непосредственное моделирование на ЭВМ упомянутых первичной [2,3] и вторичной [11,12] стадий, обуславливающих накопление дефектов. В частности, моделированием [12] показано, что TR является существенной вторичной реакцией, ограничивающей накопление дефектов в твердой матрице и приводящей к образованию их пространственных корреляций (даже в случае хаотического распределения дефектов по объему в момент создания).

Цель данной работы - продолжить начатое [12] моделирование кинетики накопления дефектов до области насыщения концентрации дефектов и проанализировать кинетику образования пространственной корреляции дефектов одного сорта в зависимости от дозы облучения и его интенсивности.

Модели накопления радиационных дефектов

Феноменологические модели кинетики радиационно-стимулированного накопления дефектов в твердой матрице при низких температурах (отсутствие диффузии) можно разделить на две группы в зависимости от того, постулируются ли уравнения для изменения макроскопической концентрации дефектов во времени (rate equations), в качестве исходных или они выводятся из уравнений для локальных концентраций.

Первая группа моделей (напр., [13-15]) пренебрегает пространственными корреляциями дефектов и содержит серию констант реакций, величины которых неизвестны и предпола-

гаются некоторыми постоянными, а также модели, аппроксимирующие кривые накопления дефектов различными формулами, содержащими подгоночные параметры, которые не имеют ясного физического смысла [16-18].

Значительно более корректны модели, учитывающие пространственные корреляции дефектов и основанные на уравнениях для локальных плотностей дефектов. В принципе, из этих уравнений можно получить уравнения для макроскопических концентраций, описывающие кривые накопления дефектов, и интерпретировать входящие в них константы (см. уравнения (1)). Однако существенная трудность такого перехода заключается в том, что в процессе накопления образуются скопления дефектов одного сорта [12, 19, 20]. При этом запрещенные объемы дефектов одного сорта с ростом дозы все более перекрываются между собой*, вследствие чего с ростом дозы облучения удельный запрещенный объем (объем, приходящийся на один дефект) уменьшается. При пренебрежении дискретностью решетки (однотипные дефекты могут располагаться сколь угодно близко друг от друга) это приводит к отсутствию насыщения концентрации при сколь угодно больших дозах [21, 22]. Вследствие сложности аналитического описания кинетики перекрывания запрещенных объемов широко применяется непосредственное моделирование процесса накопления дефектов на ЭВМ [12, 19-21, 23-26].

Феноменологическое описание времени жизни $\tau(r)$ пары дефектов в зависимости от их взаимного расстояния r зависит от конкретного механизма рекомбинации. В случае аннигиляции обычно используется приближение явного радиуса рекомбинации (ЯРР) r_0 , согласно которому время жизни пары дефектов τ постоянно при $r \leq r_0$ и бесконечно при $r > r_0$. (Моделирование показывает [26], что, вообще говоря, область неустойчивости, приводящей к аннигиляции, не является сферой.) Обычно время жизни пары τ при $r \leq r_0$ полагается нулевым. Это оправдано, если время жизни близких дефектов пар меньше интервала времени, соответствующего появлению компонента очередной френ-

* Запрещенный объем - область вокруг дефекта, появление в которой дефекта другого сорта вызывает аннигиляцию пары. Под дозой мы понимаем концентрацию созданных радиацией дефектов, значительная часть которых затем рекомбинирует.

келевской пары в области первой пары. В случае же ТР необходимо учитывать значительно более сложную зависимость $\tau(r)$, которая приближенно имеет вид $\tau(r) = \tau_0 \exp(r/r_0)$. Аппроксимировать эту зависимость при помощи ЯРР (τ) трудно (см. ниже). Формально здесь взаимодействие дефектов осуществляется при любых взаимных расстояниях, аналитическое рассмотрение кинетики накопления дефектов с подобным законом $\tau(r)$ крайне затруднительно, гораздо проще выполнить моделирование на ЭВМ [12].

Моделирование на ЭВМ процесса накопления френкелевских дефектов в металлах выполнено в серии работ Люка и Сизмана ([19-21, 24-25], см. также [23]). Авторами рассмотрены случаи одно-, двух-, трехмерной решетки и использовано приближение ЯРР(0). Величина $r_0 = 3$ постоянных решетки выбиралась путем аппроксимации результатов моделирования первичного процесса дефектообразования [26] сферой с тем же числом (~ 150) неустойчивых узлов вокруг френкелевского дефекта. В ходе моделирования прослеживались взаимные пространственные корреляции дефектов одного и разных сортов; показано, что дефекты одного сорта образуют скопления. В области насыщения концентрации доля парных дефектов составляет 8% для двухмерной и 1% для трехмерной решетки.

Аналитическая модель накопления дефектов, основанная на ЯРР(0), развита в [27, 29]. В предположении отсутствия дорадикационных дефектов и пренебрегая корреляцией дефектов одного сорта (что справедливо в начальных стадиях накопления), получено уравнение для изменения макроскопической концентрации дефектов C (уравнение 4,5 в [29])

$$\dot{C} = \alpha(1-\gamma)(2e^{-\gamma C} - 1) - \frac{\alpha \lambda}{2c\nu_0} \{ 2c\nu_0 - 1 + 4e^{-\gamma C} (1 - c\nu_0) - 3e^{-2\gamma C} \}, \quad (I)$$

где α - интенсивность облучения, $\nu_0 = \frac{4}{3} \pi r_0^3$ - запрещенный объем вокруг одного дефекта, γ - доля генетических пар, запрещенные объемы партнеров в которых перекрываются. При хаотическом распределении в генетической паре $\gamma \ll 1$, при сильной корреляции в паре γ сравнимо с 1. Показано, что росту

степени корреляции в паре (т.е. $\gamma \rightarrow 1$) соответствует уменьшение концентрации насыщения; в пределе $\gamma = 1$ все создаваемые френкелевские пары немедленно рекомбинируют и дефекты не накапливаются. Подгонка параметров в уравнении (1) к экспериментальной кривой накопления дефектов в меди, облученной при гелиевой температуре электронами с энергией 3 МэВ дает $\gamma = 0,1$ и $v_0 \approx 200$ узлов; полученная оценка запрещенного объема близка к расчетной [26]. Аналогичная оценка [22] в случае KCl (предполагая $\gamma = 0$) дает $v_0 \approx 3000$ анионных узлов решетки, что на порядок больше предыдущей. Столь большое значение v_0 является аргументом за осуществление ТР (см. ниже).

Результаты моделирования

Сначала рассмотрим усовершенствование модели [12], от которой настоящая модель отличается:

- а) наложением периодических граничных условий,
- б) учетом корреляции в генетических парах дефектов в момент их создания,
- в) использованием в части модельных экспериментов приближения эффективного радиуса туннелирования (ЭРТ).

Кратко обсудим эти отличия. Наложение периодических граничных условий необходимо для того, чтобы дефекты, появляющиеся у граней сравнительно небольшого куба, моделирующего облучаемый кристалл, находились в равных условиях с дефектами в центральной области. Для этого выбранный куб с имеющимися дефектами трансляруется по всем трем осям координат как целое на $1, 2, \dots$ nL , L - длина грани, $n = 1, 2, \dots$

Плотность вероятности создания нового F -центра полагается равновероятной в любом свободном узле куба, а плотность вероятности нахождения генетического H -центра на расстоянии r от "своего" F -центра в случае коррелированного распределения выбиралась в виде

$$p(r) = \frac{e^{-r/R_0}}{4\pi r^2 R_0}; \quad \int p(r) dV = 1. \quad (2)$$

Вероятность произвольно выбранной паре $\{F_i - H_j\}$ прожить τ секунд есть

$$P(r) = \exp \left\{ -w_0 T e^{-r_{ij}/r_a} \right\}, \quad (3)$$

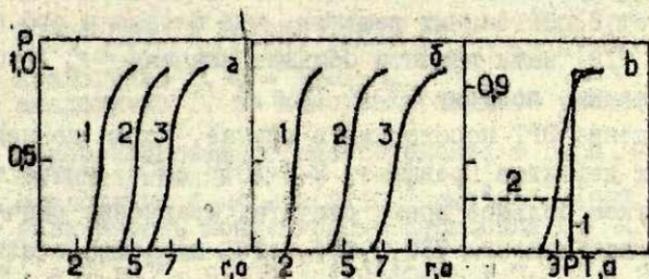
где r_{ij} - расстояние между дефектами, r_a - половина радиуса Бора F-центра.

Выбор функции распределения (2) требует пояснения. Настоящая модель представляется применимой как в области низких (гелиевых) температур, так и в сильно активированных кристаллах в области температур высокой подвижности H-центров. В первом случае выбор $P(r)$ нельзя обосновать иначе как из модельных соображений. Согласно расчету [10], сепарация F- и H-центров в KBr при помощи фокусированных столкновений составляет до 30 Å, поэтому нами в расчетах была выбрана близкая величина $R_0 = 25 \text{ Å}$. С другой стороны, экспериментальные оценки вида функции исходного распределения весьма затруднительны и противоречивы. Импульсные эксперименты при гелиевых температурах демонстрируют спад не менее 50% концентрации F-центров в KCl [30] и более 90% в KBr [31] в течение десятков микросекунд после облучения электронным пучком.

Другие эксперименты свидетельствуют о наличии пар {F-H}, разделенных расстоянием не менее 8 постоянных решетки (напр., [32,33]). Подвергается также сомнению и эффективность самого механизма фокусированных столкновений. Например, в MgF_2 этот механизм вследствие строения решетки неэффективен, что подтверждается расчетом [34], тогда как в эксперименте удается создавать F- и H-центры с затратой поглощенной энергии, не превышающей 100 эВ на пару [35], что составляет величину порядка соответствующей оценки в щелочно-галогенных кристаллах. Заметим, что выбранное нами выражение для $p(r)$ и ранее использовалось в качестве модельного распределения (напр., [36,37]).

Оценки показывают, что при достаточно высоких температурах ($\geq 220 \text{ K}$ в KBr) диффузионно-контролируемая туннельная рекомбинация F- и H-центров неэффективна: H-центр или аннигилирует с F-центром, или захватывается дорадикационными дефектами (в наносекундном диапазоне времен), а затем может туннельно рекомбинировать с

близким F-центром. Известно [38, гл.4; 39], что для хаотически блуждающей частицы (напр., H-центра) вероятность уйти от исходной точки на расстояние r , не будучи захваченной ловушками, хаотически распределенными в объеме, описывается уравнением (2) с $R_0 = 1/c_0 \sigma_0$, где c_0 - концентрация ловушек, σ_0 - сечение захвата. Поскольку в этом уравнении пренебрегается вероятностью аннигиляции H-центра с F-центром, среднее расстояние l между H- и F-центрами должно значительно превышать расстояние между ловушками, что выполняется при $l \approx 20 \text{ \AA}$ и $c_0 \approx 5$ мол.%. Распределение, полученное в результате двух независимых процессов: акта первичного пространственного разделения F- и H-центров с последующей диффузией и локализацией H-центра, также описывается соотношением (2) с некоторым R_0 , по-видимому, значительно превышающим R_0 первичного расстояния в паре {F-H} [40].



P и σ . I. Вероятность выживания пары дефектов.

а) $\Gamma_b = 0,4 \text{ a}$; I - $\alpha = 7,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$; 2 - $\lambda = 7,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$; 3 - $\lambda = 7,8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$;

б) $\alpha = 7,8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3} \cdot \text{c}^{-1}$; I - $\Gamma_b = 0,2 \text{ a}$; 2 - $\Gamma_b = 0,4 \text{ a}$; 3 - $\Gamma_b = 0,6 \text{ a}$;

в) введение ЭРТ с нулевым (1) и конечным (2) временем жизни.

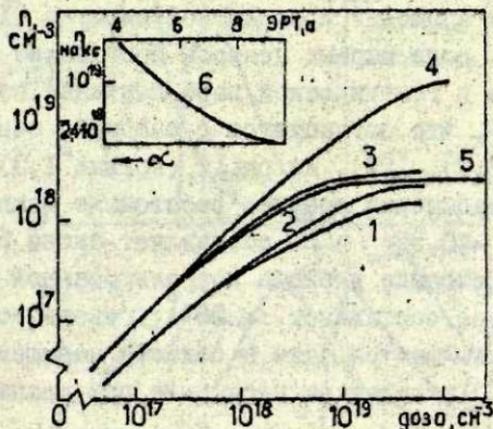
В реальном процессе во время диффузии близкие пары {F-H} аннигилируют, что приводит к спаду функции распределения на малых расстояниях. Однако аналогичный эффект в моделировании появляется из-за очень эффективной ТР близких пар.

Процесс накопления дефектов моделируется как чередование создания в объеме V генетических пар через равные интервалы времени $\tau = 1/\alpha \cdot V$ и спада концентрации дефектов

из-за ТР до появления очередной пары. На рис. I, а, б приведен вид $P(r)$ - вероятности паре с расстоянием r прожить τ секунд при нескольких значениях τ, r_0 . Приближение, заключающееся в замене этой сложной функции ступенькой (рис. I, в) с основанием, определяющим эффективный радиус туннелирования R^* . Величина последнего определялась из условия $P(R^*) = 0,9$. Следует подчеркнуть, что таким образом введенный ЭРТ, очевидно, зависит от интенсивности облучения α и, главное, от основного объема V , т.е. не является аналогом ЯРР(0). С другой стороны, аналог ЯРР можно ввести только после моделирования (не использующего приближение ЭРТ (ср. [12]) как расстояние, на котором вероятность найти пару дефектов пренебрежимо мала. При $\alpha = 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ и $r_0 = 0,5$ постоянных решетки (F-центр в щелочно-галогидных кристаллах) так определенный ЯРР составляет 6 постоянных решетки, что близко к его оценке в [22]. (В [12] нами принято большее значение $r_0 \approx 0,8$ постоянной решетки, поэтому $R^* \approx 10 \text{ а.}$)

Введение ЭРТ необходимо в случае, когда концентрация накопленных дефектов превышает $2-3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$; иначе требуется слишком большое время расчета. Сравнение расчетов, сделанных в приближении ЭРТ и без него, показывает близкие результаты. Этого можно было ожидать, так как из рис. I видно, что вероятность P резко меняется на весьма малом интервале расстояний и доля пар с этими расстояниями соответственно мала. Заметим, что часть расчетов в настоящей работе выполнена без использования приближения ЭРТ (см. рис. 2).

Настоящая модель не учитывает аннигиляции близких дефектов разного сорта (доля которых очень мала) и того, что часть узлов, занятых продуктами туннельной рекомбинации, недоступна для появления в них новых пар {F-H}. Как показывает моделирование, это ограничение также не представляется существенным, поскольку насыщение достигается при дозе $\leq 10^{20} \text{ см}^{-3}$, когда доля поврежденных анионных узлов составляет менее 1%. Также не учитывается, что радиус Бора парного дефекта F_2 отличается от того же для изолированного дефекта.



Р и с. 2. Интегральная кривая накопления дефектов:

- 1 - корреляция в генетической паре ($R_0 = 10 \Gamma_B$), $\alpha = 7 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $w_0 \pm 10^7 \text{ с}^{-1}$, $r_B = 0,5 \alpha = 2,5 \text{ \AA}$;
- 2 - аналогично 1, $\alpha_2 = 10 \alpha_1$;
- 3 - аналогично 1, но некоррелированное распределение в паре;
- 4 - некоррелированное распределение в паре, $\alpha = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (в приближении ЭРТ);
- 5 - аналогично 4, $\alpha = 2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (ЭРТ = 9 \text{ \AA});
- 6 - зависимость концентрации насыщения от α (в приближении ЭРТ). Значениям ЭРТ 4, 5, 6, 7, 8, 9 \text{ \AA} соответствуют $\alpha = 5 \cdot 10^{20}$; $6,7 \cdot 10^{19}$; $9 \cdot 10^{18}$; $1,2 \cdot 10^{18}$; $1,7 \cdot 10^{17}$; $2,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Полученные результаты и их обсуждение

На рис.2 приведена интегральная характеристика - кривая накопления F- и H-центров при различных α и степени корреляции в генетической паре. Видно, что при концентрации накопленных дефектов $\ll 10^{17} \text{ см}^{-3}$ кривая накопления линейна, затем с ростом концентрации созданных дефектов (дозы) начинает загибаться и при больших дозах ($\geq 10^{19} \text{ см}^{-3}$) выходит на насыщение - интенсивная ТР уравнивает создание новых дефектов.

Большая интенсивность облучения приводит к большей величине концентрации $n_{\text{макс}}$ при насыщении (кривая 6 - ср. кривые 4; 5 и 1, 2), что было предсказано в [12]. При реальных экспериментально достижимых значениях $\alpha \approx 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$

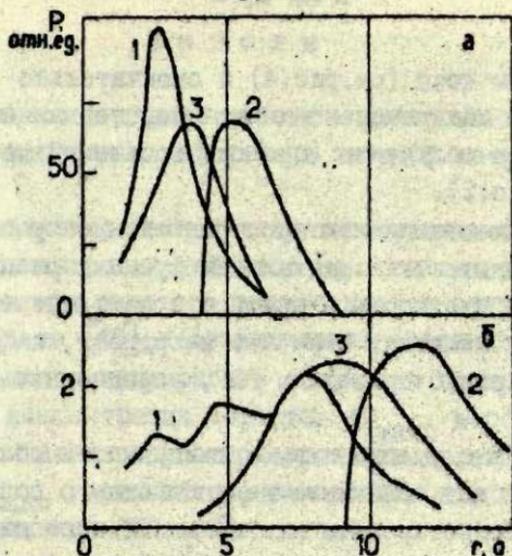
(электронная пушка) $n_{\text{макс}} \approx 3 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дальнейшее увеличение дозы не приводит к предположенному в [12] спаду концентрации, а доля парных центров составляет менее 2%.

Корреляция в генетической паре понижает величину $n_{\text{макс}}$ (ср. кривые 1,3), что согласуется с теорией, основанной на приближении ЯРР(0) [29]. Из рис.2 (кривые 1,3) следует, что в области насыщения среднее расстояние между центрами одного сорта $\hat{r} = 0,554 / \sqrt{C}$ составляет около 50 Å, тогда как среднее расстояние в слабо коррелированной ($R_0/r_0 = 10$) генетической паре составляет ≈ 25 Å; генетические пары полностью не перемешиваются даже в области насыщения, вследствие чего кривые [1,3] выходят на насыщение при разных концентрациях.

Заметим, что в начальных стадиях накопления при выбранном R_0 выживает приблизительно половина F-центров, что согласуется с импульсными экспериментами, выполненными при гелиевой температуре на KCl [30]. С другой стороны, доля выживающих F-центров в KBr на порядок меньше [31], что, возможно, связано со значительно меньшей величиной R_0 . Однако моделирование с использованием малых значений R_0 некорректно, так как при этом экспоненциальный вид вероятности туннельной рекомбинации несправедлив.

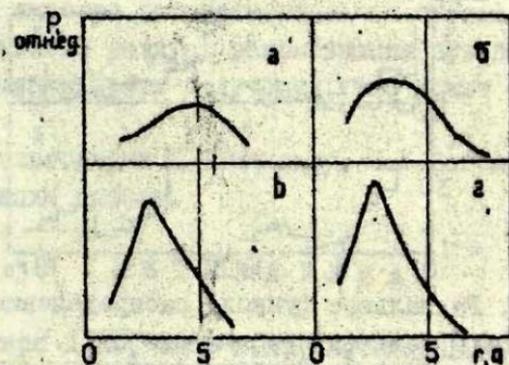
Перейдем к рассмотрению пространственного распределения дефектов. На рис.3 представлены плотности вероятности нахождения ближайшего центра того же ($P_{FF} = P_{HH}$) и противоположного ($P_{HF} = P_{FH}$) сорта, что и центр в начале координат в приближении ЭРТ (см. детали в [12]). Как уже отмечено в [12], вследствие ТР дефекты одного сорта оказываются расположенными ближе, а разного сорта - дальше, чем в случае их равновероятного (пуассоновского) распределения по объему.

Важно, что увеличение интенсивности облучения приводит к уменьшению минимального взаимного расстояния, на котором еще существуют пары {F - H} (ЯРР), что и обуславливает большую концентрацию дефектов в области насыщения. Вид приведенных функций распределения ближайшего соседа ме-



Р и с. 3. Плотность вероятности нахождения ближайшего дефекта того же ($P_{FF} = P_{HH}$) (кривая 1) или противоположного ($P_{FH} = P_{HF}$) (кривая 2) сорта на расстоянии r от данного (в приближении ЭРТ).

а - $\alpha = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (ЭРТ = 4a); б - $\alpha = 2,2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (ЭРТ = 9a). Кривые 1 и 2 соответствуют концентрации дефектов в области насыщения (см. рис. 2). Кривые 3 - соответствуют отсутствию рекомбинации.



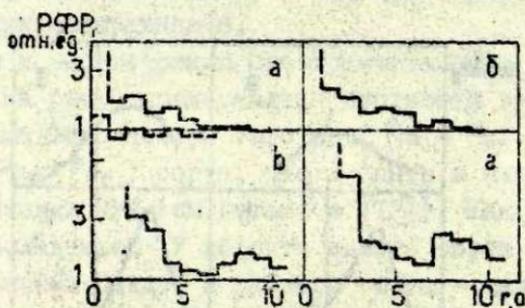
Р и с. 4. Изменение плотности вероятности нахождения ближайшего соседа в зависимости от накопленной концентрации дефектов при $\alpha = 5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

а - $1,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, б - $2 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, в - $2,5 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, г - $2,8 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Последняя кривая совпадает с кривой 1 на рис. 3, а.

плетоя с ростом дозы (см.рис.4) и окончательно устанавливается в области насыщения концентрации, не меняюь с дальнейшим ростом дозы облучения (промоделированной до $\approx 10^{20}$ см $^{-3}$ кривая 3 на рис.2).

Информацию о взаимном пространственном распределении дефектов содержит также радиальная функция распределения (РФР) [20,12] - плотность вероятности найти центр того же сорта, что и помещенный в начало координат, на расстоянии r от него. На рис.5 приведены РФР, усредненные по всем F-центрам.

Видно, что с уменьшением интенсивности облучения все сильнее происходит сближение центров одного сорта. Кривые в,г можно интерпретировать как создание периодически расположенных агрегатов дефектов одного сорта (ср. [41]). Максимум при малых r обусловлен ошибками суммирования по малому числу близких узлов в решетке. В отличие от рис.4 из работы [12], у нас вследствие наложения периодических граничных условий РФР не спадает на больших расстояниях. Заметим, что, кроме двух вышеуказанных характеристик пространственного распределения дефектов, возможны и другие [42].



Р и с. 5. Радиальные функции распределения в области насыщения концентрации (в приближении ЗРТ).

- а - $\alpha = 5 \cdot 10^{20}$ см $^{-3} \cdot c^{-1}$ (ЗРТ = 4 а), пиксир вокруг оси абсцисс соответствует отсутствию рекомбинации;
 б - $\alpha = 6,7 \cdot 10^{19}$ см $^{-3} \cdot c^{-1}$ (ЗРТ = 5 а);
 в - $\alpha = 1,2 \cdot 10^{18}$ см $^{-3} \cdot c^{-1}$ (ЗРТ = 7 а);
 г - $\alpha = 2,2 \cdot 10^{16}$ см $^{-3} \cdot c^{-1}$ (ЗРТ = 9 а).

Выводы

Выполненное в данной работе моделирование процесса накопления радиационных дефектов в твердой матрице демонстрирует, что:

1. ТР является важной вторичной реакцией, приводящей к насыщению концентрации дефектов при больших дозах облучения. Таким образом, эта гипотеза, высказанная в случае щелочно-галогидных кристаллов [43] и органических соединений [44], доказана.

2. Большая интенсивность облучения приводит к достижению большей концентрации дефектов $n_{\text{макс}}$ в области насыщения. При этом по мере роста корреляции дефектов в генетических парах $n_{\text{макс}}$ уменьшается, так же как это имеет место в случае приближения ЯРР [29].

Зависимость низкотемпературной кривой накопления от интенсивности облучения является характерным признаком существования ТР, так как аннигиляция из-за очень малого времени релаксации ($\tau \approx 10^{13}$ с [26]) не может дать этого эффекта при экспериментально достижимых интенсивностях облучения (ср. [29]). Подобная зависимость действительно наблюдалась при низких температурах в широком классе систем: в стеклах [45], щелочно-галогидных кристаллах [1, 22], SrF_2 [46] и т.д. Представляет интерес экспериментальное определение зависимости эффективного радиуса рекомбинации при накоплении (ср. [22]) от интенсивности облучения, что может помочь выявлению ТР.

Авторы благодарны Д.К.Миллеру, И.К.Витолу и А.А.Яунбергу за обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.245, с.24-72.
2. Виньярд Дж. Динамика радиационных повреждений. - "Успехи физ. наук", 1961, т.74, с.435-459.
3. Агранович В.М., Кирсанов В.В. Проблемы моделирования радиационных повреждений в кристаллах. - "Успехи физ. наук", 1976, т.118, с.3-51.

4. Jan R.V. Defektverteilung in Verlagerungskaskaden. - "Phys.status solidi", 1964, vol.6, p.925-938; vol.7, p.299-305; 1965, vol.8, p.331-344.

5. Corbett J.W., Bourgoin J.C., Weigel C. Mechanism of Defect Production. - In: Radiation Damage and Defects in Semiconductors, London, 1973, p.1-15.

6. Cheng L.J., Corbett J.W. Defect Creation in Electronic Materials. - "Proc.IEEE", 1974, vol.62, No.9, p.1208-1214.

7. Corbett J.W., Bourgoin J.C. Defect Creation in Semiconductors. New York, 1973, 213 p.

8. Smoluchowski R. Mechanism of Halogen Emission from Alkali Halides. - "Phys.Rev.Lett.", 1975, vol.35, p.1385-1387.

9. Smoluchowski R., Lazareth O.W., Hatcher R.D., Dienes G.J. Mechanism of Point-Defect Formation in Ionic Crystals. - "Phys.Rev.Lett.", 1971, vol.27, p.1288-1290.

10. Dienes G.J., Smoluchowski R. Dynamics of Replacement Sequences and of Crowdions. - "J.Phys.Chem.Solids", 1976, vol.37, p.92-97.

11. Машинное моделирование при исследовании материалов. - Сборник переводов, М., 1974. 205 с.

12. Tale I., Miller D., Kotomin E. Role of Tunneling Recombination in Radiation-Induced F-Centre Creation in Alkali Halides at Liquid Helium Temperatures. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1975, vol.8, p.2366-2375.

13. Вайсбурд Д.И., Вайсбурд А.Г. Накопление F⁻ центров в ионных кристаллах. - "Изв.Томск.политех.ин-та", 1969, т.170, с.138-148.

14. Dienes G.J. Kinetics of Defect Formation in Alkali Halides at Liquid Helium Temperatures. - "J.Nonmetals", 1973, vol.1, p.165-171.

15. Agullo-Lopez F., Jaque F. Unified Model for All Stages of the Coloration of NaCl. - "J.Phys.Chem.Solids", 1973, vol.34, p.1949-1960.

16. Hermann F., Pinard P. The Penetration of Electrons in Alkali Halides Crystals. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1970, vol.3, p.1037-1046; "J.Phys.Chem.Solids", 1971, vol.32, p.2649-2652.

17. Sastry E.V., Srinivasan T.M. Influence of Impurities on the Coloration Processes in Alkali Halides. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1970, vol.2, p.3415-3420.

18. Эланго М.А. Механизм и кинетика создания радиационных дефектов в ШК. - "Труды Ин-та физ.и астроном.АН ЭССР", 1974, т.42, с.175-194.

19. Luck G., Sizmann R. Defektstrukturen bei hoher Frenkeldefektdichte. - "Phys.status solidi", 1964, vol.6, p.263-272.
20. Luck G., Sizmann R. Der Aufbau von Defektanhäufungen durch spontane Frenkelpaar - Rekombination. - "Phys. status solidi", 1966, vol.14, p.507-510.
21. Luck G., Sizmann R. The Radiation Annealing of Frenkel Defects. - "Phys.status solidi", 1964, vol.5, p.683-691.
22. Hughes A.E., Pooley B. High Dose Proton Irradiation of Alkali Halides. - "J.Phys.C:Solid State Phys.", 1971, vol.4, p.1963-1976.
23. Balarin M., Hauser O. Strahlensättigung und Defektstruktur in Festkörpern. - "Phys.status solidi", 1965, vol.10, p.475.
24. Luck G., Sizmann R. Defektstrukturen bei hoher Frenkeldefektdichte. - "Phys.status solidi", 1966, vol.14, p.61-63.
25. Luck G., Bradatsch H., Sizmann R. Computer Experiments on the Radiation Annealing of Frenkel Defects. - "Nuclonics", 1966, vol.8, p.256-263.
26. Gibson J.B., Coland A.N., Milgram M., Vineyard G.H. Dynamics of Radiation Damage. - "Phys.Rev.", 1960, vol.120, p.1229-1253.
27. Bosch A. Probability Calculations on the Auto-Annihilation of Radiation Damage. - "Radiation Effects", 1971, vol.8, p.63-70.
28. Dettmann K. Spontane Rekombination von Frenkelpaaren. - "Phys.status solidi", 1965, vol.10, p.269-302.
29. Dettmann K., Leuffried G., Schroeder K. Spontaneous Recombination of Frenkel Pairs for Electron Irradiation. - "Phys.status solidi", 1967, vol.22, p.423-432.
30. Karasawa T., Hirai M. The Efficiency of F-Centre Formation in KCl Between 10 K and 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, vol.33, p.1728-1734.
31. Kondo Y., Hirai M., Veta M. Transient Formation of Colour Centers in KBr under Pulsed Electron Beams. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, vol.33, p.151-157.
32. Srivasan T.M., Compton W.D. X-Ray Generation of Colour Centers. - "Phys.Rev.", 1967, vol.137, p.A264-272.
33. Saidoh M., Itoh N. Interactions of Interstitial Centers with Monovalent Impurities in KBr. - "J.Phys.Soc.Japan", 1970, vol.29, p.156-161.
34. Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Фокусируемые соударения в кристалле MgF₂. - Док.ВНИИИ, 1975, №1563-75.

35. Корепанов В.И. Исследование процессов радиационно-стимулированного взаимного преобразования электронных центров окраски в MgF_2 . - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Томск, 1975. 18 с.

36. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.26-41.

37. Витол И.К. Механизм фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице A^+B^{\ominus} . Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Тарту, 1975. 32 с.

38. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 320 с.

39. Антонов-Романовский В.В. Некоторые результаты по диффузионной кинетике. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1976, т.40, с.1801-1811.

40. Kagawa K., Nakaya T. F-Center Formation in KBr Crystal at LNT by N_2 Laser Light Irradiation. - "J.Phys.Soc. Japan", 1975, vol.38, p.901; 1976, vol.41, p.507-512.

41. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D.A. Study of Interstitial Clusters in Irradiated Alkali Halides Using Direct Electron Microscopy. - "Proc.Roy.Soc., A", 1973, vol.332, p.167-185.

42. Трофимов В.И. Пространственная корреляция частиц в островковых конденсатах. - "Физ.твердого тела", 1974, т.16, с.2747-2750.

43. Боган Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.К. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогенных кристаллов. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1973, т.31, с.741-746.

44. Михайлов А.И. О возможной роли туннельного эффекта в радиационных реакциях в твердых органических веществах. - "Докл. АН СССР", 1971, т.197, с.136-139.

45. Боеводский Б.В. Физика и химия элементарных химических процессов. М., 1970, 350 с.

46. Call P.J., Hayes W., Stott J.P., Hughes A.E. Radiolysis of Alkali - Earth Fluorides. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1974, vol.7, p.2417-2427.

Статья поступила 15 августа 1976 года.

В.Я.Грабовскис, И.К.Витол, А.Р.Кангро
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

НАВЕЩЕННАЯ ПОЛЯРИЗАЦИЯ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В КРИСТАЛЛАХ KBr И KCl

Исследованы поляризационные свойства туннельной люминесценции пар $\{F-V_k\}$ и $\{F-V_{ka}\}$ при оптической ориентации дырочной компоненты пары по одному из направлений $[011]$ кристалла. Установлено, что поляризация туннельной люминесценции этих пар зависит от ориентации V_k - и V_{ka} -центров, а электрический вектор данного излучения преимущественно направлен вдоль оси V_k - и V_{ka} -центров. Поляризационные свойства туннельной люминесценции пар $\{F-V_k\}$ и $\{F-V_{ka}\}$ и пар $\{Tl^0-V_k\}$ и $\{Ag^0-V_k\}$ в исследованных кристаллах аналогичны.

В в е д е н и е

Исследования, проведенные в течение последних лет, показали, что не зависящее от температуры послесвечение, которое в щелочно-галогидных кристаллах было обнаружено в 50-х годах и получило название туннельной люминесценции (ТЛ), наблюдается в самых различных веществах. Особый интерес вызывает возможность восстановить распределение пар радиационных дефектов по расстояниям между дефектами, используя кинетику ТЛ (напр., [1,2,3]). Это один из немногих простых методов исследования распределения пар радиационных дефектов по расстояниям между дефектами.

Однако сам механизм ТЛ остается малоизученным. Анализ спектров ТЛ, полученных разными авторами, позволяет выделить три вида ТЛ.

1. При туннельном переходе электрона с электронного центра на дырочный центр происходит образование системы дырочный центр - электрон. Спектр ТЛ соответствует электронным переходам в этой системе. Примером такого вида ТЛ является свечение пары $\{F - Ti^{++}\}$ в $KI - Ti$ [4], а также ТЛ, по спектральному составу совпадающая с излучением $(BrI)^+$ -электрон и $(I_2)^+$ -электрон в KBr , которая нами была описана в работе [5].

2. ТЛ не связана с излучательными электронными переходами отдельно в дырочной или электронной компоненте пары, она может быть объяснена излучением прямых электронных переходов между основными состояниями электронного и дырочного центров. Энергия квантов ТЛ в этом случае определяется формулой [6]

$$E = E_g - (E_+ + E_-) + I + \frac{e^2}{\epsilon r},$$

где E_g - ширина запрещенной зоны,

E_+ , E_- - энергии ионизации электронного и дырочного центров,

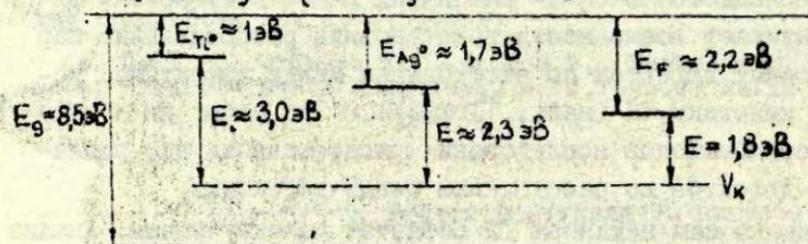
I - энергия близкого взаимодействия,

ϵ - статическая диэлектрическая постоянная,

r - расстояние между центрами в паре,

e - заряд электрона.

К излучательным электронным переходам между основными уровнями электронного и дырочного центров относят излучение ТЛ пар $\{Ti^0 - V_K\}$ и $\{Ag^0 - V_K\}$ [7]. На схеме показаны уровни энергии пар $\{Ti^0 - V_K\}$ и $\{Ag^0 - V_K\}$ в KCl [7], а также пары $\{F - V_K\}$.



Если пренебрегать энергией близкого взаимодействия между F^- и V_K -центрами, величина которой нам неизвестна, энергия квантов ТЛ для этих центров по данным схеме должна равняться 1,8 эВ.

3. Отдельно выделяется свечение при туннельной рекомбинации следующих пар $\{F-V_K\}$ в KI, KBr, KCl; $\{F-V_{KA}\}$ в KI и KBr; $\{F-(BrI)^-\}$ и $\{F-(I_2)^-\}$ в KBr. ТЛ всех этих пар по спектральному составу мало отличается и близка к излучению экситона около анионной вакансии [4,8,9], а также к излучению автолокализованного экситона.

Максимум ТЛ в KBr и KCl сдвинут приблизительно на 0,2 эВ в длинноволновую сторону по сравнению с максимумом излучения экситона около анионной вакансии [4,8]. ТЛ пары $\{F-V_K\}$ не совпадает с излучением автолокализованного экситона на 0,2-0,3 эВ в KBr и KCl (табл. I).

Т а б л и ц а I

Свойства люминесценции в чистых щелочно-галлоидных кристаллах

Образец	Энергия максимума ТЛ пары $\{F-V_K\}$, эВ	Энергия максимума излучения экситона около анионной вакансии эВ	Излучение локализованного экситона	
			Максимум излучения, эВ	Направление электрического вектора излучения
KBr	2,42 [4]	2,58 [12]	2,28 [9]	⊥ V_K -оси
KBr	-	-	4,42	∥ V_K -оси
KCl	2,6 [4]	2,80 [12]	2,31 [9]	⊥ V_K -оси
KI	2,25 [4]	2,23 [12]	3,33 [9]	⊥ V_K -оси

В настоящий момент суждения о механизме излучения при туннельной рекомбинации F-центров с разными дырочными центрами основаны на анализе спектров ТЛ, измеренных при значениях времени $t > 30$ с после возбуждения образца. Экспериментальных данных по излучению механизма туннельной рекомбинации пары $\{F-V_K\}$ другими методами не имеется. Полученные разными авторами результаты позволяют выделить следующие возможные механизмы ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$.

I. Туннельная рекомбинация между F-центром и раз-

ными дырочными центрами ($V_K, V_{KA}, (BrI)^{\cdot-}$) и $(I_2)^{\cdot-}$ дает излучение, связанное с электронной компонентой туннел рующих центров. ТМ пар этих центров вызвана излучательными переходами в экситоне, локализованном около анкионной вакансии [4, 5, 10].

2. Излучение ТМ определяется электронными переходами в молекуле, включающей как электронный, так и дырочный центры и их окружение [4, 10]. Частным случаем данного механизма являются излучательные электронные переходы между основными уровнями электронного и дырочного центров.

Авторы настоящей работы поставили задачу получить новые экспериментальные данные, на основе которых можно было бы определить, к которому из изложенных механизмов относится ТМ пар $\{F - V_K\}$ и $\{F - V_{KA}\}$. Для этого была измерена поляризация ТМ пар $\{F - V_K\}$ и $\{F - V_{KA}\}$ в KCl и KBr при оптической ориентации V_K - и V_{KA} -центров.

Методика эксперимента

Использованы образцы размером $10 \times 10 \times 2$ мм³, закрепленные в держателе образца вакуумного криостата. ТМ возбуждалась путем облучения образца излучением рентгеновской трубки БСВ2-W, питаемой от рентгеновской установки УРС-60 (напряжение 50 кВ, сила тока 15 мА). Время облучения от 1 до 1,5 часа при температуре 100 К. Анизотропию ориентации V_K - и V_{KA} -центров создавали путем облучения образца линейно-поляризованным светом с электрическим вектором направления $[0\bar{1}1]$ или $[01\bar{1}]$ в ультрафиолетовой полосе поглощения этих центров. Уничтожались или переориентировались в другие направления только те V_K - и V_{KA} -центры, ось которых совпадала с направлением электрического вектора. V_K - и V_{KA} -центры ориентированы при 77 К. Свет, соответствующий ультрафиолетовой полосе поглощения V_K - и V_{KA} -центров, был выделен фильтрами типа УФС-6 и СЗС-2Г (для KCl) и фильтрами типа УФС-1 и БС-10 (для KBr), пропущен через пленочный поляризатор и направлен вдоль направления $[100]$. Источниками света для ориентации

V_K - и V_{KA} -центров в КСl служили люминесцентный осветитель 00-18, в КВr - лампа накаливания (100 Вт). Время ориентации V_K - и V_{KA} -центров составляло 3-5 минут. Люминесценцию измеряли по направлению $[100]$ кристалла. Спектр Тl выделяли фильтрами. Степень поляризации измеряли пленочным анализатором и вычисляли по формуле:

$$P = \frac{I_{\parallel} - I_{\perp}}{I_{\parallel} + I_{\perp}},$$

где I_{\parallel} - интенсивность излучения с электрическим вектором, параллельным V_K -оси,

I_{\perp} - интенсивность излучения с электрическим вектором, перпендикулярным V_K -оси.

Результаты измерений

После ориентации поляризованным светом V_K - и V_{KA} -центров преимущественно по одному из направлений $[011]$ Тl пар $\{F - V_K\}$ и $\{F - V_{KA}\}$ в образцах КСl и КВr становится поляризованной. Степень поляризации зависит от образцов и от введенных в них примесей. В исследованных образцах КСl максимальная степень поляризации всегда была выше чем в образцах КВr (табл. 2).

Т а б л и ц а 2

Степень поляризации Тl исследованных образцов

Образец	Степень поляризации P, проценты	Тl пар
КСl (I мол.%)	25	$\{Tl^0 - V_K\}$
КСl	15	$\{F - V_K\}$
КВr	4	$\{F - V_K\}$
КВr-Na (I мол.%)	10	$\{F - V_{KA}\}$

Электрический вектор ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{K\alpha}\}$, так же как пар $\{T^0-V_K\}$ и $\{Ag^0-V_K\}$ [7], параллелен оси дырочного центра.

Обсуждение результатов

ТЛ пары $\{F-V_K\}$ по спектральному составу близка и к излучению автолокализованного экситона и к излучению экситона около анионной вакансии (см. табл. I). Поляризационные измерения показывают, что ТЛ не связана с излучательными переходами в экситоне, так как оба вида излучения отличаются по знаку поляризации, т.е. ТЛ имеет электрический вектор излучения, параллельный оси V_K -центра, а триплетное излучение автолокализованного экситона имеет электрический вектор, перпендикулярный V_K -оси [9].

Поляризационные свойства ТЛ и излучения экситона около анионной вакансии также неодинаковы. Люминесценция α -центров при возбуждении в α -полосе поглощения имеет совсем другие поляризационные свойства при гелиевых температурах, а при азотных температурах поляризация вообще отсутствует [11].

Учитывая также сдвиг максимума ТЛ по сравнению с максимумом излучения экситона около анионной вакансии, можно утверждать, что ТЛ не связана с излучательными переходами в экситоне около анионной вакансии.

На основе поляризационных и спектральных измерений следует считать более вероятным утверждение, что ТЛ пары $\{F-V_K\}$ является следствием излучательных переходов в молекуле электронный центр - дырочный центр. При ТЛ, вызванной электронными переходами между основными уровнями электронного и дырочного центров, электрический вектор излучения направлен вдоль оси, соединяющей электронный и дырочный центры [13]. Предполагается, что поляризация ТЛ вызвана следующими обстоятельствами.

I. Молекулы электронный центр - дырочный центр создаются с преимущественно определенной ориентацией оси, со-

единяющей электронный и дырочный центры. Однако при рентгеновском возбуждении щелочно-галогидных кристаллов это маловероятно.

2. Вероятность туннельных переходов в молекуле зависит от ориентации отдельного центра. В работе [7] высказано мнение, что вероятность туннельных переходов зависит от ориентации V_K -центра относительно электронного центра. Таким образом, главный вклад в ТЛ дают те пары центров, для которых направление оси, соединяющей электронный и дырочный центры, совпадает с направлением оси V_K -центра. Это означает, что электрический вектор излучения также совпадает с направлением оси V_K -центра.

Увеличение числа центров с меньшим расстоянием в паре [I4] при термической стимуляции V_K -центров может быть частично объяснено зависимостью вероятности туннелирования от ориентации V_K -центров относительно электронного центра.

В ы в о д ы

1. Поляризация ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$ в КСI и КВг зависит от ориентации V_K - и V_{KA} -центров.

2. Направление электрического вектора ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$ в КСI и КВг параллельно оси V_K - и V_{KA} -центров.

3. В КСI и КВг ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$ имеет такой же знак поляризации, как ТЛ пар $\{Ti^{3+}-V_K\}$ и $\{Ag^+-V_K\}$.

4. Следует считать более вероятным, что ТЛ пар $\{F-V_K\}$ и $\{F-V_{KA}\}$ является следствием излучательных электронных переходов в молекуле электронный центр - дырочный центр.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.17-23.

2. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электроно-дырочных центров по расстоянию между их компонентами. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.16-30.

3. Кандеро У.К., Боганс Я.Р. Фракционная фотостимулированная туннельная люминесценция и ее применение для определения пространственного распределения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.59-75.

4. Боганс Я.Р., Валдис Я.Р. и др. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв.АИ СССР. Сер.физ.", 1973, т.37, с.741-746.

5. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Туннельная люминесценция $KBr-KI$. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.31-35.

6. Williams F. Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors. - "Phys.status solidi", 1968, vol.25, p.493-512.

7. Delbecq C.I., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in $KCl:AgCl$ and $KCl:TlCl$. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1974, vol.9, p.4497-4505.

8. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АИ ЛатвССР. Сер.физ. и техн.н.", 1969, т.3, с.57-62.

9. Kabler M.N. Low-Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals. - "Phys.Rev.", 1964, vol.136, p.1296-1302.

10. Аболтинь Д.Э., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Чу-гунов Л.А. Проблема интерпретации спектров туннельной люминесценции в ШГК. - Тезисы XIII Всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.76.

11. Kamejima T., Fukuda A., Shionoya S. Polarization of Luminescence of α -Center in KI . - "Phys.Lett.", 1968, vol.26A, p.550-556.

12. Onaka R., Fujita I., Fukuda A. α -Centers in Alkali Halide Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1963, vol.18, p.263-267.

13. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между пространственно разделенными локализованными состояниями. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.26-41.

14. Тале И.А., Миллер Д.К., Гайлитис А.А. Туннельная люминесценция в неактивированном КВр. - Материалы XIX совещания по люминесценции. Ч. I, Рига, 1970, с.179-182.

Статья поступила 6 ноября 1976 года.

И.К.Витол, В.Я.Трабовский, А.Р.Кангро
 Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ПАРЦИАЛЬНЫХ СВЕТОСУММ ДЛЯ ОЦЕНКИ РАССТОЯНИЯ СМЕЩЕНИЯ V_K -ЦЕНТРОВ

В кристаллах KBr была исследована зависимость интенсивности туннельной люминесценции от времени после возбуждения рентгеновским излучением. Эта зависимость измерена как без применения стимуляции, так и в случае, когда через время t_0 после выключения возбуждения кристалл облучается импульсом света или осуществляется термическая стимуляция V_K -центров. Восстановленные из результатов измерений методом парциальных светосумм распределения туннелирующих пар по расстояниям между их компонентами $n(r, t_0)$ могут быть использованы для оценки средних расстояний смещения V_K -центров при их стимуляции.

В в е д е н и е

Известно [1,2], что в чистых щелочно-галогидных кристаллах после возбуждения рентгеновским излучением при азотных температурах наблюдается туннельная люминесценция (ТЛ), связанная с туннельными электронными переходами в паре $\{F-V_K\}$. Анализ кривой затухания - зависимости интенсивности люминесценции I от времени t - методом парциальных светосумм (или методом вычисления величины $I(t) \cdot t$, дающим аналогичные результаты [3]) позволяет оценить начальное распределение $n(r, t=0)$ пар $\{F-V_K\}$ по расстояниям r между их компонентами. В определенный момент времени t_0 после окончания возбуждения рентгеновским излучением в кристалле устанавливается новое распределение $n(r, t_0)$, в котором из-за туннельной перезарядки уменьшена доля близких пар. $n(r, t_0)$ можно приближенно восстановить из кривой затухания вычислением зависимости величины $I_{t_0}(t) \cdot t'$ от $t_0 t'$. При этом t' - время, отсчитанное от произвольно выбранного момента t_0 после прекращения рентгеновского из-

лучения, $I_{t_0}(t')$ - интенсивность люминесценции в момент времени t' . Время после прекращения возбуждения t связано с t' и t_0 очевидным соотношением

$$t' = t - t_0. \quad (1)$$

В случае восстановления распределения $n(r, t_0)$ вместо формул (17), (20) и (23) из работы [3] имеем соответственно

$$n(r, t_0 + t') = n(r, t_0) \exp \left\{ -\omega_0 t' \exp \left(\frac{r}{r_0} \right) \right\}; \quad (2)$$

$$\bar{r}_{t'}(t') = r_0 \ln \omega_0 t'; \quad (3)$$

$$I_{t_0}(t') t' = \int n(r, t_0) \exp \left(-\frac{r - \bar{r}_{t'}}{r_0} \right) \exp \left\{ -\exp \left(\frac{r - \bar{r}_{t'}}{r_0} \right) \right\} dr. \quad (4)$$

где r_0 и ω_0 - феноменологические постоянные. Отсюда аналогично работе [3] получаем приближенную оценку

$$n(r, t_0) \sim I_{t_0}(t') \cdot t'. \quad (5)$$

Если в момент t_0 произвести термическую или оптическую стимуляцию V_K -центров, то из-за диффузии V_K -центров установится новое распределение пар $\{F - V_K\}$ по расстояниям между их компонентами, которое должно зависеть от распределения расстояний смещения V_K -центров, а также, в частности, от средней величины этого смещения. Сравнивая распределения, которые восстановлены из кривой затухания ТЛ, измеренной без стимуляции, и из кривой затухания, измеренной после стимуляции, можно получить данные об относительных расстояниях смещения центров при их стимуляции.

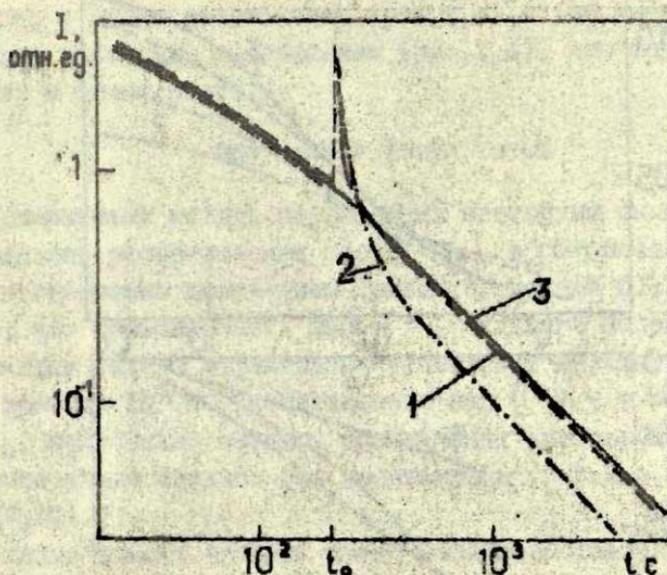
В настоящее время процессы тепловой миграции V_K - и H -центров изучены довольно подробно [4,5,6]. Менее исследован вопрос о том, каким закономерностям подчиняется миграция V_K - и H -центров в оптически возбужденном электронно-колебательном состоянии [6,7,8]. Цель настоящей работы - применить метод восстановления распределения $n(r, t_0)$ для изучения изменения распределения пар $\{F - V_K\}$ при термической стимуляции V_K -центров, а также выяснить возможность оценки расстояния смещения V_K -центров после их оптического возбуждения в ультрафиолетовой полосе поглощения.

Методика эксперимента

Были исследованы кристаллы КЗг. Образцы возбуждали при температуре 140-150 К рентгеновским излучением трубки БСВ2-В. Режим облучения: напряжение 45 кВ, сила тока 15 мА, продолжительность 100 с (рис.1, 2, а, в) и 10 с (рис.2, б). Кинетику ТЛ измеряли при температуре 77 К. ТЛ выделяли светофильтром ЖС-18 и регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106, который работал в режиме счета фотонов. Источником света для фотостимуляции служила ксеноновая лампа ХНР 2500/2. Свет, соответствующий ν_k -полосе поглощения, выделялся двумя монохроматорами СПМ-1. Одинаковая интенсивность стимуляции во всей спектральной области была обеспечена с помощью отдельного канала измерения интенсивности света фотостимуляции, в котором трансформатором света служил родамин. Термическая стимуляция осуществлялась быстрым нагревом образца до температур стимуляции, выдерживанием 30 с при данной температуре и последующим быстрым охлаждением до азотной температуры.

Результаты измерений

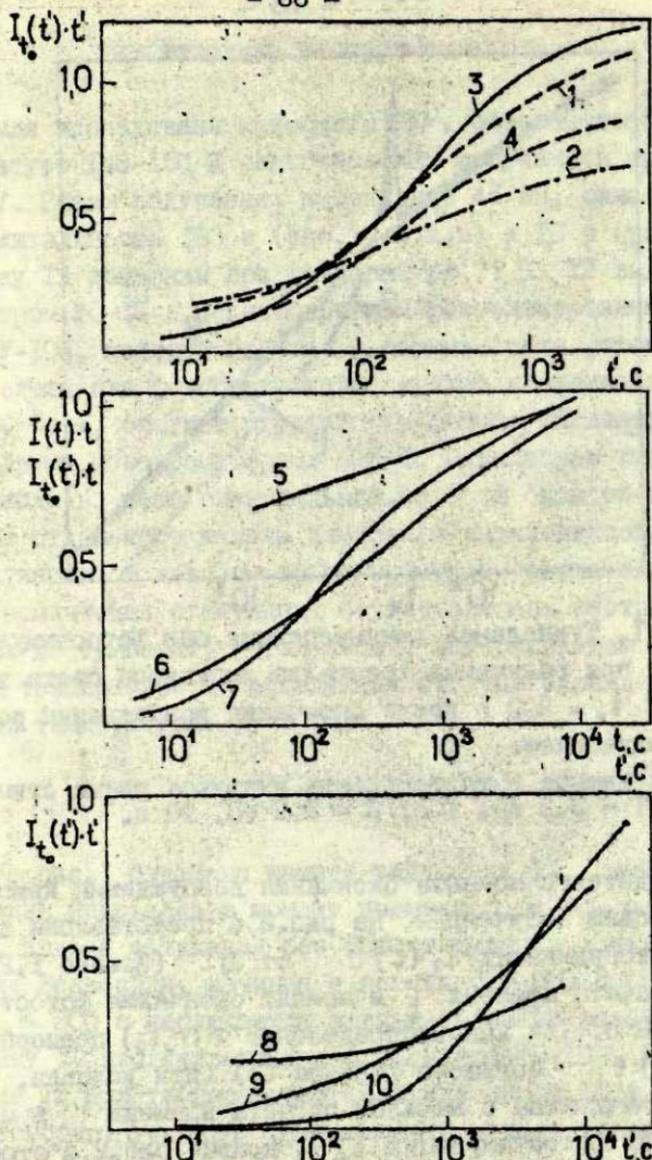
На рис.1 показаны кривые затухания ТЛ, измеренной при облучении кристалла в момент времени $t_0 = 200$ с импульсом света. Кривая затухания без фотостимуляции соответствует формуле Беккереля, начиная с времени $t > 300$ с (кривая 1). При $t_0 < 300$ с наблюдается влияние времени возбуждения на кинетику ТЛ изолированных пар дефектов [9,10]. Кривые затухания ТЛ при температурах возбуждения от 90 до 150 К удовлетворяют условиям применимости модели изолированных пар: 1) наклон кривых не зависит от дозы рентгеновского облучения, 2) интенсивность ТЛ пропорциональна концентрации туннелирующих центров. Отсчет времени t для кривых



Р и с. 1. Туннельная люминесценция без фотостимуляции (кривая 3) и при облучении кристалла импульсом света в момент времени $t_0 = 200$ с после окончания возбуждения рентгеновским излучением.

Энергия кванта и длительность импульса света стимуляции: Кривая 1 - 3,2 эВ, 1 с; 2 - 3,2 эВ, 10 с.

затухания ведется с момента окончания возбуждения кристалла рентгеновским излучением. На рис.2,а представлены данные рис.1 в координатах $I_{t_0}(t')t'$ от $\lg t'$ (кривые 1,2,3) с началом отсчета времени t' в момент окончания фотостимуляции $t_0 = 200$ с. Так как распределение $n(r, t_0)$ пропорционально $I_{t_0}(t')t'$ согласно формуле (5) (при условии, что $I_{t_0}(t')t'$ вычислена с началом отсчета времени t' в момент окончания фотостимуляции t_0), кривые рис.2,а отображают распределение туннелирующих пар по расстояниям между их компонентами без импульса фотостимуляции (кривая 3) и после него (кривые 1,2,4). Влияние термической стимуляции V_K -центров на распределение $n(r, t_0)$ исследовано при двух отличающихся моментах окончания стимуляции t_0 (рис.2,б,в) с целью получения более полной информации об увеличении



Р и с. 2. Зависимость величин $I(t) \cdot t$ от времени t (кривая 5) и $I_t(t') \cdot t'$ от времени t' в случае затухания туннельной люминесценции без стимуляции (кривые 3, 7, 10), после фотостимуляции в момент времени $t_0 = 200$ с (кривые 1, 2, 4) и после термической стимуляции в момент времени $t_0 = 100$ с (кривая 6) и $t_0 = 3000$ с (кривые 8, 9).

Энергия кванта и длительность импульса света стимуляции: Кривая 1 - 3,2 эВ, 1 с; 2 - 3,2 эВ, 10 с; 4 - 2,1 эВ, 1 с.

Температура нагрева образца при термической стимуляции: кривая 6 - 147 К; 8 - 163 К; 9 - 144 К

числа пар с малым расстоянием (рис.2,в) и об уменьшении числа пар с большим расстоянием (рис.2,б), что трудно осуществить в одном опыте.

Обсуждение результатов

Применением метода парциальных светосумм было получено начальное распределение пар $\{F-V_k\}$ в KBr после облучения рентгеновским излучением (рис.2,б, кривая 5), показывающее, что большая часть пар $\{F-V_k\}$ удалена на расстояния, превышающие радиус эффективных туннельных переходов с постоянной времени 10^4 с. Распределение пар $\{F-V_k\}$ в момент времени t_0 , полученное методом парциальных светосумм, показывает, что число близких пар уменьшилось (рис.2,а,б,в, кривые 3,7,10).

Каждый момент времени может быть сопоставлен с расстоянием $\bar{r}(t')$ между компонентами пар по формуле (3). По данным [11] для постоянных γ_0 и ω_0 изменение времени от 10^1 до 10^4 с соответствует изменению $\bar{r}_T(t')$ на 2-3 постоянных решетки.

После термической стимуляции V_k -центров число пар с малым расстоянием растет за счет уменьшения числа пар с большим расстоянием (рис.2,б,в, кривые 6,8,9). Величина смещения V_k -центров зависит от температуры и времени стимуляции, тем больше величина смещения V_k -центров. Для количественной оценки абсолютных величин средних значений смещения V_k -центров необходимо уточнить постоянную γ_0 и проводить измерения в большом интервале времени. С другой стороны, можно показать, что при известных значениях коэффициента диффузии и времени стимуляции, сравнивая распределение пар до и после стимуляции, можно оценить постоянные γ_0 и ω_0 .

При оптической стимуляции в области V_k -полосы поглощения также наблюдается увеличение числа пар с малым расстоянием. Однако нельзя однозначно определить, являются ли изменения распределения следствием миграции V_k -центров в возбужденном электронно-колебательном состоянии или это результат электронных процессов, поскольку в спектре стимуля-

ции не наблюдается четко выраженная V_k -полоса. Для дальнейшего исследования миграции V_k -центров в возбужденном состоянии необходимо подобрать образцы, в которых эти центры эффективно создаются и уменьшено влияние мешающих электронных процессов.

В контрольных опытах со стимуляцией в F-полосе не обнаруживается заметного увеличения близких пар, что согласуется с существующими представлениями [12].

Выводы

1. Метод восстановления начального распределения туннелирующих пар по расстояниям между их компонентами $n(r, 0)$ предложенный ранее [3], применим также для восстановления распределения $n(r, t_0)$ в произвольный момент времени t_0 после прекращения возбуждения.

2. Распределение туннелирующих пар по расстояниям между их компонентами $n(r, t_0)$ позволяет оценить среднее расстояние смещения V_k -центров при их термической стимуляции, а также при оптическом и других видах воздействия на V_k -центры.

3. Анализ изменения распределения туннелирующих пар по расстояниям при термической стимуляции V_k -центров позволяет определить феноменологические постоянные туннелирования r и ω_0 пар $\{F - V_k\}$.

Авторы благодарят А.А.Гайлитиса и Д.К.Миллера за обсуждение результатов проведенной исследовательской работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. н.", 1969, №3, с.57-62.

2. Боган Я.Р., Валбис Я.А., Канцере У.К., Лейнерге-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1973, т.35, с.741-746.

3: Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, т.208, с.16-30.

4. Delbecq C.J., Hayes W., Yuster P.H. Absorption Spectra of F_2^- , Cl_2^- , Br_2^- , and I_2^- in Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1961, vol.121, p.1050.

5. Keller F.J., Murray R.B. Preferential Thermal Reorientation of V_2^+ Centres in Potassium Iodide. - "Phys. Rev.Lett.", 1965, vol.15, p.198-200.

6. Алукер Э.Д., Чернов С.А. Миграция дырок в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Радиационная физика VII. Рига, 1973, с.9-59.

7. Алукер Э.Д. Дырочные процессы и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Ригу, 1973, 43 с.

8. Луцик Ч.Б., Васильченко Е.А., Луцик Н.Е., Пунг Л.А. Релаксированные и нерелаксированные возбуждения в кристаллах типа NaCl. - "Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР", 1972, т.39, с.3-46.

9. Гайлитис А.А., Тале И.А. Кинетика туннельной люминесценции изолированных пар электронно-дырочных центров. - Материалы XIX Совещания по люминесценции. Ч.1. Рига, 1970, с.64-67.

10. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.42-58.

11. Миллеро Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.36-42.

12. Боган Я.Р., Лейнерге-Нелланде И.Ф., Кандеро У.К. Процессы генерации и разрушения пар в щелочно-галогидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.138-150.

Статья поступила 2 ноября 1976 года.

Э.А.Бауманис, А.Э.Плаудио, Я.Л.Аболиньш, Д.К.Миллерс
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

НАКОПЛЕНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ F-ЦЕНТРОВ В KCl И KBr

Изучены процессы накопления и разрушения F-центров при температурах от 300 до 900 K в KCl и KBr, кратковременно облученных быстрыми электронами. С повышением температуры эффективность накопления F-центров уменьшается, что обусловлено протеканием процессов разрушения этих центров во время облучения. Разрушение F-центров исследовано после облучения. Определены энергии активации, имеющие значения $1,43 \pm 0,30$ эВ и $1,12 \pm 0,30$ эВ соответственно для KCl и KBr. Предполагается, что разрушение F-центров при высоких температурах обусловлено ионными процессами.

В щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) под действием облучения в спектральной области, где поглощение обусловлено переходами зона - зона, F-центры образуются (генерируются) за время, которое не превышает $5 \cdot 10^{-11}$ с [1], т.е. чрезвычайно быстро. По существующим представлениям механизм образования F-центров в ЩГК при воздействии на них более жесткой радиации такой же; процесс образования F-центров в последнем случае также должен быть очень быстрым. Поэтому в случаях, когда время облучения ЩГК больше $\sim 10^{-10}$ с, строгая оценка возможна лишь по отношению к количеству накопленных F-центров, но не к количеству первоначально созданных F-центров, так как принципиально не исключено разрушение F-центров во время действия облучения.

Накопление под действием ионизирующей радиации и последующее разрушение F-центров в ЩГК в основном изучены при температурах от 4 до ~ 400 K [2,3]. При более высоких температурах разрушение F-центров происходит настоль-

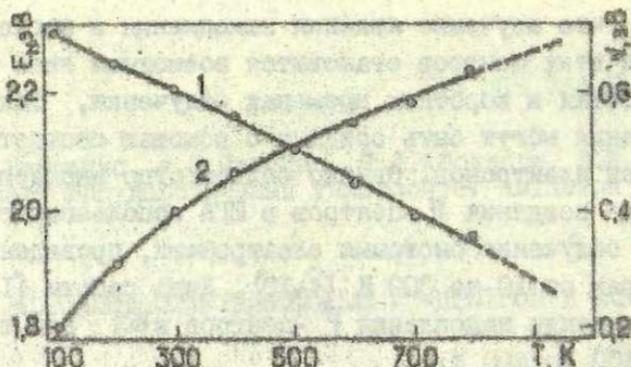
ко быстро, что изучение явления накопления и последующего разрушения этих центров становится возможным лишь при больших плотностях и коротких временах облучения. Такие условия облучения могут быть созданы с помощью соответствующих ускорителей электронов. Однако большинство экспериментов, в которых для создания F-центров в ПГК использовано кратковременное облучение быстрыми электронами, проведено при температурах от 10 до 300 К [4-10]. Лишь работы [11,12] посвящены изучению накопления F-центров в КС1 при температурах от 100 до 600 К.

Целью настоящей работы было изучение явлений накопления и последующего разрушения F-центров в КС1 и КВг при температурах от 300 до 900 К. Далее рассмотрим результаты проведенных экспериментов

Методика экспериментов

Исследуемые образцы КС1 и КВг выкалывали из больших блоков монокристаллов, выращенных по методу Киропулоса в воздухе. Кратковременное (импульсное) облучение образцов электронами (энергия электронов превышает 250 кэВ, длительность облучения примерно 10^{-7} с) проводили в вакууме. Методика измерения изменения поглощения света в F-полосе подобна описанной в работе [13].

Известно [14], что при повышении температуры происходит сдвиг F-полосы поглощения в длинноволновую сторону и меняется ее полуширина. Однако экспериментальные данные по сдвигу F-полосы поглощения и изменению полуширины этой полосы для высокотемпературной области в работе [14] не приведены, дана лишь теоретическая аппроксимация. Поэтому в настоящей работе экспериментально были определены изменения положения максимума и величины полуширины F-полосы поглощения при температурах от 100 до 800 К (см.рис.1). В пределах температур от 100 до 500 К эти изменения установлены в аддитивно окрашенном кристалле. Ввиду того,



Р и с. 1. Положение максимума (E_m , кривая 1) и величина полуширины (W , кривая 2) F-полосы поглощения в зависимости от температуры для KCl.

что при более высоких температурах F-центры быстро разрушаются, сдвиг максимума и изменение полуширины F-полосы поглощения при температурах выше 500 K были выявлены при импульсном облучении исследуемого образца быстрыми электронами.

Была проверена тождественность сдвига и уширения F-полосы поглощения как в аддитивно окрашенном кристалле, так и в кристалле, облученном при 297 и 500 K. Сравнение полученных результатов показало, что в пределах точности нашего эксперимента отличий нет.

Экспериментальные результаты наших исследований и результаты, приведенные в работе [14], отличаются не более чем на 10%, что находится в пределах точности эксперимента. Полученные данные о положении максимума и о величине полуширины F-полосы поглощения были использованы в дальнейшем при определении эффективности накопления F-центров в зависимости от температуры. За меру эффективности накопления F-центров при данной температуре приняли количество F-центров, определяемое в один и тот же момент времени после импульсного облучения.

Перед каждым новым импульсом облучения, если предыдущее импульсное облучение проводили при температуре ниже

750 К, исследуемый образец с целью отжига радиационных дефектов нагревали до 750 К и выдерживали при этой температуре в течение 10 минут. Если температура облучения была выше 750 К, то исследуемый образец выдерживали при температуре облучения.

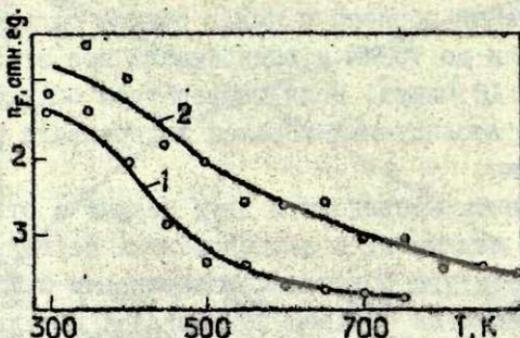
Эксперименты проведены в двух сериях с отличающимися температурными режимами. В экспериментах первой серии образец при температуре облучения выдерживали 5 минут; по истечении этого времени образец подвергался импульсному облучению. Серию провели и с КСl, и с КВг.

В экспериментах второй серии образец после отжига дефектов каждый раз охлаждали до 300 К, а затем быстро, с приблизительно постоянной скоростью нагревали до температуры облучения. По достижении этой температуры было осуществлено импульсное облучение. Эта серия экспериментов была проведена только с КСl. В экспериментах первой серии состояние образца до импульсного облучения было ближе к термодинамическому равновесию, чем в экспериментах второй серии.

Для регистрации изменения светопропускания исследуемого образца под воздействием импульсного облучения использовали фотополупроводниковый умножитель ФЭУ-79 и запоминающий осциллограф С1-47А. Свет в максимуме F-полосы поглощения выделяли при помощи монохроматоров СРМ-1 и МДР-3.

Результаты экспериментов и их обсуждение

Температурные зависимости эффективности накопления F-центров в КСl и КВг изображены на рис. 2. В наших экспериментах эти зависимости сходные - при повышении температуры количество F-центров, накопленных в течение одного импульса облучения, уменьшается. Ввиду того, что процесс образования F-центров очень быстрый [1], при импульсном облучении длительностью 10^{-7} с трудно разделить процесс образования и процесс последующего взаимодействия F-цен-



Р и с. 2. Эффективность накопления F -центров n_F в зависимости от температуры облучения в KBr (кривая 1) и KCl (кривая 2).

тров с другими продуктами радиолиза. Поэтому непосредственно определить причину спада эффективности накопления F -центров при повышении температуры невозможно. Однако, как будет показано ниже, при повышении температуры время разрушения F -центров уменьшается. Это позволяет предположить что обнаруженный спад эффективности накопления F -центров в значительной мере обусловлен их разрушением, происходящим уже во время облучения исследуемых образцов.

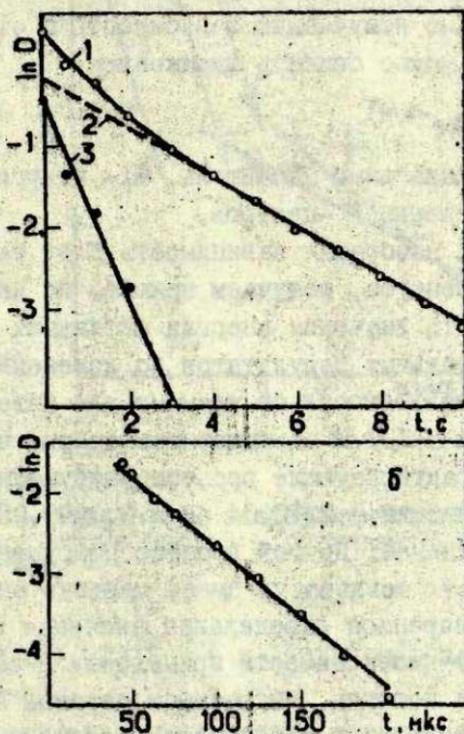
Весьма медленное изменение температурных зависимостей эффективностей накопления F -центров в KCl и KBr при температурах выше ~ 500 K (рис.2) позволяет предполагать, что накопление F -центров под действием импульсного облучения электронами может быть экспериментально обнаружено при температурах плавления этих кристаллов и даже в расплавах KCl и KBr , если только при температуре плавления не происходит скачкообразного уменьшения эффективности накопления F -центров.

На рис.3 показано, как в F -полосе поглощения изменяется оптическая плотность в зависимости от времени. Эти изменения наблюдали после импульса облучения, и они обусловлены только разрушением F -центров.

Для экспериментов первой серии в интервале температур

от 300 до ~ 500 К зависимость оптической плотности в F-полосе поглощения от времени, в пределах точности проведенного эксперимента, аппроксимируется суммой двух экспонент, т.е. кривую, представленную на рис.3,а, можно разложить на две составляющие и описать выражением:

$$D = D_1 e^{-t/\tau_1} + D_2 e^{-t/\tau_2} \quad (I)$$



Р и с. 3. Изменение оптической плотности в F-полосе поглощения в зависимости от времени в КС1 после импульсного облучения

а. - облучение произведено при 400 К. 1 - экспериментальная кривая; 2,3 - аппроксимация экспериментальной кривой двумя экспонентами;

б - облучение произведено при 800 К. Экспериментальная кривая хорошо аппроксимируется одной экспонентой.

где D , D_1 и D_2 - соответствующие оптические плотности, t - время, τ_1 и τ_2 - соответствующие постоянные при данной температуре.

В интервале температур от 500 до 900 К зависимость оптической плотности в F-полосе поглощения от времени аппроксимируется одной экспонентой (см. рис. 3, б).

Следовательно, в интервале температур от 300 до ~ 500 К разрушение F-центров и в KCl и в KBr обусловлено, по крайней мере, двумя различными процессами, а в интервале температур от ~ 500 до 900 К - одним процессом.

Экспериментально полученную зависимость τ от температуры аналитически можно описать выражением

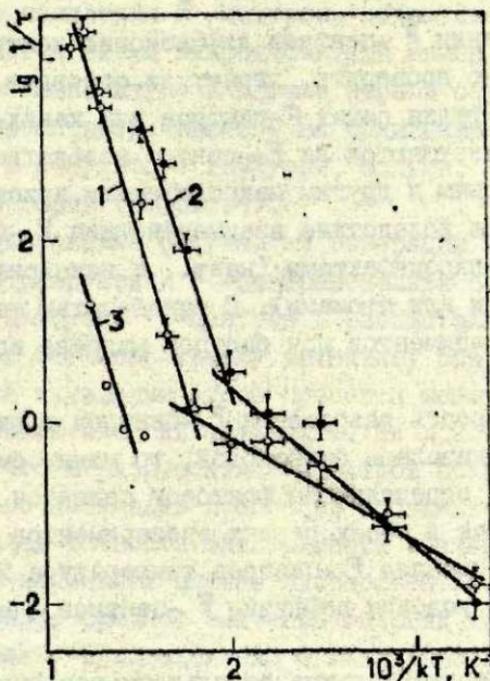
$$\frac{1}{\tau} = A e^{-E/kT} \quad (2)$$

где A - предэкспоненциальный множитель, E - энергия активации процесса разрушения F-центров.

Следовательно, изображая зависимость τ от температуры в координатах Аррениуса, получаем прямые, по наклону которых можно определить значения энергии активации (рис. 4).

Из экспериментальных результатов по изменению оптической плотности в зависимости от времени для интервала температур от 300 до ~ 500 К наиболее достоверно выделяются составляющие, характеризующие процесс разрушения F-центров с энергией активации $0,23 \pm 0,04$ эВ и $0,39 \pm 0,05$ эВ для KCl и KBr, соответственно. Другой процесс разрушения F-центров в этой области температур имеет меньшую энергию активации. Однако уверенное определение значения этой энергии невозможно ввиду необходимости применения в экспериментах больших световых потоков, вызывающих перевод значительного количества F-центров в возбужденное состояние с их последующей термической ионизацией.

При температурах от ~ 500 до 900 К для KCl и от ~ 500 до 700 К для KBr процесс разрушения F-центров характеризуется энергиями активации $1,43 \pm 0,30$ эВ и $1,12 \pm 0,30$ эВ и значениями предэкспоненциального множителя A , входящего в



Р и с. 4. Зависимость τ разрушения F-центров от температуры облучения.

1, 2 - результаты экспериментов первой серии для KCl и KBr, соответственно; 3 - результаты экспериментов второй серии для KCl.

выражение (2), 10^{13} с^{-1} и $10^{12,5} \text{ с}^{-1}$ для KCl и KBr, соответственно.

Интерпретация процессов разрушения F-центров по значениям энергий активации в пределах изложенного экспериментального материала затруднительна. Однако следует отметить, что в высокотемпературной области (от ~ 500 до 900 K) разрушения F-центров весьма близкие значения энергий активации имеют процессы диффузии анионных вакансий [15] и F-центров [16], т.е. за разрушение F-центров могут быть ответственны диффузионно-контролируемые ионные процессы.

Определенные из экспериментальных данных значения предэкспоненциальных множителей не противоречат последнему предположению.

При разрушении F-центров диффузионно-контролируемым процессом возможно проверить, играет ли основную роль в этом процессе диффузия самих F-центров или каких-то микродефектов, т.е. разрушаются ли F-центры вследствие их диффузии к дислокациям и другим макродефектам кристаллической решетки или же вследствие взаимодействия F-центров с диффундирующими микродефектами (напр., с вакансиями, междоузельными ионами или атомами). С такой целью мы провели вторую серию экспериментов при быстром нагреве исследуемого образца.

Если бы скорость разрушения F-центров в экспериментах обеих серий оказалась одинаковой, то можно было бы предполагать, что определяющим фактором является диффузия F-центров, так как в обеих сериях экспериментов к моменту появления в кристалле F-центров температура кристалла следовательно, и условия диффузии F-центров были одинаковы.

Однако экспериментальные результаты показывают, что быстрый нагрев исследуемого образца до температуры облучения приводит к более медленному разрушению F-центров, чем их разрушение при такой же температуре в экспериментах первой серии (см. рис. 4, кривые 1 и 3). Это явление может быть интерпретировано следующим образом. Разрушение F-центров происходит при их взаимодействии с каким-то микродефектом. Термическая генерация этих микродефектов происходит в отдельных, особых местах кристаллической решетки (напр., на дислокациях, на поверхностях). В случае первой серии экспериментов эти микродефекты были термически генерированы в значительном количестве и вследствие их продолжительной диффузии к моменту появления F-центров распределены по всему или значительной части объема исследуемого образца.

В случае второй серии экспериментов температура об-

лучения достигается быстро и если даже термическая генерация микродефектов, разрушающих F-центры, происходит достаточно эффективно, то ввиду малого времени их диффузии до момента появления F-центров, объем исследуемого образца заполняется этими микродефектами менее равномерно, чем при той же температуре в случае первой серии экспериментов. При этом время, затрачиваемое на облучение микродефекта и F-центра в результате диффузии, больше, чем в экспериментах первой серии (см. рис. 4).

Предположение об участии генерации и диффузии микродефектов в разрушении F-центров нельзя считать вообще исключаящим диффузию F-центров в рассматриваемом интервале температур. Согласно такому механизму разрушения F-центров энергия активации этого процесса может оказаться суммой нескольких энергий активации. Не исключена также возможность, что в разрушении F-центров принимают участие одновременно несколько процессов с близкими, но различными в пределах точности эксперимента значениями энергий активации. В последнем случае экспериментально было определено некоторое среднее значение энергий активации.

В пользу предположения о механизме разрушения F-центров с участием термически генерированных диффундирующих микродефектов кристаллической решетки дополнительно могут быть привлечены следующие экспериментальные факты.

1. Для большинства ИТК в температурной области ~ 500 К экспериментально обнаружена значительная ионная электропроводность, определяемая диффузионно-контролируемым переносом вакансий [17]. Следовательно, разрушающим F-центром микродефектом может оказаться собственный микродефект.

2. Ионные процессы в кристалле, разыгрывающиеся выше ~ 500 К, должны привести к разрушению всех устойчивых радиационных дефектов и, следовательно, максимумы термо-высвечивания выше ~ 550 и ~ 500 К (температуры, соответствующие точкам излома кривых 1 и 2 на рис. 4) для KCl и KBr, соответственно, наблюдаться не должны. Действительно, самые высокотемпературные максимумы термо-высвечивания обнаруже-

ны при ~ 540 и ~ 450 К для КСl и КВr, соответственно [18-20], а при более высоких температурах в КСl и КВr максимумы термовысвечивания никем не обнаружены.

Выводы

1. Эффективность накопления F-центров в зависимости от температуры облучения в сторону высоких температур уменьшается, по-видимому, вследствие разрушения F-центров, происходящего еще во время облучения.

2. Предполагается, что при импульсном облучении быстрыми электронами расплавленных КСl и КВr в них могут быть экспериментально обнаружены F-центры.

3. Установлено, что разрушение F-центров в КСl и КВr в интервале температур от 300 до ~ 500 К обусловлено не менее чем двумя процессами.

4. При температурах выше ~ 500 К в КСl и КВr разрушение F-центров происходит более эффективно, чем при температурах ниже ~ 500 К. По нашим представлениям разрушение F-центров при температурах выше ~ 500 К обусловлено термической генерацией и диффузией микродефектов в ионной подсистеме.

5. Численные значения энергии активации разрушения F-центров при температуре выше ~ 500 К составляют $1,43 \pm 0,30$ эВ в КСl и $1,12 \pm 0,30$ эВ в КВr. Предполагается, что эти энергии активации разрушения F-центров могут быть суммой энергий активации нескольких процессов или значением нескольких близких, не различаемых в проведенных экспериментах энергий активации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bradford J.N., Williams R.T., Faust W.L. Study of F-Center Formation in KCl on a Picosecond Time Scale. - "Phys.Rev.Lett.", 1975, vol.35, p.300-303.
 2. Sonder E., Sibley W.A. Defect Creation by Radiation in Polar Crystals. - In: Point Defects in Solids, Vol.1. New York, London, 1972, p.201-290.
 3. Crawford J.H. Radiolysis of Alkali Halides. - "Advances Phys.", 1968, vol.17, p.93-151.
 4. Schulman J.H., Boag J.W. Color Center Formation by Pulse Irradiation of Alkali Halides. - "Phys.status solidi", 1963, vol.3, p.516-522.
 5. Ueta M. Color Center Studies in Alkali Halides by Pulsed Electron Beam Irradiation. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, vol.23, p.1265-1279.
 6. Kondo Y., Hirai M., Ueta M. Transient Formations of Color Centers in KBr Crystals under the Pulsed Electron Beam. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, vol.33, p.151-157.
 7. Karasawa T., Hirai M. The Efficiency of F-Center Formation Between 10 K and 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, vol.33, p.1728.
 8. Hirai M., Kondo Y., Yoshinari T., Ueta M. Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1971, vol.30, p.440-448.
 9. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T. F-Center Formation in KCl Crystals by Pulsed Electron Beam at 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, vol.26, p.1000-1006.
 10. Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T., Ueta M. F-Center Formation in KCl by a Pulsed Electron Beam at 10 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, vol.26, p.1553.
- II. Гаврилов В.В. Исследование генерации F-центров в щелочно-галогенных кристаллах в широком интервале температур. - "Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и тех.н.", 1976, № 4, с.37-43.
12. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Лурье А.М., Чернов С.А. Температурная зависимость эффективности образования F-центров в кристаллах KCl при импульсном возбуждении. - "Физ. твердого тела", 1976, т.18, с.611-612.

13. Williams R.T., Kabler M.N. Excited-State Absorption Spectroscopy of Self-Trapped Excitons in Alkali Halides. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1974, vol.9, p.1997-1907.

14. Gebhard W., Kühnert H. The Temperature Dependence of the F-Centre Absorption and Emission in Five Alkali Halides. - "Phys.status solidi", 1966, vol.14, p.157-167.

15. Fuller R.G. Diffusion of the Chlorine Ion in Potassium Chloride. - "Phys.Rev.", 1966, vol.142, p.524-527.

16. Kuczynski Q.C., Byun J.J. Diffusion of F-Centers in Potassium Chloride Crystals. - "Phys.status solidi, b", 1972, vol.50, p.367-377.

17. Зирап В.Э., Травер В.Э., Круминьш И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполяризации в KBr. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.246, с.129-141.

18. Jain S.C., Mehendru P.C. Evidence of Different Types of F-Centers from Thermoluminescence Studies in X-Irradiated Alkali Halides. I. Highly Pure KCl Crystals. - "Phys.Rev.A: Gen.Phys.", 1965, vol.140, p.957-971.

19. Ausin V., Alvarez Rivas J.L. Thermoluminescence and Annealing of F-Centres in KCl Irradiated at Room Temperature. "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1972, vol.5, p.92-96.

20. Яансон Н.А. Дефекты и термостимулированная люминесценция в нитевидных и макрокристаллах KBr повышенной чистоты. - "Тр.Ин-та физ.АН ЭССР". 1975, №44, с.88-100.

Статья поступила 7 октября 1976 года.

А.А.Нагорный, И.А.Тале
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ЭНЕРГИЯ АКТИВАЦИИ ТЕРМИЧЕСКОГО ОТЖИГА F - И V₂ -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl

Методом фракционного термовывесчивания установлено, что энергия активации отжига F - и V₂ -центров в кристаллах KCl непостоянна: в ходе отжига она сначала возрастает, а затем уменьшается. Имеются два независимых микропроцесса, приводящих к отжигу F - и V₂ -центров. Относительный вклад каждого из них зависит от температуры и дозы облучения, что приводит к изменению положения соответствующего V₂ -пика термостимулированной люминесценции. Установлено, что энергия активации непостоянна также при температурах от 340 до 380 K, при которых доминирует один микропроцесс отжига F - и V₂ -центров. Выдвинуто предположение, что причиной этого является взаимное возмущающее действие участвующих в процессе радиационных дефектов. Показано, что наличие двух независимых, но приводящих к отжигу F - и V₂ -центров процессов объяснимо в представлениях об агрегации и коррелированном распределении радиационных дефектов.

В в е д е н и е

Установлено [1,2], что в тщательно очищенных кристаллах KCl при температуре, превышающей температуру делокализации H -центров, основными стабильными продуктами радиолиза, кроме F -центров, являются V₂ -центры. Модель V₂ -центров - молекула X₃⁻, занимающая две анионные и одну катионную вакансии, - основана на исследованиях оптических характеристик, а также на излучении дефектов, возникающих при разрушении этих центров светом [2-7]. Термостимулиро-

важное разрушение V_2 -центров с одновременным отжигом F-центров происходит при температурах 380-460 К [8-10].

Как показывают исследования термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [8,9], кинетика отжига F- и V_2 -центров сложна. Максимум соответствующего пика ТСЛ сдвигается в сторону более высоких температур при увеличении дозы [8,9] и при повышении температуры облучения кристалла [9]. Эффективность накопления F- и V_2 -центров имеет максимум при температуре 250 К [9].

Для более подробного изучения кинетики и параметров термического отжига F- и V_2 -центров кристаллы KCl были исследованы методом фракционного термовысвечивания (ФТВ), позволяющим в ходе отжига центров следить за величиной средней энергии активации этого процесса [11,12].

Методика эксперимента

Для оценки средней энергии активации отжига центров методом ФТВ используется осциллирующий режим нагрева образца, заключающийся в следующем. Температура образца периодически повышается, а затем понижается на величину ΔT , равную в наших экспериментах $0,1 T$, где T - максимальная температура данной осцилляции. Кроме того, максимальная температура каждой последующей осцилляции превышает максимальную температуру предыдущей на величину, равную в наших экспериментах $0,005 T$. Этим достигается постепенный, стимулирующий отжиг центров нагрев образца. Средняя энергия активации при этом вычисляется по температурной зависимости интенсивности люминесценции во время нагрева и последующего охлаждения образца. Этим учитывается непостоянство концентрации центров во время измерений.

Отметим, что измеренное этим методом значение энергии активации в случае наложения множества "элементарных" рекомбинационных процессов, характеризующихся различными по величине энергиями активации, имеет смысл среднего зна-

чения, где весом служит относительный вклад каждого "элементарного" процесса в интенсивность рекомбинационной люминесценции в рассматриваемый момент времени.

Исследованы образцы в виде пластинок размером $6 \times 6 \times 0,2$ мм³, выколотые из монокристаллического, очищенного 60-кратной зонной плавкой слитка KCl. Образцы были прикреплены к держателю силиконовым каучуком. Для отжига дефектов, возникающих в образцах при выкалывании и креплении, последние перед измерением в течение приблизительно 30 мин выдерживали в вакууме при температуре 480 К. Возбуждение производили рентгеновским излучением трубки БОВ2-W (напряжение 45 кВ, сила тока 15 мА) через алюминиевый фильтр, толщина которого примерно 1 мм. Доза облучения варьировалась путем изменения времени возбуждения. Дополнительные измерения показали, что спектральный состав ТСЛ соответствует α -люминесценции, поэтому при исследованиях методом ФТВ измеряли интегральную люминесценцию кристаллов KCl фотоэлектронным умножителем ФЭУ-79.

Результаты

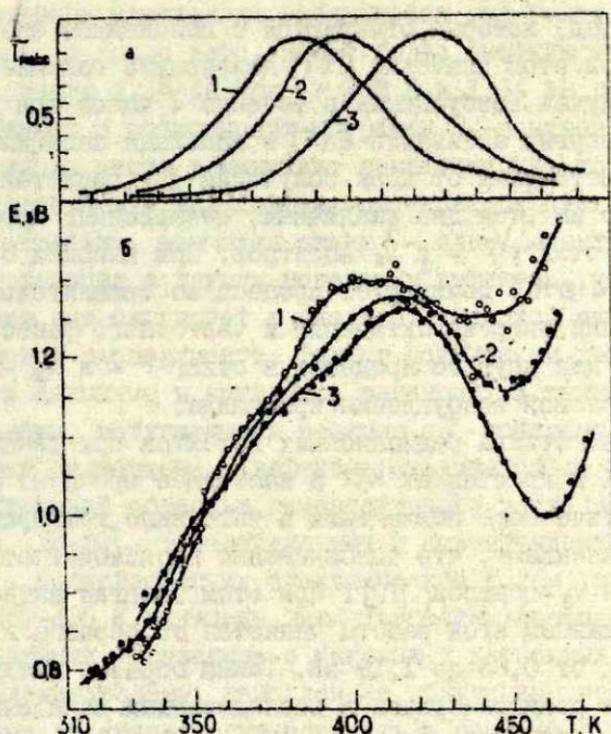
Кривая ТСЛ, полученная в экспериментах методом ФТВ, представляет собой температурную зависимость высвеченной в каждом цикле нагрев - охлаждение парциальной светосуммы (см. рис., а). Эффективная скорость нагрева при этом равна скорости повышения температуры от цикла к циклу. В проведенных нами измерениях она была на порядок меньше скорости нагрева образца в большинстве измерений ТСЛ и достигала $0,1-0,2$ К \cdot с⁻¹. Видно, что отжиг F- и V₂-центров проявляется как характерный V₂-пик ТСЛ. Заметный рост ТСЛ в зависимости от условий облучения образца начинается при температуре приблизительно 340 К с энергией активации $0,88-0,95$ эВ (см. рис., б). При повышении температуры одновременно с ростом интенсивности ТСЛ растет и средняя энергия активации. Она достигает некоторой максимальной вели-

чин; при дальнейшем повышении температуры образца наблюдается уменьшение энергии активации. При температурах, соответствующих высокотемпературному "хвосту" V_2 -пика ТСЛ, средняя энергия активации процесса проходит через минимум и снова увеличивается. Рост средней энергии активации может быть вызван тем, что при этих температурах начинается отжиг других, термически более стабильных дефектов. Существование таких дефектов в кристаллах КСЛ выявлено, например, в работе [13].

Рассмотрим влияние условий возбуждения на кинетику отжига F - и V_2 -центров. Сдвиг максимума V_2 -пика ТСЛ при изменении дозы и температуры облучения (см. рис., а) согласуется со сдвигом, отмеченным в работах [8,9]. Кроме того, меняется также температурная зависимость средней энергии активации отжига F - и V_2 -центров $\hat{E}(T)$ (см. рис., б).

В интервале температур 340–380 К температурные зависимости средней энергии активации качественно не меняются при всех трех (см. рис.) дозах и температурах облучения. Небольшие количественные отличия в энергиях активации могут быть вызваны тем, что в термостимулированной люминесценции наряду с отжигом F - и V_2 -центров проявляется, особенно при малой дозе облучения, отжиг кристаллических центров. Можно заключить, что отжиг F - и V_2 -центров в интервале температур 340–380 К, независимо от концентрации и условий создания этих центров, обусловлен одним и тем же процессом, который, однако, характеризуется переменной энергией активации.

Ход кривой $\hat{E}(T)$ при температурах выше 370 К коррелирует с положением V_2 -пика ТСЛ. При условиях возбуждения, когда максимум пика ТСЛ оказывается сдвинутым в сторону низких температур (малая доза и/или низкая температура облучения), максимальная средняя энергия активации достигает большего значения и слабее проявляется последующее уменьшение $\hat{E}(T)$. Следует отметить факт, что в случае облучения в течение 1 часа при 200 К (кривая I на рис., б) $\hat{E}(T)$ в интервале температур 395–410 К почти постоянна, а основная



Температурные зависимости высвеченной в цикле нагрев - охлаждение парциальной светосуммы (кривая ТСЛ) (а) и средней энергии активации отжига F- и V₂-центров (б) кристалла КСl, облученного при температуре 200 К I час (кривые 1), при 200 К II часов (кривые 2), при 300 К 4 часа (кривые 3).

Максимальная интенсивность ТСЛ, отн.ед.: кривая 1 - 1; кривая 2 - 5,5; кривая 3 - 3,5.

доля светосуммы пика ТСЛ высвечена (кривая 1 на рис., а). Вероятнее всего, что в рассматриваемых условиях возбуждения $\hat{E}(T)$ уже достигает своего максимального значения ($E_{\text{макс}} = 1,30 \pm 0,02$ эВ).

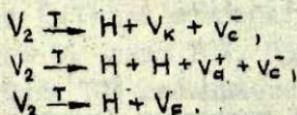
Сравнение кривых 1-3 на рис. показывает, что смещение максимума пика ТСЛ в сторону более высоких температур сопровождается увеличением относительного количества тех

F- и V_2 -центров, которые отжигаются с пониженной энергией активации. При этом значение $\hat{E}(T)$ непрерывно понижается (1,03 эВ в случае возбуждения в течение 4 часов при 300 К). Такой спад энергии активации $\hat{E}(T)$ и линейная зависимость запасенной светосуммы от дозы облучения [9] свидетельствуют о том, что имеются два различных, независимых процесса, приводящих к отжигу F- и V_2 -центров. При высоких температурах ($T > 410$ К) доминирует процесс со сравнительно меньшими значениями энергии активации и частотного фактора. Вклад одного или другого процесса в отжиг F- и V_2 -центров зависит от условий возбуждения кристалла.

Механизм отжига радиационных дефектов при температуре выше 300 К в кристаллах KCl в настоящее время не выяснен. Измерения оптического поглощения в интервале температур 410-500 К показывают, что одновременно происходит отжиг F-центров, V_2 - и V_3 -центров [10]. При этом энергия активации процесса по данным этой работы меняется от образца к образцу в пределах от 0,86 до 1,19 эВ. Таким образом активной компонентой в реакции отжига в исследованных нами очищенных кристаллов KCl могут быть как F-, так V_2 -центры.

В рассматриваемом интервале температур представляются возможными несколько механизмов отжига радиационных дефектов.

Во-первых, имеет место термостимулированный распад дефектов на подвижные. Например, имеются по крайней мере 3 возможности распада V_2 -центров [14-16]:



Последняя реакция протекает при фотовозбуждении V_2 -центров [14]. Непосредственная тепловая ионизация F-центров представляется маловероятной из-за малости энергии активации отжига F- и V_2 -центров.

Во-вторых, может происходить термостимулированная миграция V_2 - или F-центров. Диффузия F-центров в аддитив-

но окрашенных кристаллах наблюдается при более высоких температурах, и кроме того, имеет более высокую энергию активации, равную 1,35 эВ при $T > 830$ К и 1,64 эВ при $T < 830$ К [17]. Данных о возможности миграции V_2 -центров нет. Если бы она имела место в кинетике рекомбинации, то должна была бы представляться как диффузионно-контролируемый процесс.

В-третьих, возможен отжиг F- или V_2 -центров в результате их реакции с другим подвижным дефектом, который освобождается или мигрирует с энергией тепловой активации, наблюдаемой в эксперименте. Такими подвижными дефектами могут быть анионные и катионные вакансии, а также междоузельные катионы, вступающие в реакцию с F-центрами. В ряде работ отжиг радиационных дефектов связывался со структурно-чувствительной областью температурного роста ионной проводимости [18-20]. В возбужденных и невозбужденных кристаллах KCl, поляризованных электрическим полем, при температурах 350-430 К выявлены пики термостимулированных токов деполяризации, связанные с миграцией катионных вакансий [18]. Следовательно, накопленные облучением неравновесные катионные вакансии могут вступить в реакцию с V_2 -центрами ($V_2 + v_c^- \rightarrow 2V_F + i_a^-$ [19]) или с F-центрами [18, 20].

Для объяснения обнаруженных методом ФТВ изменений энергии активации отжига V_2 - и F-центров в представленных третьего механизма необходимо дополнительно предположить, что в кристалле имеется множество источников неравновесных катионных вакансий с различными энергиями их делокализации, превышающими энергию активации катионных вакансий (0,76 эВ по данным работы [21]), и этим обусловлено постепенное увеличение энергии активации в интервале температур 340-410 К. Следует также допустить, что при больших дозах, а также при высокой температуре облучения происходит преимущественное накопление крупных агрегатов вакансий, а в ходе отжига они диссоциируют с уменьшенными величинами энергии активации и частотного фактора, вызывая соответствующее смещение пика ТСИ.

Если осуществляется механизм теплового распада V_2 -центров на подвижные дефекты или происходит термостимулированная миграция V_2 -центров, причиной непостоянства энергии активации отжига может быть неэквивалентность этих центров. При этом имеются по крайней мере 3 возможности.

1. При облучении происходит агрегатизация V_2 -центров с сохранением их молекулярной структуры [8]. Из установленных закономерностей смещения V_2 -пика ТСМ при изменении дозы и температуры облучения следует, что отжиг агрегатов по сравнению с отжигом одиночных V_2 -центров происходит при более высоких температурах. Следует также принять, что отжиг агрегатов характеризуется меньшими значениями энергии активации и частотного фактора.

2. Часть V_2 -центров возмущена другими дефектами. Представляется вероятным, что возникающие во время облучения междоузельные катионы могут стабилизироваться в окрестности V_2 -центров [16].

3. При облучении создаются близкорасположенные комплексы V_2 - и F-центров; первичная реакция, приводящая к отжигу этих центров, характеризуется пониженной, по сравнению с энергией невозмущенных центров, энергией активации.

Можно ожидать, что в последних двух случаях вид распределения V_2 -центр - возмущающий дефект по взаимным расстояниям в широком интервале доз облучения не будет зависеть от числа накопленных радиационных дефектов, т.е. величина дозы облучения не будет влиять на температурную зависимость средней энергии активации. Следовательно, рост энергии активации в интервале температур от 340 до 410 К в рамках рассматриваемого механизма можно объяснить отжигом возмущенных V_2 -центров.

Выводы

1. Методом ЭТВ установлено, что V_2 -пик ТСЛ, обусловленный отжигом F- и V_2 -центров, в кристалле KCl является сложным. Энергия активации отжига F- и V_2 -центров $\hat{E}(T)$ меняется с температурой и проходит через максимум. Этот сложный V_2 -пик обусловлен двумя процессами, существенно отличающимися величиной частотного фактора. Низкотемпературная часть V_2 -пика ТСЛ связана с процессом, который характеризуется переменной энергией активации от 0,85 до 1,20 эВ. В высокотемпературной части V_2 -пика ТСЛ доминирующим становится процесс, характеризующийся пониженными значениями энергии активации и частотного фактора. Сдвиг V_2 -пика при изменении дозы и температуры облучения кристалла объясняется изменением вклада каждого из процессов в отжиг F- и V_2 -центров.

2. Вопрос о механизме термического отжига F- и V_2 -центров при температуре, превышающей 300 К, остается открытым. Существенную роль в нем играет агрегатизация и коррелированное распределение радиационных дефектов.

Авторы приносят глубокую благодарность Р.И.Гиндиной за любезно предоставленные очищенные образцы KCl и ценные дискуссии при выполнении исследовательской работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T. F Center Formation in KCl Crystals by Pulsed Electron Beam at 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, vol.26, p.1000-1006.

2. Лушик Ч.Б., Гиндина Р.И., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Ямсон Н.А. Радиационное создание катионных вакансий в нитридных кристаллах $A^+ V^{\bullet}$. - "Изв.АН СССР, Сер.физ.", 1974, т.38, с.1225-1226.

3. Herah H.N. Spectra of Halogen Solutions and V Bands in Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1957, vol.105, p.1410-1411.
4. Winter E.M., Wolfe D.R., Christy R.W. Dichroism of V Bands in Potassium and Rubidium Halides. - "Phys.Rev.", 1969, vol.186, p.949-952.
5. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers in KCl and KBr by Prolonged X Irradiation at Low Temperatures. - "Phys.Rev. A.:Gen.Phys.", 1965, vol.138, p.893-911.
6. Itoh N. Photochemistry of V Centres in Alkali Halides X-Rayed near 200 K. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, vol.27, p.197-203.
7. Лушик Ч.Б., Гиндина Р.И., Ыги У.В., Плом Л.А., Пунг Л.А., Тейслер Э.С., Эланго А.А., Янсон Н.А. Распад электронных возбуждений на катионные Френкелевские дефекты в щелочно-галогидных кристаллах. - "Тр.Ин-та физ.АН ЭССР", 1975, № 43, с.7-61.
8. Белова Н.С., Шуралева Е.И., Мелик-Гайказян И.Я. Исследования центров захвата дырок в щелочно-галогидных ионитных кристаллах люминесцентными методами. - Тезисы XXIII Всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.81.
9. Гиндина Р.И.; Плом Л.А., Маароос А.А., Пыллу-саар Ю.В. Центры окраски в кристаллах KCl повышенной чистоты. - "Ж.прикл.спектроскопии", 1977 (в печати).
10. Seretlo J.R. Annealing of Defects Produced by Room Temperature Irradiation in Nominally Pure KCl Crystals (I). - "Phys.status solidi, a", 1972, vol.10, p.639-650.
11. Gobrecht H., Hofmann D. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, vol.27, p.509-522.
12. Була В.Г., Тале И.А. Алгоритмизация измерений спектров фракционного термосвечения в ионных кристаллах с применением УВМ. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.197-223.
13. Ratnam V.V., Cartia R.K. Photostimulated Glow Curve Method of Isolating Thermoluminescence Peaks. - "Phys. status solidi, a", 1975, vol.27, p.627-632.
14. Пунг Л.А., Лушик А.Ч. Парамагнитные и непарамагнитные дырочные центры в кристаллах KBr. "Физ.твердого тела", 1976, т.18, с.1176-1178.

15. Круминыш В.Я., Бауманис Э.А. Генерация и термическое разрушение V_2 -центров в KBr. "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.245, с.99-110.

16. Круминыш В.Я., Бауманис Э.А. Рекомбинационные механизмы генерации и терморазрушения V_2 -центров в кристаллах KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1976, т.254, с.101-128.

17. Kuczynski G.G., Byun J.J. Diffusion of F-Centers in KCl Crystals. - "Phys. status solidi", b", 1972, vol.50, p.367-377.

18. Зирап В.Э., Гравер В.Е., Круминыш И.Л. Ионно-электронные процессы при создании и разрушении радиационных дефектов в KCl и KBr. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.61-62.

19. Измаилов Ш.И., Зайтов Ф.Н., Арапов Б.А. Термическое обесцвечивание V_2 - и F-полос в кристаллах KCl с двухвалентными примесями. - Тезисы XIII Всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.74.

20. Зайтов Ф.Н. Об устойчивости F-центров окраски в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. - "Тр. Ин-та физ. и астроф. АН ЭССР", 1961, № 15, с.138-148.

21. Fuller R.G., Marquardt Ch.L., Reilly M.H., Wells J.C.. Ionic Transport in Potassium Chloride. - "Phys. Rev.", 1968, vol.176, p.1036-1045.

Статья поступила 16 декабря 1976 года.

В.П.Зейкагс, А.Н.Родионов, И.Я.Круминьш
 Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

ИОННАЯ ПРОВОДИМОСТЬ КРИСТАЛЛОВ КСІ С ПРИМЕСЬЮ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Экспериментальные результаты относительно ионной проводимости кристаллов КСІ и КСІ- K_2SO_4 анализированы на базе модели решетки с пятью видами дефектов: свободными катионами и анионными вакансиями, парами вакансий, комплексами сульфат-ион - анионная вакансия и свободными сульфат-ионами. Концентрации свободных носителей заряда - вакансий рассчитаны с учетом температурной зависимости степени ассоциаций сульфат-ионов с зарядокомпенсирующими анионными вакансиями. Эта зависимость определена по спектрам инфракрасного поглощения кристаллов.

В в е д е н и е

Для изучения концентраций и подвижностей дефектов, а также взаимодействий между ними в ионных кристаллах в основном пользуются данными ионной проводимости и диффузии. Соответствующие измерения как чистых кристаллов, так и кристаллов с примесью двухвалентных ионов позволяют определить параметры образования и миграции вакансий решетки. Растворимость двухвалентных ионов металлов $- Me^{2+}: Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}$ и др. в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК) позволяет широко варьировать концентрации катионных вакансий. Поэтому энергетические параметры последних определены со значительной точностью [1]. Ситуация более сложна с концентрациями анионных вакансий. Двухвалентные анионы ($A^{2-}: CO_3^{2-}, SO_4^{2-}$ и др.) в ЩГК имеют сильно ограниченную растворимость [2,5].

и возможность существенно изменять концентрации анионных вакансий практически исключается. В связи с этим затруднительно определение доли вакансий, ассоциированных примесными анионами. При достаточно высоких температурах обычно предполагается, что степень ассоциации зарядокompенсирующих анионных вакансий с двухвалентными анионами незначительна и поэтому все вакансии считаются свободными [2,3,5]. Тогда отношение расчетной и экспериментально измеряемой ионной проводимости кристалла становится функцией концентрации примеси и расчет существенно расходится с экспериментом [6]. В связи с этим необходимо точно определить температурную зависимость доли свободных анионных вакансий и оценить реальный вклад последних в процессы переноса.

В работах [7-9] было показано, что в кристаллах KCl и KBr степень ассоциации аниона SO_4^{2-} с анионной вакансией в зависимости от температуры можно определить непосредственно по ИК-спектрам поглощения кристаллов.

В случае небольших концентраций двухвалентных примесей наиболее обоснованной является модель решетки с пятью видами дефектов: свободными катионными и анионными вакансиями, парами вакансий, двухвалентными ионами (Me^{2+} или A^{2+}) в свободном состоянии и комплексами двухвалентный ион - зарядокompенсирующая вакансия (катионная или анионная, соответственно) [1].

В настоящей работе изучается конная проводимость кристаллов KCl с примесью сульфат-ионов в широком интервале температур. Экспериментальные данные (из литературы и оригинальные) анализируются на базе расчетов пятидефектной модели.

Теоретические расчеты

Ионная проводимость с учетом вклада катионных и анионных вакансий описывается в виде [1]:

$$\sigma_T = \frac{4Ne^2a^2}{k} \cdot \eta (n_c \omega_c + n_a \omega_a), \quad (1)$$

где N — число ионов в единице объема, e — заряд электрона, a — расстояние между анионом и катионом, k — постоянная Больцмана, n_c , n_a — равновесные концентрации свободных катионных и анионных вакансий, ω_c , ω_a — вероятности прыжка соответствующей вакансии в единицу времени, η — фактор торможения заряженного дефекта.

Вероятность прыжка определяется выражением

$$\omega = \nu \cdot \exp\left(-\frac{\Delta g}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\Delta g = \Delta h - \Delta S \cdot T$ — высота потенциального барьера, ν — эффективная частота колебаний иона в начальном положении.

Фактор торможения в приближении Дебая-Хюккеля приводим из [1]:

$$\eta = 1 - \frac{e^2 \alpha}{7,243 \varepsilon \cdot kT (1 + 4,828 \alpha \cdot a + 4 \alpha^2 a^2)} \quad (3)$$

где ε — диэлектрическая проницаемость, а постоянная экранирования Дебая-Хюккеля

$$\alpha^2 = \frac{32 \pi e^2}{\varepsilon \cdot R^3 \cdot kT} n_a,$$

R — максимальное расстояние между дефектами в ассоциированном состоянии. Для комплекса $SO_4^{2-} \cdot V_a^{+}$ полагаем $R = 2a$, а для пар вакансий — $R = a\sqrt{3}$.

Теперь определим концентрации n_c и n_a . В предположении, что примеси не меняют колебательный спектр кристалла, равновесное состояние дефектов в рамках модели описывается простой системой уравнений. Напишем эту систему для случая примеси сульфат-ионов, с учетом кулоновского взаимодействия

между заряженными дефектами (приближение Лидьярда-Дебая-Хюккеля-ЛДХ [1]):

$$n_a \cdot n_c = \exp\left(-\frac{g_s - \gamma}{kT}\right) \equiv n_s^2, \quad (4)$$

$$\frac{n_{ai}}{n_a(n_i - n_{ai})} = 12 \exp\left(-\frac{g_{ai} - \gamma}{kT}\right) = K_1(T), \quad (5)$$

$$\frac{n_p}{n_a \cdot n_c} = 6 \exp\left(\frac{g_p - \gamma}{kT}\right) = K_2(T), \quad (6)$$

$$n_a = (n_i - n_{ai}) + n_c, \quad (7)$$

$$\gamma = \frac{e^2 z^2}{\epsilon(1 + \alpha R)}, \quad (8)$$

где n_{ai} - концентрация комплексов, n_i - общая концентрация сульфат-ионов в кристалле, n_p - концентрация пар вакансий, g_s , g_{ai} , g_p - свободные энергии Гиббса образования дефектов Шоттки, связи комплекса и пары вакансий.

Определенные из системы уравнений (4-8) равновесные концентрации n_c и n_a подставляются в (1) для расчета ионной проводимости.

Методика эксперимента

Кристаллы KCl выращивали из расплава методом Киропу-лоса в атмосфере азота. Соль марки ос.ч. предварительно прогревали в вакууме при температуре 500°C в течение несколько часов. Концентрация примеси в виде соли K_2SO_4 достигала 10^{-4} - 10^{-3} мол.доли в расплаве. Увеличение концентрации приводило к образованию отдельной фазы в кристаллах [10]. Возможность образования в кристаллах комплексов $\text{Ca}^{2+} \cdot \text{SO}_4^{2-}$ исключали применением метода высаживания ионов Ca^{2+} силикатами - добавлением небольшого количества SiO_2 в расплав [11].

Ионную проводимость и ИК-спектры измеряли на моно-

кристаллических образцах в виде пластинок размером $10 \times 10 \times 1$ мм. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20. Методика измерения ионной проводимости описана в работе [12].

Результаты и анализ

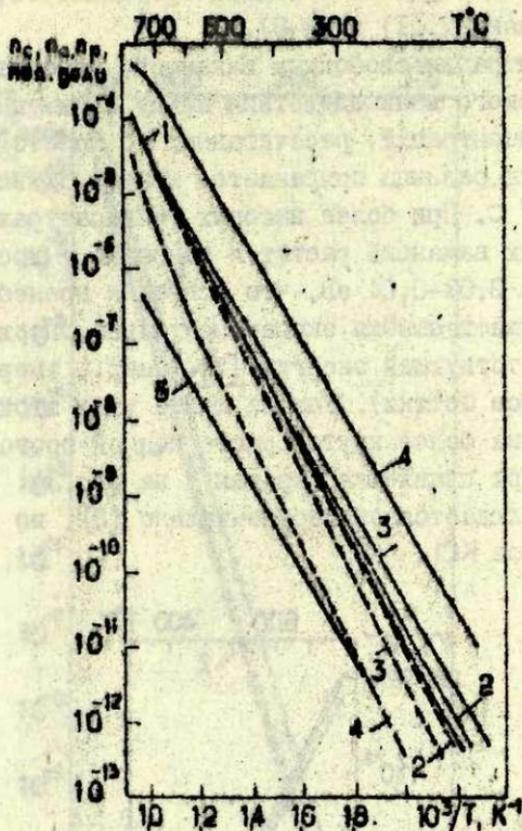
Методика решения системы уравнений (4-8) подробно описана в работе [9], поэтому проведем только краткий анализ результатов расчета. (Параметры расчета приведены в табл. На рис. 1, 2, 3, показаны равновесные концентрации ва-

Т а б л и ц а

Параметры расчета для кристаллов KCl

Параметр	Численное значение	Ед. измерения
N	$1,603 \cdot 10^{22}$	см^{-3}
a	3,14	Å
ν	$4,25 \cdot 10^{12}$	с^{-1}
e^2	$14,39 \cdot 10^{-8}$	эВ·см
ε	$\varepsilon(T)$	—
h_s	2,52	эВ
S_s/k	8,4	—
h_p	1,34	эВ
S_p/k	11,25	—
Δh_c	0,74	эВ
$\Delta S_c/k$	2,88	—
Δh_a	0,90	эВ
$\Delta S_a/k$	4,34	—
h_{ai}	2,34	эВ
S_{ai}/k	21,40	—

Наст.
рабо-
та

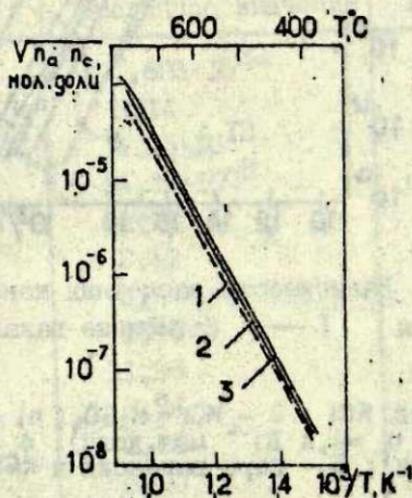


Р и с. 1. Зависимость расчетных концентраций вакансий от температуры (— катионные вакансии, --- анионные вакансии);

1 - чистый KCl ; 2 - $KCl - K_2SO_4$ ($n_i = 5 \cdot 10^{-7}$ мол. доли);
 3 - $KCl - K_2SO_4$ ($n_i = 4,4 \cdot 10^{-6}$ мол. доли); 4 - $KCl - K_2SO_4$ ($n_i = 5 \cdot 10^{-4}$ мол. доли); 5 - пары вакансий в KCl .

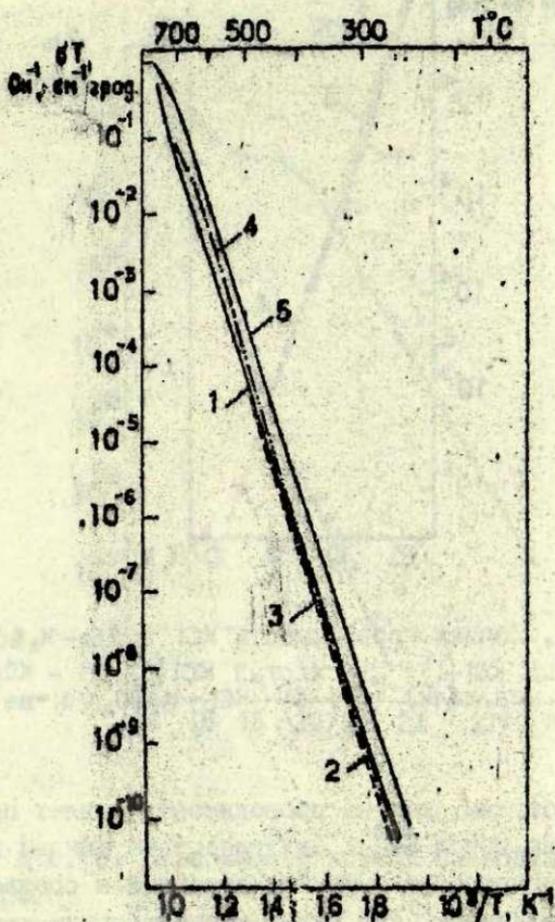
кансий, дефектов Шоттки и ионной проводимости, рассчитанной по уравнениям (1) и (4-8).

Концентрации свободных вакансий, рассчитанные с учетом кулоновского взаимодействия между заряженными дефектами, выше концентраций, рассчитанных по простой теории ассоциаций. Эта разница сохраняется меньше 3% вплоть до температур 650°C . При более высоких температурах концентрация свободных вакансий растет и поправка γ достигает величины порядка 0,03-0,04 эВ, что все-таки пренебрежимо мало: она не превышает ошибки экспериментально определенной величины соответствующей энергии [1] (напр., энергии образования дефектов Шоттки). Тем не менее учет этой поправки сказывается на более крутом росте ионной проводимости вблизи температуры плавления (кривая I на рис.3). Такой ход процесса наблюдается экспериментально [3], по крайней мере для кристаллов KCl.



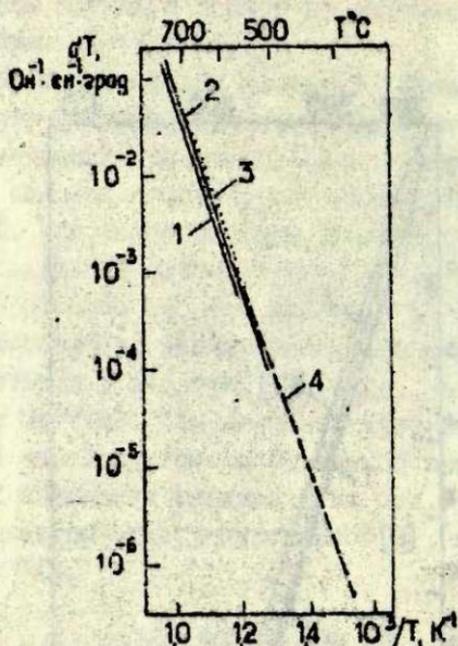
Р и с. 2. Зависимость расчетной концентрации дефектов Шоттки ($Vn_a n_c$) от температуры.

1 - без учета кулоновского взаимодействия [9]; 2 - с учетом кулоновского взаимодействия в чистом KCl; 3 - то же для KCl-K₂SO₄ ($n_i = 5 \cdot 10^{-4}$ мол. доли).



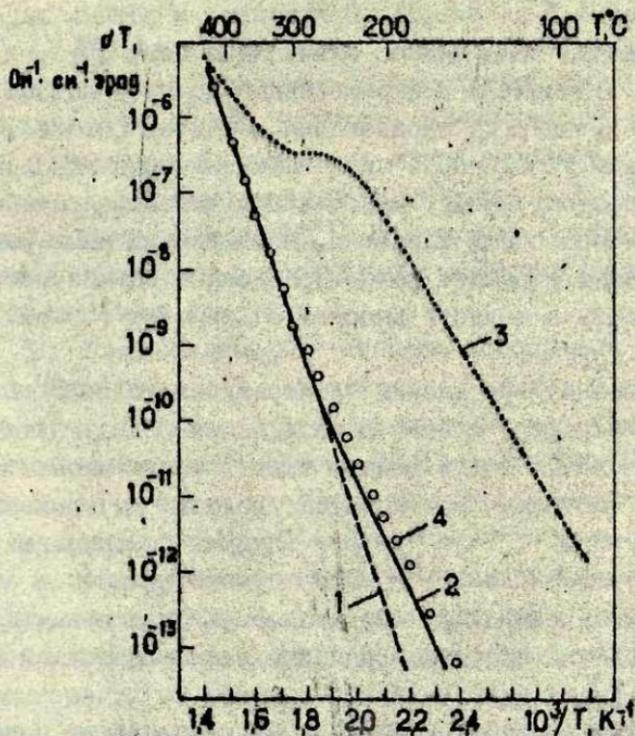
Р и с. 3. Зависимость ионной проводимости от температуры (расчет);

1 - чистый KCl; 2 - KCl-K₂SO₄ (n_i = 5 · 10⁻⁷ мол.доли);
 3 - KCl-K₂SO₄ (n_i = 4,4 · 10⁻⁸ мол.доли); 4 - KCl-K₂SO₄ (n_i =
 = 5 · 10⁻⁹ мол.доли); 5 - KCl-K₂SO₄ (n_i = 5 · 10⁻⁴ мол.доли).



Р и с. 4. Ионная проводимость KCl и KCl-K₂SO₄ [1, 5, 13].
 1 - чистый KCl [1]; 2 - чистый KCl [5]; 3 - KCl-K₂SO₄
 (n_i = 2,54 · 10⁻⁷ мол.доли) [5]; 4 - KCl-K₂SO₄ (n_i - не опр.) [13].

Теперь обсудим, как на проводимость влияет присутствие в кристалле ионов SO₄²⁻. Двухвалентные анионы в ШК увеличивают концентрацию анионных вакансий и соответственно уменьшают катионных. При малых концентрациях ионов SO₄²⁻ (n_i < 5 · 10⁻⁶ мол.доли) преобладание анионных вакансий над катионными невелико (кривые 2,3 на рис.1). Однако уменьшение катионной компоненты проводимости не компенсируется приростом анионной компоненты, так как подвижность катионных вакансий больше подвижности анионных [1]. В результате суммарная проводимость кристалла становится меньше проводимости чистого кристалла (кривые 2,3 на рис.3). С увеличением концентрации сульфат-ионов (n_i > 10⁻⁶ мол.доли) прирост концентрации анионных вакансий становится значитель-



Р и'о. 5. Зависимость ионной проводимости КСІ от температуры.

1 - чистый КСІ (расчет); 2 - чистый КСІ; 3, 4 - КСІ-
 K_2SO_4 ($n_1 = 8 \cdot 10^{-7}$ мол.доли) - при нагреве и охлаждении
 закаленного кристалла.

ны (кривая 4 на рис.1) и проводимость анионного характера (кривые 4,5 на рис.3). Полученные в разных лабораториях результаты пока сильно отличаются (см. [5]), и в связи с этим отличаются и определенные по этим данным параметры (напр., энергия образования дефектов Лоттки). Нами использованы усредненные численные значения параметров (см. табл.), поэтому расчет имеет в большей мере качественный, чем количественный характер. Проведенный нами расчет достаточно точно отражает концентрационные зависимости ионной проводимости в области высоких температур (см. рис.3 и рис.4).

Исследования при низких температурах (от 430°C до комнатных температур) ионной проводимости подвергнутых отжигу кристаллов KCl подтверждают теоретически рассчитанную зависимость, которая сохраняется вплоть до температур $270-280^{\circ}\text{C}$ (кривые 1,2 на рис.5). Следует предполагать, что при температурах около 270°C скорость установления равновесия становится сравнимой со скоростью охлаждения кристалла и начинается частичное замораживание свободных носителей заряда (вакансий).

При закалке кристаллов KCl и KBr происходит агрегация катионных и анионных вакансий [14]. Повышение температуры стимулирует разрушение агрегатов, и максимальная скорость процесса наблюдается в районе температур $260-280^{\circ}\text{C}$. Ионная проводимость при нагреве закаленного кристалла характеризуется тем, что она имеет максимум в том же районе температур (кривая 3 на рис.5). Очевидно, при нагреве закаленного кристалла агрегаты вакансий разрушаются. Во время процесса часть сверхравновесных вакансий уходит в стоки (внутренние поверхности, микротрещины, дислокации), а часть (анионные) - захватывается сульфат-ионами. В результате отжига концентрация свободных носителей приближается к равновесной и разность значений ионной проводимости закаленного и незакаленного кристалла сокращается.

Выводы

1. Двухвалентные ионы, растворенные в щелочно-галогидных кристаллах, изменяют концентрации свободных анионных и катионных вакансий. Величина изменений обусловлена степенью ассоциации (в конечном счете энергией связи) примесного иона с зарядокompенсирующей вакансией. В случае молекулярных ионов (напр., SO_4^{2-}) информация о параметрах взаимодействия примесных и собственных дефектов дают исследования ИК-спектров кристаллов.

2. В кристаллах KCl степень ассоциации сульфат-иона и анионной вакансии значительна вплоть до температур 600-650° C. В связи с этим добавление небольших концентраций (последние лимитируются малой растворимостью) сульфат-ионов незначительно изменяет концентрации свободных вакансий и, соответственно, ионной проводимости.

3. Ионная проводимость кристаллов KCl с примесью сульфат-ионов может быть достаточно точно теоретически проанализирована на основе пятидефектной модели в интервале температур от температуры плавления до 270-280° C. Ниже этой температуры предполагается начало агрегатизации вакансий и отклонение их концентраций от равновесных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Point Defects in Solids. Vol.1. General and Ionic Crystals. Plenum Press. New York, London, 1972, p.1-200.

2. Chandra S., Rolfe J. Ionic Conductivity of Potassium Bromide Crystals. - "Can.J.Phys.", 1971, vol.49, p. 2098-2105.

3. Chandra S., Rolfe J. Ionic Conductivity of Potassium Chloride Crystals. - "Can.J.Phys.", 1970, vol.48, p. 412-418.

4. Beniers M., Beniere F., Chemla M. Diffusion and Solubility of SO_4^{2-} in NaCl and KCl Single Crystals. - "Solid-State Commun", 1973, vol.13, p.1339-1343.
5. Beniere M., Chemla M., Beniere F. Vacancy Pairs and Correlation Effects in KCl and NaCl Single Crystals. - "J.Phys.Chem.Solids", 1976, vol.37, p.525-538.
6. Wintle H.J. Schottky and Anion Vacancy Parameters in KBr. - "Phil.Mag.", 1975, vol.31, p.723-726.
7. Закис Ю.Р., Зейкато В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.187-196.
8. Закис Ю.Р., Зейкато В.П. Кинетика процесса захвата анионных вакансий примесными сульфат-ионами в кристаллах KBr. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.138-143.
9. Зейкато В.П., Родионов А.И. Определение равновесных концентраций дефектов в KCl и KBr с примесью сульфат-ионов. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1976, т.251, с.48-56.
10. Lehmann G., Coker E.H., Scott A.B. New Electron-Excess Color Centers in KCl : Effect of O^{2-} and SO_4^{2-} Ions. - "J.Solid State Chem." 1972, p.243-249.
- II. Андреев Т.А. Взаимодействие примесей в расплаве NaCl. - "Физ.твёрдого тела", 1967, т.9, с.83-87.
12. Зирая В.Э., Гравер В.Е., Круминьш И.А. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполаризации в кристаллах KBr. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.245, с.129-141.
13. Gruzevsky P.M., Scott A.B. Ionic Conductivity of KCl Containing Sulfate Ions. - "J.Phys.Chem.Solids", 1961, vol.21, p.128-131.
14. Zakis J.R., Zeikats V.P. On the Anion Vacancy Migration and Trapping in KCl and KBr. - "Colour Centres in Ionic Crystals", 1971, Reading, England.
15. Yuen P.S., Allnatt A.R. The Effect of Defect Interactions on the Vacancy Concentration in Pure Sodium Chloride. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1975, vol.8, p.2213-2218.
16. Chandra S., High Temperature Dielectric Constant of KJ. - "Can.J.Phys.", 1969, vol.47, p.969-973.

Статья поступила 5 ноября 1976 года.

В.П.Зейкато
Латвийский государственный университет им.Петра Стучки

РАДИАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ КСI И КВr С ПРИМЕСЬЮ СУЛЬФАТА И СЕРЕБРА

Радиационные процессы в кристаллах КСI и КВr, содержащих ионы сульфата и серебра, изучены по данным спектров поглощения. Установлено, что комплексы $SO_4^{2-} \cdot \nu_2^+$ в этих кристаллах остаются радиационно устойчивыми при воздействии рентгеновского излучения до 5-6 часов, а комплексы $SO_4^{2-} \cdot Ag^+$ под таким воздействием разрушаются, образуя комплексы $SO_4^{2-} \cdot \nu_2^+$.

При исследовании ионных процессов в щелочно-галогенидных кристаллах (ШГК) с использованием молекулярного аниона SO_4^{2-} в качестве индикатора [1-3] основное внимание обращалось на ионные процессы, происходящие в кристалле под влиянием температуры, в том числе на изменение равновесных концентраций дефектов, миграцию и захват анионных вакансий, взаимодействие сульфат-ионов с примесными катионами, кинетические процессы при скачкообразном изменении температуры и т.д. Для решения проблемы радиационно-химических превращений в твердом теле представляет интерес использование молекулярных ионов также при исследовании радиационных явлений в кристаллах. В связи с этим мы по спектрам поглощения изучали воздействие рентгеновского излучения на кристаллы КСI и КВr с примесью ионов сульфата и серебра. Рассмотрим эксперимент и полученные данные.

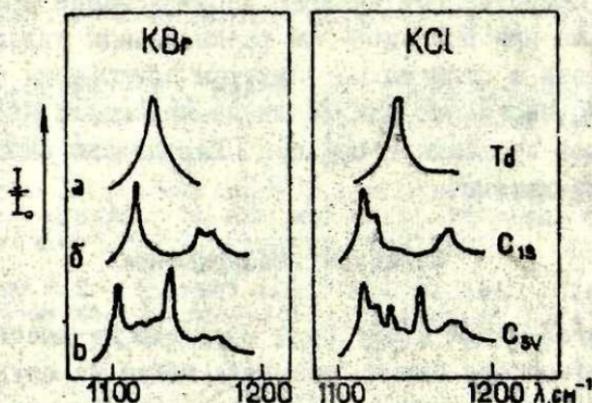
Методика эксперимента

Кристаллы КСI и КВr были выращены из раствора соли марганца ос.ч. в атмосфере азота, применяя метод Киропулоса. Соль предварительно прогревали в вакууме при температуре 150 и 500° С в течение нескольких часов. Ионы SO_4^{2-} вводили в виде K_2SO_4 , а серебро - в виде $AgCl$ или $AgBr$. Концентрация сульфат-ионов в кристаллах составляла $2-5 \cdot 10^{-4}$ мол.%, а серебра - 0,01-0,05 мол.%. Только при таком соотношении в кри-

галлах преимущественная компенсация заряда сульфат-ионов осуществляется междуузельными ионами серебра, т.е. образованием комплексов $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ag}_i^+$. Измерения проводили на монокристаллических пластинках размером $10 \times 10 \times 1$ мм. ИК-спектры регистрировали на спектрометре UR-20, поглощение в видимой и УФ-области спектра измеряли на спектрофотометре АСТАМ VII. В некоторых случаях для измерения спектров при температуре 85 К использовали стандартный криостат. Закалку кристаллов проводили, опуская образцы в жидкий азот. Кристаллы облучали на рентгеновской установке JPC-55 (вольфрамовый анод, напряжение 52 кВ, сила тока 15 мА).

Экспериментальные результаты и обсуждение

Рассмотрим кристаллы $\text{KCl} - \text{K}_2\text{SO}_4$ и $\text{KBr} - \text{K}_2\text{SO}_4$. При введении ионов SO_4^{2-} в матрицу ИТК заряд сульфат-иона компенсирует ближайшая анионная вакансия и в ИК-спектре поглощения валентного колебания иона SO_4^{2-} появляются три полосы [1] (рис. 1, б). После облучения кристаллов KCl и KBr с комплексами $\text{SO}_4^{2-} \cdot \nu_a^+$ рентгеновским излучением до 5-6 часов как при



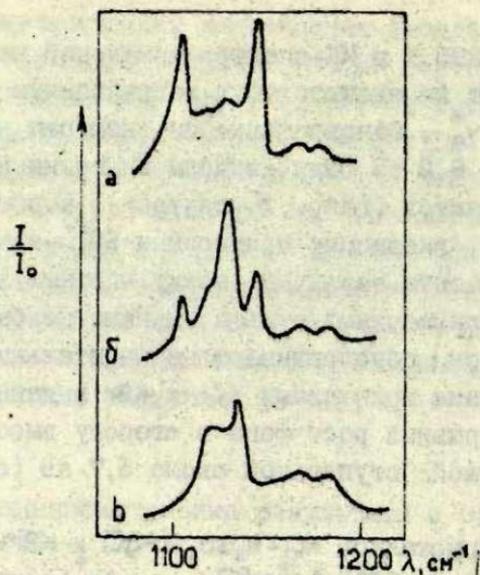
Р и с. 1. ИК-спектры поглощения облученных при 295 К кристаллов KCl и KBr с SO_4^{2-} (а), $\text{SO}_4^{2-} \cdot \nu_a^+$ (б) и $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ag}_i^+$ (в).

T_d, C_{15}, C_{3v} - симметрия соответствующего центра поглощения.

35 К, так и при 295 К в ИК-спектре изменений не наблюдается. Это указывает на значительную радиационную устойчивость комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$. Одновременно по спектрам поглощения в районе от 1,5 до 6,2 эВ были изучены кинетики накопления радиационных дефектов (напр., F-центров), чтобы проверить наличие эффектов, вызванных примесными SO_4^{2-} -ионами. Но в пределах эксперимента различий между чистыми кристаллами и кристаллами с примесными сульфат-ионами не было обнаружено. (Сульфат-ионы обуславливают незначительные изменения спектров поглощения кристаллов KCl и KBr в данной области измерений: непрерывный рост фона в сторону высоких энергий от 4 эВ с небольшой ступенькой около 5,7 эВ (см. также [4,5]).)

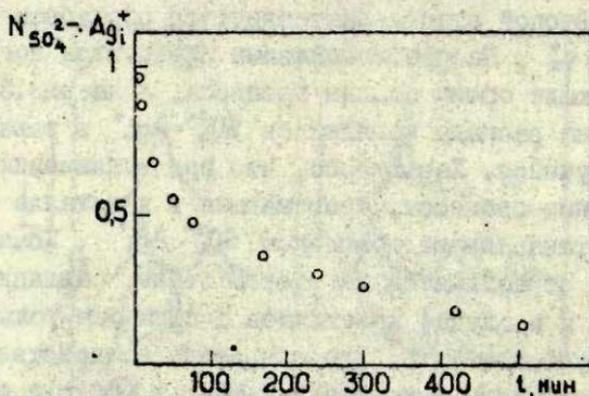
В случае кристаллов KCl-K₂SO₄-AgCl и KBr-K₂SO₄-AgBr образуются комплексы $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$ [3], где Ag_i^+ - междуузельный ион серебра. ИК-спектр этих комплексов в кристаллах KCl и KBr показан на рис. 1, в. Воздействие рентгеновского излучения можно как бы разделить на два этапа. На первом наблюдается уменьшение концентрации комплексов $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$ и одновременный рост числа "свободных" некомпенсированных ионов SO_4^{2-} . Второй этап характеризуется образованием комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$. На рис. 2 показаны ИК-спектры поглощения, соответствующие обоим этапам процесса, а на рис. 3 изображена кинетика распада комплексов $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$ в зависимости от дозы облучения. Характерно, что при выключении радиации релаксационные процессы, протекающие в кристалле на первом этапе, восстанавливают комплексы $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$. Комплексы $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$, образующиеся на втором этапе, радиационно стабильны, как и в случае кристаллов с примесью только сульфат-ионов. Следует отметить, что оба этапа воздействия более отчетливо различимы в кристаллах KCl; в KBr они практически не выделяемы.

Окрашивание кристаллов KCl-Ag и KBr-Ag под действием ионизирующего излучения подробно изучено во многих работах (см., напр., [6, с.175-183, 7, 8]). В этих исследованиях показано эффективное участие серебра как в электронно-дырочных про-



Р и с. 2. ИК-спектр поглощения кристалла $\text{KBr}-\text{K}_2\text{SO}_4$ (0,05 мол. % в расплаве) - AgBr (0,1 мол. % в расплаве).

а - до облучения; б - после облучения в течение 90 мин при комнатной температуре (1-й этап); в - после облучения в течение 500 мин при комнатной температуре (2-й этап).



Р и с. 3. Зависимость числа комплексов $\text{SO}_4^{2-} \cdot \text{Ag}^+$ (N) в кристаллах KBr от длительности облучения при 295 К (t).

ессах (образование Ag^0, Ag^-, Ag^+), так и в ионных процессах (В-центры - ион Ag^- в узле анионной подрешетки). Данные наших экспериментов недостаточны для выявления механизма разрушения комплекса $SO_4^{2-} \cdot Ag^+$. Для этого электронные спектры (1,5-6,2 эВ) малоинформативны, так как серебро в комплексах с сульфатом составляет всего несколько процентов общего содержания серебра в кристалле. Однако некоторые предположения можно сделать. Результаты работы [3] по исследованию процессов термического разрушения и восстановления комплексов $SO_4^{2-} \cdot Ag^+$ в КВг свидетельствуют о междуузельном механизме диффузии серебра. Такая возможность подтверждается также данными работ [9, 10]. Кинетика восстановления комплексов $SO_4^{2-} \cdot Ag^+$ при выключении радиации на первом этапе практически такая же как после термического разрушения комплексов. Поэтому можно предположить, что диффузия ионов серебра и в этом случае осуществляется междуузельным механизмом.

Рассмотрим подробнее процесс радиационного создания комплексов $SO_4^{2-} \cdot V_a^+$. Известно, что радиация в ШТК как создает новые вакансии, так и стимулирует разрушение агрегатов вакансий [11]. С точки зрения компенсации заряда эффективными ловушками анионных вакансий являются свободные ионы SO_4^{2-} . Последние в кристаллах возникают в результате радиации или при термической обработке кристаллов: при нагревании кристалла до температуры, обеспечивающей полную диссоциацию комплексов сульфат-ион - компенсатор заряда с последующей закалкой кристалла. В работах [1, 3] показано, что для комплексов $SO_4^{2-} \cdot V_a^+$ эта температура выше $600-650^\circ C$, а для $SO_4^{2-} \cdot Ag^+$ - около $300^\circ C$. Отметим, что замороженная сверхравновесная концентрация термических дефектов (вакансий Шоттки) тем меньше, чем ниже температура, от которой проводят закалку. Исследования кинетики накопления комплексов $SO_4^{2-} \cdot V_a^+$ в зависимости от времени облучения показали, что этот процесс с точностью ошибки эксперимента протекает одинаково в кристаллах как с радиационно созданными, так и термически созданными свободными ионами SO_4^{2-} .

Как уже отмечалось, при облучении кристаллов KCl комплексами $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$ процессы разрушения этих комплексов и образования комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ протекают одновременно. В результате облучения закаленных кристаллов в течение 10-15 с (при температуре 85 или 295 К) происходит заполнение вакансиями приблизительно половины числа свободных ионов SO_4^{2-} , при этом кинетика накопления комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ не зависит от концентрации замороженных термических дефектов (кинетика одинакова для кристаллов, закаленных как от температуры 300° С, так и от 700-750° С). Оценить вклад вакансий, которые освобождаются при радиационно стимулированном разрушении агрегатов вакансий (с последующей миграцией к ионам сульфата), задача очень сложная. В то же время установить образование комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ в закаленных необлученных кристаллах KCl не удалось даже после длительной выдержки (более года) при комнатной температуре. Эти факты можно объяснить предположением, что под воздействием радиации в непосредственной близости ионов SO_4^{2-} образуются новые вакансии, т.е. свободный ион SO_4^{2-} является местом распада электронного возбуждения с последующим образованием анионной вакансии.

Существенным является вопрос о механизме образования анионной вакансии, т.е. об образовании пары {F-H} с последующей ионизацией F-центра или прямом образовании пары { α -I}. Нам кажется, что свободный ион SO_4^{2-} из-за кулоновского взаимодействия может способствовать протеканию второй реакции.

Значительно меньшую роль в создании анионных вакансий радиацией свободные сульфат-ионы играют в кристаллах KBr. Об этом свидетельствуют, во-первых, четкое различие этапов воздействия облучения на KBr с комплексами $SO_4^{2-} \cdot Ag_i^+$ и, во-вторых, факт, что в закаленных кристаллах кинетика накопления комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ (при комнатных температурах) под действием рентгеновского облучения незначительно отличается от кинетики изотермического восстановления комплексов $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ (при той же температуре) без воздействия радиации (подробнее см. [1]).

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Закис Ю.Р., Зейкато В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, т.193, с.187-196.
2. Закис Ю.Р., Зейкато В.П. Кинетика процесса захвата анионных вакансий примесными сульфат-ионами в кристаллах KBr . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.234, с.138-143.
3. Закис Ю.Р., Шмите И.К. Взаимодействие примесных сульфат-ионов с катионами в кристаллах KBr . - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1975, т.234, с.129-137.
4. Jacobs P.W.M., Parazian H.A. Photochemical Behavior of Alkali Halide Crystals Containing OH^- and SO_4^{2-} Ions. - "Phys.Rev.", 1962, vol.127, p.1567-1571.
5. Закис Ю.Р. Исследование молекулярных центров в щелочно-галогидных кристаллах с примесью меди и кислородсодержащих анионов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тарту, 1966. 16 с.
6. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. Oxford-London-New York-Paris, 1962. 368 p.
7. Мурадов С.М., Мурадова М.Х., Эланго М.А. Механизм радиационного создания В-центров в щелочно-галогидных кристаллах, содержащих серебро. - "Физ. твердого тела", 1969, т.11, с.3147-3153.
8. Melnikov N.I., Baranov P.Q., Zhitnikov R.A. New Paramagnetic Silver Centres in KCl Crystals. - "Phys.status solidi, b", 1971, vol.46, p.К73.
9. Манкин О.Г. О диффузии ионов таллия в монокристаллах KI . - "Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР", 1966, т.31, с.183-189.
10. Кристапсон Я.Ж. Радиационные коллоидальные центры в щелочно-галогидных кристаллах. - "Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. н.", 1970, №1, с.34-39.
11. Лушик Ч.Б., Гиндина Р.Н., Инги Х.В., Пломм Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Янсон Н.А. Распад электронных возбуждений на катионные Франкелерские дефекты в щелочно-галогидных кристаллах. - "Тр. Ин-та физ. АН ЭССР", 1975, т.43, с.7-61.

Статья поступила 5 ноября 1976 года.

И.А.Васильев, А.В.Лебедев, И.Н.Мельникова,
А.Ф.Нечаев, О.А.Суворов
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННОЕ РАЗРУШЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ
ФОСФОРКИСЛОРОДНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ ЦЕНТРОВ В МОНОКРИСТАЛЛАХ
ГАЛОГЕНИДОВ КАЛИЯ

Исследованы радиолуминесценция и радиационно-стимулированное разрушение фосфоркислородного молекулярного центра свечения (PO_2^-) в монокристаллах галогенидов калия; изучено разрушение метафосфатного молекулярного центра (PO_3^-) в монокристаллах бромида калия. Показано, что радиационно-химический выход разрушения PO_2^- -центров зависит от вида основы и температуры радиоллиза. Результаты сравнения выходов разрушения PO_2^- - и PO_3^- -центров свидетельствуют о разных механизмах наблюдаемых процессов. Обсуждаются механизмы радиолуминесценции PO_2^- -центра и радиационно-стимулированного разрушения PO_2^- - и PO_3^- -центров.

В в е д е н и е

В последние годы внимание исследователей все больше привлекают щелочно-галогидные монокристаллы, содержащие примесь в виде молекулярных центров (МЦ). Усилиями советских и зарубежных ученых накоплен обширный экспериментальный материал по радиационно-стимулированным превращениям OH^- -центров в различных основах [1-4], изучены продукты радиоллиза $KCl-NO_3^-$ и $KCl-NO_2^-$ [5], $KCl-N_3^-$ [6], $KCl-[Fe(CN)_6]^{3-}$ [7], $KCl-[I^-(CN)_6]^{3-}$ [8] и т.д.

В настоящей работе приведены результаты исследования радиоллиза монокристаллов галогенидов калия, легированных анионами фосфоркислородных кислот. Основное внимание уделено кинетическим закономерностям и энергетическим соотношениям.

Объекты и методы эксперимента

Монокристаллы были выращены в вакуумированных кварцевых ампулах по методу Стокбаргера. В специально очищенную соль перед кристаллизацией добавляли 0,1-0,2 вес.% гипофосфита калия (для получения метафосфит-иона) или однозамещенного ортофосфата калия (для получения метафосфат-иона). Спектральные характеристики полученных МЦ изучены в работах [9-11]. Коэффициенты молярной экстинкции примесных ионов определены радиохимическими и химическими методами.

Радиолуминоescенцию (РЛ) образцов исследовали на установке, описанной в работе [12]. Возбуждение монокристаллов осуществляли бета-частицами источника $\text{Sr}^{90} + \text{Y}^{90}$ с потоком $433 \text{ эрг} \cdot \text{с}^{-1}$ или гамма-квантами Co^{60} . Мощность экспозиционной дозы в последнем случае составляла $174 \text{ рад} \cdot \text{с}^{-1}$. Поглощенная доза вычислена с учетом необходимых поправок.

Радиационно-стимулированные изменения активаторов в процессе радиоллиза регистрировали спектрометрическими методами с помощью спектрофотометров СФ-4А и ИКС-14А.

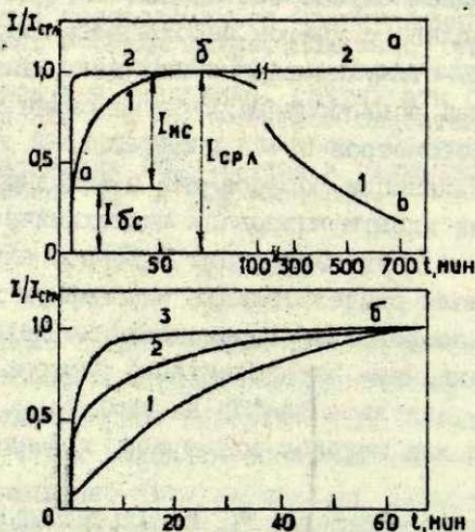
Формы стабилизации фосфора как в исходных, так и облученных образцах идентифицировали радиохимическим методом. Анализ выполняли в двух вариантах. В первом случае параллельно использовали разделительную одномерную хроматографию на бумаге и последовательное окисление недоокисленных соединений с осаждением пентавалентного фосфора [13]. Таким образом удалось разделить фосфор на пять форм. Во втором - разделение проводили методом двумерной хроматографии на бумаге [14].

Меченый гипофосфит калия, используемый в качестве активатора, синтезирован из радиоактивного красного фосфора по методике из работы [15].

Результаты эксперимента

Кристаллофосфоры KNaI-PO_2^- , содержащие анион метафосфористой кислоты, являются "медленными" кристаллофосфорами не только из-за большого внутрицентрового времени [9,16], но и по кинетике разгорания радиолуминесценции.

На кривой разгорания радиолуминесценции KBr-PO_2^- (рис.1,а) можно различить три участка: быстрый (0-а) в начале возбуждения, участок (а-б) медленного увеличения интенсивности до максимального уровня $I_{\text{срл}}$ и постепенное уменьшение интенсивности (б-в). Исследования показали, что медленная составляющая $I_{\text{мс}}$ наблюдается в диапазоне температур от 180 до 360 К. Интенсивность быстрой составляющей $I_{\text{бс}}$ мало изменяется во всем исследованном интервале температур.



Р и с. 1. Интенсивность РЛ кристаллофосфоров KNaI-PO_2^- как функции времени возбуждения при 293 К. Мощность бета-источника $433 \text{ эрг} \cdot \text{с}^{-1}$.

а - KBr-PO_2^- (кривая 1); KBr-Tl^+ (кривая 2); б - KCl-PO_2^- (кривая 1); KBr-PO_2^- (кривая 2); KI-PO_2^- (кривая 3).

Соотношение между быстрой и медленной составляющими (рис.1,б) каждого из кристаллофосфоров различно и не зависит от концентрации центров свечения и мощности источника возбуждения [17]. Спад интенсивности РЛ после достижения максимального уровня связан с уменьшением концентрации центров свечения в результате радиоллиза.

Обнаруженная и проверенная при различных температурах и при постоянной мощности дозы линейная зависимость скорости разрушения молекулярных центров PO_2^- от их концентрации позволяет применять к этому процессу кинетические соотношения, справедливые для химических реакций первого порядка:

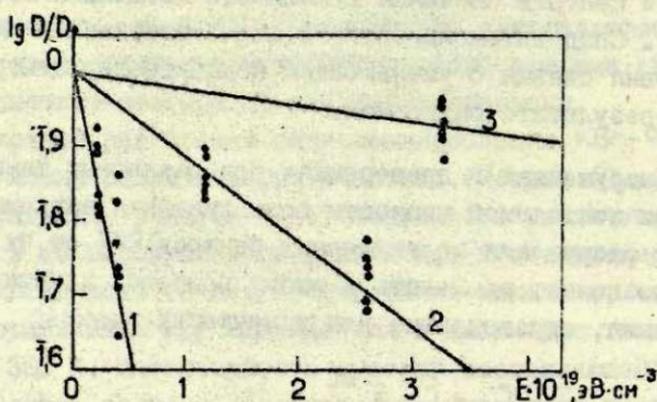
$$C_t = C_0 \cdot e^{-\omega t}, \quad (1)$$

где C_t и C_0 - соответственно концентрации центров ($см^{-3}$) в момент времени t (с) и начальная концентрация; ω ($с^{-1}$) - константа скорости разрушения МЦ, определяемая мощностью дозы.

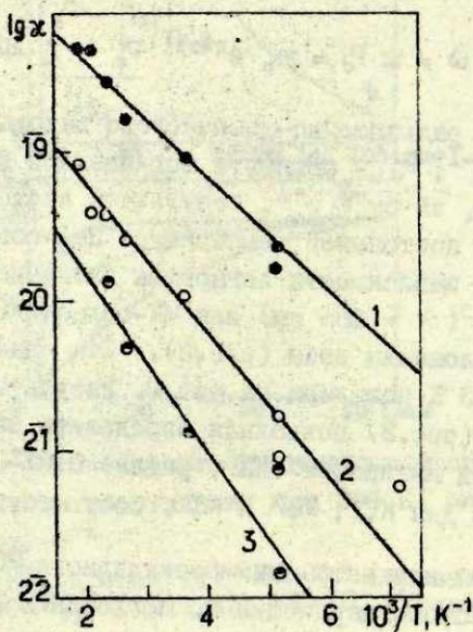
$$\omega = \alpha \cdot P_d = \alpha_0 \cdot e^{-E/kT} \cdot P_d, \quad (2)$$

α - постоянная радиационно-химического выхода разрушения (РХВР), $см^3 \cdot эВ^{-1}$; P_d - мощность поглощенной дозы ионизирующего излучения, $эВ \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$. Результаты исследования разрушения МЦ при постоянной температуре целесообразно представить в виде зависимости логарифма оптической плотности D в Уф-области ($\lambda = 285$ нм) или ИК-области ($\nu = 1200$ $см^{-1}$) спектра от поглощения доз (рис.2). Эта зависимость при температуре 373 К показана на рис.2. Результаты серии таких измерений (рис.3) позволили определить значения энергии термической активации РХВР, равные $0,07 \pm 0,01$; $0,10 \pm 0,01$ и $0,12 \pm 0,01$ эВ для КСl, КВr и КI, соответственно.

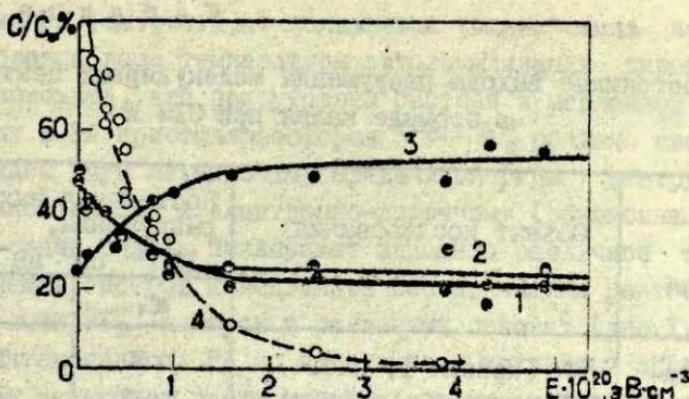
Изменения концентрации молекулярного PO_3^- центра наблюдали спектрофотометрически по поглощению в полосе $\nu = 1202$ $см^{-1}$. Исследование показало, что константа скорости радиационно-стимулированного разрушения PO_3^- центров в диапазоне температур 80-300 К не зависит от температуры. Най-



Р и с. 2. Изменение оптической плотности в полосе $\nu = 1200 \text{ см}^{-1}$ ИК-поглощения PO_2^- -центров в зависимости от поглощения дозы E для KCl (1), KBr (2) и KI (3).



Р и с. 3. Зависимость логарифма постоянной РХВР PO_2^- -центров от температуры монокристаллов KCl (1), KBr (2) и KI (3).



Р и с. 4. Распределение фосфора по валентным состояниям в монокристалле KBr в зависимости от поглощенной дозы.

1 - гипофосфит, 2 - фосфит, 3 - сумма пятивалентного фосфора (ΣP_5), 4 - поглощение в полосе $\lambda = 285$ нм.

денное значение κ составляет $1,6 \cdot 10^{-23}$ см³ эВ⁻¹. В спектре поглощения не было замечено появления новых полос, соответствующих продуктам радиолиза.

На рис.4 показаны результаты радиохимического анализа облученных образцов в сравнении с данными спектрофотометрических измерений.

На кривых изменения доли фосфора (C/C_0), следующего за изотопными носителями фосфора в разных валентных состояниях - гипофосфит, фосфит и фосфат (ΣP_5), - наблюдаются два участка. Первый участок при дозах до $4 \cdot 10^{20}$ эВ · см⁻³ характеризуется большим значением константы скорости κ , и попадает в диапазон поглощенных доз, где наблюдается уменьшение поглощения в УФ-области спектра МД при $\lambda = 285$ нм (кривая 4 на рис.4). Второй участок кривых при дозах выше $4 \cdot 10^{20}$ эВ · см⁻³ характеризуется значительно меньшими величинами константы скорости κ , что говорит о другом механизме взаимодействия.

Постоянные РХВР, характеризующие кривые на рис.4 на разных участках, приведены в табл.1. Разброс величин по-

Т а б л и ц а I

Постоянные выхода разрушения молекулярных центров
в бромиде калия при 313 К

Метод исследования	Объект исследования	Постоянная выхода разрушения, 10^{-23} см ³ эВ ⁻¹	
		α_1	α_2
Радио-химический	P _I (кривая 1, рис.4)	750	1,3
	P _{II} (кривая 2, рис.4)	1200	2,2
	P _{III} (кривая 3, рис.4)	580	0,6
Спектро-фотометрический	PO ₂ ⁻	1100	-
	PO ₃ ⁻	-	1,6

стоянных выхода и их отличие от значений, найденных спектрофотометрическим методом, можно объяснить большой погрешностью радиохимического метода.

Таким образом, радиохимическое исследование показало, что в процессе облучения происходит радиационно-стимулированное окисление восстановленных состояний фосфора. Окисление протекает в две стадии, постоянные выходов которых различаются на три порядка.

Обсуждение результатов

При воздействии ионизирующей радиации на щелочно-галогидные кристаллы энергия первичного излучения трансформируется в кристалле до низкоэнергетических электронных возбуждений: экситонов и электронно-дырочных пар [18]. Дырки при низких температурах автолокализованы и в процессах переноса энергии практически не участвуют.

Учитывая независимость быстрой составляющей РИ кристаллофосфоров KNaI - PO₂⁻ от температуры и то, что медленная

составляющая РЛ (см. рис. I, а) появляется только после нагревания образца выше температуры автолокализации дырок, можно предположить, что присутствие быстрой и медленной составляющих в РЛ кристаллофосфоров $KNaI-PO_2^-$ обязано своим происхождением двум механизмам передачи энергии центру свечения: экситонному и электронно-дырочному (рекомбинационному). В связи с этим привлекает внимание различное соотношение между быстрой и медленной составляющими рентгенолюминесценции PO_2^- -центров в различных основах (рис. I, б). Поскольку интенсивность РЛ по экситонному механизму определяется долей экситонов среди низкоэнергетических электронных возбуждений и вероятностью передачи энергии возбуждения экситоном центру свечения, полученные данные позволяют сделать вывод о существенном увеличении роли экситонного механизма в ряду основ $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$.

Уменьшение интенсивности РЛ при длительном воздействии ионизирующей радиации связано с разрушением PO_2^- -центров свечения, что сопровождается ослаблением характеристического поглощения в УФ- и ИК-областях спектра. Строго говоря, изменение оптических свойств молекулярного центра может быть вызвано как вытеснением молекулярного иона из регулярного анионного узла решетки, так и диссоциацией иона, в результате которой получают молекулярные фрагменты с другими оптическими свойствами.

Разрушение (диссоциация) может вызываться действием высокоэнергетических электронов (комpton-электроны, фотоэлектроны). Вклад такого механизма определяется электронной долей молекулярных центров и при низкой концентрации примеси он невелик. Другой причиной диссоциации молекулярного иона может быть энергия электронных возбуждений, переданная от основной решетки.

Эффективность действия ионизирующего излучения на вещество характеризуется радиационно-химическим выходом [19]. Для монокристаллов щелочных галогенидов с МЦ поглощенную энергию можно определить двумя способами. Обычно учитывают энергию, поглощенную всей системой. В этом случае из равенств (1) и (2) получаем

$$dC/dt = -\alpha P_d \cdot C; dC/P_d \cdot dt = -\alpha \cdot C,$$

откуда следует, что радиационно-химический выход разрушения МЦ

$$G_{\text{мц}} = (dC/P_d \cdot dt) \cdot 100 = 100 \cdot \alpha \cdot C. \quad (3)$$

С другой стороны, можно рассчитать энергию ионизирующего излучения, поглощенную непосредственно МЦ. Для этого достаточно учесть электронную долю МЦ в решетке основы:

$$G_{\text{мц}} = \frac{dC \cdot 100}{\varphi \cdot P_d \cdot dt} = \frac{dC \cdot 100 \cdot n_e \cdot \rho \cdot A}{P_d \cdot dt \cdot n_{\text{мц}} \cdot C \cdot M_0} = \alpha \frac{n_e \rho A \cdot 10^2}{n_{\text{мц}} \cdot M_0}, \quad (4)$$

где φ - электронная доля МЦ; n_e и $n_{\text{мц}}$ - число электронов в молекуле щелочного галогенида основы и иона МЦ; ρ - плотность щелочного галогенида, г·см⁻³; M_0 - молекулярный вес щелочно-галогидных кристаллов; A - число Авогадро.

Достоинством выражения (4) является то, что для нахождения выхода в этом случае нет необходимости знать абсолютную концентрацию центров. Рассмотрим с такой точки зрения результаты, полученные при изучении радиолиза KCl - PO_2^- и KBr - PO_3^- (табл.2). Для нецепных радиационно-химических реакций выход составляет 1-6 молекул на 100 эВ [19]. Рассматривая выходы, рассчитанные на энергию, поглощенную самим центром (G'), можно заключить, что для PO_2^- -центра это величины большие, от 10^3 до 10^6 центров на 100 эВ, что свидетельствует об эффективном механизме передачи энергии от решетки к центру оцветения.

Для PO_3^- -центра величина выхода (30 центров на 100 эВ) и независимость его от температуры указывает на существенно иной механизм разрушения. Возможно, что в случае PO_3^- - центров осуществляются оба высокоэнергетических механизма: диссоциация под действием первичного излучения и выведение центров из анионных узлов.

Величина РХВР ($G' = 1300$ центров на 100 эВ) в случае радиолиза KBr - PO_2^- при низкой температуре указывает на то, что наряду с двумя путями разрушения МЦ, рассмотренными для PO_3^- -центра, необходимо предположить существование третьего.

Таблица 2

Радиационно-химические выходы разрушения молекулярных центров в монокристаллах галогенидов калия в расчете на энергию первичного ионизирующего излучения, поглощенную всей системой G , и энергию, поглощенную молекулярными центрами G' (центры на 100 эВ)

Температура радиоллиза, К	PO_2^-						PO_3^-	
	KCl		KBr		KI		KBr	
	G^*	$G' \cdot 10^5$	G^*	$G' \cdot 10^3$	G^*	$G' \cdot 10^3$	G^*	G'
80	-	-	0,028	1,3	-	-	$8 \cdot 10^{-4}$	30
140	-	-	0,028	1,3	-	-	-	-
195	1,2	0,43	0,085	4	0,035	1,8	-	-
273	4,7	1,7	0,55	26	0,065	3,3	$8 \cdot 10^{-4}$	30
373	9	3,2	1,3	61	0,24	12	-	-
423	16	5,8	1,9	89	0,7	36	-	-
473	26	9,4	2,0	94	-	-	-	-
523	26	9,4	4,5	210	-	-	$9 \cdot 10^{-4}$	35

ж G вычислен для концентрации 10^{17} см^{-3}

Таким путем может быть захват центром нерелаксированных дырок и диссоциация его в результате рекомбинации с электроном. Рост РХВР при нагревании образцов выше температуры автолокализации дырок обусловлен увеличением их подвижности.

Ранее было показано [9], что PO_2^- -центр эффективно захватывает дырки, в результате чего образуется PO_2^{\cdot} -центр. Его рекомбинация с электроном обеспечивает энергию возбуждения выше порога диссоциации центра. Такое предположение подтверждается уменьшением величины РХВР в ряду $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$, в котором возрастает эффективность экситонного механизма передачи энергии центру свечения.

Вопрос о том, в какой последовательности происходят выделение центра и его диссоциация, остается открытым. С

одной стороны, диссоциации не может следовать за свечением из-за большой разницы внутрицентрового времени свечения (10^{-3} с) и времени преддиссоциации (10^{-10} - 10^{-12} с). С другой стороны, предположить параллельное протекание свечения на одних, а диссоциации на других центрах затруднительно, так как значительны величины энергетического выхода РІ и РХВР PO_2^- -центров (например, в KCl) и процесс РІ осуществляется в двух стадиях.

Существенным результатом радиохимического анализа облученных образцов KBr- PO_2^- является то, что из них явно видно протекание радиолитического процесса в две стадии. Причем анализ обнаруживает присутствие в кристалле фосфита при дозах больше $4 \cdot 10^{20}$ эВ·см⁻³, когда оптически PO_2^- уже не обнаруживается.

Последнее объяснимо, если предположить, что одним из продуктов диссоциации PO_2^- -центров является радикал PO, фосфор которого при растворении кристалла диспропорционирует:



Такому предположению соответствует практически одинаковое количество фосфора в состоянии РІ и РШ (рис.4) при высоких дозах облучения.

В диапазоне доз $(4-140) \cdot 10^{20}$ эВ·см⁻³ происходят дальнейшие изменения валентного состояния фосфора в монокристалле, недоступные наблюдению спектрофотометрическим методом. Радиохимический анализ регистрирует уменьшение доли низших валентных состояний фосфора.

Из соответствия постоянной выхода α радиолитического процесса PO_2^- -центров при больших дозах постоянной выхода радиационно-стимулированного разрушения PO_3^- -центров (см.табл.І) следует, что на этом этапе процесс протекает по механизму прямого действия высокоэнергетического излучения на фрагменты диссоциации PO_2^- -центра.

В ы в о д н

Исследование кинетики РД монокристаллов галогенидов калия с PO_2^- -центрам позволило установить существование двух механизмов передачи энергии возбуждения центру свечения - экситонного и электронно-дырочного (рекомбинационного). Роль экситонного механизма растет в ряду $KCl \rightarrow KBr \rightarrow KI$.

Радиолиз монокристаллов галогенидов калия с примесными молекулярными фосфор-кислородными центрами указывает на наличие двух механизмов радиационно-стимулированного разрушения МЦ: при прямом действии высокоэнергетического излучения и рекомбинационного.

Монокристаллы щелочных галогенидов с МЦ являются перспективными системами для изучения состояния примеси и влияния примеси на радиолиз основы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Ахведиани З.Г., Политов Н.Г. Локальные колебания в кристаллах LiF с водородными центрами, - В кн.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Вып.4. Тбилиси, 1971, с.88-113.
2. Ахведиани З.Г., Трахброт Б.М. Оптическое поглощение гамма-облученных кристаллов KCl·KOH. - В кн.: Электронные и ионные процессы в твердых телах. Вып.4, Тбилиси, 1973, с.39-45.
3. Kamikawa T. Formation of Substitutional Hydrogen Centers in LiF:OH Crystals. - "Phys. status solidi, b," 1975, vol. 68, p.639-643.
4. Трахброт Б.М. Формирование молекулярных центров в гамма-облученных кристаллах хлористого калия. - Тезисы Третьего всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Ч.1. Саласпилс, 1975, с.85.
5. Wojko I., Lech J., Slezak A. Paramagnetic Products of Irradiation in KCl Doped with KNO_2 , KNO_3 , and NO_2 . - "Acta phys. polonica," 1974, vol. A45, p.381-386.
6. Testa J.F., Robinson D.W. Photolysis of Azide Dissolved in Alkali Halides. - "J. Chem. Phys.," 1971, vol. 55, p.3056-3057.

7. Jain S.C., Warriar A.V.R., Sehgal H.K. Electronic and Vibrational Spectra of Ferricyanide Ions Doped in NaCl and KCl Crystals. - "J.Phys. C: Solid State Phys.", 1973, vol.6, p.193-200.

8. Yugman N.V., Muniz R.P.A., Danon J. ESR Studies of Electron Irradiated K Ir (CN)₆ in KCl Single Crystals. I. Ligand Hyperfine Structure in Ir(CN)₆ Species. - "J.Chem. Phys.", 1972, vol.57, p.1297-1300.

9. Плаченев Б.Т., Авдонин В.П., Михальченко Г.А., Смагин В.М. Радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов, активированных фосфором. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1966, т.30, с.1411-1413.

10. Сушковский В.Д., Богданова Т.Г., Васильев И.А., Михальченко Г.А. Свойства фосфорного центра свечения в галогенидах калия. - Материалы XIX совещания по люминесценции. Кристаллофосфоры. Т.1. Рига, 1970, с.174-176.

11. Быстров Д.С., Васильев И.А., Заикина Н.Ю., Мельникова И.Н. Колебательные спектры и строение примесных ионов PO₄ в галогенидах калия. - "Физ. твердого тела", 1976, т.18, с.1162-1164.

Статья поступила 12 мая 1976 года.

В.А.Григоров, Е.Ф.Мартынович, В.Г.Конярев,
И.Н.Матвеев, Н.С.Локтешина, В.Б.Красавин
Иркутский государственный университет им.А.А.Жданова

СПЕКТРАЛЬНОЕ ПРЕОБРАЗОВАНИЕ ИЗЛУЧЕНИЯ В МОНОКРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДА ЛАНТАНА, АКТИВИРОВАННЫХ ПРАЗЕОДИМОМ И НЕОДИМОМ

Методом двойного оптического резонанса исследован перенос энергии в ионном монокристалле $\text{LaCl}_3 - \text{Pr}^{3+} (\text{Nd}^{3+})$. Обнаружен эффективный, ранее не наблюдавшийся в этой системе процесс спектральной алконверсии излучения.

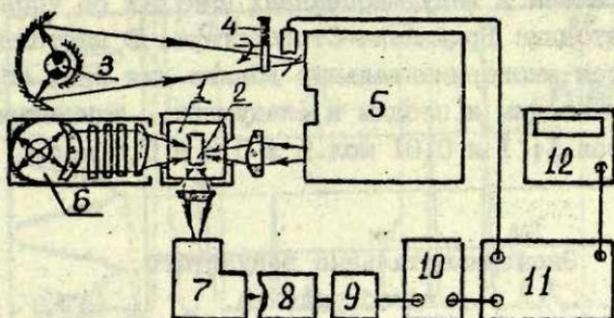
Барсани, исследуя двойной оптический резонанс в системе $\text{PrCl}_3 - \text{Nd}^{3+}$, впервые изучил перенос энергии между неколежущими уровнями празеодима и неодима [1]. На протекание аналогичного процесса в системе $\text{LaCl}_3 - \text{Pr}(\text{Nd})$ указывают результаты Красуцкого и Мусса [2], наблюдавших существенное уменьшение времени жизни ионов празеодима в нижних возбужденных состояниях. Наличие такого переноса энергии увеличивает число возможных схем спектрального преобразования излучения путем кооперативного либо ступенчатого суммирования энергии. Это подтверждается результатами работы Залучи, Сэмла и Фонта [3]. Но вследствие того, что использованный для экспериментов возбуждающий источник генерировал излучение лишь в узкой спектральной области, авторами работы [3] не был обнаружен процесс алконверсии, который, как будет показано ниже, весьма эффективен. Задача настоя-

щего исследования состояла в экспериментальном изучении переноса энергии между высоколежащими уровнями ионов и поиске схем спектрального преобразования, включающих перенос энергии между ионами.

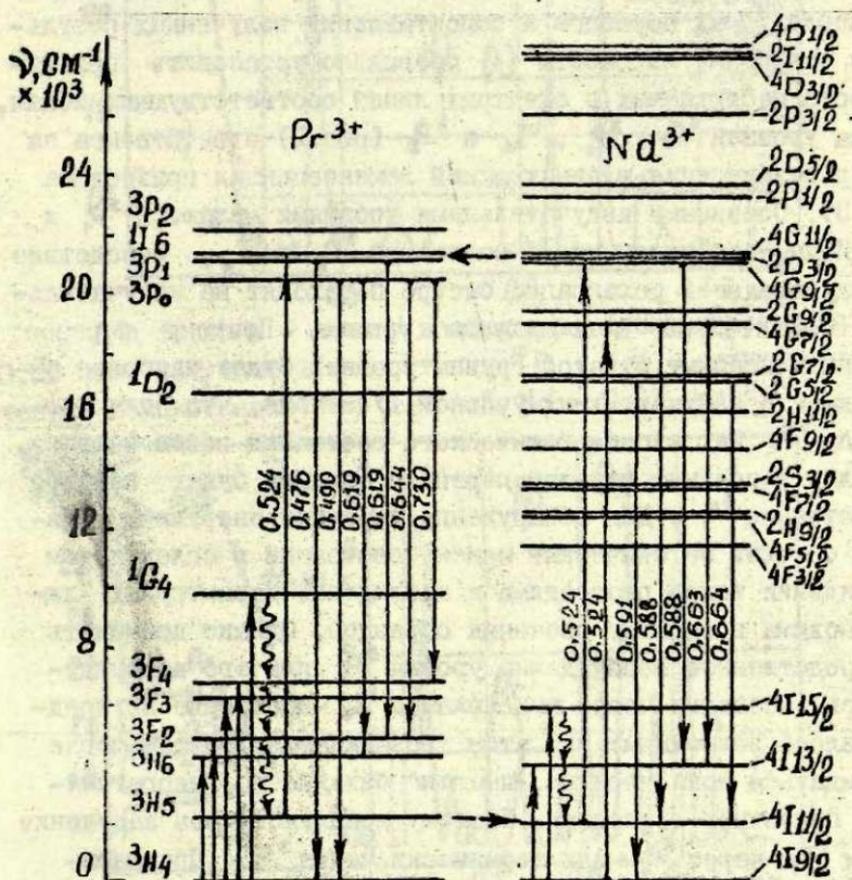
Методика и техника эксперимента,
объекты исследования

Наряду с методами изучения переноса энергии путем исследования обычных спектров возбуждения и люминесценции применена методика двойного оптического резонанса. Используемая экспериментальная установка (рис.1) содержала азотный криостат 1 с изучаемым образцом 2 и два источника возбуждающего излучения. Источник 3 - ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000 - был предназначен для возбуждения примесных ионов до высоколежащих энергетических уровней (см.схему на рис.2); ее излучение модулировали механическим модулятором 4 и выделяли монохроматором 5 ВМС-1. Источник 6 - лампа накаливания мощностью 400 Вт - был предназначен для возбуждения ионов на низколежащие энергетические уровни. Ее спектр излучения был ограничен набором стеклянных светофильтров, что обеспечило использование для возбуждения излучение лишь в спектральной области 1-2,4 мкм. Излучения обоих источников фокусировали в центральной части исследуемого монокристалла. Спектр возбуждаемой при этом люминесценции анализировали монохроматором 7 УМ-2 со сканирующим устройством. Для регистрации свечения использовали фотоэлектронный умножитель 8 ФЭУ-79, сигнал с которого после переключаемой нагрузки 9 усиливался узкополосным усилителем 10 У2-6, детектировался синхронным детектором 11 СД-1 и подавался на самопишущее устройство 12 ЭЗ-4. Измеренная прибором ИМО-2 плотность потока излучения, поступающего к образцу, для источников 3 и 6 составила соответственно $1-1,5 \cdot 10^{-3}$ и $0,9-1,1$ Вт \cdot см $^{-2}$.

Излучаемые монокристаллы безводного трихлорида лан-



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки.

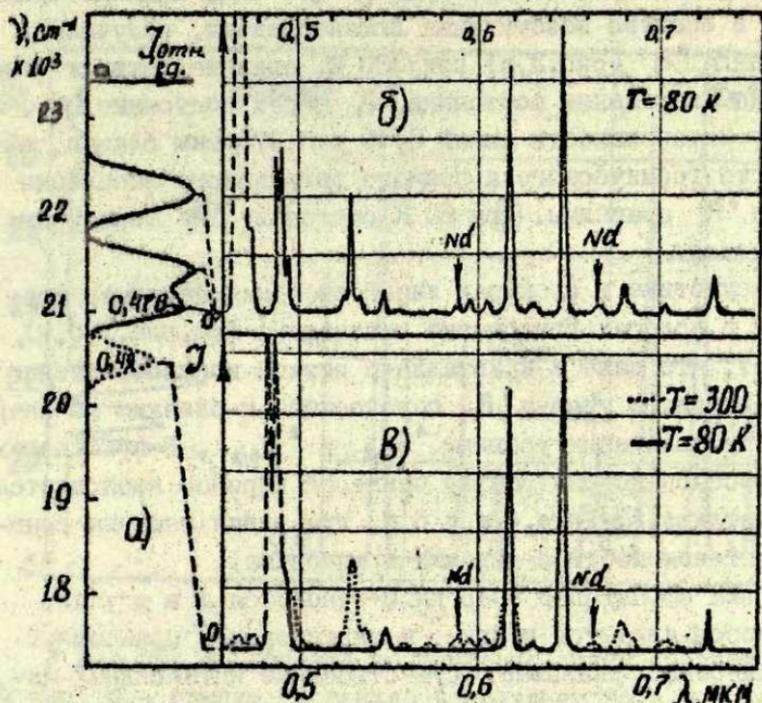


Р и с. 2. Энергетические уровни ионов неодима и празеодима и схема переходов.

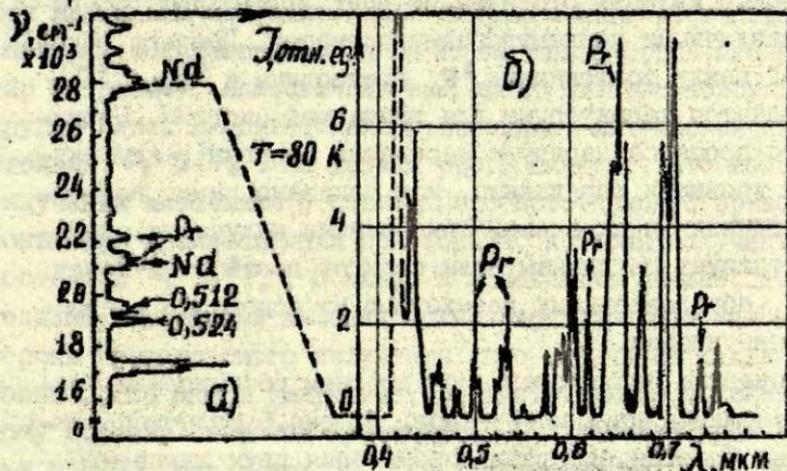
тана были выращены в вакуумированных ампулах по усовершенствованной методике Бриджмена-Стокбаргера. В настоящей работе приводятся экспериментальные данные для трех образцов, содержащих празеодим и неодим в следующих концентрациях: 0,01 и 0,01 мол.%; 1 и 0,01 мол.%; 0,5 и 0,5 мол.%.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Детальное изучение спектров возбуждения и люминесценции исследуемых образцов и сопоставление полученных результатов с данными из работы [4] позволило установить принадлежность наблюдаемых в спектрах линий соответствующим ионам. Группа уровней 3P_0 , 3P_1 , 1I_6 и 3P_2 (рис.2) ответственна за спектр возбуждения главных линий люминесценции празеодима (рис.3). Основными излучательными уровнями являются 3P_1 и 3P_0 . Ионы, возбужденные до состояний 3P_2 и 1I_6 , вследствие безызлучательной релаксации быстро переходят на излучательные, сравнительно долгоживущие уровни. Поэтому перенос энергии к неодиму от этой группы уровней будет наиболее эффективным с излучательных уровней. Учитывая, что для состояния 3P_0 нет изоэнергетического состояния ионов неодима, наиболее вероятным каналом переноса энергии будет перенос из состояния 3P_1 . Для обнаружения передачи энергии использован обычный методический прием, состоящий в селективном возбуждении ионов празеодима и наблюдении характерных линий неодима в спектре свечения образцов. Однако применить непосредственное возбуждение уровня 3P_1 или его возбуждение при заселении через вышележащее 1I_6 -состояние не представлялось возможным: при этом возбуждающим светом могли возбуждаться ионы неодима, имеющие близкие по энергетическому положению состояния. Поэтому использовалось заселение уровня 3P_1 через 3P_2 или термически через 3P_0 . Предварительно, путем излучения температурной зависимости спектров возбуждения и люминесценции, исследован процесс термиче-



Р и с. 3. а - спектр возбуждения линии празеодима $0,53 \text{ мкм}$, излучаемой из состояния 3P_1 ; б, в - спектры свечения. Концентрация Pr - I мол.%, Nd - 0,01 мол.%. $T = 80 \text{ K}$ (б), $T = 300 \text{ K}$ (в).



Р и с. 4. а - спектр возбуждения линии неодима $0,668 \text{ мкм}$; б - спектр свечения, возбуждаемого в полосах Pr. Pr - 0,5 мол.%, Nd - 0,5 мол.%. $T = 80 \text{ K}$ (а).

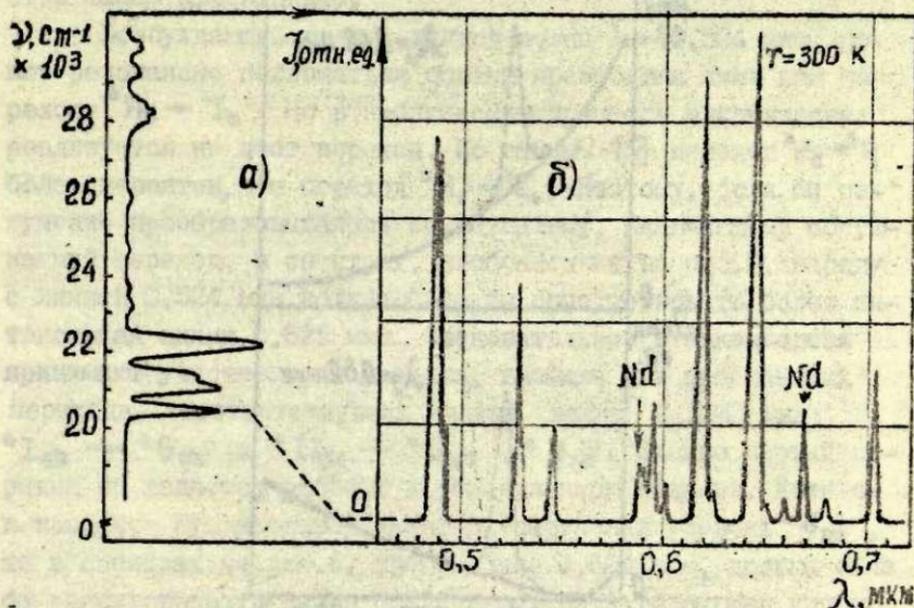
ского возбуждения ионов празеодима $^3P_0 \rightarrow ^3P_1$. Наличие линии 0,49 мкм в спектре возбуждения люминесценции, излучаемой из состояния 3P_1 (рис.3,а) при 300 К, свидетельствует об эффективном заселении состояния 3P_1 через состояние 3P_0 . Поскольку интенсивности линий 0,49 и 0,476 мкм близки, эффективности термического и прямого оптического заселения состояния 3P_1 сравнимы. При 80 К состояние 3P_1 термически не заселяется.

Присутствие в спектрах линий свечения неодима, возбуждаемых в полосах поглощения празеодима (см.рис.3,б,в), показывает, что даже в кристалле с низкой концентрацией неодима энергия с уровня 3P_1 переносится к близким по энергетическому положению уровням $^4G_{9/2}$ и $^2D_{3/2}$. В кристаллах с более высокой концентрацией примесей перенос наблюдается более отчетливо (см.рис.4,а и 5,б, где линии неодима сравнимы по интенсивности с линиями празеодима).

Весьма эффективно энергия переносится и в случае, когда донором является неодим, а акцептором — празеодим. На такой перенос указывает существование интенсивных линий акцептора в спектре свечения (рис.4,б), возбуждаемом в полосах донора, а также наличие линий донора в спектре возбуждения характерного свечения акцептора (рис.5,а).

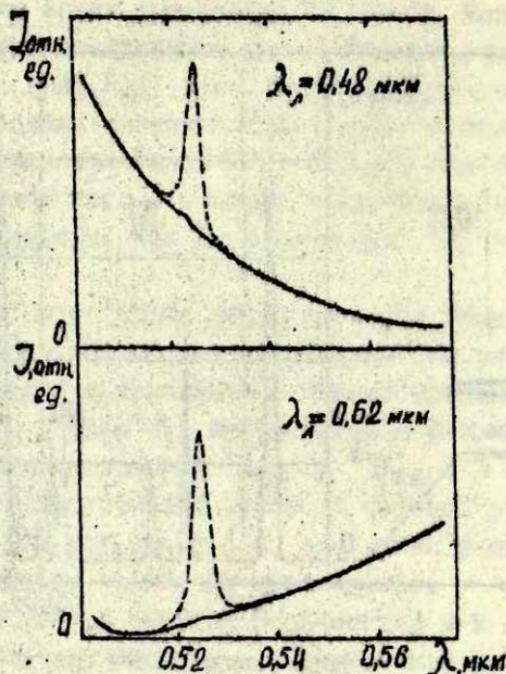
Подобные явления отмечены во всех исследованных образцах с различными концентрациями примесей. Процесс обмена энергией между состояниями 3P_1 празеодима и $^4G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$ неодима является характерным для изучаемой системы. Протекание этого процесса наряду с передачей энергии между низлежащими уровнями определило, как показано ниже, возможность наблюдения спектральной анконверсии излучения, которое соответствует по длинам волн спектру поглощения ионов празеодима, обусловленному переходами из основного состояния на нижние уровни.

Анконверсия исследована при двойном возбуждении образцов излучениями двух источников. На рис.6 сплошной кривой показаны участки спектров возбуждения двух линий люминесценции празеодима под действием излучения источника 3.

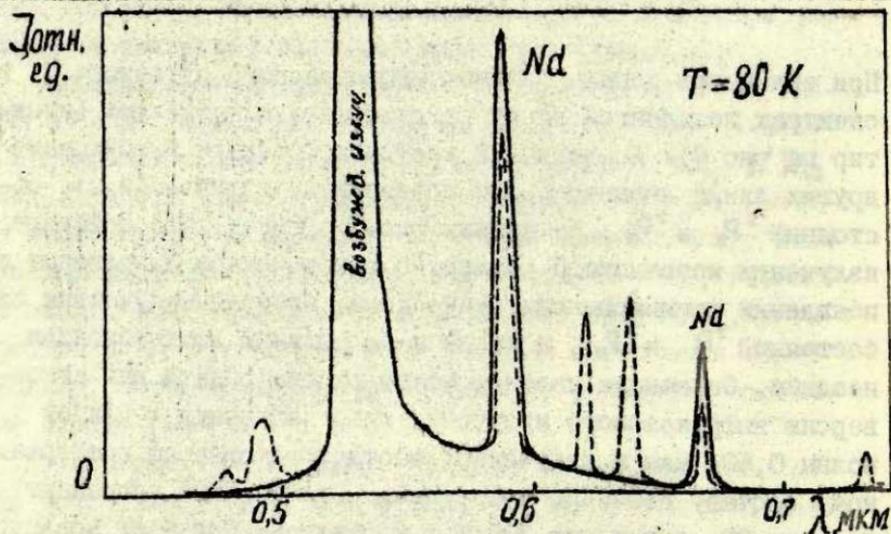


Р и с. 5. а - спектр возбуждения линии празеодима 0,62 мкм. б - спектр свечения, возбуждаемого в полосе празеодима 0,49 мкм. Pr - 0,5 мол.%, Nd - 0,5 мол.%. λ , мкм

При включении дополнительно инфракрасного источника 6 в спектрах появляется линия на длине волны 0,524 мкм (пунктир на рис.6). Аналогичный вид имеют спектры возбуждения других линий люминесценции празеодима, излучаемой из состояний 3P_1 и 3P_0 . Из данных рис.7 следует, что действие излучения источника 6 совместно с источником 3 приводит к появлению люминесценции празеодима, которая излучается из состояний 3P_1 и 3P_0 , а также к ослаблению люминесценции неодима. Описанные явления можно рассматривать как апконверсию инфракрасного излучения либо излучения с длиной волны 0,524 мкм в излучение, соответствующее по спектральному составу свечению празеодима. Эти явления протекают как при 80, так и при 300 К и характерны для всех исследованных образцов. При указанных в работе интенсивностях воз-



Р и с. 6. Участки спектров возбуждения двух линий люминесценции празеодима.

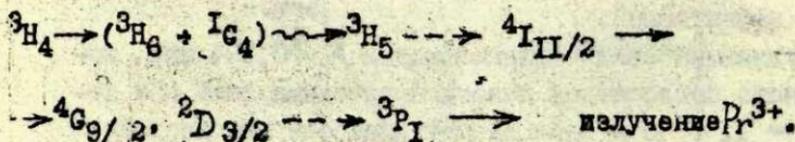


Р и с. 7. Спектры свечения $\lambda_{\text{возб}} = 0,524 \text{ мкм}$ (сплошная кривая); $\lambda_{\text{возб}} = 0,524 \text{ мкм} + (1-2,4) \text{ мкм}$ (пунктирная кривая). Pr - I мол.%, Nd - 0,01 мол.%.

буждающего излучения описанный процесс среди других является самым эффективным.

Возбуждающий свет с длиной волны $\lambda = 0,524$ мкм может резонансно поглощаться ионами празеодима лишь при переходе $^3H_5 \rightarrow ^1I_6$. Но в наблюдаемом процессе апконверсии реализуется не этот переход. По данным [5] переход $^3H_5 \rightarrow ^3P_1$ более вероятен, чем переход $^3H_5 \rightarrow ^1I_6$. Поэтому, если бы излучение преобразовывалось по механизму, включаемому обсуждаемый переход, в спектрах, изображенных на рис.6, наряду с линией 0,524 мкм должна была бы присутствовать более интенсивная линия 0,529 мкм. Следовательно, в апконверсии принимают участие ионы неодима, имеющие два резонансных перехода, соответствующих длине волны 0,524 мкм: $^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{7/2}$ и $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$. Однако первый переход не является рабочим в обнаруженном явлении. Если бы в процессе суммирования энергий участвовал уровень $^4G_{7/2}$, то в спектрах на рис.6, кроме линии 0,524 мкм, должна была бы присутствовать линия 0,512 мкм, соответствующая уровню $^2G_{9/2}$, как и в спектре возбуждения на рис.4,а. Это обусловлено тем, что ионы с уровня $^4G_{9/2}$ переходят на уровень $^4G_{7/2}$, что следует из наличия в спектре линии 0,512 мкм (см.рис.4,а). Следовательно, рабочим переходом, определяющим поглощение возбуждающего света на длине волны 0,524 мкм, является переход ионов неодима $^4I_{11/2} \rightarrow ^4G_{9/2}$, $^2D_{3/2}$. Излучение источника Б поглощается вследствие переходов ионов празеодима из основного состояния в состояния $^3H_6 - ^1G_4$. Затем ионы релаксируют до уровня 3H_5 и происходит перенос энергии на уровень $^4I_{11/2}$ неодима. Такой механизм преобразования излучения второго источника определенно реализуется в образцах с низкой концентрацией неодима, где поглощение инфракрасного излучения неодимом мало. Реальность этого механизма подтверждается данными работ [1,2,5]. В образцах с высокой концентрацией неодима сравнимый вклад в заселение состояния $^4I_{11/2}$ прямое фотовозбуждение неодима.

Из проведенного рассмотрения следует, что обнаруженный процесс апконверсии протекает по схеме:



ЛИТЕРАТУРА

1. Varsanyi F. Infrared-Optical Double Resonance in Rare Earth Crystals. - "Phys.Rev.Lett.", 1965, vol.14, No.19, p.786-789.

2. Krasutsky M., Moos H.W. Energy Transfer Between the Low-Lying Energy Levels of Pr^{3+} and Nd^{3+} in LaCl_3 . - "Phys. Rev.B: Solid State", 1973, vol.8, No.3, p.1010-1020.

3. Zalucha D.J., Sell J.A., Fong P.K. Infrared and Visible Photon Upconversion in $\text{LaCl}_3: \text{Pr}^{3+} (\text{Nd}^{3+})$. - "J.Chem. Phys.", 1974, vol.60, No.4, p.1660-1667.

4. Dieke G.H. Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals. Interscience Publishers, New York, 1968.

5. Porter J.F. Sensitivity of $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ Infrared Quantum Counter. - "IEEE, J.Quantum Electronics", 1965, vol.1, p.113-115.

Статья поступила 5 октября 1976 года.

Г.И.Терентьев, Ф.Ф.Гаврилов, Б.Б.Шульгин, Г.И.Пилипенко
Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ГИДРИДА ЛИТИЯ, АКТИВИРОВАННОГО ЦЕРИЕМ

Изучены спектрально-кинетические характеристики гидрида лития с активирующими добавками CeF_3 и LiOH при возбуждении его рентгеновским излучением. В спектрах рентгенолюминесценции $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ наблюдаются полосы с энергией $\sim 4,4$, $3,55$ и $2,85$ эВ; последние ($3,55$ и $2,85$ эВ) связываются со сложным цериевым центром свечения, содержащим кислород. Установлено сильное влияние добавок CeF_3 и LiOH на известную экситонную полосу LiH в области $4,4$ эВ. Пики термостимулированной люминесценции $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ наблюдаются при 10 , 58 , 95 , 104 , 115 , 129 , 139 , 171 , 205 и 290 К. В после-свечении $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ при импульсном возбуждении имеются две компоненты длительностью $0,8$ и 250 мкс (при 300 К). Обсуждаются температурные эффекты в $\text{LiH}-\text{CeF}_3$, а также природа центров свечения. Методом ЭПР в монокристаллах LiH после длительного рентгеновского облучения обнаружены электронные O^- -центры, обладающие характерной аксиальной симметрией.

Ранее сообщалось о рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов LiH [1-7], спектры которой состоят из серии полос с максимумами $1,75-2,3$, $2,5-2,85$, $3,3-3,64$, $4,4-4,6$ и $6,8$ эВ. Влияние активирующей примеси проявляется, как правило, в области $1,75-2,5$ эВ [1-4]. Полосы в области $2,5-4,5$ эВ приписаны экситонам типа $\text{H}_2^- e^-$ [5-7], обсуждена также возможность существования экситонов типа $\text{Li}_2^+ e^+$ в LiH [5]. Свечение в области $4,95$ эВ связано с краевой, а в области $6,8$ эВ с надкраевой люминесценцией [5].

Обнаружение экситонов в LiH стимулировало дальнейшие исследования электронных спектров этого соединения. В настоящей работе представлены результаты исследования спектров РЛ, кинетических характеристик и кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в температурном интервале 4,2-350 К образцов LiH с добавками CeF_3 и LiOH, оказывающими сильное влияние на экситонные полосы в гидриде лития. Проведены также сравнительные измерения РЛ монокристаллов LiOH.

Образцы и методики исследования

Монокристаллы LiH размерами 30-40 мм по высоте и ~30 мм в диаметре были выращены методом направленного охлаждения в тигле из железа марки "Армко". Активатор CeF_3 (0,01 вес.%) и добавка LiOH (0,25 вес.%) были введены в исходную шихту. Вынутые из тигля монокристаллы LiH имели невысокое качество: их состав отличался от стехиометрического^х, кристаллы характеризовались пониженной плотностью ρ (0,70 г·см⁻³), имели синюю окраску и низкую прозрачность, коэффициент поглощения $\kappa \approx 80$ см⁻¹. Для получения стехиометричных по составу ($\rho=0,78$ г·см⁻³) и оптически прозрачных образцов LiH-LiOH ($\kappa \approx 10$ см⁻¹) был необходим их отжиг в течение нескольких суток в атмосфере водорода при температуре 550° С и давлении водорода ~8 атм. Описанные условия отжига оптимальны для LiH-LiOH: интенсивность РЛ этих кристаллов по сравнению с интенсивностью неотожженных образцов повышается в 15-20 раз. Иначе обстоит дело с монокристаллами LiH-CeF₃. Отжиг образцов LiH-CeF₃ в атмосфере водорода приводит к частичному или полному гашению их рентгено- и термостимулированной люминесценции, поэтому продолжительность отжига для LiH-CeF₃ была сокращена до нескольких часов.

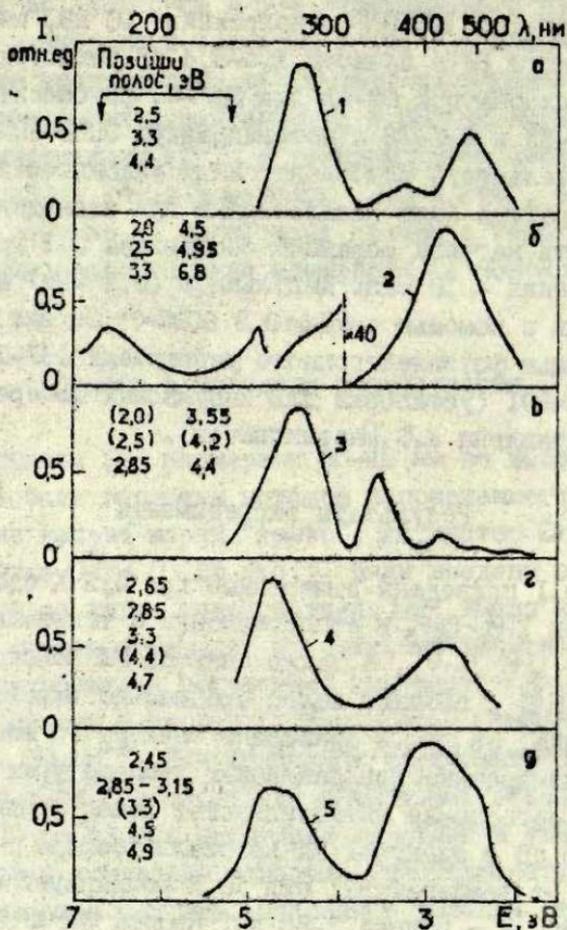
^х Стехиометрию монокристаллов LiH проверяли путем определения плотности пикнометрическим методом.

Источником возбуждения стационарной РЛ служила рентгеновская трубка 0,5 БСВ2-Fe (напряжение 40 кВ, сила тока 10 мА). Спектры РЛ в области 1,5-5,4 эВ регистрировались с помощью монохроматора СР-4А или ДМР-4, фотоэлектронных умножителей ФЭУ-39 и ФЭУ-79 и потенциометра ЭПВ-60МЭ. Спектральная чувствительность фотоэлектронных умножителей не учтена. Эта же аппаратура была использована при исследовании кривых ТСЛ. Скорость нагрева образцов составляла 0,1 град/с, а время облучения - 10 мин. Импульсное (0,1 мкс) возбуждение осуществляли с помощью трубки 0,5 БСВ2-Мо. Сигнал регистрировали с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39А и осциллографа О5А-601 (установка для импульсных измерений была любезно представлена В.Ф. Мартыновычем).

Результаты эксперимента

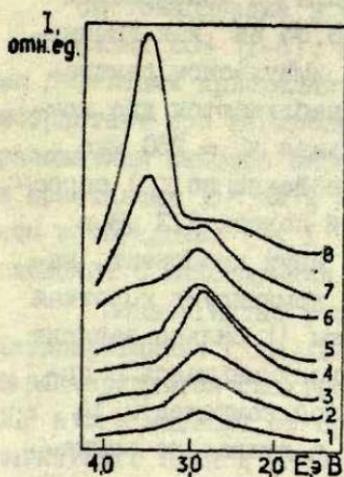
На рис.1 приведены измерения при 4,2 К спектры РЛ монокристаллов $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ в сопоставлении с таковыми для монокристаллов LiN [5-7], а также спектр РЛ монокристаллов $\text{LiN}-\text{LiOH}$ и LiOH ; позиции полос специально выделены в левой части рисунка. На рис.2 приведены спектры РЛ монокристаллов $\text{LiN}-\text{CeF}_3$, измеренные при различных температурах в диапазоне 80-290 К. Соотношение интенсивностей полос люминесценции 2,85 и 3,55 эВ в спектрах РЛ кристаллофосфора $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ сильно зависит от температуры: при 80 К доминирует полоса 3,55 эВ, а при 300 К - полоса 2,85 эВ. Полоса РЛ $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ в области 4,4 эВ при температурах 80-300 К не наблюдается, но хорошо проявляется при 4,2 К.

На рис.3,а приведена зависимость интенсивности РЛ монокристаллов $\text{LiN}-\text{Ce}$ в полосах 3,55 эВ (кривая 1) и 2,85 эВ (кривая 2) от температуры в диапазоне 80-320 К. При повышении температуры вплоть до 200 К происходит быстрый спад интенсивности свечения в полосе 3,55 эВ. При последующем нагреве образцов (вплоть до 500 К) интенсивность в этой полосе практически не меняется. Иначе ведет себя полоса 2,85 эВ. При нагревании образца от 80 до 140 К интенсивность в этой полосе возрастает, затем начинается температурное гашение.

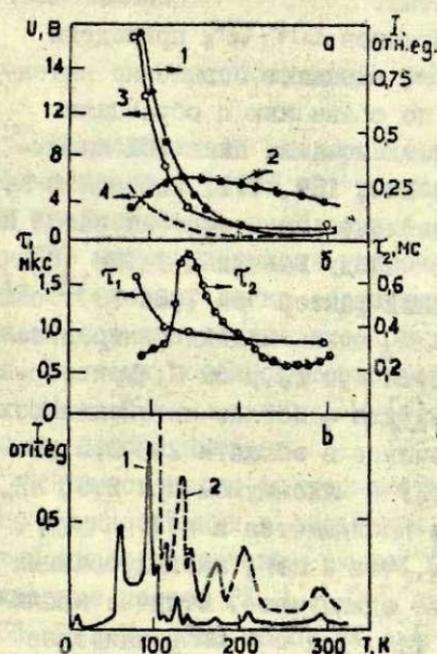


Р и с. 1. Спектры рентгенолюминесценции.

1 - LiH при 11,5 К [6,7]; 2 - LiH при 100 К, катодное возбуждение [5]; 3 - LiH-CeF₃ при 4,2 К; 4 - LiH-LiOH при 80 К; 5 - LiOH при 80 К.



Р и с. 2. Спектры рентгенолюминесценции LiH-CeF_3 при 290 (1), 235-250 (2), 218-225(3), 188-195 (4), 164-178 (5), 133-153 (6), 103-118 (7) и 80 К (8).



Р и с. 3. Температурные характеристики люминесценции LiH-CeF_3 .

а - температурная зависимость интенсивности РЛ при стационарном (1,2) и импульсном (3,4) возбуждении; б - зависимость короткой и длительной компонент послесвечения от температуры; в - ТСЛ (1) LiH-CeF_3 после рентгенизации при 4,2 К и ТСЛ (2) в увеличенном масштабе.

Спектрально-кинетические исследования РЛ монокристаллов $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ проведены только в полосе 3,55 эВ как доминирующей при пониженных температурах. При импульсном рентгеновском возбуждении для полосы 3,55 эВ наблюдаются две компоненты: короткая $\tau_1 = 0,8$ мкс и длительная $\tau_2 = 250$ мкс (при 300 К). Полученные данные по τ (особенно по τ_2) сопоставимы с результатами [5] для экситонной полосы 3,3 эВ в LiN : $\tau_1^{\text{экс}} = 17$ мкс и $\tau_2^{\text{экс}} = 160$ мкс. Из двух компонент, наблюдаемых в послесвечении, по амплитуде доминирует короткая компонента. Амплитуда короткой компоненты U_1 сильно зависит от температуры (кривая 3 на рис.3), резко уменьшаясь с повышением температуры. Амплитуда длительной компоненты U_2 в сравнении с $U_1(T)$ (кривая 4 на рис.3) в диапазоне температур 80-320 К меняется относительно слабо.

Температурная зависимость τ_1 и τ_2 приведена на рис.3,б. Зависимость $\tau_2(T)$ носит экстремальный характер, максимальное значение τ_2 (760 мкс) наблюдается при 140 К. τ_1 монотонно уменьшается от 1,6 мкс при 90 К до 0,8 мкс при 300 К. Зависимости $\tau_1(T)$ и $U_1(T)$ синбатны.

Результаты измерения ТСЛ образцов $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ приведены на рис.3,в. Добавление церия в LiN вызывает повышение интенсивности ТСЛ на два-три порядка по сравнению с образцами LiN , активированными ртутенподобными ионами. Пики ТСЛ наблюдаются при 10, 58, 95, 104, 115, 129, 139, 171, 205 и 290 К. Наиболее интенсивный пик ТСЛ расположен при температуре 95 К. Глубина этого пика, найденная по методу Баларина-Зетше [8], оказалась равной 0,27 эВ, частотный фактор $\rho = 7,84 \cdot 10^{12} \text{ с}^{-1}$. Следует отметить наличие в $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ очень мелких центров захвата, пики ТСЛ которых проявляются при 10 и 58 К. При термолуминесценции спектр был измерен для наиболее интенсивного пика при 95 К. Зафиксировано свечение в области 2,0-3,6 эВ (характерной для цериевого центра) с максимумом при 2,85 эВ. Менее эффективное светозапасание наблюдается и в $\text{LiN}-\text{LiOH}$. Положение пиков ТСЛ как $\text{LiN}-\text{CeF}_3$, так и LiN , активированных другими добавками [1-4], примерно одинаковое. Отличие наблюдается в запасаемой светосумме. Так, для $\text{LiN}-\text{CeF}_3$ наиболее интенсивным является пик ТСЛ в области 95 К, а для $\text{LiN}-\text{LiOH}$ - в области 175 К.

Светозаласание в LiN-CeF_3 и LiN-LiOH , как и в других кристаллах LiN [1-4], может быть связано как с собственными дефектами кристаллической решетки, концентрация которых возрастает при легировании разными активаторами, так и с образованием центров окраски. Центры окраски были обнаружены в кристаллах LiN-CeF_3 и LiN-LiOH при длительном рентгеновском возбуждении (~ 1 час), для них характерны полосы поглощения с максимумами при 3,55 и 2,37 эВ.

Подвергнутые рентгеновскому излучению образцы, как активированные ($\text{LiN-CeF}_3, \text{LiN-LiOH}$), так и неактивированные, характеризуются спектром ЭПР, приведенным на рис.4. Спектр ЭПР в LiN зависит от ориентации монокристалла относительно магнитного поля и описывается аксиальным g -фактором:

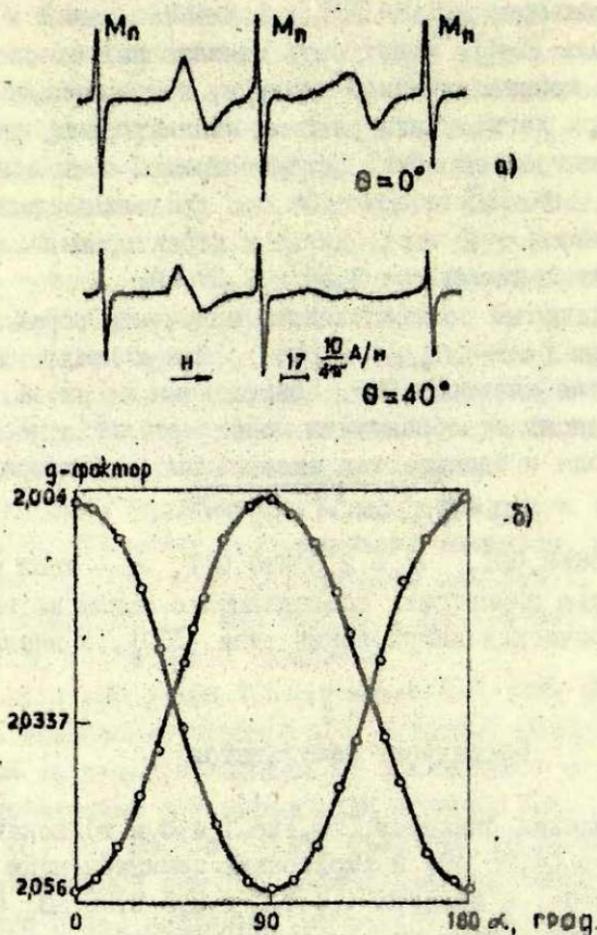
$$g = \sqrt{g_{\parallel}^2 \cos^2 \alpha + g_{\perp}^2 \sin^2 \alpha},$$

где $g_{\perp} = 2,056 \pm 0,001$, $g_{\parallel} = 2,004 \pm 0,001$, α - угол между аксиальной осью симметрии, совпадающей с одним из главных кристаллографических направлений типа $[100]$, и внешним магнитным полем.

Обсуждение результатов

Сопоставление спектров (см.рис.1, а, б и г) показывает, что на краевую (4,95 эВ) и экситонную люминесценцию LiN (по крайней мере, в области 4,4-4,6 и 2,5-2,85 эВ) заметное влияние могут оказывать гидроксильные анионные примеси в виде OH -ионов, легко образующиеся в процессе роста монокристаллов вследствие высокой гигроскопичности гидроксида лития. Поэтому поиск светозакисонных эффектов в монокристаллах LiN-LiOH , как и в LiN [4], может представлять в дальнейшем особый интерес.

Примесь церия также заметно влияет на экситонные полосы люминесценции в области 4,4-4,6 и 2,5 эВ, увеличивая интенсивность свечения данных полос на два-три порядка (характерные полосы РЛ LiN-CeF_3 наблюдаются в области 2,85 и 3,55 эВ). Природа полос РЛ LiN-CeF_3 окончательно не ясна. Сопоставление спектров РЛ монокристалла LiN-CeF_3 (см.рис.2)



Р и с. 4. Характеристики спектра ЭПР в LiH.

а - спектр ЭПР облученных рентгеновским излучением монокристаллов LiH-CaF₂ и LiH-LiOH; б - угловая зависимость g-фактора электронного центра в облученных кристаллах гидроксида лития. Поле H в плоскости (100). Точки - эксперимент, сплошная кривая соответствует зависимости, рассчитанной по приведенной в статье формуле.

со спектрами РЛ монокристаллов гидроида лития, активированного ртутеподобными ионами [1-4], показывает что введение церия проявляется в наличии новых интенсивных полос с максимумами при 2,85 и 3,55 эВ. В то же время сравнение спектров РЛ (см.рис.1, в,г) и особенно спектров фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ и $\text{LiH}-\text{LiOH}$ показывает, что позиции полос в этих спектрах близки, хотя интенсивность. полос РЛ $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ превышает более чем на два-три порядка интенсивность РЛ монокристаллов $\text{LiH}-\text{LiOH}$ (интенсивность пиков ФЛ $\text{LiH}-\text{LiOH}$ превышает на два порядка интенсивность пиков ФЛ $\text{LiH}-\text{CeF}_3$). Такое совпадение позиций полос в спектрах РЛ и ФЛ монокристаллов $\text{LiH}-\text{CeF}_3$ и $\text{LiH}-\text{LiOH}$ может свидетельствовать о том, что цериевый центр свечения представляет собой сложное образование, включающее кислород. Наличие кислорода в выращенных монокристаллах LiH в количестве до 0,1-0,15 мол.% подтверждается данными анализа. Поэтому можно предположить, что при внедрении кислородоактивной примеси церия в кристаллическую решетку LiH происходит замещение $\text{Li}^+ + 2\text{H}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+} + 2\text{O}^{2-}$. В простейшем случае центром свечения может быть октаэдрический кластер $[\text{CeO}_2\text{H}_4]^{5-}$ с симметрией S_{4v} . Такой центр свечения, обладая сильным поляризующим действием (из-за наличия трехзарядных ионов церия), может оказывать заметное влияние на образование экситонов типа $\text{H}_2^- e^-$ и изменять интенсивность связанных с ними полос свечения 4,4-4,6, 3,3 и 2,5 эВ, что и наблюдается в эксперименте.

В рамках указанного предположения полосы 2,85 и 3,55 эВ можно связать с переходами ${}^2D_{3/2} - {}^2F_{5/2, 7/2}$ и ${}^2D_{5/2} - {}^2F_{5/2, 7/2}$ в ионе Ce^{3+} по аналогии с положением полос люминесценции в других системах [9-12]. Тогда температурную зависимость РЛ полос 2,85 и 3,55 эВ (кривые 1 и 2 на рис.3,а) можно объяснить процессами, происходящими в Ce^{3+} -центре: с понижением температуры вероятность безызлучательного перехода ${}^2D_{5/2} - {}^2D_{3/2}$ ($\sim 5340 \text{ см}^{-1}$ [10]) уменьшается и наиболее заселенным оказывается уровень ${}^2D_{5/2}$, ответственный за полосу 3,55 эВ, вследствие чего ее интенсивность возрастает.

Менее вероятным представляется другое возможное объяснение природы наблюдаемых полос РЛ монокристаллов LiH-CeF_3 , в котором ионам церия отводится роль сенсibilизатора, а свечение связывается с переходами в $\text{O}^-(\text{O}^{2-})$ -или OH^- -ионах. Оно не позволяет описать эффект гашения как РЛ, так и ТСЛ монокристаллов LiH-CeF_3 после их отжига в водороде. Действительно, этот эффект нельзя объяснить уменьшением кислородных $\text{O}^-(\text{O}^{2-})$ - или OH^- -центров свечения за счет их связывания с водородом, поскольку отжиг в водороде монокристаллов LiH-LiOH , напротив, увеличивает интенсивность РЛ (на наш взгляд, за счет улучшения прозрачности образцов). В то же время гашение цериевых центров свечения при отжиге в водороде монокристаллов LiH-CeF_3 можно объяснить возможным изменением валентности ионов Ce^{3+} .

В монокристаллах LiH-LiOH решающая роль в РЛ принадлежит OH^- -ионам. Это подтверждается косвенным образом при исследовании спектров ЭПР монокристаллов LiH . В процессе длительного облучения (> 1 часа) рентгеновским излучением комплекс OH^- в LiH-OH распадается с образованием в междоузлии нейтрального атома водорода, а в анионном узле - иона O^- . Кислородные центры O^- зафиксированы нами методом ЭПР практически во всех облученных рентгеновским излучением кристаллах. Интерпретация обладающего аксиальной симметрией сигнала ЭПР в облученных монокристаллах LiH (см. рис. 4) показала, что его можно связать с электронным O^- -центром. Таким образом, анализ монокристаллов LiH на примеси, а также данные по ЭПР подтверждают, что цериевый центр свечения несомненно включает кислород (в виде $\text{O}^-(\text{O}^{2-})$ или OH^-). Комплексы OH^- имеются практически во всех монокристаллах LiH .

Сопоставление различных температурных характеристик РЛ монокристаллов LiH-CeF_3 (см. рис. 3) показывает, что при охлаждении образцов низкотемпературный спад свечения полосы 2,85 эВ (кривая 2 на рис. 3, а) происходит в области самого интенсивного пика ТСЛ при 95 К. Этот факт может служить дополнительным указанием на активаторную природу полосы 2,85 эВ. В щелочно-галогидных кристаллах низкотемпературный спад интенсивности свечения связывают с изменением знака рекомбинационной люминесценции в районе низкотемпературного акти-

ваторного пика ТСЛ [13]. Поскольку гидрид лития является аналогом щелочно-галогидных кристаллов, можно предположить, что указанное явление возможно и для монокристаллов LiH-CeF_3 .

При импульсном рентгеновском возбуждении для полосы 3,55 эВ наблюдаются две компоненты: короткая $\tau_1 = 0,8$ мкс и длительная $\tau_2 = 250$ мкс (при 300 К). Полученные данные по τ сопоставимы, особенно по τ_2 , с результатами [5] для экситонной полосы 3,3 эВ, а изменения в τ указывают, что активация церием оказывает существенное влияние не только на спектральные, но и на кинетические характеристики экситонов в гидриде лития.

Из рассмотрения кинетических характеристик монокристаллов LiH-CeF_3 можно сделать вывод, что увеличение τ , (см.рис.3,б) в области низких температур связано с наличием мелких центров захвата, соответствующих пикам ТСЛ (рис.3,в) в области ниже 120 К, а экстремальная зависимость $\tau_2(T)$ обусловлена более глубокими центрами захвата (пики ТСЛ в области 120-290 К).

Выводы

1. Для монокристаллов LiH найдена эффективная активирующая примесь CeF_3 , повышающая интенсивность РЛ и ТСЛ на два-три порядка. Измерены основные спектральные и кинетические характеристики РЛ монокристаллов LiH-CeF_3 . Исследована РЛ монокристаллов LiH-LiOH .

2. Природа свечения монокристаллов LiH-CeF_3 связывается со сложным кислородным-цериевым центром свечения (в простейшем случае с кластером $[\text{CeO}_2\text{H}_4]^{6-}$), а монокристаллов LiH-LiOH - с переходами в OH^- -ионах.

3. Методом ЭПР в монокристаллах LiH идентифицированы кислородные O^- -центры, возникающие после длительного рентгеновского облучения.

4. Обнаружено сильное влияние активирующей примеси CeF_3 и OH^- -группы на экситонную люминесценцию гидрида лития.

ЛИТЕРАТУРА

1. Шульгин Б.В., Гаврилов Ф.Ф., Сазыкин В.В. Запасание световой суммы в фосфоре LiH, - "Изв. высш. учеб. заведений. Физика", 1966, №1, с.189.
2. Гаврилов Ф.Ф., Шульгин Б.В., Пирогов В.Д., Чолах С.О., Кочерга Ю.П. Рентгенолюминесценция монокристаллов LiH-Pb. - "Изв. высш. учеб. заведений. Физика", 1972, №6, с.136.
3. Чолах С.О., Пирогов В.Д., Гаврилов Ф.Ф., Шульгин Б.В., Кочерга Ю.П., Власов Б.В., Ушкова В.И. Рентгено- и радиолюминесценция активированных монокристаллов гидрида лития. - Материалы 7-й Уральской конференции по спектроскопии. Вып.3. Спектроскопия твердого тела. Свердловск, 1971, с.68-69.
4. Терентьев Г.И., Гаврилов Ф.Ф., Шульгин Б.В., Чолах С.О., Мерзляков С.И. Применение гидрида и дейтерида лития для регистрации рентгеновского излучения. - В кн.: Люминесцентные приемники и преобразователи рентгеновского излучения. М., 1974, с.115-118.
5. Завт Г.С., Калдер К.А., Куусман И.Л., Лушик Ч.Б., Плеханов В.Г., Чолах С.О., Эварестов Р.А. Электрониче возбуждения и люминесценция монокристаллов LiH. - "Физ. твердого тела", 1976, т.18, с.2724-2730.
6. Ikeya M. Recombination Luminescence in Lithium Hydride. - Solid-State Commun., 1975, vol.17, p.1233.
7. Ikeya M., Miki T. Recombination Luminescence in Lithium Hydride. - "J. Luminescence", 1976, vol.12/13, p.333-337.
8. Balarin M., Zetsche A. Determination of the Activation Energy of the Mobilities of Lattice Defects Using Linear Temperature Increases. - "Phys. status solidi", 1962, vol.2, p.1670-1680.
9. Капьянский А.А., Медведев В.Н., Феодоров П.П. Спектры трехвалентных ионов церия в кристаллах щелочноземельных фторидов. - "Оптика и спектроскопия", 1963, т.15, с.664-669.
10. Comes de Mesquita A.H., Brill A. Afterglow of Some Old and New Cerium (III) Activated Phosphors. - "Mater. Res. Bull.", 1969, No.4, p. 643.
11. Ильмас Э.Р., Кузнецов А.И. Исследование электронных переходов в ионе Ce^{3+} в Al_2O_3 . - "Изв. АН ЭССР. Физика. Математика", 1974, т.23, с.264-270.
12. Kenzo Awazu, Katsutoshi Muto. YPO₄: Ce Phosphor Sensitized by Thorium Ions. - "J. Electrochem. Soc.", 1969, vol.116, No.2, p.282-283.
13. Алукер Э.Д. Исследование процессов тушения радиолюминесценции щелочно-галогидных кристаллофосфоров. - 3 кн.: Радиационная физика. Т.5. Рига, 1976, с.7-77.

В.М.Лахов, Г.И.Пилипенко, Б.Л.Двинянинов,
Ф.Ф.Гаврилов, А.И.Колодяжный
Уральский политехнический институт им.С.М.Кирова

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ЭПР КАТИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ СУЛЬФИДА ЦИНКА

Изучены дефекты в катионной подрешетке сульфида цинка, образующиеся при выращивании чистых и легированных элементами III группы (В, Al, Ga, Tl) монокристаллов. Установлено, что при высоких скоростях роста (20 мм/час) образуются парамагнитные неравновесные дефекты, представляющие собой катионные вакансии с захваченными дырками (A_h-центры). Выявлена закономерность образования дефектов в катионной подрешетке (A-центров) при легировании ZnS бором, алюминием, галлием и таллием и определены величины предельных концентраций растворимости этих элементов. Методом ЭПР изучены электронно-дырочные процессы и определены знаки носителей заряда, вызывающих термостимулированную люминесценцию кристаллов. Обнаруженные парамагнитные A_h- и A-центры являются центрами глубокого свечения.

Исследованы люминесценция и электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) дефектов в катионной подрешетке чистых и легированных элементами III группы (В, Al, Ga и Tl) кристаллов сульфида цинка, которые выращены из расплава под давлением инертного газа. Рентгенографическим методом было установлено, что порядок чередования плотноупакованных слоев в кристаллах, выращенных со скоростью 5 и 10 мм/час, соответствует 3R политипной форме ZnS ($a = 3,821 \text{ \AA}$, $c = 9,375 \text{ \AA}$). В кристаллах, выращенных со скоростью 20 мм/час, обнаружено также появление политипов 4H ($a = 3,821 \text{ \AA}$, $c = 12,44 \text{ \AA}$). Как чис-

тые, так и легированные элементами III группы кристаллы содержали неконтролируемые парамагнитные примеси Cr^+ , Mn^{2+} , Fe^{3+} (концентрация 10^{-5} ат.%).

Парамагнитные ионы Cr^+ и Fe^{3+} были использованы в качестве парамагнитных зондов для определения знака рекомбинационных процессов. Парамагнитное S-состояние ионов Cr^+ образуется после захвата электронов проводимости ионами Cr^{2+} ($\text{Cr}^{2+} + e \rightarrow \text{Cr}^+$), а ионы Fe^{3+} - как после захвата дырок из валентной зоны ионами Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + p \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), так и в результате непосредственной фотоиснизации ионов Fe^{2+} .

В чистых кристаллах неравновесные катионные дефекты создавались замораживанием имеющего место при температуре выращивания разупорядочения кристаллической решетки. Замораживание осуществлялось в режиме высокой скорости передвижения температурной зоны кристаллизации по кристаллу. Катионные дефекты были обнаружены методом ЭПР в кристаллах, выращенных со скоростью, превышающей 10 мм/час. Концентрация катионных дефектов возрастала с увеличением скорости выращивания монокристаллов. Парамагнитный, так называемый A_x -центр обладает аксиальной симметрией, причем ось центра совпадает с кристаллографическим направлением $[111]$, а главные значения g -тензора следующие: $g_{\parallel} = 2,0016 \pm 0,0005$ и $g_{\perp} = 2,0352 \pm 0,0005$.

A_x -центр представляет собой комплекс, состоящий из катионной вакансии и дырки, локализованной на одном из четырех ближайших ионов серы. Другими словами, ЭПР обусловлен ионом S^- , который находится в аксиальном кристаллическом поле, создаваемом катионной вакансией. Экспериментальные главные значения g -тензора A_x -центра согласуются с теоретически предсказанными в приближении линейной комбинации атомных орбиталей главными значениями g -тензора иона S^- , находящегося в аксиальном кристаллическом поле $[1]$. Стабилизацию дырки на ионе серы при температуре 77 К можно объяснить тем, что при высоких скоростях выращивания кристаллическая решетка искажается, в результате чего ближайшие ионы серы становятся неэквивалентными и больше не происходит прыжкового движения дырки по ближайшим к катионной вакансии ионам серы.

Парамагнитное состояние A_x -центров возникает после УФ-возбуждения ($\lambda = 365$ нм) кристаллов. Эффективность образования парамагнитного состояния A_x -центров существенно зависит от температуры облучения УФ-светом. Возбуждение кристаллов УФ-светом при температуре 77 К не приводит к образованию парамагнитного состояния A_x -центров. Наиболее эффективно парамагнитное состояние A_x -центров образуется после возбуждения УФ-светом в диапазоне температур 120-140 К, что указывает на фототермический механизм ионизации A_x -центров. УФ-радиация вызывает возбуждение иона серы, расположенного в непосредственной близости от катионной вакансии. Термическая активация способствует переходу возбужденного электрона в зону проводимости, в результате чего остается локализованная на ионе серы дырка, которая обуславливает ЭПР.

Легирование кристаллов акцепторными примесями уменьшает концентрацию катионных вакансий, поэтому в монокристаллах $ZnS-Cu$ не было обнаружено A_x -центров. Напротив, активация элементами III группы даже при малых скоростях выращивания должна приводить к увеличению числа дефектов в катионной подрешетке. Известно, что ионы Al^{3+} [2] и Ga^{3+} [3] образуют ассоциаты с катионными вакансиями, захватывающие при фотовозбуждении кристаллов дырку с образованием парамагнитных A -центров. Мы исследовали образование A -центров в зависимости от концентрации элементов III группы В, Al, Ga и Tl в кристалле.

Было установлено, что образование A -центров зависит от концентрации элементов III группы, причем для каждого элемента существует своя оптимальная концентрация, выше которой образование A -центров не происходит. Результаты позволяют объяснить такой факт: в кристаллах $ZnS-B$ и $ZnS-Tl$ ранее A -центры не были обнаружены, потому что концентрации таллия и бора не соответствовали оптимальным. Измеренные главные значения g -тензора A -центров и оптимальные концентрации элементов III группы представлены в таблице. Образование парамагнитного состояния A -центров проходит так же, как и в случае A_x -центров.

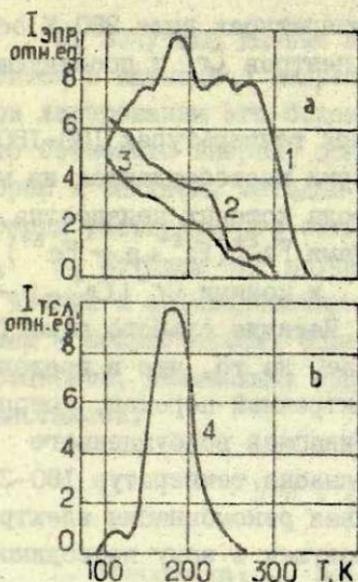
Т а б л и ц а

Главные значения g -тензора А-центров

Образец	Концентр., ат.%	Главные значения		
		g_1	g_2	g_3
ZnS - В	10^{-2}	2,0031	2,0522	2,0610
ZnS - Al	10^{-2}	2,0025	2,0510	2,0600
ZnS - Ga	10^{-1}	2,0023	2,0497	2,0552
ZnS - Tl	$5 \cdot 10^{-4}$	2,0018	2,0456	2,0492

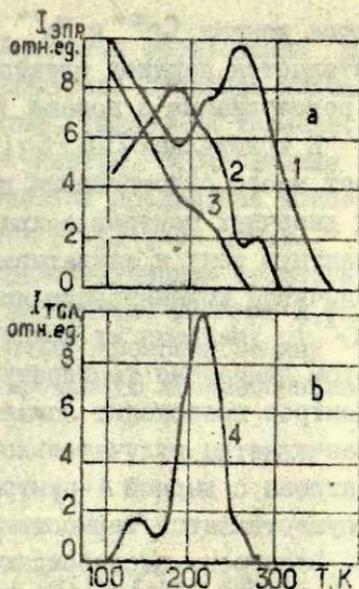
Оптимальная концентрация Al, отвечающая максимальной эффективности образования А-центров, совпадает с предельной концентрацией растворимости этого элемента в сульфиде цинка, т.е. 10^{-2} ат. % [4]. На основании этого можно предположить, что предельная растворимость ионов Ga, В и Tl в кристаллах сульфида цинка, выращенных из расплава, составляет 10^{-1} , 10^{-2} и $5 \cdot 10^{-4}$ ат. %, соответственно. Резкое уменьшение эффективности образования А-центров при концентрациях элементов III группы, превышающих оптимальные, объясняется выпадением этих элементов в виде другой фазы. По-видимому, дефекты кристаллической решетки сульфида цинка, образующиеся на границе новой фазы, являются стоком для активаторной примеси, что приводит к уменьшению концентрации активатора, растворенного в объеме сульфида цинка, и к соответствующему уменьшению концентрации А-центров.

Наблюдается корреляция между интенсивностью голубой люминесценции ($\lambda = 487$ нм) и концентрацией A_x -центров в чистых кристаллах, а также между интенсивностью голубой люминесценции ($\lambda = 476$ нм) и концентрацией А-центров в активированных кристаллах. Результаты совместного изучения неизотермической релаксации парамагнитных центров и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) показывают, что голубое свечение чистых и активированных кристаллов сульфида цинка обусловлено рекомбинацией электронов с дырками A_x - и А-центров.



Р и с. 1. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров (а) и термостимулированная люминесценция (б) в чистых кристаллах ZnS.

Скорость выращивания 20 мм/час. 1 - центры Cr^{2+} ; 2 - центры Fe^{3+} ; 3 - A_x - центры; 4 - голубая полоса ($\lambda = 487 \text{ нм}$).



Р и с. 2. Неизотермическая релаксация парамагнитных центров (а) и термостимулированная люминесценция (б) в монокристаллах ZnS-Ba .

1 - центры Cr^{2+} ; 2 - центры Fe^{3+} ; 3 - A_x - центры; 4 - голубая полоса ($\lambda = 476 \text{ нм}$).

В чистых кристаллах, в диапазонах температур 100-150 и 150-200 К имеет место термостимулированная рекомбинация электрона (см. рис. 1): электроны высвобождаются из центров захвата в зону проводимости и захватываются ионами Cr^{2+} ($\text{Cr}^{2+} + e \rightarrow \text{Cr}^+$), увеличивая концентрацию ионов Cr^+ , и ионами Fe^{3+} ($\text{Fe}^{3+} + e \rightarrow \text{Fe}^{2+}$), уменьшая концентрацию Fe^{3+} . Часть электронов зоны проводимости рекомбинирует с дырками A_x -центров, обуславливая линию ТСЛ при 115 и 180 К. При температурах 250-280 К происходит электронно-дырочная рекомбинация: дырки покидают A_x -центры и захватываются ионами Fe^{3+} , электроны из парамагнитных ловушек переходят в зону проводимости и захватываются

ваются ионами Cr^{2+} и Fe^{3+} . При температурах выше 280 К осуществляется переход электронов из центров Cr^+ и последующая их рекомбинация с ионами Fe^{3+} .

В кристаллах $\text{ZnS}-6\alpha$ (рис.2) при температурах 100-180 К имеет место рекомбинация дырок: дырки высвобождаются из мелких дырочных центров захвата, природа которых неизвестна, в валентную зону и захватываются ионами Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + p \rightarrow \text{Fe}^{3+}$), увеличивая концентрацию ионов Fe^{3+} , и ионами Cr^+ ($\text{Cr}^+ + p \rightarrow \text{Cr}^{2+}$), уменьшая их концентрацию. Наличие слабого пика ТСЛ в этом диапазоне температур указывает на то, что в пределах А-центров происходит локальный электронный переход, который заканчивается излучательной рекомбинацией возбужденного электрона с дыркой А-центра. В диапазоне температур 180-260 К осуществляется термостимулированная рекомбинация электронов. Электроны высвобождаются из ловушек в зону проводимости и затем захватываются ионами Fe^{3+} и Cr^{2+} , другая часть электронов рекомбинирует с дырками А-центров, обуславливая основной пик ТСЛ при 210 К. При температурах 260-280 К дырки термически высвобождаются из А-центров в валентную зону и захватываются ионами Fe^{2+} ($\text{Fe}^{2+} + p \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) и Cr^+ ($\text{Cr}^+ + p \rightarrow \text{Cr}^{2+}$).

При температурах выше 280 К происходит опустошение электронных ловушек, образованных хромом ($\text{Cr}^+ - e \rightarrow \text{Cr}^{2+}$); свободные электроны рекомбинируют с ионами Fe^{3+} .

Аналогичные стадии электронно-дырочных рекомбинационных процессов наблюдаются в кристаллах сульфида цинка, активированных Al, Ti и В.

Выводы

I. Обнаружен и изучен ЭПР неравновесных дефектов в катионной подрешетке монокристаллов сульфида цинка, образующихся при высоких скоростях роста (20 мм/час) и представляющих собой катионные вакансии с захваченными дырками (A_x -центр). Парамагнитный A_x -центр отвечает за голубое свечение этих кристаллов.

2. Получены данные о закономерностях образования дефектов в катионной подрешетке (А-центров) сульфида цинка при легировании его бором, алюминием, галлием и таллием. Это позволило впервые обнаружить А-центры, образованные бором и таллием. Методом ЭПР определена предельная концентрация растворимости этих элементов в сульфиде цинка.

3. Методом ЭПР изучены электронно-дырочные процессы в чистых и активированных бором, алюминием, галлием и таллием монокристаллах. Определены знаки рекомбинационных процессов, вызывающих термостимулированную люминесценцию кристаллов.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Schneider J., Holton W.C., Estle T.L., Räuber A. Electron Spin Resonance in Self-Activated ZnS. - "Phys. Lett.", 1963, vol.5, No.5, p.312-315.

2. Räuber A., Schneider J. Electron Spin Resonance of a Luminescent Center in Aluminum-Activated Cubic ZnS Single Crystals. - "Phys.Lett.", 1963, vol.3, No.5, p.230-231.

3. Schneider J., Räuber A., Dischler B., Estle T.L., Holton W.C. Direct Confirmation of the A-Center Model in ZnS by Observation of Hyperfine Structure in EPR Spectra. - "J.Chem.Phys.", 1965, vol.42, No.5, p.1839-1841.

4. Физика и химия соединений А_{II} В_{IV}. Пер.с англ. под ред.С.А.Медведева. М., 1970. 187 с.

Статья поступила 26 октября 1976 года.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ГАЙВИТИС А.А. О некоторых соотношениях феноменологической теории кинетики люминесценции и их обобщении	3
2. КАНДЕРС У.К. Кинетика нестационарной фракционной туннельной люминесценции	21
3. ЛЕЙНЕРТЕ-НЕЙЛАНДЕ И.Ф., МИЛЛЕРС Д.К. Определение отношения радиусов Бора электронных центров	31
4. САБРИКАНТ И.И., КОТОМИН Е.А. Вариационные оценки квазистационарного радиуса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации с учетом аннигиляции и кулоновского взаимодействия	39
5. ВАЛДАТС Г.А., КОТОМИН Е.А. Моделирование низкотемпературного накопления F-центров, ограниченного туннельной рекомбинацией	57
6. ГРАБОВСКИС В.Я., ВИТОЛ И.К., КАНГРО А.Р. Наведенная поляризация туннельной люминесценции в кристаллах KBr и KCl	73
7. ВИТОЛ И.К., ГРАБОВСКИС В.Я., КАНГРО А.Р. Применение метода парциальных светосумм для оценки расстояния смещения V_K -центров	82
8. БАУМАНИС Э.А., ПЛАУДИС А.Э., АБОЛИНЫШ Я.Я., МИЛЛЕРС Д.К. Накопление и разрушение F-центров в KCl и KBr	90
9. НАГОРНЫЙ А.А., ТАЛЕ И.А. Энергия активации термического отжига F- и V_2 -центров в кристаллах KCl	103
10. ЗЕМКАТС В.П., РОДИОНОВ А.Н., КРУМИНЫШ И.Я. Ионная проводимость кристаллов KCl с примесью сульфат-ионов	114

11. ВЕЖКАТС В.П. Радиационные процессы в кристаллах KCl и KBr с примесью сульфата и серебра 127
12. ВАСИЛЬЕВ И.А., ЛЕБЕДЕВ А.В., МЕЛЬНИКОВА И.Н., ПЕЧАЕВ А.Ф., СУВОРОВ О.А. Радиационно-стимулированное разрушение примесных фосфоркислородных молекулярных центров в монокристаллах галогенидов калия 134
13. ГРИГОРОВ В.А., МАРТЫНОВИЧ Е.Ф., КОНАРЕВ В.П., МАТВЕЕВ И.Н., ЛОКТИШИНА Н.С., КРАСАВИН В.В. Спектральное преобразование излучения в монокристаллах хлорида лантана, активированных празеодимом и неодимом 147
14. ТЕРЕНТЬЕВ Г.И., ГАВРИЛОВ Ф.Ф., ШУЛЬГИН Б.В., ПИЛИПЕНКО Г.И. Рентгенолюминесценция монокристаллов гидрида лития, активированного церием 157
15. ЛАХОВ В.М., ПИЛИПЕНКО Г.И., ДВИНЯНИНОВ Б.Л., ГАВРИЛОВ Ф.Ф., КОЛОДЯННЫЙ А.И. Люминесценция и ЭПР катионных дефектов в кристаллах сульфида цинка 169

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ !

В Ученых записках Латвийского государственного университета имени Петра Стучки, т.254 (Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, вып.5) замечены следующие неточности:

- на с.165 в тексте под рис.1 вместо "...продолжительностью 2,5 (1), 5 (2) и 10 мин (3)" должно быть "продолжительностью 2,5 (3), 5(2) и 10 мин (1)".

- на с.168 на рис. 3,б вместо значения ΔE , которое отмечено следующим образом 2 - 0,07 эВ, должно быть : 2 - 0,87 эВ.