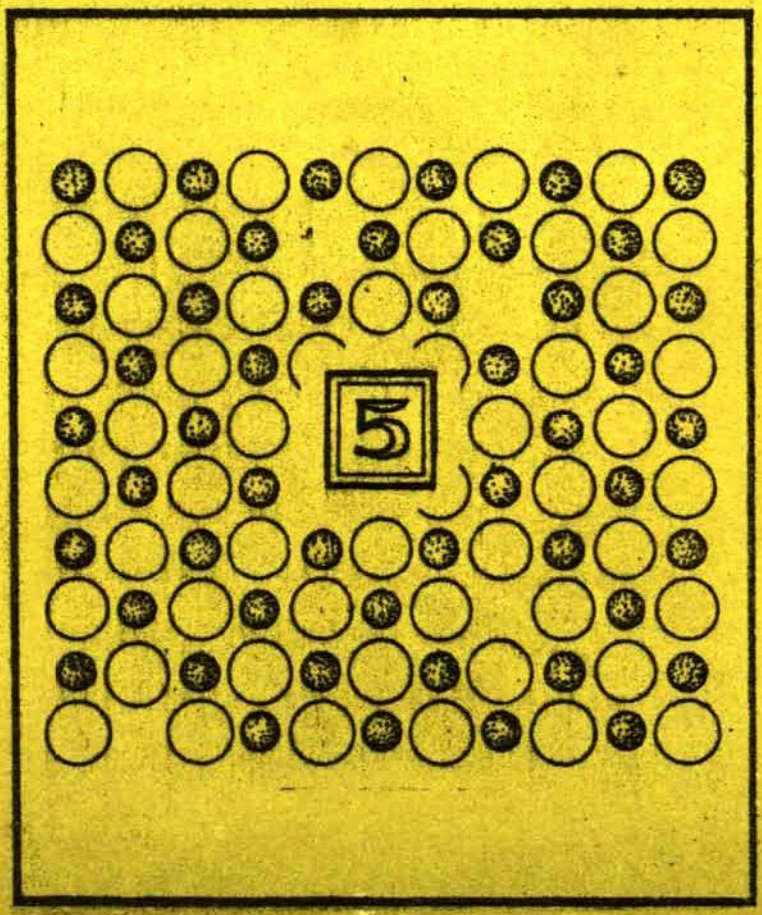
УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ

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

Ученые записки
Латвийского государственного университета
имени Петра Стучки
том 254

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ.

Выпуск 5

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1976

жет быть выполнено в рамках классической статистической термодинамики.

Из-за огромных трудностей определения соотношений, с достаточной точностью передающих свойства жидкостей, в настоящее время теории плавления не существует [I-4].

В ряде работ сделана попытка объяснить плавление, исходя только из анализа поведения твердой фазы [5-8]: при этом существенны два вопроса: что считать критерием плавления и какую модель кристалла следует выбрать.

Борном плавление было идентифицировано с потерей кристаллом динамической устойчивости - была вычислена предельная температура динамической устойчивости кристалла [6]. В работах [5,7], а также в настоящей работе использован другой, термодинамический критерий устойчивости кристалла и кривая плавления $T_{пл} = T_{пл}(P)$ отождествлена с кривой границы абсолютной (термодинамической) устойчивости кристалла $T_г = T_г(P)$, определяемой из системы уравнений

$$\begin{cases} P = P(V,T), \\ \left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T = 0, \end{cases}$$

где P - давление, V - объем, T - температура. Первым уравнением этой системы является термическое уравнение состояния кристалла; в рамках ряда моделей кристалла это уравнение имеет вид уравнения Ми-Грюнайзена.

Термические свойства кристаллов в классической области слабо чувствительны к выбору между моделями кристалла, отличающимися видом закона дисперсии частот колебаний кристалла [9]; поэтому (по крайней мере в качестве основы) разумно выбрать модель, в которой фононы вообще не учитываются.

В настоящей работе используется такая модель: каждый ион кристалла считается независимо колеблющимся в поле остальных, однако он принимает участие в создании такого поля для других (ПСП - приближение самосогласованного поля [5]).

Считая эту модель основой, далее легко перейти к ее дополнениям, поочередно выясняя их значимость при анализе

различных свойств кристалла.

В работах [10-18], например, при попытках объяснить плавление, а также выполнить расчет энтальпии плавления $W_{пл}$ и энтропии плавления $S_{пл}$ основное внимание уделялось какой-либо одной стороне рассматриваемых моделей.

В работе [19] при рассмотрении ионных кристаллов со структурой NaCl в квазигармоническом приближении самосогласованного поля было определено уравнение границы термодинамической устойчивости кристалла. Оказалось, что численно предельная температура устойчивости превышает температуру плавления примерно вдвое.

Следует выяснить, не вызвано ли это расхождение неучетом нелинейности колебаний ионов. При определении уравнения границы устойчивости исходным соотношением является термическое уравнение состояния кристалла.

В работах [20-23] выведены уравнения состояния кристаллов, сводящиеся к так называемому уравнению Ми-Грюнайзена [24,25].

В данное время не выяснено, что является общим для различных моделей кристалла, приводящих к этому уравнению состояния.

В настоящей работе после короткой общей части, содержащей основные соотношения для определения термодинамических величин классической системы взаимодействующих частиц, определяется функциональный вид $F(T,V)$, в случае которого термическое уравнение состояния кристалла является уравнением Ми-Грюнайзена. Далее выполнен последовательный расчет обусловленных нелинейностью колебаний ионов поправок к термодинамическим потенциалам ионных кристаллов, причем используется обстоятельство, что без учета этой нелинейности в рамках ПСП термическое уравнение состояния ионных кристаллов является уравнением Ми-Грюнайзена.

Термодинамические потенциалы и энтропия классической системы взаимодействующих частиц

Коротко приведем основные соотношения для термодинамических потенциалов системы, содержащей N_1 частиц массы m в объеме V, выделяя два случая:

а) область движения любой частицы ограничена объемом V,

б) области движения частиц не перекрываются: каждая частица совершает колебания в окрестности ее равновесного положения.

В первом случае статистический интеграл системы имеет вид [26,27]

$$Z = \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N_1} \frac{Q_{N_1}}{N_1!}, \tag{I}$$

во втором -

$$Z^s = \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N_1} Q^s_{N_1}, \tag{2}$$

где $Q^s_{N_1} = \frac{1}{N_1!} Q_{N_1}$ при фиксированных V, T [27]. Здесь и далее в работе предполагается, что температура измеряется в энергетических единицах; энтропия соответственно безразмерна. Переход к градусам для температуры и единицам эрг·K^{-1} для энтропии будет выполнен только в окончательных результатах.

Поскольку конфигурационные интегралы Q_{N_1} и $Q^s_{N_1}$ соответственно в случаях а) и б) вычисляются по-разному, удобно сохранить эти два обозначения и далее рассматривать их раздельно.

В случае а) любая частица ограничена в своем движении объемом V системы, тогда

$$Q_{N_1} = \int_V \ldots \int \exp\left\{-\frac{U_{N_1}}{T}\right\} d\vec{q}_1 \ldots d\vec{q}_{N_1}. \tag{3a}$$

Во втором случае

$$Q^{s}_{N_1} = \int_{\Omega} \cdots \int \exp\left\{-\frac{U_{N_1}}{T}\right\} d\tilde{q}_1 \cdots d\tilde{q}_{N_1}, \qquad (3б)$$

причем интегрирование по координатам любой частицы производится лишь по небольшой области вокруг ее равновесного положения. Область интегрирования Ω, следовательно, определена объединением неперекрывающихся небольших объемов. Определенная таким образом область интегрирования Ω соответствует различным микросостояниям, поэтому (2) не содержит поправочный множитель $N_1!$ [27]. Точное вычисление $Q^{s}_{N_1}$ для идеального кристалла связано с большими трудностями [5].

Конфигурационный интеграл системы не взаимодействующих частиц $Q^{o}_{N_1}$ вычисляется точно:

$$Q^{o}_{N_1} = (V)^{N_1},$$

соответственно, статистический интеграл системы имеет вид

$$Z^{o} = \left(\frac{2\pi m T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N_1} \frac{V^{N_1}}{N_1!}. \qquad (4)$$

Выразив (I) и (2) с помощью Z^{o}, имеем

$$Z = Z^{o} \cdot \frac{Q_{N_1}}{V^{N_1}}, \qquad (5)$$

$$Z^{s} = Z^{o} \frac{Q^{s}_{N_1}}{V^{N_1}} (N_1!). \qquad (6)$$

С учетом (4-6) получаем свободную энергию соответствующих систем:

$$F = F^{o} - T\ln \frac{Q_{N_1}}{V^{N_1}}, \qquad (7а)$$

$$F^{s} = F^{o} - T\ln \left[\frac{Q^{s}_{N_1}}{V^{N_1}} (N_1!)\right]. \qquad (7б)$$

Для внутренней энергии идеального газа, - системы взаимодействующих, но ограниченных в своем движении только объемом V частиц, - и для идеального кристалла имеем выражения:

$$E^{\circ} = \frac{2}{3} N_1 T, \tag{8а}$$

$$E = E^{\circ} + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{Q_{N_1}}{V^{N_1}} \right), \tag{8б}$$

$$E^{s} = E^{\circ} + T^2 \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln \frac{Q^{s}_{N_1} (N_1!)}{V^{N_1}} \right). \tag{8в}$$

Исходя из последнего выражения, определим полную, зависящую от температуры энергию колебаний ионов идеального кристалла.

С учетом (3б) из (8в) имеем

$$E^{s} = E^{\circ} + \frac{\int \cdots \int \exp\left\{-\frac{U_{N_1}}{T}\right\} U_{N_1} \, d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_{N_1}}{\int \cdots \int \exp\left\{-\frac{U_{N_1}}{T}\right\} d\vec{q}_1 \cdots d\vec{q}_{N_1}} = \tag{9}$$

$$= E^{\circ} + \overline{U_{N_1}(\vec{q}_1, \ldots, \vec{q}_{N_1})}.$$

В усреднённой по каноническому ансамблю потенциальной энергии взаимодействия частиц формально выделим энергию связи кристалла $U_0(V)$, представляя ее выражением

$$U_0(V) = N_1 \frac{u^{\circ}(V)}{2}, \tag{10}$$

где $u^{\circ}(V)$ является потенциальной энергией взаимодействия одного иона в равновесном положении со всеми остальными в их равновесных положениях. С учетом (10) из (9) получаем, что

$$E^{s} = E^{\circ}(T) + \overline{U(T,V)} + u^{\circ}(V) \frac{N_1}{2}.$$

В этом выражении можно объединить температурозависящие слагаемые, получив выражение для полной, зависящей от температуры энергии колебаний ионов идеального кристалла E_K

$$E_K(T,V) = E^{\circ}(T) + \overline{U(T,V)}. \tag{11}$$

В гармоническом приближении, используя теорему вириала [20], имеем $\overline{U(T,V)} = E^{\circ}(T) = \frac{3}{2} N_1 k T$, что для теплоемкости дает закон Дюлонга и Пти :

$$C_V = 3 N_1 k.$$

В классической области температур теплоемкость твердых тел отклоняется от этого значения. Эти отклонения можно объяснить, если учитывать ангармоничность колебаний ионов, а также разупорядочение структуры кристалла. Из (8б) для теплоемкости имеем выражение

$$C_V = C_V^{\circ} + 2T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln Q_{N_1}^{s} \right) + T^2 \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left(\ln Q_{N_1}^{s} \right), \qquad (12)$$

где $C_V^{\circ} = \frac{3}{2} N_1 k$.

Из общих соотношений

$$F = E - TS, \qquad F^{\circ} = E^{\circ} - TS^{\circ} \qquad (13)$$

для энтропии неидеальной системы следует соотношение

$$S = S^{\circ} + \frac{E - E^{\circ}}{T} - \frac{(F - F^{\circ})}{T}, \qquad (14)$$

где энтропия идеального газа S° определена выражением

$$S^{\circ} = \frac{3N_1}{2} + \ln \left[\left(\frac{2\pi m T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2} N_1} \frac{V^{N_1}}{(N_1!)} \right]. \qquad (15)$$

С помощью (7а), (7б), (8б), (8в) и (14) для двух рассматриваемых нами систем получаем следующие выражения энтропии:

$$S = S^{\circ} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln Q_{N_1} \right) + \ln \left(\frac{Q_{N_1}}{V^{N_1}} \right), \qquad (16)$$

$$S^{s} = S^{\circ} + T \frac{\partial}{\partial T} \left(\ln Q_{N_1}^{s} \right) + \ln \left(\frac{Q_{N_1}^{s}}{V^{N_1}} (N_1!) \right). \qquad (17)$$

С помощью (16) и (17) можно определить изменение эн-

тропии при переходе системы из упорядоченного состояния в разупорядоченное (например, энтропию плавления $S_{пл}$), определив $Q_{N_1} = Q_{N_1}(V,T)$ и $Q^s_{N_1} = Q^s_{N_1}(V,T)$ в рамках конкретных моделей жидкости и твердого тела:

$$S_{пл} = \Delta S = S - S^s. \tag{18}$$

Согласно [3 , 29], $S_{пл}$ является функцией прироста объема системы при плавлении, поэтому измеряемые величины энтропии плавления нельзя объяснить лишь учетом разупорядочения структуры кристалла.

Функциональный вид свободной энергии идеального кристалла и уравнение состояния Ми-Грюнайзена

Для простых систем, отношения которых с внешними телами учитываются только одним внешним параметром - объемом V , имеем только одно термическое уравнение состояния:

$$P = P(V,T). \tag{19}$$

Калорическое уравнение состояния в этом случае имеет вид

$$E = E(V,T). \tag{20}$$

Совокупность этих двух уравнений позволяет определить как термические, так и калорические свойства этих систем [30].

Термическое и калорическое уравнения состояния определяются, исходя из выражения $F(T,V)$ [27]:

$$P = -\frac{\partial F(T,V)}{\partial V}, \tag{21}$$

$$E = -T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{F(T,V)}{T}\right). \tag{22}$$

Несложно теоретически определить уравнения состояния реальных газов, значительно труднее - реальных твердых тел.

Уравнения состояния жидкостей, с хорошей точностью

передающие их свойства, к настоящему времени вообще еще не получены [31]. В рамках совершенно различных моделей идеального кристалла получены теоретические уравнения состояния типа

$$P = P_n(V) + \frac{\gamma}{V} E_K(T,V), \tag{23}$$

где $P_n(V)$ - "потенциальное" давление и второй член справа - "термическое" давление

$$P_T = \frac{\gamma}{V} E_K(T,V). \tag{24}$$

В (24), согласно (II), имеем

$$E_K(T,V) = E(T,V) - U_0(V). \tag{25}$$

Все термические уравнения состояния типа (23) называются уравнениями Ми-Грюнайзена [20-23]. Впервые такое уравнение состояния выведено в работе Ми [24] (см.также работу Грюнайзена [25]), однако до сих пор не установлено, что является общим для моделей кристалла, в рамках которых это уравнение выводится.

В (23) следует выделить варианты, в которых $\gamma = const$, $\gamma = \gamma(V)$ и $\gamma = \gamma(V,T)$. В последнем случае, однако, уравнение (23) ничем не выделяется среди уравнений состояния идеальных кристаллов: любое термическое уравнение состояния приводится к виду (23), если определить $\gamma = \gamma(V,T)$ с помощью соотношения

$$\gamma(V,T) = \frac{P_T(V,T)}{E_K(T,V)} V = -V \frac{\frac{\partial f(T,V)}{\partial V}}{f(T,V) - T\frac{\partial f(T,V)}{\partial T}}, \tag{26}$$

где $$f(T,V) = F(T,V) - U_0(V). \tag{27}$$

Для упрощения анализа рассмотрим простейший вариант $\gamma = const$.

Представив полную свободную энергию идеального кристалла в виде $F(T,V) = f(T,V) + U_0(V)$,

с учетом (22) получаем, что

$$E_K(T,V) = f(T,V) - T\,\frac{\partial f(T,V)}{\partial T}, \tag{28}$$

но термическое давление связано с частью свободной энергии $f(T,V)$ соотношением

$$P_T = -\frac{\partial f(T,V)}{\partial V}; \tag{29}$$

тогда из (23), (28) и (29) следует дифференциальное уравнение

$$-\left(\frac{\partial f(T,V)}{\partial V}\right)_T = \frac{\gamma}{V}\left[f(T,V) - T\left(\frac{\partial f(T,V)}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{30}$$

Подстановкой $f(T,V) = TY(T,V)$ из (30) для $Y(T,V)$ следует линейное однородное дифференциальное уравнение в частных производных первого порядка; оно легко решается аналитически (см. общую теорию [32]) и решение есть

$$Y(T,V) = \Psi(V^{\gamma}T). \tag{31}$$

Искомое выражение для $F(T,V)$ есть

$$F(T,V) = U_0(V) + T\Psi(V^{\gamma}T), \tag{32}$$

где Ψ - непрерывная функция аргумента $V^{\gamma}T$; кроме того, $F(T,V)$ зависит также от других параметров, появляющихся в рамках конкретных моделей твердых тел.

Рассмотрим несколько примеров.

В приближении Дебая свободная энергия кристалла имеет вид [20,23,27]

$$F(T,\Theta_D) = U_0(V) + 3N_A T\left[\ln\left(1-\exp\left(-\frac{\Theta_D}{T}\right)\right) - \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta_D}{T}} (e^z-1)^{-1}\,dz\right],$$

что сводится к (32), если в силе следующая зависимость температуры Дебая от объема:

$$\Theta_D = \frac{const}{V^{\gamma}}. \tag{33}$$

Соотношение (33) эквивалентно общеизвестному определению постоянной Грюнайзена в рамках модели Дебая [20,23]

$$\gamma = -\frac{d\ln Q_D}{d\ln V}; \tag{34}$$

при этом легко заметить, что (34) следует из (33) при условии, что $\gamma \neq \gamma(V)$, в противном случае в силе соотношение

$$\frac{d\ln Q_D}{d\ln V} = -\gamma(V) - V\frac{d\gamma(V)}{dV}.$$

Рассмотрим еще один пример.

Для ионных кристаллов в классической области температур в рамках ПСП конфигурационная часть свободной энергии в квазигармоническом приближении имеет вид [5]

$$F_K(T,V) = -3NT\ln(2\pi T) + NT\ln D + Nu^\circ(V).$$

В приведенном соотношении $N = \frac{N_1}{2}$ – число условных молекул (пар ионов) в объеме V, $u_0(V)$ – энергия связи на молекулу; D – детерминант матрицы

$$\left\| \frac{\partial^2 u}{\partial x_i \partial x_j} \right\|,$$

где $u(x_i, x_j, x_k)$ – потенциальная энергия взаимодействия иона с остальными ионами, зависящая от координат смещений иона из равновесного положения.

Если взаимодействие ионов задано потенциалом Борна

$$\phi(a_k) = \frac{\lambda}{a_k^n} + (-1)^k \frac{e^2}{a_k}, \tag{35}$$

то для полной свободной энергии кристалла получим [19]

$$F(T,V) = Nu_0(V) + NT\ln\left[\frac{\hbar^6 D(V)}{T^6 (m_1 m_2)^{3/2}}\right], \tag{36}$$

откуда для ЩГК со структурой NaCl действительно получается выражение типа (32):

$$F(T,V) = N\left[\frac{6\lambda(2N)^{\frac{4}{3}}}{(V)^{n/3}} - \frac{e^2\alpha(2N)^{1/3}}{(V)^{1/3}}\right] + \\ + NT\ln\left[\frac{\hbar^6(2\lambda n(n-1))^3(2N)^{n+2}}{(m_1 m_2)^{3/2}(TV^{\frac{n+2}{6}})^6}\right]. \tag{37}$$

В (35), (37) λ, n - параметры потенциала, α - постоянная Маделунга, e - заряд электрона. При выводе (37) из (36) использованы соотношения, полученные в работе [I9]:

$$D(a) = \left(\frac{2\lambda n (n-1)}{a^{n+2}} \right)^3 , \tag{38}$$

$$U^{\circ}(a) = \frac{6\lambda}{a^n} - \frac{e^2}{a}\alpha , \tag{39}$$

$$V(a) = 2a^3 N = vN , \tag{40}$$

где a - расстояние между ближайшими соседями в решетке типа решетки NaCl .

При более сложной по сравнению со следующей из (39) и (40) зависимости D от объема из выражения $F(T,V)$ (36) не следует уравнение Ми-Грюнайзена с $\gamma = const$.

В работе [I9] при выборе потенциальной энергии межионного взаимодействия в виде

$$\Phi(a_k) = B\exp\left\{-\frac{a_k}{\rho_0}\right\} + (-1)^k \frac{e^2}{a_k}$$

для ионных кристаллов со структурой NaCl получено термическое уравнение состояния (23), в котором γ является функцией объема.

При учете нелинейности колебаний ионов свободную энергию модели кристалла, рассматриваемой в рамках ПСП, можно представить в виде

$$F(T,V) = U_0(V) + f(T,V) + \Delta f(T,V),$$

причем только из-за ангармонической поправки $\Delta f(T,V)$ уравнение состояния кристалла нельзя представить в виде (23).

Конфигурационный интеграл идеального кристалла в рамках приближения самосогласованного поля

Конфигурационный интеграл кристалла

$$Q^{s}_{N_1} = \int_{\Omega} \dots \int \exp\left\{ - \frac{U_{N_1}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_1})}{T} \right\} d\vec{q}_1 \dots d\vec{q}_{N_1}$$

вычисляется различными приближенными методами, рассмотрение которых не является целью настоящей работы.

С применением ПСП конфигурационный интеграл кристалла в работе [5] представлен в виде

$$Q^{s}_{N_1} \approx \left\{ \int \exp\left\{ - \frac{U(\vec{q}_i)}{T} \right\} d\vec{q}_i \right\}^{N_1}, \qquad (41)$$

где $U(\vec{q}_i)$ – самосогласованный потенциал – потенциальная энергия взаимодействия выбранного (например, i -го) иона со всеми остальными. $U(\vec{q}_i)$ определяет плотность вероятности обнаружения i -го иона при координате $\vec{q}_i$ в окрестности своего узла:

$$\rho(\vec{q}_i) = \frac{1}{\lambda} \exp\left\{ - \frac{U(\vec{q}_i)}{T} \right\}. \qquad (42)$$

В равновесном положении иона $\vec{q}_i = \vec{a}_i$, при этом $U(\vec{q}_i)$ минимально, $\rho(\vec{q}_i)$ – максимально. Плотность вероятности нормирована условием

$$\int \rho(\vec{q}_i)\, d\vec{q}_i = 1. \qquad (43)$$

Согласно [5] самосогласованный потенциал имеет вид

$$U(\vec{q}_i) = \int \sum_j \Phi(|\vec{q}_i - \vec{a}_j|)\, \rho(\vec{q}\,' - \vec{a}_j)\, d\vec{q}\,'. \qquad (44)$$

Будем считать, что все ионы, кроме выбранного i -го, расположены в своих равновесных положениях $\vec{a}_j$, $j = 1 \dots N_1$, $j \neq i$, тогда

$$\rho(\vec{q}\,' - \vec{a}_j) = \delta(\vec{q}\,' - \vec{a}_j),$$

и из (44) следует приближенное выражение [5]

$$U(\vec{q}_i) \approx \sum_{j \neq i} \Phi(|\vec{q}_i - \vec{a}_j|). \qquad (45)$$

При представлении (45) в виде ряда по степеням смещений i -го иона, однако, постоянное слагаемое следует считать равным не

$$U^{\circ}(V) = \sum_{j \neq i} \Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|),$$

а только половине этого значения, последнее обстоятельство не следует непосредственно из общих принципов ПСП.

Конфигурационная часть свободной энергии

$$F_K(T,V) = -T \ln Q^{s}_{N_1}, \tag{46}$$

где $Q^{s}_{N_1}$ представлен в виде (41), должна содержать неудвоенную энергию межатомных связей $U_0(V)$, которая имеет вид

$$\begin{aligned} U^{\circ}(V) &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_{j=1}^{N_1} \Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|) = \\ &= N_1 \left[\frac{1}{2N_1} \sum_{i \neq j} \sum_{j=1}^{N_1} \Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|) \right] = \\ &= N_1 \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|) \right] = \frac{N_1}{2} u^{\circ}(V); \end{aligned} \tag{47}$$

здесь $u^{\circ}(V)$ - энергия связи в расчете на пару ионов (условную молекулу).

Выберем начало системы отсчета координат в равновесном положении i -го иона $\vec{a}_i$; тогда

$$\vec{q}_i = \vec{i}\, x_{1i} + \vec{j}\, x_{2i} + \vec{k}\, x_{3i}.$$

Разложив $U(\vec{q}_i)$ в ряд по степени координат смещения i -го иона из равновесного положения, получим (начало системы отсчета координат выбрано в равновесном положении i-го иона), что

$$Q^{s}_{N_1} = \left[\int \exp\left\{ -\frac{1}{T} \left(U_0 + \sum_{k=1}^{3} \frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial x_{ik}^2} x_{ik}^2 + \dots \right\} dx_{i1} dx_{i2} dx_{i3} \right]^{N_1}, \tag{48}$$

где $U_0 = \frac{1}{2} \sum \Phi |\vec{a}_j|$.

Теперь коротко приведем вывод соотношения (48) непосредственно из выражения $Q^{s}_{N_1}$ для кристалла (36), вообще не прибегая к ПСП.

Разложим $U_{N_1}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_1})$ в ряд в окрестности точки $(\vec{a}_1 \dots \vec{a}_{N_1})$:

$$U_{N_1}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_1}) = U_{N_1}(\vec{a}_1 \dots \vec{a}_{N_1}) + \\ + \frac{1}{2}\sum\sum \frac{\partial U_{N_1}}{\partial \vec{a}_i \partial \vec{a}_i}(\vec{q}_i - \vec{a}_i)(\vec{q}_j \dots \vec{a}_j) + \dots ,$$

и отбросим недиагональные члены, тогда

$$U_{N_1} = \sum_{i=1}^{N_1}\left\{\frac{1}{2}\sum_{j\neq i}\Phi(|\vec{a}_i - \vec{a}_j|) + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 U_{N_1}}{\partial \vec{q}_i^{\,2}}(\vec{q}_i - \vec{a}_i)^2 + \dots ,\right.$$

Легко проверить, что

$$\frac{\partial^2 U_{N_1}}{\partial \vec{q}_i^{\,2}} = \frac{\partial^2 u(\vec{q}_i)}{\partial \vec{q}_i^{\,2}}, \qquad (49)$$

подобные соотношения в силе также для производных высшего порядка. Из этого следует, что представление $Q^*_{N_1}$ в виде (4I) эквивалентно опусканию недиагональных членов в разложении $U_{N_1}(\vec{q}_1 \dots \vec{q}_{N_1})$ в окрестности точки $\vec{a}_1 \dots \vec{a}_{N_1}$ независимо от того, учитываются ли только члены второго порядка (квазигармоническое приближение), либо ряд обрывается несколько дальше.

Приближение сферически симметричного поля

Для расчета коэффициентов при степенях координат смещения иона в (48) вместо выражения (45), которое при переходе к суммированию по координационным сферам имеет вид

$$u(\vec{q}_i) = \sum_k z_k \Phi(|\vec{q}_i - \vec{a}_k|), \qquad (50)$$

получим другое, заменяя $U(\vec{q}_i)$ сферически симметричным полем $\bar{u}(q_i)$ в приближении

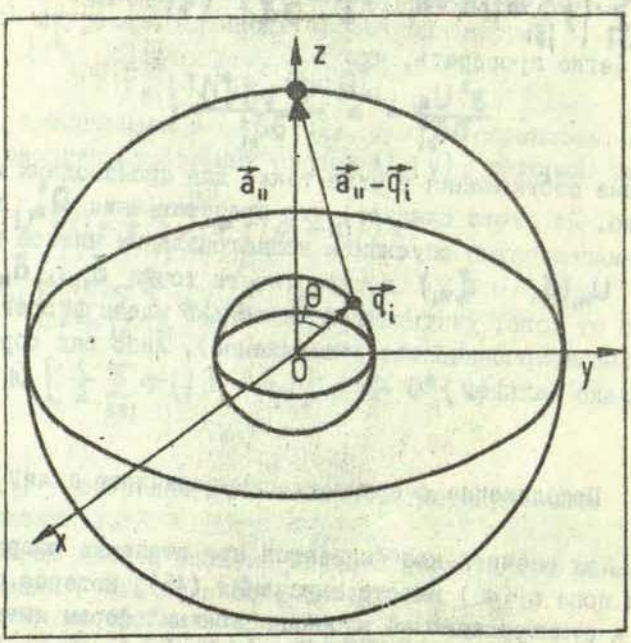
$$u(\vec{q}_i) \approx \bar{u}(q_i). \qquad (5I)$$

Подобное приближение использовалось еще Леннардом-Джонсом и Девонширом [33] при анализе критических явлений в плотном газе: истинное поле, обусловленное взаимодействием выбранной молекулы газа с остальными, заменялось сферически симметричным усредненным полем. В нашем случае по-

ZINĀTNISKĀ
BIBLIOTEKA
2257.12.78

добный подход позволяет заменить потенциальную яму, в которой колеблется каждый ион, сферически симметричной, и, что более важно, определить ее параметры, если задан потенциал межионного взаимодействия.

Коротко рассмотрим приближение, с помощью которого осуществляется переход от $v(\vec{q}_i)$ к сферически симметричному полю $\tilde{v}(\vec{q}_i)$.



Р и с.I. Вид конфигурации, определяемой смещением рассматриваемого иона относительно его равновесного положения.

Рассмотрим конфигурацию, в которой все ионы кристалла фиксированы в своих равновесных положениях $\vec{a}_{n_k k}$ (к - номер координационной сферы, n_k - номер атома на к -ой координационной сфере), а рассматриваемый (i - й) ион смещен относительно своего равновесного положения (рис.I).

Для полного анализа достаточно рассмотреть взаимо -

действие выбранного иона с ионами на поверхности любой координационной сферы; выберем, например, первую координационную сферу.

При рассмотрении взаимодействия с любым из Z_1 ионов, расположенных на поверхности первой координационной сферы выгодно расположить систему координат так, чтобы положение иона на поверхности координационной сферы было определено вектором $\vec{a}_n = \{0, 0, a_n\}$ (см.рис.I).

Усредняя поле, которое "чувствует" ион при координате $\vec{q}_i$ по сфере с радиусом q_i (при неподвижных ионах на поверхности первой координационной сферы) имеем простое соотношение

$$\bar{U}(q_i) = Z_1 \frac{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \Phi(|\vec{a}_n - \vec{q}_i|) \sin\theta \, d\theta}{\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{\pi} \sin\theta \, d\theta}.$$

С учетом всех координационных сфер окончательно имеем исходное выражение для расчета формы потенциальной ямы:

$$\bar{U}(q_i) = \frac{1}{2} \sum_{k=1}^{\infty} Z_k \int_0^{\pi} \Phi\left[q_i^2 + a_k^2 - 2a_k q_i \cos\theta\right]^{1/2} \sin\theta \, d\theta.$$

Разложив $\bar{U}(q_i)$ в ряд в окрестности $q_i = 0$, имеем

$$\bar{U}(q_i) = \bar{U}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n \bar{U}}{\partial q_i^n} \right)_0 q_i^n . \qquad (53)$$

После короткого расчета убеждаемся, что коэффициенты при нечетных степенях разложения равны нулю. Основой для дальнейших действий служит приближение, в котором ввиду малости смещений учтены только первые три члена разложения (53):

$$\bar{U}(q_i) \approx \bar{U}_0 + \alpha^2 q_i^2 + \beta q_i^4 . \qquad (54)$$

Выше было показано, что постоянное слагаемое должно быть представлено в виде

$$\bar{U}_0 = \frac{U^0}{2} = \frac{1}{2} \sum_k Z_k \Phi(a_k), \qquad (55)$$

т.е. равным половине энергии взаимодействия i -го иона со всеми остальными. Для α^2 и β из расчета следуют соотно-

шения

$$\alpha^2 = \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial q_i^2}\right)_0 = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{\infty} z_k \left(\frac{\Phi''(a_k)}{3} + \frac{2}{3}\frac{\Phi'(a_k)}{a_k}\right), \tag{56}$$

$$\beta = \frac{1}{4!}\left(\frac{\partial^4 \bar{U}}{\partial q_i^4}\right)_0 = \frac{1}{2}\sum_{k=1}^{\infty} z_k \left(\frac{2}{5}\Phi^{IV}(a_k) + \frac{8}{5}\frac{\Phi'''(a_k)}{a_k}\right). \tag{57}$$

В квазигармоническом приближении самосогласованного поля ряд (54) содержит только два первых члена, причем коэффициент α^2 зависит от объема кристалла, следовательно, частоты колебаний ионов также зависят от объема. В рамках ПСП это не требует дальнейших пояснений: трудно привести такую зависимость $\Phi(a_k)$, чтобы при подстановке $\Phi''(a_k)$ и $\Phi'(a_k)$ в (56) α^2 получился бы постоянным.

Термодинамические величины кристалла в рамках ПСП с учетом ангармоничности

Исходя из (47), (48), (51), (54), получаем оценку конфигурационного интеграла идеального кристалла с учетом нелинейности колебаний ионов:

$$Q^s_{N_1} = \left\{\int_0^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{T}(\bar{U}_0 + \alpha^2 q^2 + \beta q^4)\right\} 4\pi q^2 dq\right\}^{N_1} \approx$$

$$\approx \exp\left\{-\frac{N_1 \bar{U}_0}{T}\right\}\left[4\pi\int_0^{\infty}\exp\left(-\frac{\alpha^2 q^2}{T}\right)\left(1-\frac{\beta q^4}{T}\right)q^2 dq\right]^{N_1} \doteq \tag{61}$$

$$= \exp\left\{-\frac{N_1 \bar{U}_0}{T}\right\}\left(\frac{2\pi T}{2\alpha^2}\right)^{3/2 N_1}\left(1-\frac{15}{4}\frac{\beta}{\alpha^4}\right)^{N_1}.$$

В сферически симметричном поле в силе соотношение

$$\left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial q_i^2}\right)_0 = \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial x_i^2}\right)_0, \quad i = 1,2,3; \tag{62}$$

откуда получаем связь α^2 с детерминантом D :

$$D = \prod_{i=1}^{3} \left(\frac{\partial^2 \bar{U}}{\partial x_i^2} \right)_0 = 8 \left(\frac{1}{2} \frac{\partial^2 U}{\partial q_1^2} \right)^3 = 8\alpha^6. \tag{63}$$

При подстановке D из (63) имеем выражение

$$Q^s_{N_1} \approx \exp\left\{ -\frac{N_1 \bar{U}_0}{T} \right\} \left(\frac{2\pi T}{D^{1/3}} \right)^{3/2 N_1} \left(1 - \frac{15}{4} \frac{\beta}{\alpha^5} T \right)^{N_1}, \tag{64}$$

что в случае $\beta = 0$ совпадает с конфигурационным интегралом кристалла в квазигармоническом приближении ([5], формула (I.37) .

Перейдем к числу условных молекул $N = N_1/2$. С учетом того, что энергия связи кристалла на пару ионов $U^0(V)$ имеет вид

$$U^0(V) = 2\bar{U}_0,$$

получаем из (64)

$$F_K(T,V) = -T \ln Q^s_{N_1} = NU^0 - 3NT \ln(2\pi T) + NT \ln D + \frac{15}{2} N \left(\frac{\beta}{\alpha^5} \right) T^2. \tag{65}$$

Добавив к $F_K(T,V)$ импульсную часть свободной энергии, получаем полную $F(T,V)$ кристалла в классической области с учетом как зависимости частот колебаний от объема, так и нелинейности колебаний:

$$F(T,V) = NU^0 - 3NT \ln\left(\frac{2\pi (m_1 m_2)^{3/2} T}{\hbar^2} \right) - 3NT \ln(2\pi T) + NT \ln D + \frac{15}{2} N \delta(V) T^2, \tag{66}$$

где введено обозначение $\delta(V) = \beta\alpha^{-5}$.

Из (66) получаем, что

$$S = N\left[6 + \ln \frac{(m_1 m_2)^{3/2} T^6}{\hbar^6 D} - 15\delta(V) T \right], \tag{67}$$

$$E = 6NT + NU^0 - \frac{15}{2} N \delta(V) T^2, \tag{68}$$

$$C_V = 6Nk\left(1 - \frac{\beta}{2}\delta(V)T\right). \qquad (69)$$

В последнем выражении температура измеряется в градусах, теплоемкость в $эрг \cdot K^{-1}$.

Из (68) видно, что при $\delta(V) > 0$ средняя энергия ангармонического осциллятора меньше, чем средняя энергия гармонического осциллятора, в этом случае C_V в классической области меньше значения $6N_k$, следующего из закона Дюлонга и Пти. Для ангармонических поправок в (67-69), если их обозначить через ΔF, ΔS, ΔE, получаем обычное соотношение

$$\Delta F = \Delta E - T\Delta S.$$

Далее определим ангармонические поправки к важнейшим термодинамическим величинам, непосредственно измеряемым в экспериментах - коэффициенту теплового расширения кристалла и теплоемкости кристалла при постоянном объеме. Так как тепловое расширение кристалла происходит при $P = const$, будем исходить из термодинамического потенциала $\Phi(P,T)$:

$$S = -\left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P - PV\left(\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right).$$

Модель кристалла после расчета $Q^s_{N_1}$ дает термодинамический потенциал $F(T,V)$, с учетом соотношения $S = -\frac{\partial F}{\partial T}$ получаем тождество для коэффициента термического расширения α_V:

$$\alpha_V = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{V}\,\frac{\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T}. \qquad (70)$$

Из (70) следует, что α_V не аддитивно по отношению к слагаемым $F(T,V)$.

Из (66) вытекает, что $F(T,V)$ можно представить в виде

$$F(T,V) = U_0(V) + f(T,V) + \Delta f(T,V),$$

где последний член - поправка на нелинейность колебаний ионов. Тогда общий вид термического уравнения состояния таков:

$$P = -\left(\frac{\partial U_0}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial \Delta f}{\partial V}\right)_T =$$

$$= P_n(V) + P_T(T,V) + \Delta P_T(T,V).$$

Дифференцируя это соотношение по температуре при $P = const$, получаем общее выражение для α_V :

$$\alpha_V = -\frac{1}{V}\,\frac{\frac{\partial P_T}{\partial T} + \frac{\partial \Delta P_T}{\partial T}}{\frac{\partial P_n}{\partial V} + \frac{\partial P_T}{\partial V} + \frac{\partial \Delta P_T}{\partial V}} =$$

$$= -\frac{1}{V}\,\frac{\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} + \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V \partial T}}{\frac{\partial^2 U_0}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial V^2} + \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V^2}}. \qquad (7I)$$

Поскольку термическое давление P_T , хотя оно формально и ответственно за тепловое расширение кристалла, очень мало по сравнению с потенциальным давлением P_n , с большой точностью в силе соотношение:

$$\alpha_V \approx -\frac{1}{V}\,\frac{\frac{\partial P_T}{\partial T} + \frac{\partial \Delta P_T}{\partial T}}{\frac{\partial P_n}{\partial V}}. \qquad (7Ia)$$

В работе [23] утверждается, что α_V аддитивно по отношению к соответствующим слагаемым в $F(T,V)$, что для реального кристалла позволяет представить α_V в виде суммы вкладов ангармоничности решетки, собственных дефектов и других.

В действительности, как видно из (7Ia), об аддитивности можно говорить лишь как о приближении.

Из последней формулы при $\Delta f(T,V) = 0$ имеем

$$\alpha_{V0} \approx -\frac{1}{V}\,\frac{\left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V}{\left(\frac{\partial P_n}{\partial V}\right)_T};$$

отсюда получаем окончательное выражение для поправки к коэффициенту теплового расширения кристалла:

$$\Delta\alpha_V \approx \alpha_{V0} \frac{\frac{\partial \Delta P_T}{\partial T}}{\frac{\partial P_T}{\partial T}} = \alpha_{V0} \frac{\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V \partial T}}{\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T}} . \qquad (72)$$

Теперь подробно рассмотрим поправку к теплоемкости C_p. Определим C_p, исходя из известных выражений C_V и термического уравнения состояния кристалла.

По определению [27, 30] имеем

$$C_p = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = T\frac{\partial}{\partial T}\left[-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_p - P\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] =$$

$$= T\left[-\left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2}\right)_V - \frac{\partial^2 F}{\partial T \partial V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p\right] =$$

$$= C_V + T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V ,$$

откуда следует известное соотношение, связывающее теплоемкости C_V и C_p:

$$C_p = TV\alpha_V \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V + C_V . \qquad (73)$$

Для вычисления α_V, а также производной $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$ необходимо иметь термическое уравнение состояния

$$P = -\frac{\partial}{\partial V}\left[U_0(V) + f(T,V) + \Delta f\,(T,V)\right]. \qquad (74)$$

Исходя из (72), (73), (74), получаем:

$$C_p = C_V - TV\alpha_{V0}\left(1 + \frac{\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V \partial T}}{\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T}}\right)\left(\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} + \frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V \partial T}\right) =$$

$$= C_V - TV\alpha_{V0}\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} - 2TV\alpha_{V0}\frac{\partial^2 \Delta f}{\partial V \partial T} . \qquad (75)$$

Теплоемкость C_V, входящая в (75), уже содержит поправку на нелинейность колебаний (см. (69), поэтому, с учетом малости дополнительной, пропорциональной квадрату температуры поправки (третье слагаемое справа в (75), по-

лучаем результат: ΔC_p и ΔC_v, обусловленные нелинейностью, одинаковы.

Если термическое уравнение состояния имеет вид уравнения Ми-Грюнайзена, то всегда, независимо от того, считаем ли мы, что $\gamma = const$ или же $\gamma = \gamma(V)$, в силе выражение

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V}\left(\frac{\partial E_K}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V} C_V , \qquad (76)$$

тогда (75) дает следующую связь между C_p и C_v :

$$C_p = C_V \left(1 + \alpha_V \gamma T\right). \qquad (77)$$

но в общем случае (74) не является уравнением Ми-Грюнайзена.

Будем считать, что при $\Delta f(T,V) = 0$ уравнение (74) является уравнением Ми-Грюнайзена, тогда

$$\frac{\partial^2 f}{\partial V \partial T} = -\left(\frac{\partial P_T}{\partial T}\right)_V = \frac{\gamma}{V} C_V .$$

В квазигармоническом приближении теплоемкость C_v ионных кристаллов в классической области равна $6kN$ [5, 21], поэтому из (75) без учета поправки, пропорциональной квадрату температуры, получаем

$$C_p \approx 6kN\left[1 + \gamma \alpha_{V0} T - \frac{5}{2}\delta(V) kT\right]. \qquad (78)$$

Поправка к теплоемкости C_p, обусловленная нелинейностью колебаний ионов, имеет вид

$$\Delta C_p \approx -6kN \frac{5}{2}\delta(V) kT , \qquad (79)$$

т.е. обе поправки ΔC_p и ΔC_v получаются одинаковыми. После определения термического уравнения состояния в следующем пункте будет показано, что в (78) оба температурозависящие члены по абсолютной величине сравнимы.

Термическое уравнение состояния ЩГК со структурой NaCl

Для описания взаимодействия между ионами выберем модельный потенциал Борна (35), в котором λ, n – параметры, e – заряд электрона, a_k – равновесное расстояние между выбранным ионом и ионом на поверхности k -ой координационной сферы. Из (55), (56), (57), учитывая некулоновское взаимодействие только между ближайшими соседями, имеем (см.также [19])

$$U^{\circ} = 2\bar{U}_{\circ} = \frac{6\lambda}{a^{n}} - \frac{e^{2}}{a}\alpha, \tag{80}$$

$$\alpha^{2} = \frac{\lambda n(n-1)}{a^{n+2}}, \tag{81}$$

$$\beta = \frac{\lambda n(n+1)(n+2)(n-1)}{20\,a^{n+4}}, \tag{82}$$

где a – расстояние между ближайшими соседями, α – постоянная Маделунга.

Из (81), (82) получаем, что

$$\delta(a) = \frac{1}{20}\,\frac{(n+2)(n+1)}{n(n-1)}\,\frac{a^{n}}{\lambda}. \tag{83}$$

С помощью (40), а также (63), (80) и (83) свободная энергия (66) представляется в виде, необходимом для определения термического уравнения состояния по (74). Выполнив выкладки, получаем:

$$P = \frac{n+2}{v}kT + \frac{2^{\frac{n}{3}+1}\lambda n}{(v)^{\frac{n}{3}+1}} - \frac{2^{1/3}e^{2}\alpha}{3(v)^{1/3}} - \\ - \frac{1}{16}\lambda\,\frac{(n+2)(n+1)}{(n-1)}\,\frac{(v)^{1/3-1}}{2^{1/3-1}}(kT)^{2}, \tag{84}$$

где $v = 2a^{3}$ – объем, который приходится на пару ионов (анион и катион). Легко проверить, что в (84) сумму первого и четвертого члена справа – термическое давление P_T – нельзя представить в виде

$$P_T = \frac{\gamma}{V}E_k(T,V),$$

если только не допустить, что $\gamma = \gamma(T,V)$.

Определив из (84) α_V, получаем довольно сложное выражение

$$\alpha_V = \frac{(n+2)k - \frac{1}{8\lambda}\,\frac{(n+2)(n+1)(v)^{n/3}}{(n-1)\,2^{n/3-1}}\,k^2T}{(n+2)kT + \frac{2^{\frac{n}{3}+1}\lambda n\left(\frac{n}{3}+1\right)}{(v)^{n/3}} - \frac{4\cdot 2^{1/3}e^2\alpha}{9\,(v)^{1/3}} + \frac{(n+2)(n+1)\left(\frac{n}{3}-1\right)v^{n/3}}{16\lambda(n-1)\,2^{n/3-1}}(kT)^2}. \quad (85)$$

Если поправку $\Delta f(T,V)$ не учитывать, вместо (85) имеем в квазигармоническом приближении [21]

$$\alpha_{V0} = \frac{(n+2)k}{(n+2)kT + \frac{2^{n/3+1}\lambda n\left(\frac{n}{3}+1\right)}{(v)^{n/3}} - \frac{4\cdot 2^{1/3}e^2\alpha}{9\,(v)^{1/3}}}. \quad (86)$$

Сравним (85) и (86): $\alpha_V < \alpha_{V0}$ и связь α_V и α_{V0} такова, что поправку $\Delta\alpha_V = \alpha_V - \alpha_{V0}$ действительно можно представить в виде (72).

Еще следует проверить, получается ли поправка численно малой.

Из (72) и (84) имеем оценку

$$\Delta\alpha_V \approx -\alpha_{V0}\left(\frac{n+1}{n-1}\right)\frac{kT}{\frac{8\lambda}{a^n}}.$$

При 300 К $kT = 4\cdot 10^{-14}$ эрг, $\lambda = 0{,}77\cdot 10^{-88}$ эрг·см^{10} для NaCl [5], $a = 2{,}82\cdot 10^{-8}$ см [34], тогда $\Delta\alpha_V \approx -0{,}02\,\alpha_{V0}$.

Поправка к свободной энергии

$$\Delta f(T,V) = \frac{15}{2}N(kT)^2\frac{(n+2)(n+1)\,V^{n/3}}{20n(n-1)\lambda(2N)^{n/3}} \quad (87)$$

приводит к совершенно незначительному уменьшению коэфи-

циента теплового расширения кристалла.

Коэффициент теплового расширения кристалла α_{V0} (86) после ряда хорошо обоснованных приближений [21] представляется формулой

$$\alpha_{V0} \approx \frac{3k(n+2)}{2\frac{\lambda n}{a^n}(n-1)} \qquad (88)$$

Выразив из (88) $a^n \lambda^{-1}$ и учитывая (79) и (83), получаем поправку ΔC_p, обусловленную нелинейностью колебаний:

$$\Delta C_p \approx -6kN\frac{n+1}{12}\alpha_{V0}T. \qquad (89)$$

Второй член в (78) - поправка к C_p, обусловленная зависимостью частот колебаний ионов от объема - имеет вид

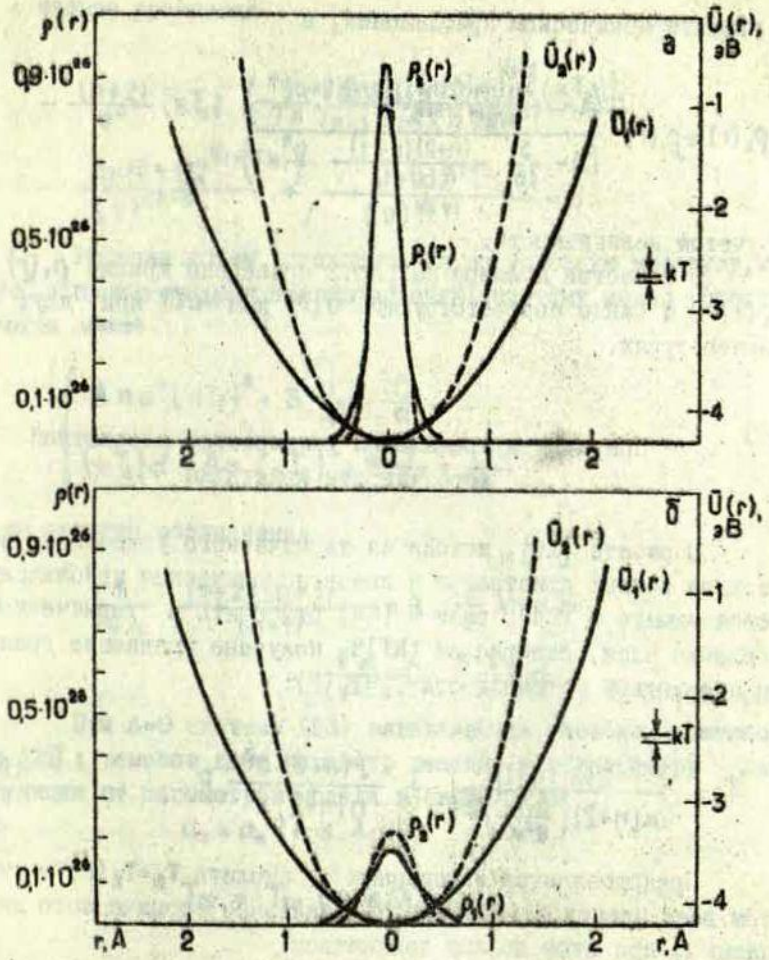
$$\Delta C_p' = 6kN\frac{n+2}{6}\alpha_{V0}T. \qquad (90)$$

Из (89) и (90) получаем, что $\Delta C_p + \Delta C_p'$ для NaCl при 300 К порядка 2 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$. Значение C_p в гармоническом приближении равно $6kN$ (49,7 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$). Экспериментальное значение C_p для NaCl при 300 К равно 50,8 Дж моль$^{-1}$ К$^{-1}$ [35, 36].

В работе [21] при рассмотрении только квазигармонического приближения получено соотношение (90), в котором, однако, вместо $\frac{n+2}{6}$ расположена несколько отличающаяся величина $\frac{n+2}{6}\,\frac{n-2}{n-1}$. Это связано с приближениями, которые, как позже стало понятно автору, излишни, если заметить, что уравнение состояния кристалла имеет вид (25).

Исходя из полученных выражений для $\bar{U}^0, \alpha^2, \beta$ (80-82) построим равновесную плотность вероятности обнаружения колеблющегося иона в окрестности своего узла. Интересно сравнить ее вид в квазигармоническом приближении, когда $\bar{U}(r) = \bar{U}^0 + \alpha^2 r^2$, и в приближении, когда самосогласованный потенциал непараболичен: $\bar{U}(r) = \bar{U}^0 + \alpha^2 r^2 + \beta r^4$. Соответствующие выражения для конфигурационной плотности вероятности (43) имеют вид:

$$\rho_1(r) = \left(\frac{\pi kT}{\frac{\lambda n(n-1)}{a^{n+2}}}\right)^{-3/2} \exp\left\{-\frac{\lambda n(n-1)}{a^{n+2}}\,\frac{r^2}{kT}\right\}$$



Р и с.2. Равновесная конфигурационная плотность вероятности $\rho(r)$ обнаружения иона на расстоянии r от своего узла и самосогласованный потенциал $\bar{U}(r)$ в приближении сферически симметричного поля для NaCl при 300 К (а) и 650 К (б).

Квазигармоническому приближению соответствуют кривые $\rho_1(r)$ и $\bar{U}_1(r)$; приближению, в котором учтена непараболичность, – $\rho_2(r)$ и $\bar{U}_2(r)$.

в квазигармоническом приближении, и

$$\rho_2(r) \approx \rho_1(r) \frac{\left(1 - \frac{\lambda n(n+1)(n+2)(n-1)}{20\, a^{n+4}} \frac{r^4}{kT}\right)}{\left(1 - \frac{3}{16} \frac{(n+2)(n+1)}{n(n-1)} \frac{a^n}{\lambda} kT\right)}$$

с учетом нелинейности.

В качестве примера на рис.2 приведены кривые $\rho_1(r)$ и $\rho_2(r)$, а также соответствующие $\bar{U}(r)$ для NaCl при двух температурах.

Поправка к предельной температуре абсолютной устойчивости кристалла

В работе [I9], исходя из термического уравнения состояния ионных кристаллов в квазигармоническом приближении, совпадающего с (84); если в (84) отбросить в термическом давлении член, содержащий $(kT)^2$, получено уравнение границы абсолютной устойчивости $T_2 = T_2(P)$:

$$T_2 = \frac{2\lambda n(n-1)}{k(n+2)\left(\frac{6\lambda n^2}{e^2\alpha}\right)^{\frac{n}{n-1}}} + \frac{2(n+5)\, a^3}{n(n+2)k} P. \qquad (91)$$

Представляется интересным определить $T_2 = T_2(P)$ с учетом всех членов в (84): из-за понижения термического давления T_2 при этом должно понижаться.

Для упрощения анализа рассмотрим только случай $P=0$, что для твердых тел в обычных условиях является хорошим приближением. Исходя из (84), получаем два уравнения

$$\frac{n+2}{v}(kT_2) - \frac{1}{16\lambda 2^{\frac{n}{3}-1}} \frac{(n+2)(n+1)}{(n-1)} (v)^{\frac{n}{3}-1} (kT_2)^2 +$$

$$+ \frac{\lambda n\, 2^{\frac{n}{3}+1}}{(v)^{n/3+1}} - \frac{e^2\alpha\, 2^{1/3}}{3(v)^{4/3}} = 0; \qquad (92)$$

и второе уравнение

$$-\frac{(n+2)}{v^2}(\kappa T_2) - \frac{(n+2)(n+1)(\frac{n}{3}-1)v^{n/3-2}(\kappa T_2)^2}{(n-1)\,16\lambda\,(2)^{n/3-1}} -$$

$$-\frac{\lambda n(\frac{n}{3}+1)2^{n/3+1}}{(v)^{n/3+2}} + \frac{4e^2\alpha\,2^{1/3}}{(v)^{1/3+1}} = 0.$$

Выразив объем, приходящийся на условную молекулу, $v = 2a^3$ и произведя ряд преобразований, систему можно упростить; тогда имеем

$$\begin{cases} A n a^n (\kappa T_2)^2 + B\frac{n}{a^n} = \frac{C}{a}, \\ (\kappa T_2)d - A a^n (\kappa T_2)^2 + B\frac{1}{a^n} = \frac{C}{a}, \end{cases} \qquad (93)$$

где введены обозначения

$$\frac{1}{24\lambda}\,\frac{(n+2)(n+1)}{(n-1)} = A,\ \frac{2}{3}\lambda n = B,$$

$$\frac{e^2\alpha}{a} = C,\ \frac{n+2}{3} = d.$$

При A=0 система (93) эквивалентна системе, решенной в [21]; решение дает параметр решетки и температуру как функции от параметров модели в явном виде:

$$a_0 = a_0(e, \alpha, \lambda, n),$$

$$T_{20} = T_{20}(e, \alpha, \lambda, n).$$

$$a_0 = \left(\frac{6\lambda n^2}{e^2\alpha}\right)^{\frac{1}{n-1}},\ T_{20} = \frac{2\lambda n(n-1)}{\kappa(n+2)\left(\frac{6\lambda n^2}{e^2\alpha}\right)^{\frac{n}{n-1}}}. \qquad (94)$$

Точно решить (93) при $A \neq 0$ невозможно.

Из чисто физических соображений можно предположить, что параметр решетки, при котором система достигнет границу устойчивости по отношению к непрерывным изменениям объема не будет значительно отличаться от a_0, тогда можно выделить малый параметр, представив новое значение парамет-

ра a в виде

$$a = a_0 + \varepsilon = a_0 \left(1 + \frac{\varepsilon}{a_0} \right), \tag{95}$$

где $\left| \frac{\varepsilon}{a_0} \right| \ll 1$.

О величине T_2 предварительно нельзя сказать, каким будет ее отличие от T_{20}.

Систему (93) можно представить в виде

$$\begin{cases} \kappa T_2 = (na)^{-1} \left[\frac{C}{a}(n+1) - \frac{2Bn}{a^n} \right], \\ Ana^n (\kappa T_2)^2 + \frac{Bn}{a^n} = \frac{C}{a} \end{cases} \tag{96}$$

С учетом соотношения $\frac{C}{a_0} = \frac{Bn}{a_0^n}$, следующего из первого уравнения системы (93), а также с учетом приближенных выражений для a^{-1}, a^n, a^{-n}, следующих из (95), используя (96), удается получить оценку малого параметра $\frac{\varepsilon}{a_0}$:

$$\frac{\varepsilon}{a_0} \approx \frac{n(n-1)}{4n \frac{(n+2)(n-1)^2}{(n+1)} - 4n - n(n+1)^2(n-2)}.$$

Для NaCl имеем $n = 10$ [5], тогда $\frac{\varepsilon}{a_0} = -0{,}0096$. Из первого уравнения системы (96) выразим T_2, используя (95), и получим

$$T_2 \approx \frac{2\lambda n(n-1)}{\kappa(n+2)\left(\frac{6\lambda n^2}{e^2\alpha}\right)^{\frac{n}{n-1}}} \left(1 - \left| \frac{\varepsilon}{a_0} \right| \right). \tag{97}$$

Заключение

Последовательным анализом упрощенной модели ионного кристалла, в которой считается, что каждый ион независимо колеблется в поле остальных (используется дополнительное приближение, в котором истинное поле заменяется сферически симметричным полем), получены выражения ангармонических поправок ΔF, ΔE, ΔS, ΔC_v, ΔC_p, $\Delta\alpha_v$ к соответствующим тер-

модинамическим величинам, определенным в квазигармоническом приближении.

Благодаря простоте выбранной модели кристалла эти поправки легко вычислить до конца, если выбрать определенный закон межионного взаимодействия. Приводится пример - расчет конфигурационного интеграла, термодинамических величин, термического и калорического уравнений состояния ионных кристаллов со структурой NaCl в случае, когда потенциальная энергия межионного взаимодействия выбрана в форме, предложенной Борном.

Вследствие учета нелинейности колебаний ионов полученное термическое уравнение состояния не является уравнением Ми-Грюнайзена.

Для теплоемкости при постоянном объеме поправка на нелинейность колебаний ионов сравнима с поправкой $6kN\gamma\alpha_v T$ к ее значению в гармоническом приближении, обусловленной зависимостью частот колебаний от объема. Это означает, что квазигармоническое приближение плохо объясняет влияние ангармоничности на калорические свойства идеального кристалла.

Поправка к коэффициенту теплового расширения α_v, определенному в рамках квазигармонического приближения, оказывается незначительной.

Предельная температура абсолютной (термодинамической) устойчивости кристалла из-за учета нелинейности колебаний ионов изменяется незначительно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Убеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М., 1969. 420 с.

2. Стишов С.М. Плавление при высоких давлениях. - "Успехи физ.наук", 1968, т.96, с.467-496.

3. Стишов С.М. Термодинамика плавления простых веществ. - "Успехи физ.наук", 1974, т.114, вып.1, с.3-40.

4. Уленбек Г. Фундаментальные проблемы статистичес-

кой физики. - "Успехи физ.наук", 1971, т.103, вып.2, с. 275-318.

5. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., 1972. 118 с.

6. Born M. Thermodynamics of Crystals and Melting. - "J.Chem.Phys.", 1939, vol.7, No.8, p.591-603.

7. Слюсарев В.А., Бурахович И.А. Некоторые вопросы вакансионного механизма разупорядочения кристаллов. - "Тр. физ.-техн.ин-та низких т-р АН УССР", 1972, вып.19, с.64-73.

8. Стишов С.М. О соотношении между скачком объема при плавлении и объемом твердого тела в точке плавления.- "Письма в ЖЭТФ", 1967, т.6, № 4, с.592-595.

9. Борн М., Кунь Х. Динамическая теория кристаллических решеток. М., 1958. 488 с.

10. Ida Y. Theory of Melting Based on Lattice Instability. - "Phys.Rev.", 1969, vol.187, No.3, p.951-958.

11. Владимиров В.И. Возможный вакансионный механизм плавления. - "Физ.твердого тела", 1968, т.10, № 9, с.2639-2642.

12. Ross M. Generalized Lindemann Melting Law. - "Phys.Rev.", 1969, vol.84, No. 1, p.233-242.

13. Kuramoto Y. Theory of Melting Transition.-"Progr. Theor.Phys.", 1971, vol.45, No.6, p.1724-1736.

14. Sastry P.V. On the Thermal Expansion and Melting of Ionic Solids. - "Indian J.Pure and Appl.Phys.", 1968, vol.6, No.12, p.672-674.

15. Kurosawa T. On the Melting of Ionic Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1957, vol.12, No.4, p.338-341.

16. Jackson J.N.S., Liebermann R.C. Melting and Elastic Shear Instability of Alkali Halides. - "J.Phys.Chem. Solids", 1974, vol.35, p.1115-1119.

17. Глазов В.П. Об энтропиях плавления простых веществ. "Ж.физ.химии", 1972, т.46, № 3, с.606-611.

18. Регель А.П., Глазов В.М., Айвазов А.А. К расчету составляющих энтропии плавления некоторых полупроводниковых соединений. - "Физ. и техн.полупроводников", 1974, т.8, вып. 11, с.2153-2158.

19. Гайлитис А.А. Уравнения состояния ионных кристаллов в квазигармоническом приближении и приближенная теория кривой плавления. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с. 133-157.

20. Жарков В.Н., Калинин В.А. Уравнения состояния твердых тел при давлениях и температурах. М.,1968.311 с.

21. Гайлитис А.А. Оценка некоторых ангармонических эффектов в щелочно-галоидных кристаллах со структурой в квазигармоническом приближении.-"Учен.зап.Латв.ун-та",1975, т.234, с.148-164.

22. Кан К.Н. Вопросы теплового расширения полимеров. Л., 1975. 84 с.

23. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., 1974. 292 с.

24. Mie G. Zur kinetischen Theorie der einatomigen Körper. - "Ann.der Phys.", 1903, Bd.11, S.158-197.

25. Grüneisen E. Zusammenhang zwischen Kompressibilität, thermischer Ausdehnung, Atomvolumen und Atomwärme der Metalle.-"Ann.der Phys.", 1908, Bd.26,S.393-402.

26. Фишер И.З. Статистическая теория жидкостей. М., 1961. 280 с.

27. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. М., 1964. 568 с.

28. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Механика. М.,1958.206 с.

29. Stishov S.M., Makarenko I.N., Ivanov V.A., Nikolaenko A.M. On the Entropy of Melting. - "Phys.Lett.",1973, vol.45A, No.1, p.18-19.

30. Базаров И.П. Термодинамика. М., 1961. 292 с.

31. Скрипов В.П.Метастабильная жидкость.М.,1972.312 с.

32. Степанов В.В. Курс дифференциальных уравнений. М.-Л., 1950. 476 с.

33. Lennard-Jones J.E., Devonshire A.F. Critical Phenomena in Gases.-"Proc.Roy.Soc."(London),1937,vol.163,p.53-70.

34. Mario P.T. Cohesion of Ionic Solids in the Born Model. New-York-London, Academic Press, 1964, vol.16,p.1-120.

35. Bartels R.A., Schuele D.E. Pressure Derivatives of the Elastic Constants of NaCl and KCl at 295K and 195K.-"J.Phys.Chem.Solids", 1965, vol.26, p.537-549.

36. Ree F.H.,Holt A.C. Thermodinamic Properties of the Alkali Halide Crystals. - "Phys.Rev.,B; Solid State", 1973, vol.8, No.2, p.826-842.

Статья поступила 15 декабря 1975 г.

УДК 539.194:539.294.001.24

И.Р.Зитарс

РАСЧЕТ ВОЗМУЩЕННЫХ КОМПЕНСАТОРАМИ ЗАРЯДА ВАЛЕНТНЫХ КОЛЕБАНИЙ СУЛЬФАТ-ИОНА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНОЙ МАТРИЦЕ

Для иона SO_4^{2-} в матрицах KCl и KBr проанализированы валентные колебания, возмущенные компенсаторами заряда - примесным одновалентным катионом в ближайшем междоузлии и соседней анионной вакансией. Вычислены изменения силовых постоянных, характеризующие возмущающее действие компенсаторов, делаются предположения относительно идентификации частот валентных колебаний сульфат-иона.

I. Анализ ИК-спектров поглощения показывает, что ионы SO_4^{2-} хорошо встраиваются в анионную подрешетку различных щелочно-галоидных матриц. Имея избыточный относительно замещенного аниона заряд, сульфат-ионы ассоциируются с примесными двухвалентными катионами (Ca^{2+}, Ba^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}), занимающими катионные узлы кристалла [I,2,3], или одновалентными межузельными катионами (Li^+, Cu^+, Ag^+) [4,5]. В роли компенсатора может быть анионная вакансия V_a^+, [3,6]. Характерное расщепление частот вырожденных колебаний сульфат-иона служит индикатором образования зарядокомпенсированных комплексов. На этом основана идея молекулярного зонда, используемая, в частности, при исследовании некоторых физических процессов с участием собственных дефектов кристалла (см.,напр., [6]).

В то же время при достаточно высоких температурах наблюдается термическое разрушение комплексов указанных

типов. Последующая закалка кристалла замораживает компенсаторы заряда на таком расстоянии от сульфат-ионов, что последние могут рассматриваться как свободные, не испытывающие возмущающего действия компенсаторов.

2. Равновесная конфигурация свободного иона SO_4^{2-} образует тетраэдр (группа симметрии T_d). Для описания колебаний атомов иона удобно использовать естественные координаты: удлинения валентных связей S-O (координаты q_i, $i=1, 2, 3, 4$) и изменения валентных углов O-S-O (6 координат γ_{ik}, $i<k=1,2,3,4$, с условием $\sum \gamma_{ik} = 0$ [7]). Координаты q_i, так же как и γ_{ik}, образуют каждая свою совокупность эквивалентных координат. При преобразованиях симметрии эквивалентные координаты переходят только друг в друга.

Преимущественным изменением длин валентных связей характеризуются так называемые валентные колебания. Соответствующие нормальные координаты преобразуются по неприводимым представлениям (НПП) A_1 и F_2 группы симметрии T_d. В пределах совокупности эквивалентных координат γ_{ik} в основном реализуются деформационные колебания, классифицируемые по неприводимым представлениям E и F_2 [7].

При встроении сульфат-иона в матрицу система элементов его симметрии согласуется с соответствующими элементами симметрии внешнего кубического силового поля, действующего на узел со стороны матрицы, т.е. оси O-S совпадают с тетраэдрическими осями матрицы (см.рис.). Следовательно, точечная симметрия некомпенсированного иона SO_4^{2-} в кристалле не понижается *, и описание его колебательного движения можно проводить таким же способом, как и для свободной молекулы SO_4^{2-}. Соответствующие частоты валентных колебаний обозначим $\omega_1^0(A_1)$ и $\omega_3^0(F_2)$, деформационных колебаний - $\omega_2^0(E)$ и $\omega_4^0(F_2)$.

3. Сульфат-ион в комплексе с компенсатором заряда имеет более низкую точечную симметрию. В зависимости от природы и положения компенсатора в решетке типа NaCl возмож-

---

* Об этом свидетельствуют полосы в ИК-спектрах, соответствующие нерасщепившимся частотам вырожденных колебаний некомпенсированного сульфат-иона, имеющего симметрию T_d [1,3].

ны ситуации, показанные в табл. (см. также рис.):

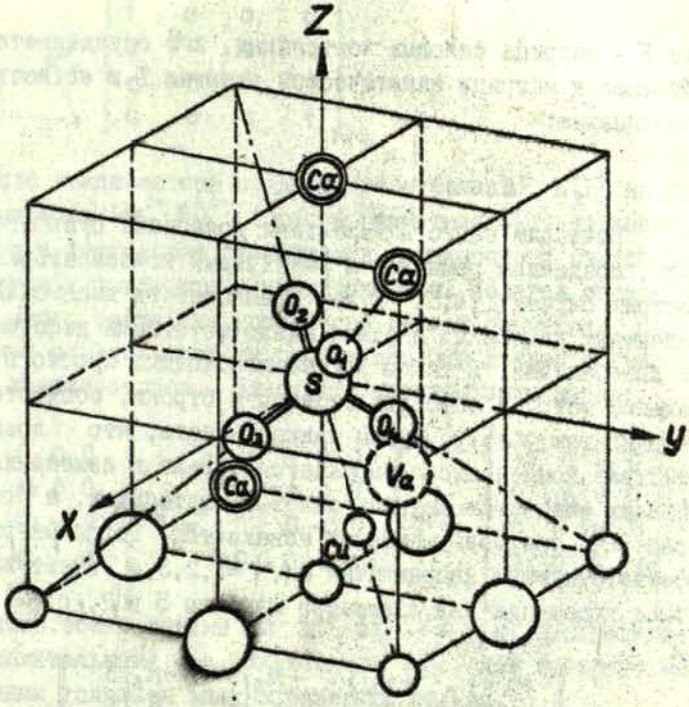
Ситуации	Компенсатор заряда	Расположение компенсатора относительно SO_4^{2-} (в ед. межионных расстояний)	Группа симметрии комплекса
I	Me^{2+}	I, 0, 0	C_{2v}
2	Me^{2+}	I, I, I	C_{3v}
3	Me^{2+}	-I, -I, -I	C_{3v}
4	Me^{+}	I/2, I/2, -I/2	C_{3v}
5	Na^{+}	I, I, 0	C_s

Влияние компенсаторов, расположенных дальше третьей координационной сферы, считается малым и поэтому не рассматривается. Следует отметить также, что двухвалентный катион обычно замещает ближайший к сульфат-иону катионный узел, образуя комплекс, характеризующийся группой симметрий C_{2v}. В [2] некоторые полосы в ИК-спектрах поглощения комплекса $Ca^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ рассматриваются, исходя из предположения о существовании его в форме с точечной симметрией C_{3v} (ситуация 2,3 ?), но правильность интерпретации нельзя считать полностью доказанной.*

Рассмотрим только высокочастотные валентные колебания сульфат-иона. В ИК-спектрах поглощения обнаруживается единственная трижды вырожденная частота $\omega_3^0(F_2)$ некомпенсированного иона SO_4^{2-}. Частота $\omega_1^0(A_1)$ является запрещенной правилами отбора для дипольных переходов [7]. В компенсированных комплексах соответствующая частоте $\omega_3^0(F_2)$ полоса расщепляется на две полосы (соответствующие колебания типа A_I и E) в случае симметрии C_{3v} или на три полосы в случае симметрии C_{2v} (колебания типа A_I, B_I, B_2) и C_s (колебания типа A', A', A"). Кроме того, во всех трех случаях активным в ИК-поглощении становится полносимметричное колебание

---

* Образование комплексов симметрии C_{3v} не обнаружено для хромат-ионов с Me^{2+} [8].



Р и с. Сульфат-ион и его различные компенсаторы в элементарной ячейке щелочно-галоидного кристалла со структурой NaCl .

с частотой $\omega_1(A_1)$ (или $\omega_1(A')$ - ее обозначение при зеркальной симметрии C_s).

4. Частоты колебаний атомов молекулы в гармоническом приближении вычисляются из векового уравнения

$$|W - \lambda \cdot E| = 0, \qquad (I)$$

где W - колебательная матрица, $\lambda = \omega^2$ определяет квадраты частот, E - единичная матрица.

Матрица W определяется выражением [7]:

$$W = G \cdot F, \tag{2}$$

где F – матрица силовых постоянных, а G определяется как обратная к матрице кинетической энергии T в естественных координатах:

$$G = T^{-1}. \tag{3}$$

Вычислим частоты валентных колебаний сульфат-иона в поле, созданном решеткой и различными компенсаторами. Рассмотрим случаи I,4,5.* Будем пренебрегать взаимодействием валентных колебаний с более низкочастотными деформационными колебаниями. В таком случае необходимо просто в колебательной матрице опустить столбцы и строки, соответствующие координатам γ_{ik} [7]. Будем также считать, что возмущающее действие компенсатора выражается только в изменении диагональных элементов матрицы силовых постоянных, а геометрия иона SO_4^{2-} при возмущении не искажается. Тогда матрица G, соответствующая координатам q_i, i =I,2,3,4, имеет вид (см. общее выражение для элементов матрицы G в [7, с.62]):

$$\begin{Vmatrix} \mu_s+\mu_o & -\mu_s/3 & -\mu_s/3 & -\mu_s/3 \\ -\mu_s/3 & \mu_s+\mu_o & -\mu_s/3 & -\mu_s/3 \\ -\mu_s/3 & -\mu_s/3 & \mu_s+\mu_o & -\mu_s/3 \\ -\mu_s/3 & -\mu_s/3 & -\mu_s/3 & \mu_s+\mu_o \end{Vmatrix}, \tag{4}$$

где μ_o, μ_s – обратные массы атомов кислорода и серы соответственно.

Взаимодействие координат q_i невозмущенного (тетраэдрического) сульфат-иона реализуется посредством матрицы силовых постоянных

---

* Для случаев 2,3 нет достоверных данных в литературе. Кроме того, уравнения для всех комплексов симметрии C_{3v} при данном способе вычислений аналогичны. Случай I уже рассмотрен в [I] (см.также [8]). В настоящей статье приводятся результаты предыдущих вычислений для сравнения и более полного анализа задачи.

$$F^{\circ} = \begin{Vmatrix} f & a & a & a \\ a & f & a & a \\ a & a & f & a \\ a & a & a & f \end{Vmatrix}. \qquad (5)$$

Поле компенсатора создает возмущение ΔF. В [I] на примере комплекса $Me^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ (группа симметрии C_{2v}) показано, что силовые постоянные ближайших к компенсатору связей S-O уменьшаются, а удаленных - увеличиваются. Полагая справедливость этого также для комплексов другой симметрии, получаем - при определенной на рис. нумерации связей и расположения компенсаторов - следующие матрицы возмущения:

$$\Delta F_{C_{2v}} = \begin{Vmatrix} -\Delta f' & 0 & 0 & 0 \\ 0 & -\Delta f' & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta f'' & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta f'' \end{Vmatrix}, \Delta F_{C_{3v}} = \begin{Vmatrix} -\Delta f_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta f_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\Delta f_1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & -\Delta f_1 \end{Vmatrix}, \Delta F_{C_s} = \begin{Vmatrix} -\Delta \varphi_1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \Delta \varphi_2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \Delta \varphi_3 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & \Delta \varphi_3 \end{Vmatrix} \qquad (6)$$

Здесь все величины $\Delta f'$, $\Delta f''$, Δf_1 и т.д. предполагаются положительными, за исключением $\Delta \varphi_3$, для которого вышеуказанным условием знак определить нельзя.

Для квазидиагонализации колебательной матрицы W необходимо перейти к координатам симметрии, которые строятся с учетом точечной симметрии возмущенной системы. Ортогональные преобразования координат q_i к координатам симметрии следующие:

а) в случае симметрии C_{2v} (см. [I]):

$$\begin{aligned} S_1(A_1) &= (q_1+q_2+q_3+q_4)/2, \\ S_3(A_1) &= (q_1+q_2-q_3-q_4)/2, \\ S_5(B_1) &= (q_1-q_2)/\sqrt{2}, \\ S_5(B_2) &= (q_3-q_4)/\sqrt{2}; \end{aligned} \qquad (7a)$$

б) в случае симметрии C_{3v} :

$$
\begin{aligned}
&S_1(A_1) = (q_1+q_2+q_3+q_4)/2,\\
&S_3(A_1) = (q_1-3q_2+q_3+q_4)/2\sqrt{3},\\
&S_3^{(1)}(E) = (2q_1-q_3-q_4)/\sqrt{6},\\
&S_3^{(2)}(E) = (q_3-q_4)/\sqrt{2};
\end{aligned}
\tag{7б}
$$

в) в случае симметрии C_s :

$$
\begin{aligned}
&S_1(A') = (q_1+q_2+q_3+q_4)/2,\\
&S_3^{(1)}(A') = (q_1-q_2)/\sqrt{2},\\
&S_3^{(2)}(A') = (q_1+q_2-q_3-q_4)/2,\\
&S_3(A'') = (q_3-q_4)/\sqrt{2}.
\end{aligned}
\tag{7в}
$$

При преобразовании координат с ортогональной матрицей B матрицы G' и F' в новых координатах вычисляются одинаковым образом:

$$G' = B\cdot G\cdot \tilde{B}, \quad F' = B\cdot F\cdot \tilde{B}. \tag{8}$$

В координатах симметрии (7а,б,в) матрица G становится диагональной

$$
G' = \begin{Vmatrix} G_1 & 0 & 0 & 0\\ 0 & G_2 & 0 & 0\\ 0 & 0 & G_2 & 0\\ 0 & 0 & 0 & G_2 \end{Vmatrix}, \tag{9}
$$

где $G_1=\mu_0$, $G_2=\mu_0+4\mu_3/3$.

После соответствующего преобразования матриц $F=F^0+\Delta F$ из (I) получаем следующие уравнения для определения частот возмущенных валентных колебаний сульфат-иона.

А. Ион SO_4^{2-} в комплексе симметрии C_{2v} (см. [I]); частоты $\omega_1(A_1)$ и $\omega_3(A_1)$ определяются из квадратного уравнения:

$$
\begin{vmatrix} G_1(F_1+\tau)-\lambda & G_1\sigma\\ G_2\sigma & G_2(F_2+\tau)-\lambda \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_1^0+G_1\tau-\lambda & G_1\sigma\\ G_2\sigma & \lambda_3^0+G_2\tau-\lambda \end{vmatrix} = 0 \tag{10а}
$$

а частоты $\omega_3(B_1), \omega_3(B_2)$ – из уравнений

$$G_2(F_2 - \Delta f') = \lambda_3^\circ - G_2\Delta f' = \lambda_3(B_1), \qquad (10б)$$

$$G_2(F_2 + \Delta f'') = \lambda_3^\circ + G_2\Delta f'' = \lambda_3(B_2); \qquad (10в)$$

здесь $\lambda_1^\circ \equiv \lambda_1^\circ(A_1) = (\omega_1^\circ(A_1))^2$, $\lambda_3^\circ = (\omega_3^\circ(F_2))^2$, $F_1 = f + 3a$, $F_2 = f - a$, $\tau = (-\Delta f' + \Delta f'')/2$, $\sigma = (-\Delta f' - \Delta f'')/2$.

Б. Сульфат-ион в комплексе симметрии C_{3v}; частоты $\omega_1(A_1), \omega_3(A_1)$ вычисляются из

$$\begin{vmatrix} \lambda_1^\circ + \varepsilon G_1 - \lambda & \rho G_2 \\ \rho G_1 & \lambda_3^\circ + \delta G_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0; \qquad (11а)$$

частота $\omega_3(E)$ – из уравнения:

$$\lambda_3^\circ - \Delta f_1 \cdot G_2 = \lambda_3(E); \qquad (11б)$$

где $\varepsilon = (-3\Delta f_1 + \Delta f_2)/4$, $\delta = (-\Delta f_1 + 3\Delta f_2)/4$, $\rho = -\sqrt{3}(\Delta f_1 + \Delta f_2)/4$.

В. Сульфат-ион в комплексе с анионной вакансией; группа симметрии – C_s; для определения трех частот $\omega_3^{(1)}(A')$, $\omega_3^{(2)}(A')$ и $\omega_1(A')$ имеем кубическое уравнение:

$$\begin{vmatrix} \lambda_1^\circ + (\alpha + \gamma)G_1 - \lambda & \beta G_2 & (\alpha - \gamma)G_2 \\ \beta G_1 & \lambda_3^\circ + 2\alpha G_2 - \lambda & \beta G_2 \\ (\alpha - \gamma)G_1 & \beta G_2 & \lambda_3^\circ + (\alpha + \gamma)G_2 - \lambda \end{vmatrix} = 0, \qquad (12а)$$

для частоты $\omega_3(A'')$ – уравнение

$$\lambda_3^\circ + 2\gamma G_2 = \lambda_3(A''), \qquad (12б)$$

где $\alpha = (-\Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2)/4$, $\beta = (-\Delta\varphi_1 - \Delta\varphi_2)/2\sqrt{2}$, $\gamma = -\Delta\varphi_3/2$.

5. По известным экспериментальным частотам валентных колебаний сульфат-иона в различных комплексах можно вычислить возмущения $\Delta f', \Delta f'', \Delta f_1, \ldots$ силовых постоянных связей S-O, а также попытаться решить проблему идентификации частот по типу симметрии (отнесения частот). В [1] это выполнено для случая Me^{2+} в роли компенсатора ($Me^{2+} = Ca^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}$, симметрия C_{2v}) и при этом определена запрещенная частота $\omega_1^\circ(A_1)$. В табл. 1 приведены данные из [1] для комплекса $Ca^{2+} \cdot SO_4^{2-}$ в матрицах KCl и KBr.

Таблица I

Частоты, возмущения	$Ca^{2+}\cdot SO_4^{2-}$ / KCl	$Ca^{2+}\cdot SO_4^{2-}$ / KBr
$\omega_1(A_1)$, $см^{-1}$	982	976
$\omega_3(B_1)$	1090	1081
$\omega_3(A_1)$	1157	1150
$\omega_3(B_2)$	1186	1182
$\omega_1^0(A_1)$	994	988
$\omega_3^0(F_2)$	1136	1129
Δf_1, $10^6\cdot см^{-2}$	0,951	0,962
Δf_2	1,143	1,157

Примечание. Экспериментальные значения частот см. также в [3,5].

Используя невозмущенные частоты $\omega_1^0(A_1)$ и $\omega_3^0(F_2)$ из [1]*, нами были определены величины возмущений для сульфат-иона в комплексе с одновалентными катионами [4,5]**. Для идентификации экспериментальных частот использовалось уравнение (11б) вместе с условием положительности Δf_1:

Таблица 2

Частоты, возмущения	$Ag^{+}\cdot SO_4^{2-}$ / KCl	$Ag^{+}\cdot SO_4^{2-}$ / KBr	$Li^{+}\cdot SO_4^{2-}$ / KBr
$\omega_1(A_1)$, $см^{-1}$	990	967	980
$\omega_3(E)$	1134	1101	1105
$\omega_3(A_1)$	1152	1141	1165
Δf_1, $10^6\cdot см^{-2}$	0,091	0,547	0,476
Δf_2	0,427	0,455	1,031

---

* Частоты $\omega_1^0(A_1)$ и $\omega_3^0(F_2)$ позволяют найти силовые постоянные F_1 и F_2 и, следовательно, f и a (см. (5), в приближении, когда пренебрегают взаимодействием валентных колебаний и деформационных колебаний. В единицах 10^6 $см^{-2}$ $f=12,18$, $a=0,783$ для SO_4^{2-} в KCl или $f=12,03$, $a=0,775$ – в KBr.

** В [4,5] не приведены данные о частоте $\omega_1(A_1)$. Авторы работ [4,5] любезно сообщили недостающие данные относительно всех комплексов типа $Me^{+}\cdot SO_4^{2-}$, а также $V_a^{+}\cdot SO_4^{2-}$.

В случае анионной вакансии в роли компенсатора экспериментально наблюдаются 4 частоты валентных колебаний (приведены средние арифметические данные из работ [3,5,6]):

Матрица	$\omega_1(A')$	$\omega_3^{(1)}(A')$,	$\omega_3^{(2)}(A')$,	$\omega_3(A''), см^{-1}$
KCl	980	III2	II25	II70
KBr	980	III9	II62	II72

Но в этом случае возникают трудности с идентификацией по типам симметрии частот расщепленного триплета. Знак $\Delta\varphi_3$ неопределен, а $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$ "спрятаны" в уравнении (I2а). Нет также никаких дополнительных условий для выбора частоты, принадлежащей колебанию, антисимметричному относительно зеркального преобразования. Оставляя вопрос открытым, приводим результаты вычислений возмущений $\Delta\varphi_1, \Delta\varphi_2, \Delta\varphi_3$ для трех возможных выборов частоты $\omega_3(A'')$:

Таблица 3

$V_a^+ \cdot SO_4^{2-}/KCl$	$\omega_3(A''), см^{-1}$	III2	II25	II70*
	$\Delta\varphi_1, 10^6 см^{-2}$	0,623	0,935	-
	$\Delta\varphi_2$	I,26I	I,I78	-
	$\Delta\varphi_3$	0,456	0,259	-0,7I2
$V_a^+ \cdot SO_4^{2-}/KBr$	$\omega_3(A''), см^{-1}$	III9	II62	II72
	$\Delta\varphi_1, 10^6 см^{-2}$	0,I98	I,203	I,250
	$\Delta\varphi_2$	I,985	I,258	0,893
	$\Delta\varphi_3$	0,I59	-0,707	-0,9I4

*Примечание. $\Delta\varphi_1$ и $\Delta\varphi_2$ при этом выборе являются комплексными.

6. Анализ результатов вычислений позволяет сделать следующие выводы. Оценить изменения силовых постоянных валентных связей возмущенного сульфат-иона с одновременной идентификацией спектра удается только для комплексов симметрии C_{3v} и C_{2v}. Для идентификации частот комплекса $V_a^+ \cdot SO_4^{2-}$ необходимы дополнительные данные.

Видно (табл.I-3), что возмущения $\Delta\varphi, \Delta f$ (так же как

недиагональные силовые постоянные, а) во всех случаях на порядок меньше диагональных силовых постоянных f, чем оправдывается данный метод расчета спектра.

Нетрудно заметить, что величина возмущения, действующего на сульфат-ион, возрастает при переходе к более несимметричным комплексам. Для комплекса с вакансией возмущение в среднем больше, чем для комплекса с Me^{2+} симметрии C_{2v}, а для последнего оно заметно превышает возмущение в комплексе с одновалентным катионом. Возможные причины: искажение геометрии сульфат-иона в комплексах симметрии C_{2v}, C_s, отклонение SO_4^{2-}-тетраэдра от тетраэдрических направлений, задаваемых матрицей (особенно в случае вакансии), эффект бо́льшего или меньшего искажения решетки вокруг комплексов различного вида.

Сравнение матриц KCl и KBr показывает, что бо́льшие возмущения сульфат-ион испытывает в KBr. Это, по-видимому, объясняется меньшей постоянной решетки KBr по сравнению с KCl, в результате чего в первой матрице сульфат-ион находится ближе к компенсирующему эффективному заряду.

ЛИТЕРАТУРА

1. Decius J.C., Coker E.H., Brenna G.L. The Vibrational Spectra of Sulfate Ions in Alkali Halide Crystals. - "Spectrochim.acta", 1963, vol.19, p.1281-1289.

2. Decius J.C. Infrared Frequencies and Intensities of Sulfate Ion Impurities in KBr Crystals and the Theory of the Vibrational Stark Effect Due to Internal Fields. - "Spectrochim.acta", 1965, vol.21, p.15-22.

3. Мирлин Д.Н., Решина И.И. Образование комплексов из двухвалентных анионных и катионных примесей в кристаллах KCl. - "Физ.твердого тела", 1968, т.10, вып.4, с.1129-1135.

4. Закис Ю.Р., Назарова А.Н., Шмите И.К. Взаимодействие ионов меди и серебра с ионами SO_4^{2-} в кристалле KBr. - "Физ.твердого тела," 1975, т.17, вып.2, с.950-951.

5. Закис Ю.Р., Шмите И.К. Взаимодействие примесных сульфат-ионов с катионами в кристаллах KBr. - "Учен. зап.

Латв.ун-та", 1975, т.231, с.129-137.

6. Zakis J.R., Zeikats V.P. Anion Vacancy Trapping in KCl.- "Phys.status solidi", 1972, vol.51, p.K63-K65.

7. Вильсон Е., Дешиус Дж., Кросс П. Теория колебательных спектров молекул. М., 1960. 357 с.

8. Демьяненко В.П., Цяшенко Ю.П., Верлан Э.М. Инфракрасное поглощение примесного иона CrO_2^- в кристаллах KCl и KBr .- "Физ.твердого тела", 1970, т.12, вып.2, с.545-552.

Статья поступила 3 февраля 1976 г.

УДК 548.571

В.П.Зейкато, А.Н.Родионов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАВНОВЕСНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ДЕФЕКТОВ В KCl И KBr С ПРИМЕСЬЮ СУЛЬФАТ-ИОНОВ

Методом наименьших квадратов анализирована экспериментальная кривая зависимости от температуры равновесной концентрации комплексов "сульфат-ион – анионная вакансия" в кристаллах $KCl-K_2SO_4$ и $KBr-K_2SO_4$ с использованием модели идеальной решетки, возмущенной четырьмя типами дефектов: I) – изолированными анионными вакансиями, 2) изолированными катионными вакансиями, 3) изолированными двухвалентными анионами SO_4^{2-} и 4) комплексами "сульфат-ион – анионная вакансия". Определена свободная энергия связи Гиббса для комплекса и рассчитаны равновесные концентрации дефектов в зависимости от температуры.

В работе [I] был предложен оригинальный метод изучения миграции и захвата анионных вакансий в щелочных галогенидах с использованием в качестве детектора примеси молекулярного аниона. Метод основан на чувствительности внутренних колебаний молекулярной примеси к присутствию в ближайшем окружении других дефектов (напр., анионной вакансии), что контролировалось измерением инфракрасного (ИК) спектра поглощения кристаллов. В дальнейшем [2] изучались кинетические процессы захвата анионных вакансий сульфат-ионами в кристаллах $KBr-K_2SO_4$ при переходе кристалла из одного термодинамически равновесного состояния в другое после мгновенного изменения температуры от T_I к T_2. Было показано, что в таком переходе через достаточно большое время параметры кинетических уравнений, описывающих этот переход, можно связать с параметрами равновесного состояния. Поэтому точное определение равновесных концентраций очень важно для правильной интерпретации результатов, так как эти материалы очень чувствительны к небольшим концен-

трациям иновалентных примесей.

В настоящей работе подробно изучается изменение равновесных концентраций дефектов в кристаллах $KCl-K_2SO_4$ и $KBr-K_2SO_4$ в зависимости от температуры, при этом используется модель идеальной решетки, возмущенной четырьмя типами дефектов:

1) изолированными анионными вакансиями,
2) изолированными катионными вакансиями,
3) двухвалентными анионами SO_4^{2-} и
4) комплексами "сульфат-ион - анионная вакансия" ($SO_4^{2-} \cdot v_a^+$).

Из стационарной термодинамики, согласно Лидьярду [3], равновесные концентрации невзаимодействующих частиц определяются из уравнений:

$$n_a n_c = \exp(-g_s/\kappa T) \equiv n_s^2, \qquad (1)$$

$$\frac{n_{ai}}{n_a(n_i - n_{ai})} = Z\exp(g_{ai}/\kappa T) \equiv K_A(T), \qquad (2)$$

$$n_c = n_a + (n_i - n_{ai}), \qquad (3)$$

где g_s - свободная энергия образования дефектов Шоттки;
g_{ai} - свободная энергия связи комплекса "сульфат-ион - анионная вакансия";
n_a, n_c - молярные концентрации анионных и катионных вакансий, соответственно;
n_i - молярная концентрация сульфат-ионов;
n_{ai} - молярная концентрация комплексов "сульфат-ион - анионная вакансия;
Z - число эквивалентных расположений комплекса (для KCl и KBr равно 12).

В рассматриваемой модели комплексами "сульфат-ион - анионная вакансия" считаются только пары, состоящие из сульфат-иона и анионной вакансии, которые являются ближайшими соседями. Эти пары будем называть ассоциированными. Такая трактовка следует из анализа ИК-спектров поглощения. Известно (см.,напр., [5]), что ИК-спектр поглощения модифицируется в случае комплексов, состоящих из пары дефектов

при различном взаимном расположении компонентов пары в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК). Из данных работы [I] следует, что при концентрации $n_i \leqslant 5 \cdot 10^{-6}$ молярных долей сульфат-ионы - анионные вакансии в кристаллах KCl и KBr образуют в основном ассоциированные пары (т.е.комплексы) с симметрией C_{IS}, а вероятность образования пар с другим взаимным расположением сульфат-иона и анионной вакансии пренебрежимо мала. Эти соображения были положены в основу выбранной модели расчета.

Решая систему уравнений (I-3), равновесные концентрации n_{ai}, n_a, n_c можно выразить в виде полиномов третьей степени:

$$n_{ai}^3 + n_{ai}^2 (AB - 2n_i - B^{-1}) + n_{ai} (n_i^2 - 2ABn_i) + ABn_i^2 = 0, \quad (4)$$

$$n_a^3 + n_a^2 B^{-1} - n_a (A + n_i B^{-1}) - AB^{-1} = 0, \quad (5)$$

$$n_c^3 + n_c^2 (AB + n_i) - n_c A - A^2 B = 0 \quad \text{, где} \quad (6)$$

$$A = \exp(-g_s / kT),$$
$$B = 12 \exp(g_{ai} / kT),$$
$$g_s = h_s - S_s T,$$
$$g_{ai} = h_{ai} - S_{ai} T,$$

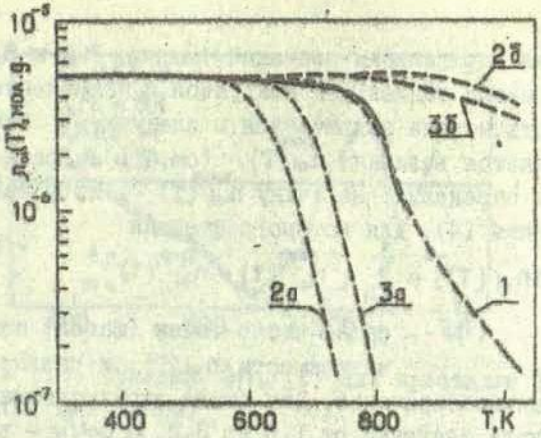
h_s, S_s - энтальпия и энтропия образования дефектов Шоттки, h_{ai}, S_{ai} - энтальпия и энтропия связи комплекса "сульфат-ион - анионная вакансия".

В каждое из уравнений (4-6) входят параметры n_i, h_s, S_s, h_{ai}, S_{ai} и переменная T. Значения энтальпии h_s и энтропии S_s были взяты из обзорной работы [4] (табл.I)

Таблица I

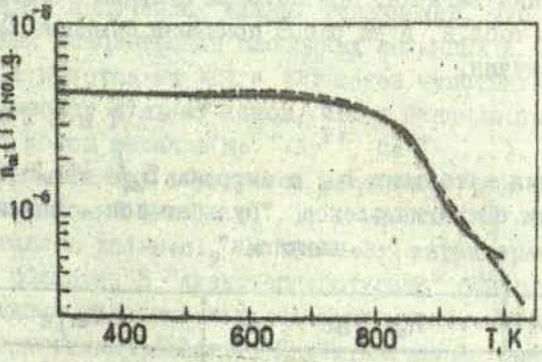
Значения энтальпии h_s и энтропии S_s/k свободной энергии образования дефектов Шоттки

Кристаллы	h_s, эВ	S_s/k
KBr	2,37±0,06	7,16±0,30
KCl	$2{,}52^{+0{,}07}_{-0{,}03}$	$8{,}4^{+1{,}2}_{-0{,}8}$



Р и с.I. Зависимость равновесной концентрации комплексов "сульфат-ион - анионная вакансия" для кристаллов $KBr-K_2SO_4$ ($n_i = 5 \cdot 10^{-6}$ мол.долей).

——— экспериментальная кривая для $n_{ai}^{эксп}(T)$; - - - - расчетная кривая для $n_{ai}^{теор}(T)$ с различными значениями $(h_{ai})_j$ и $(S_{ai}/K)_j$:
I - h_{ai} =2,0 эВ, S_{ai}/K =I9; 3а - h_{ai} =2,0 эВ, S_{ai}/K =23;
2а- h_{ai} =I,6 эВ, S_{ai}/K =I9; 3б - h_{ai} =2,0 эВ, S_{ai}/K =I5.
2б- h_{ai} =2,4 эВ, S_{ai}/K =I9;



Р и с.2. Зависимость равновесной концентрации комплексов "сульфат-ион - анионная вакансия" для кристаллов $KCl-K_2SO_4$ ($n_i = 5 \cdot 10^{-6}$ мол.долей).

——— экспериментальная кривая для $n_{ai}^{эксп}(T)$; - - - - расчетная кривая для $n_{ai}^{теор}(T)$ со значением h_{ai} =2,3 эВ, S_{ai}/K =2I.

Для определения значений величин h_{ai} и S_{ai} использовался метод наименьших квадратов с применением ЭВМ.

Сущность метода заключается в следующем. Экспериментально измеряется величина $n_{ai}^{эксп}(T)$ (см. [I]). Уравнение (4) аналитически определяет величину $n_{ai}^{теор}(T)$. Ищем такое решение уравнения (4), для которого функция

$$F \equiv \left[\Delta n_{ai}(T)\right]^2 = \sum_{m=1}^{N} \left[n_{ai}^{эксп}(T) - n_{ai}^{теор}(T)\right]_m^2 \qquad (7)$$

(N – общее число точек (шагов) измерений зависимости $n_{ai}(T)$ и равняется 32)

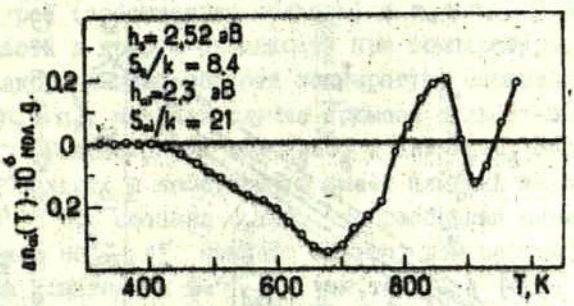
имеет минимальное значение. Для этого варьируем величины h_{ai} в интервале значений от I,0 до 3,2, а S_{ai}/k – в интервале от I0 до 32. Такие пределы величин можно установить из анализа литературных данных [4]. При каждой паре значений $(h_{ai})_j$ и $(S_{ai}/k)_j$ из выбранного интервала рассчитывались функции $n_{ai}^{теор}(T)$ и F, причем во всей температурной области (от комнатной до температуры плавления) $(h_{ai})_j$ и $(S_{ai}/k)_j$ предполагались постоянными. На рис.I.,2. показаны экспериментальные кривые $n_{ai}^{эксп}(T)$ и некоторые расчетные функции $n_{ai}^{теор}(T)$.

Значения величин, при которых функция F имеет минимум, даны в табл.2, а на рис.3 показана функция $\Delta n_{ai}(T)$ для этого случая.

Таблица 2

Значения энтальпии h_{ai} и энтропии S_{ai}/k свободной энергии связи комплекса "сульфат-ион – анионная вакансия"

Кристалл	h_{ai}, эВ	S_{ai}/k
KBr	2,00±0,I0	I9 ± I
KCl	2,30±0,I0	2I ± I

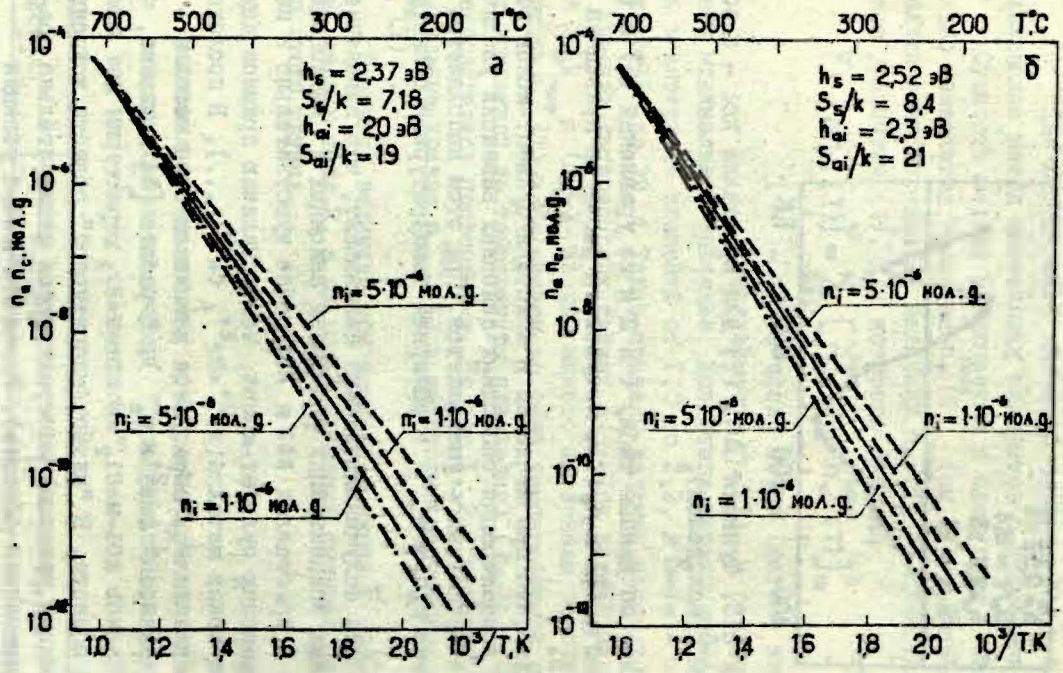


Р и с.3. Функция Δn_{ai} (T) для кристалла KCl - K_2SO_4 ($n_i = 5\cdot 10^{-6}$ мол.долей).

Далее по данным табл. I и 2 и из уравнений (5) и (6) рассчитаны n_a(T) и n_c(T). Результаты расчетов приведены на рис.4,а,б.

Видно, что при введении в кристалл сульфат-ионов равновесная концентрация свободных анионных вакансий увеличивается, а катионных - уменьшается. При этом выполняется соотношение $n_a n_c \equiv n_s^2$ и в обширной температурной области - $\frac{n_a}{n_c} > 1$.

Анализ полученных данных показывает, что изменение равновесных концентраций свободных анионных и катионных вакансий в кристаллах KCl и KBr менее чувствительно к наличию примесных сульфат-ионов, чем к наличию примеси двухвалентных ионов металла(Me^{2+}=Sr^{2+}, Ca^{2+} ...). В последнем случае в кристаллах образуются комплексы "ион металла - катионная вакансия" ($Me^{2+}\cdot v_c^-$). В работе [4] показано, что для кристаллов KCl-$MeCl_2$ и KBr-$MeBr_2$ характерны две температурные области. В "низкотемпературной" области концентрации свободных вакансий контролируются исключительно примесями (примесная область). Квазихимическая реакция $Me^{2+}\cdot v_c^- \rightarrow Me^{2+} + v_c^-$ (термическая диссоциация комплексов эффективно происходит при температуре около 200° С) значительно увеличивает концентрацию свободных катионных вакансий и в этой области $n_c \gg n_a$. В "высокотемпературной" области



Р и с. 4. Равновесные концентрации вакансий в кристаллах KBr (а) и KCl (б)
——— чистый кристалл – n_a, n_c, n_s ; – – – – анионные вакансии $n_a(T)$;
———катионные вакансии $n_c(T)$.

концентрации свободных вакансий определяются только температурой (собственная область) и $n_a \approx n_c$. Переход из одной области в другую происходит при температуре, где $n_s \approx n_{Me^{2+}}$, однако для всей области температуры справедливо соотношение $n_a \cdot n_c \equiv n_s^2$, как и в случае примеси сульфат-ионов.

В кристаллах $KCl-K_2SO_4$ и $KBr-K_2SO_4$ переход из примесной области в собственную имеет плавный характер (рис.4, а и б). Это связано с тем, что свободная энергия связи комплекса $SO_4^{2-} \cdot v_a^+$ намного больше, чем соответствующая величина комплексов $Me^{2+} \cdot v_c^-$ (см.табл.2 и [4]). Поэтому эффективная диссоциация $SO_4^{2-} \cdot v_a^+ \rightarrow SO_4^{2-} + v_a^+$ происходит при температуре около 550°С (рис.1,2), но при этой температуре $n_s \approx n_i$ и резкого роста концентрации свободных анионных вакансий не наблюдается. Таким образом, небольшая концентрация примеси сульфат-ионов в кристаллах KCl и KBr мало изменяет равновесные концентрации анионных и катионных вакансий и поэтому может быть использована в качестве молекулярного зонда при исследовании процессов миграции и захвата анионных вакансий.

В заключение следует отметить, что расчетные термодинамические концентрации дефектов могут изменяться в модели, учитывающей кулоновское взаимодействие между изолированными дефектами. В такой модели используется приближение Дебая-Хюккеля и расчет проводится по так называемому методу Лидьярда-Дебая-Хюккеля [3]. Равновесные концентрации дефектов, рассчитанные по методу Лидьярда-Дебая-Хюккеля, зависят как от температуры, так и от концентрации самих дефектов. В работе [4] показан расчет равновесных концентраций дефектов Шоттки методом Лидьярда-Дебая-Хюккеля для чистого KCl. При температуре плавления в таком случае получается прирост около 30 % по сравнению с расчетом по простой теории ассоциаций. Учет взаимодействия изменяет и подвижность дефектов, в связи с чем могут меняться параметры кинетических уравнений, описывающих переход кристалла из одного состояния термодинамического равновесия в другое [2]. Однако, как показали расчеты коэффициентов диффузии и ионной проводимости, при температуре, достаточно далекой от

температуры плавления (до 600-650°С в KCl и KBr), различие результатов, полученных одним и другим методом, несущественно (около 3 % [4]) и поэтому в рамках модели достаточно хорошее приближение дает простая теория ассоциаций.

Авторы благодарны А.Гайлитису и Е.Котомину за обсуждение и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

1. Закис Ю.Р., Зейкатс 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., Зейкатс В.П. Кинетика захвата анионных вакансий примесными сульфат-ионами в кристаллах KBr.- "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.138-143.

3. Лидьярд А. Ионная проводимость кристаллов. М., 1962. 222 с.

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

5. Decius J.C. Infrared Frequencies and Intensities of Sulfate Ion Impurities in KBr Crystals and the Theory of the Vibrational Stark Effect due to Internal Fields.- "Spectrochim.acta", 1965, vol.21, p.15-22.

Статья поступила 4 февраля 1976 г.

УДК 539.2:535.373.3

У.К.Кандерс

РОЛЬ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ПРОСТРАНСТВЕННОГО РАСПОЛОЖЕНИЯ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Обсуждена роль туннельной люминесценции при исследовании пространственного расположения дефектов. Коротко отмечены общие черты чаще встречающихся методов вычисления пространственного распределения туннельно-рекомбинирующих дефектов, образующих так называемые туннельные пары. В рамках модели изолированных пар рассматривается в общем виде зависимость пространственного распределения туннельных пар от возбуждения. Предложен новый метод для вычисления пространственного распределения туннельных пар - метод фракционной туннельной люминесценции.

Введение

Развитие методов определения пространственного расположения (топографии) дефектов представляет как теоретический, так и практический интерес. Это является одним из первых шагов к пониманию многоступенчатых процессов взаимодействия ионизирующего излучения с веществом. Более глубокое представление о механизмах генерации радиационных дефектов позволит найти необходимые предпосылки для создания легко окрашиваемых и устойчивых против радиационного воздействия материалов, имеющих большое прикладное значение. Для исследования пространственного расположения дефектов можно использовать определенные физические явления. Так, люминесценция щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) в общем случае "чувствует" пространственное расположение дефектов, потому что центры люминесценции нередко представляют собой сложные образования двух или нескольких взаимодействующих

дефектов. Структура центров люминесценции, в свою очередь, обусловливает спектрально-кинетические свойства излучения. Эффективным способом изучения пространственного расположения дефектов в ЩГК является туннельная люминесценция (ТЛ). В ряде работ [I-3] показано, что на основе кинетических свойств ТЛ можно установить пространственное распределение туннельно-рекомбинирующих дефектов, образующих так называемые туннельные пары, по их взаимному расстоянию. Анализ кинетик ТЛ, к сожалению, позволяет только до некоторой степени расшифровать пространственное расположение дефектов.

В известных автору работах определение пространственного распределения туннельных пар проведено по следующей схеме. Устанавливают функциональную связь кинетики затухания так называемой интегральной (учитывается туннельная рекомбинация (ТР) во всем ансамбле присутствующих в кристалле туннельных пар) ТЛ с пространственным распределением туннельных пар $\tilde{n}(r,t)$. Эта зависимость относительно $\tilde{n}(r,t)$, как правило, представляет собой интегральное уравнение (см., напр.,[2]). Все разновидные методы приближенного решения этого уравнения имеют следующие общие черты: а) соответствующее уравнение преобразуется так, чтобы его ядро заметно отличалось от нуля только в сравнительно узкой окрестности некоторой точки r'; б) предполагается, что в этой окрестности $\tilde{n}(r,t)$ практически не зависит от r и равняется $\tilde{n}(r',t)$. При затухании ТЛ расстоянию r' соответствуют те туннельные пары, вклад которых, вносимый из-за ТР в интегральную ТЛ в текущий момент времени, наибольший.

В настоящей работе главное внимание обращается на рассмотрение пространственного распределения туннельных пар и кинетики ТЛ во время возбуждения, на рассмотрение процессов разгорания и установления ТР. При этом предполагается, что ТР пространственно-разделенных дефектов можно описывать в рамках модели изолированных пар (МИП). Анализ общего выражения пространственного распределения туннельных пар в случае периодического возбуждения показывает, что возможно непосредственно измерить ТЛ, соответствующую преимущественно отдельным фракциям туннельных пар ($r'-\Delta r/2 \leq r \leq r'+\Delta r/2$; Δr -

полуширина фракций). Кинетики ТЛ отдельных фракций туннельных пар (фракционная ТЛ) по сравнению с кинетикой интегральной ТЛ позволяют более избирательно контролировать процессы генерации и распада туннельных пар, в зависимости от расстояния между их образующими дефектами.

Модель изолированных пар

Большинство работ, посвященных вопросам ТЛ щелочно-галоидных кристаллов выполнено в рамках МИП. Подробный теоретический анализ этой модели и случая сложного туннельно-рекомбинационного взаимодействия дефектов в ЩГК проведен в работе [3]. В общем случае область применимости модели изолированных пар зависит от концентрации туннельно-рекомбинирующих дефектов. Сравнение результатов теоретических и экспериментальных работ (см., напр., [1,3-7]) показывает, что в ЩГК до обычно достигаемых концентраций ($n < 10^{16}$ см$^{-3}$) туннельно-рекомбинирующих электронных и дырочных центров кинетика ТЛ хорошо описывается в приближении МИП. В этом случае предполагают, что всю совокупность электронных и дырочных центров, распавшихся из-за ТР в реально доступные времена ($t < 10^5$ с), можно однозначно разбить на упомянутые туннельные пары; распад какой-либо уже существующей или рождение новой туннельной пары не влияет на ТР других пар. В противном случае разделение электронных и дырочных центров попарно не имеет физического обоснования. Описание ТР в рамках МИП позволяет ввести одномерную функцию распределения $\overset{*}{n}(r,t)$ туннельных пар по r. Распределение $\overset{*}{n}(r,t)$ представляет собой число пар с определенным расстоянием r между их образующими электронными и дырочными центрами в единичном объеме кристалла на единичной длине в текущий момент времени. Именно в таком смысле следует понять упомянутое пространственное распределение туннельных пар. Если рассмотреть единичный объем кристалла, то среднее расстояние $r_{ср}(t)$ между электронной и дырочной компонентами

туннельных пар (между электронными и дырочными центрами, образующими туннельные пары) определяется выражением

$$r_{cp}(t) = \left[\overset{*}{n}(t)\right]^{-1} \int_r r\overset{*}{n}(r,t)\,dr, \qquad (I)$$

где $\overset{*}{n}(t) = \int_r \overset{*}{n}(r,t)\,dr$ – макроскопическая концентрация туннельных пар. Используя понятие среднего расстояния $r_{cp}(t)$ по ансамблю туннельных пар, мы можем формулировать критерий применимости МИП в следующем виде

$$r_{cp}(t) \ll R_{cp}(t) = 0{,}5539\left[\overset{*}{n}(t)\right]^{-1/3}, \qquad (2)$$

где $R_{cp}(t)$ – среднее расстояние между туннельными парами. Отметим, что в любом случае при использовании ТЛ в качестве зонда взаимного пространственного расположения туннельно-рекомбинирующих дефектов не учитывается безызлучательная ТР, что ухудшает разрешающую способность зонда.

Зависимость распределения туннельных пар от возбуждения

Кинетика ТР определяется вероятностью $w(r)$ спонтанного перехода электрона между туннельно-рекомбинирующими дефектами и их пространственным расположением. Величина $w(r)$ в приближении МИП в случае, когда волновая функция одного дефекта более размыта чем другого, имеет вид [8-10]:

$$w(r) = \left[\tau(r)\right]^{-1} = w_0 e^{-r/r_0}, \qquad (3)$$

где r – расстояние, на котором удалены образующие пару дефекты (это называется также межкомпонентным расстоянием); w_0, r_0 – некоторые постоянные, характерные для пары данного типа. В рамках МИП пространственное расположение дефектов учитывается лишь в виде пространственного распределения $\overset{*}{n}(r,t)$ туннельных пар. Для анализа зависимости величины

$\tilde{n}(r,t)$ от плотности возбуждения $J(t)$ рассмотрим кинетическое уравнение процессов генерации и распада туннельных пар. Предположим, что в единицу времени под влиянием возбуждения образуются $\alpha J(t)p(r,t)$ туннельных пар, межкомпонентное расстояние которых равно r, (α - коэффициент пропорциональности, а величина $p(r,t)$ представляет собой плотность вероятности того, что при рождении туннельной пары соответствующие дефекты будут разнесены один от другого на расстоянии r, поэтому будем называть ее конфигурационным фактором распределений.) Распад туннельных пар в рамках МИП происходит мономолекулярно, поэтому число распавшихся из-за ТР в единицу времени пар равно $\tilde{n}(r,t)\cdot w(r)$, где $w(r)$, согласно (3), обратная величина среднего времени жизни туннельной пары. Учитывая высвечивающее действие возбуждения на туннельные пары, предположим, что разрушение какой-либо пары не влечет за собой рождение новой туннельной пары. Из сказанного следует, что искомое кинетическое уравнение с учетом высвечивающего действия возбуждения имеет вид

$$\begin{cases} d\tilde{n}(r,t)/dt = \alpha J(t)p(r,t) - [w(r)+\beta(r)J(t)]\,\tilde{n}(r,t), \\ \tilde{n}(r,0) = 0, \end{cases} \tag{4}$$

общим решением которого является

$$\tilde{n}(r,t) = \left\{C + \alpha\int J(t)p(r,t)\exp\left[\int(w(r)+\beta(r)J(t)dt\right]dt\right\} \times \\ \times \exp\left[-\int(w(r)+\beta(r)J(t)dt\right]. \tag{5}$$

В выражениях (4) и (5) за начало отсчета времени выбран момент включения возбуждения; начальное условие соответствует отсутствию туннельных пар в кристалле при $t=0$; $\beta(r)J(t)$ - плотность вероятности того, что туннельная пара разрушится возбуждением; C - постоянная интегрирования, которая определяется из начального условия уравнения (4). При малых плотностях возбуждения выражение (5) упрощается. Допустим, что возбуждение подобрано настолько слабое, чтобы для пар, распавшихся в экспериментально доступные времена $t \leq t_{макс}$ (для $\tau(r) \ll t_{макс}$), имело место неравенство

$$w(r) \gg \beta(r) J(t). \qquad (6)$$

Но зависимость конфигурационного фактора от времени появляется в некоторых частных случаях, когда, например, возбуждение качественно изменяется во время проведения эксперимента или же когда конфигурационный фактор определяется также расположением некоторых предварительно созданных дефектов, пространственное расположение которых претерпевает изменения при создании туннельных пар возбуждением $J(t)$ [II]. Однако в большинстве случаев при слабом возбуждении $p(r,t)$ не должно сильно измениться во время возбуждения. Довольно строго это выполняется, если туннельные пары рождаются при распаде элементарных электронных возбуждений основного вещества. В нулевом приближении допустим, что

$$p(r,t) \cong p(r,0) = p(r). \qquad (7)$$

Учитывая приближения (6) и (7), мы из общей формулы пространственного распределения туннельных пар (5) получаем

$$\overset{*}{n}(r,t) = \left[C + \alpha p(r) \int J(t) e^{w(r)t} dt\right] e^{-w(r)t}. \qquad (8)$$

Формулу (8) мы используем при рассмотрении ряда частных видов возбуждения, представляющих интерес из практической точки зрения.

При постоянном возбуждении, когда $J(t) = const = \overset{*}{J}_0$, из формулы (8) следует, что

$$\overset{*}{n}(r,t) = \overset{*}{n}_\infty(r)\left(1 - e^{-w(r)t}\right), \qquad (9)$$

где

$$\overset{*}{n}_\infty(r) = \alpha_0 J_0 p(r) \tau(r).$$

Из выражения (9) видно, что при большой длительности возбуждения ($t \to \infty$) распределение туннельных пар $\overset{*}{n}(r,t)$ стремится к значению $\overset{*}{n}_\infty(r)$, которое назовем стационарным распределением туннельных пар. Такое же значение для величины

$\overset{*}{n}(r,t)$ можно получить из условия стационарности уравнения (4).

Применяя импульсное возбуждение в виде одного прямоугольного импульса длительности t_0, мы, согласно (8), получаем следующий результат

$$\overset{*}{n}(r,t)=\begin{cases}\overset{*}{n}_{\infty}(r)(1-e^{-w(r)t}) & \text{если } 0\leq t\leq t_0;\\ \overset{*}{n}_{\infty}(r)(1-e^{-w(r)t_0})e^{-w(r)(t-t_0)}, & \text{если } t>t_0.\end{cases} \qquad (10)$$

Если распределение туннельных пар в начальный момент затухания ТЛ ($t=t_0$) обозначать через $\overset{*}{n}_{t_0}(r)\equiv\overset{*}{n}_{\infty}(r)(1-e^{-w(r)t_0})$, то для любого r имеет место неравенство

$$\overset{*}{n}_{t_0}(r)\leq\overset{*}{n}_{\infty}(r). \qquad (11)$$

Для малоинерционных относительно возбуждения фракций туннельных пар ($w(r)t_0\gg 1$) "начальное" распределение $\overset{*}{n}_{t_0}(r)$ почти не отличается от стационарного распределения туннельных пар. Для инерционных фракций ($w(r)t_0\ll 1$) имеем

$$\overset{*}{n}_{t_0}(r)\cong\sigma J_0 t_0 p(r). \qquad (12)$$

После мгновенного возбуждения "начальное" распределение туннельных пар с точностью до постоянного множителя равняется конфигурационному фактору $p(r)$ при любом r. Кому из рассмотренных двух распределений $\overset{*}{n}_{\infty}(r)$ и $\overset{*}{n}_{t_0}(r)$ давать предпочтение при интерпретации экспериментальных результатов, зависит от конкретной ситуации. Главное достоинство стационарного распределения по сравнению с любым другим, в частности с "начальным" распределением, заключается в том, что стационарное распределение содержит меньше "внешних" параметров ($J_0, t_0, \ldots$), нежели другое возможное распределение.

Особое место занимает периодическое возбуждение, которое по своему характеру часто называется амплитудно-модулированным возбуждением (АМВ). Не теряя общности, выберем АМВ в синусоидальной форме

$$J(t) = J_0 (1 - \delta \cos \omega t), \qquad (13)$$

где J_0, δ и ω - соответственно амплитуда, глубина (или коэффициент) модуляции и круговая частота АМВ. Подставляя выражение (13) в формулу (8), получаем распределение туннельных пар в виде

$$\tilde{\tilde{n}}(r,t) = \bar{\tilde{n}}(r,t) + \tilde{\tilde{n}}(r,t),$$

где

$$\bar{\tilde{n}}(r,t) = \tilde{\tilde{n}}_\infty(r)\left(1 - \frac{1-\delta+\omega^2\tau^2}{1+\omega^2\tau^2}\, e^{-t/\tau}\right) \qquad (14)$$

и

$$\tilde{\tilde{n}}(r,t) = -\delta \tilde{\tilde{n}}_\infty(r)(1+\omega^2\tau^2)^{-1/2} \cos(\omega t - \operatorname{arc\,tg} \omega\tau).$$

Найденное распределение (14) является суперпозицией двух распределений - фонового $\bar{\tilde{n}}$ и переменного $\tilde{\tilde{n}}$, из которых особого внимания заслуживает переменное распределение. Оно содержит три "внешних" параметра - J_0, δ и ω. Варьирование параметров J_0 и δ не изменяет τ-спектр интегральной ТЛ, так как они одинаково "действуют" на все туннельные пары (не различают туннельные пары с разными межкомпонентными расстояниями). Напротив, параметр ω, как видно из (14), избирательно "действует" на малоинерционные ($\omega\tau \ll 1$), переходные ($\omega\tau \cong 1$) и инерционные ($\omega\tau \gg 1$) относительно АМВ фракции туннельных пар. Таким образом при варьировании частоты АМВ варьируется также подразделение туннельных пар на малоинерционные и инерционные фракции и им соответствующая ТЛ. Отметим, что аналогичное разделение туннельных пар на три группы - $w(r)t_0 = t_0/\tau \gg 1$, $t_0/\tau \cong 1$ и $t_0/\tau \ll 1$ имеет место также при импульсном возбуждении. "Внешние" параметры (напр., t_0 и ω), на изменения которых туннельные пары разных фракций "реагируют" по-разному, назовем кинетическими. Ниже покажем, что варьирование кинетических "внешних" параметров позволяет выделить и даже непосредственно наблюдать ТЛ, соответствующую сравнительно узким фракциям туннельных пар.

Конфигурационный фактор и экспериментальные возможности его оценки

Любое распределение туннельных пар в нашем рассмотрении определено конфигурационным фактором $p(r)$ и конкретным функциональным видом возбуждения. Величина $p(r)$, напротив, является некоторой характеристикой вещества при данном типе возбуждения (напр., рентгеновского), так как $p(r)$ зависит непосредственно от механизма генерации туннельных пар. С другой стороны, при заданном конфигурационном факторе мы можем вычислить любое распределение туннельных пар.

Мы уже выяснили функциональную связь величины $p(r)$ с распределениями $\overset{*}{n}_{\infty}(r)$ и $\overset{*}{n}_{t_0}(r)$ (выражения (9) и (I2). При заданной одной из этих величин мы можем всегда вычислить две оставшиеся, поэтому не важна последовательность, в которой эти величины вычисляются непосредственно из экспериментальных данных. В основу всех известных методов расчета пространственных распределений туннельных пар заложено соотношение (3). Из кинетик ТЛ определяют τ -спектр туннельных пар [II], т.е. распределение $\overset{*}{n}(\tau,t)$ туннельных пар по их средним временам жизни $\tau(r)$. При этом имеет место соотношение $\overset{*}{n}(\tau,t)=r_0\overset{*}{n}(r,t)/\tau$, из которого с помощью соотношения (3) находят пространственное распределение или сразу же конфигурационный фактор $p(r)$. Вследствие экспоненциального характера соотношения (3) среднее время жизни туннельной пары в зависимости от межкомпонентного расстояния меняется в очень широких пределах. Так, в KCl по оптической плотности в F -полосе поглощения, измеренной во время затухания ТЛ, сделана оценка параметра r_0 для пар, электронной компонентой которых являются F -центры [6]. Согласно этим расчетам из соотношения (3) получаем, что при изменении межкомпонентного расстояния этих пар в пределах I-I0 постоянных решетки среднее время жизни тех же пар перекрывает временной интервал приближенно от 10^{-5} до 10^{5} с. Чрезвычайно широкая область изменения значений τ обусловливает то, что нередко экспериментальные возможности позволяют оценить

величину $p(r)$ лишь в некотором довольно узком интервале значений r. Поэтому обычно для более полного анализа величины $p(r)$ на практике применяется несколько методов. Так, для оценки распределения V_k- и Tl -центров в KCl-Tl мы применяли АМВ и одноимпульсное возбуждение соответственно для областей $\tau \leq 1$ с и $\tau > 1$ с [11]. Импульсное возбуждение можно применять также в режиме стробирования. Методы определения "начального" распределения $n_0(r)$ и тем самым величины $p(r)$ при одноимпульсном возбуждении развиты, например, в работе [2], поэтому обсудим лишь возможность определить $p(r)$ при АМВ.

Метод фракционной туннельной люминесценции

Уже Беккерель и вслед за ним другие ученые (см., напр., [12,13]) использовали АМВ для определения средней длительности $\tau = \langle t \rangle$ быстрых релаксационных процессов, в частности люминесценции. Однако "τ -метры", действие которых основано на наблюдении ответной на АМВ люминесценции, дают удобно интерпретируемые результаты лишь в некоторых частных случаях. Так, например, при одной элементарной τ -фракции закон затухания люминесценции является экспоненциальным, поэтому легко решается обратная задача - по соответствующей кинетике можем установить среднюю длительность τ люминесценции. Таким образом АМВ применялось для измерения среднего времени жизни возбужденного состояния центров излучения по кинетике внутрицентровой люминесценции [14]. Аналогично можно поступить в случае нескольких далеко отстающих, но сравнимых по интенсивности τ -фракций люминесценции. В общем случае нельзя однозначно восстановить τ -спектр люминесценции по кинетике суммарного излучения. Мы постараемся решить обратную задачу по кинетике излучения, состоящего из бесконечного числа τ -фракций люминесценции, если они образуют квазинепрерывный τ-спектр $\rho(\tau)$ и выполняется условие $[\rho(\tau)w_0]^{-1}(d\rho(\tau)/d\tau) \ll 1$. По всей вероятности такая ситуация реализуется при наблюдении ТЛ в щелочно-галоидных кристаллах.

ТЛ возникает только при распаде туннельных пар из-за ТР, поэтому общее выражение для интегральной ТЛ $I(t)$ при АМВ, согласно распределению (I4) и с учетом квантового выхода $\eta(r)$, имеет вид

$$I(t)=\int_{r}\eta(r)\bar{n}(r,t)w(r)\,dr+\int_{r}\eta(r)\tilde{n}(r,t)w(r)\,dr. \qquad (I5)$$

Интегральная ТЛ (I5), так же как распределение (I4), состоит из двух составляющих: фоновой $\bar{I}(t)=\int\eta\bar{n}w(r)\,dr$ и переменной $\tilde{I}(t)=\int\eta\tilde{n}w(r)\,dr$. Нетрудно убедиться, что фоновая составляющая соответствует разгоранию и установлению интегральной ТЛ при стационарном возбуждении $J(t)=J_0$. Каждая элементарная τ-фракция фоновой ТЛ, как это видно из временной зависимости величины $\eta(r)\bar{n}(r,t)w(r)$, устанавливается через время $t\gg\tau(r)$. Переменная составляющая полностью включает в себя только малоинерционные ($\omega\tau\ll1$) и частично учитывает переходные ($\omega\tau\cong1$) τ-фракции интегральной ТЛ. Инерционные τ-фракции ТЛ ($\omega\tau\gg1$) дискриминируются амплитудным множителем $(1+\omega^2\tau^2)^{-1/2}$. Кроме того, она, как это будет показано, полностью, но с соответствующим запаздыванием повторяет временную зависимость АМВ. Понятно, что лишь переменная составляющая $\tilde{I}(t)$ заслуживает интереса. Выражение для $\tilde{I}(t)$ упрощается, если вместо r за переменную интегрирования в (I5) выбрать τ. При этом, согласно соотношению (3), надо поставить $dr=r_0d\tau/\tau$. После подстановки явного выражения переменного распределения из (I4) и замены переменных интегрирования в (I5) получаем выражение для $\tilde{I}(t)$ в виде

$$\tilde{I}(t)=-\int_{\tau}\rho(\tau)(1+\omega^2\tau^2)^{-1/2}\cos(\omega t-\operatorname{arctg}\omega\tau)\,d\tau, \qquad (I6)$$

где

$$\rho(\tau)\equiv r_0\delta\eta[r(\tau)]\tilde{n}_{\infty}[r(\tau)]\tau^{-2}=r_0\delta\eta'(\tau)\tilde{n}'_{\infty}(\tau)\tau^{-2}.$$

В дальнейшем при анализе переменной составляющей ТЛ мы опустим несущественный множитель "-I" перед знаком интеграла в выражении (I6), так как это эквивалентно фазовому сдви-

гу переменной составляющей ТЛ на угол π . Легко проверить, что интеграл (I6) определяет периодическую функцию с таким же периодом как АМВ. Некоторые преобразования приводят его к виду:

$$\tilde{I}(t) = \tilde{I}_0(\omega)\cos(\omega t - \Phi(\omega)), \tag{I7}$$

где

$$I_0(\omega) = \left[I_1^2(\omega) + I_2^2(\omega) \right]^{1/2}; \tag{I8}$$

$$\Phi(\omega) = \operatorname{arc\,tg}\left[I_1(\omega)/I_2(\omega) \right]; \tag{I9}$$

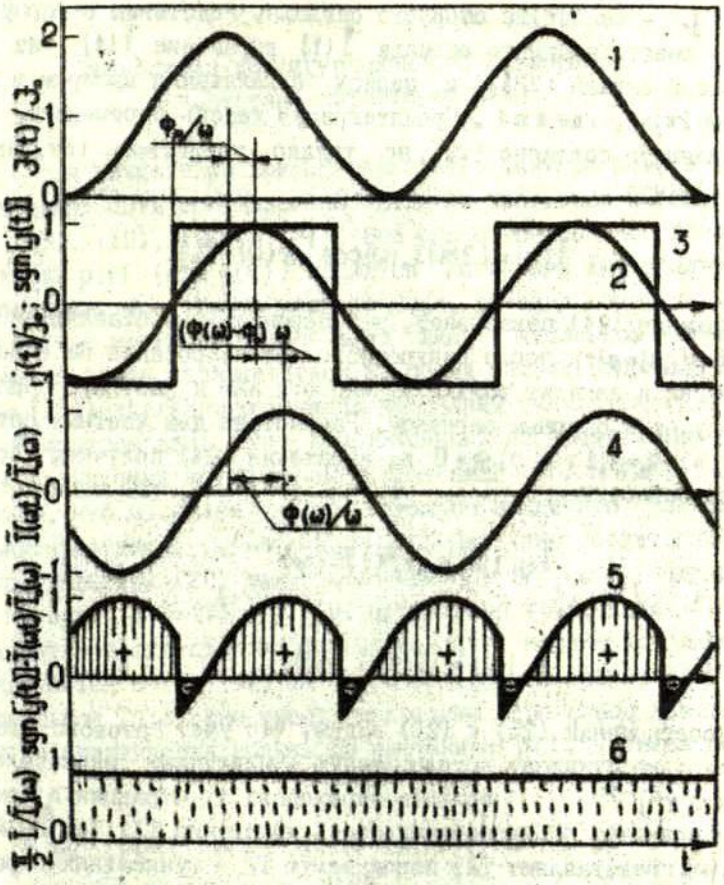
$$I_1(\omega) = \int_\tau \rho(\tau)(1+\omega^2\tau^2)^{-1}\omega\tau\, d\tau; \tag{20}$$

$$I_2(\omega) = \int_\tau \rho(\tau)(1+\omega^2\tau^2)^{-1} d\tau. \tag{2I}$$

Из соотношений (I7), (I8) и (I9) следует, что переменная составляющая ТЛ является суммой двух ортогональных проекций $I_1(\omega)$ и $I_2(\omega)$. Покажем, что применение фазочувствительных методов, в частности синхронного детектирования, позволяет измерить каждую из этих проекций в отдельности. Общее рассмотрение процесса синхронного детектирования с последующим сглаживанием продетектированного сигнала во временном интервале $(t-T_c/2;\ t+T_c/2)$ приводит к формуле

$$\bar{I}(t) = \frac{1}{T_c}\int_{t-T_c/2}^{t+T_c/2} \operatorname{sgn}\left[j(t') \right] \overset{*}{I}(t')\, dt', \tag{22}$$

где $\bar{I}(t)$ - выходной сигнал; $\overset{*}{I}(t)$ - входной сигнал; $\operatorname{sgn}[j(t')]$ - знаковая функция, аргументом которой является опорный сигнал $j(t')$; t' - переменная интегрирования; T_c - период сглаживания. Предполагается, что опорный сигнал $j(t)$ в (22) формируется непосредственно из АМВ и может задерживаться в синхротакте на угол Φ_0 относительно АМВ. Так как $j(t)$ должен периодически менять знак, то представим его в виде



Р и с. Принцип синхронного детектирования.

Плотность возбуждения (I), опорный сигнал (2), величина sgn[j(t)] (3), переменная составляющая ТЛ (4), синхронно продетектированная (5) и сглаженная (6) переменная составляющая ТЛ. Математически процесс синхронного детектирования сформулирован в виде интеграла (22).

$$j(t) = j_0 \cos(\omega t - \Phi_0), \tag{23}$$

где j_0 - амплитуда опорного сигнала. Подставим в формулу (22) вместо входного сигнала $\tilde{I}(t)$ выражение $\tilde{I}(t)$ из (I7), опорный сигнал (23), а период сглаживания выберем в виде $T_c = k \cdot 2\pi/\omega$, где $k \gg 1$. Проинтегрируя теперь переменную составляющую согласно (22), не трудно убедиться (см.также рис.), что

$$\bar{I}(\omega) = (2/\pi)\tilde{I}_0(\omega)\cos\left[\Phi(\omega) - \Phi_0\right]. \tag{24}$$

Выражение (24) показывает, что переменная составляющая ТЛ при $p(r,t) = p(r)$ после синхронного детектирования не содержит времени и зависит только от частоты АМВ и фазового сдвига между ею и опорным сигналом. Рассмотрим два частных случая: при а) $\Phi_0 = \pi/2$ и б) $\Phi_0 = 0$ из выражения (24) получаем соответственно:

$$\bar{I}_{\pi/2}(\omega) = (2/\pi) I_1(\omega) \tag{25}$$

и

$$\bar{I}_0(\omega) = (2/\pi) I_2(\omega). \tag{26}$$

Из соотношений (25) и (26) видим, что учет фазового сдвига несколько суживает обусловленную амплитудным множителем $(1+\omega^2\tau^2)^{-1/2}$ область переходных τ -фракций и тем самым повышает τ -избирательность измерения ТЛ. Так $\bar{I}_0(\omega)$ и $\bar{I}_{\pi/2}(\omega)$ представляют ТЛ, порождаемую ТР в туннельных парах соответственно из малоинерционных ($\omega\tau \ll 1$) и исключительно переходных ($\omega\tau \cong 1$) τ -фракций. Инерционные ($\omega\tau \gg 1$) τ -фракции дискриминируются множителем $(1+\omega^2\tau^2)^{-1}$. Эти свойства послужили основанием тому, что переменная составляющая ТЛ и ее проекции при фиксированном ω в отличие от интегральной ТЛ называются фракционной ТЛ. При варьировании частоты АМВ выражения (I8), (I9) (20) и (2I) становятся

функциями от частоты ω, поэтому (в более общем случае при фиксированном времени) они, в свою очередь, носят название частотных характеристик ТЛ.

Вычисление конфигурационного фактора по частотным характеристикам

Для вычисления конфигурационного фактора $\rho(r)$ в принципе может быть использована любая из частотных характеристик (18), (19), (20) и (21). Все они относительно искомой величины $\rho(r)$ (или $\rho(\tau)$) являются линейными интегральными уравнениями Фредгольма первого рода, решения которых в нашем случае возможно представить лишь в численном виде. Мы не будем здесь задерживаться на общей теории (теорема Фридмана, [15]) численного решения уравнений такого типа; коротко рассмотрим лишь более приближенный, но практически удобно используемый метод решения уравнений (20) и (21). Допустим, что мы имеем экспериментально найденную частотную характеристику $I_1(\omega) = \tau/2 \cdot \bar{I}_{\tau/2}(\omega)$. Нетрудно убедиться, что ядро уравнения (20) имеет максимум при $\tau = \tau' = \omega^{-1}$, полуширина которого $\Delta\tau_1 = 2\sqrt{3}/\omega$, т.е. переходные τ-фракции ($\omega\tau \cong 1$) находятся в окрестности максимума. Суть нашего приближения заключается в том, что мы потребуем, чтобы спектр $\rho(\tau)$ интегральной ТЛ в окрестности максимума ядра слабо изменился от τ и практически совпал со значением $\rho(\tau')$. Тогда имеем

$$I_1(\omega) = \int_\tau \rho(\tau)(1+\omega^2\tau^2)^{-1}\omega\tau\, d\tau \cong \rho(\tau')\int_\tau (1+\omega^2\tau^2)^{-1}\omega\tau\, d\tau =$$

$$= \rho(\tau')(1/2\omega)\ln\left|1+\omega^2\tau^2\right|\Big|_{\tau_{мин}}^{\tau_{макс}} \cong \rho(\tau')(1/2\omega)\ln\left|1+\omega^2\tau^2\right|\Big|_0^{(1+2\sqrt{3})/\omega},$$

откуда

$$\rho(\tau') \cong C_1 I_1(\omega)\,\omega. \qquad (27)$$

Подставляя в соотношение (27) вместо $\rho(\tau)$ его выражение по определению из (16) и возвращаясь обратно к переменной r, мы получаем искомую формулу

$$\eta(r')p(r') \cong C_1 I_1(\omega), \qquad (28)$$

где $r' = r_0 \ln(w_0/\omega)$, а C_1 – некоторая положительная масштабная постоянная. Отметим, что феноменологические параметры r_0 и w_0 в соотношении (3) обычно неизвестны, поэтому нельзя установить связь между частотой АМВ и абсолютными значениями межкомпонентного расстояния r. При интерпретации экспериментальных результатов приходится ограничиваться с сопоставлением каждому ω некоторое значение r с точностью до масштабного множителя r_0 и постоянного слагаемого $r_0 \ln w_0$ $(r = -r_0 \ln \omega + r_0 \ln w_0)$.

Так как ядро уравнения (21) не имеет максимума (оно почти ступенчатая функция), то вместо его следует рассмотреть эквивалентное уравнение

$$dI_2(\omega)/d\omega = -(2/\omega)\int_\tau p(\tau)\left[(1+\omega^2\tau^2)^{-1}\omega\tau\right]^2 d\tau. \qquad (29)$$

Ядро уравнения (29) так же, как это имело место при решении уравнения (20), имеет максимум при $\tau = \tau' = \omega^{-1}$, полуширина которого $\Delta\tau_2 = 2/\omega$. Отметим, что это ядро совпадает с квадратным ядром уравнения (20). Аналогично по уже пройденной схеме решения уравнения (20) находим

$$p(\tau') \cong -C_2'(dI_2(\omega)/d\omega)\,\omega^2,$$

откуда

$$\eta(r')p(r') \cong -C_2(dI_2(\omega)/d\ln\omega). \qquad (30)$$

При невыполнении условия (7) (частотные характеристики (20) и (21) зависят также от времени) формулы (28) и (30) все-таки останутся действительными, если величина $p(r,t)$ меняется со временем много медленнее, чем возбуждение.

Заключение

Зависимость распределения туннельных пар от возбуждения в общем виде можно представить в квадратурах, вычисления которых значительно упрощаются при условии, если конфигурационный фактор не зависит от времени $(p(r,t) \equiv p(r))$, т.е. при нулевом приближении.

Рассмотренные частные виды возбуждения показывают, что распределение туннельных пар зависит от ряда "внешних" параметров ($J_0, t_0, \delta, \omega, \ldots$), которые можно подразделить на масштабные ($J_0, \delta, \ldots$) и кинетические ($t_0, \omega, \ldots$). Последние избирательно "действуют" на малоинерционные и инерционные по сравнению с возбуждением фракции туннельных пар.

Варьирование "внешних" кинетических параметров позволяет изменить местонахождение (на τ -оси) области переходных фракций (их инерционность сравнима с частотой АМВ) туннельных пар.

Метод фракционной туннельной люминесценции, который основывается на применении периодического возбуждения, представляет возможным непосредственно наблюдать туннельную люминесценцию, соответствующую излучательной туннельной рекомбинации в парах из переходной области ($\omega\tau \cong 1$).

Формулы (28) и (30) для определения конфигурационного фактора действительны также в более общем случае $(p(r,t) \neq p(r))$, если $p(r,t)$ изменяется со временем много медленнее, чем возбуждение.

ЛИТЕРАТУРА

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 расстоянию между их компонентами. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.16-30.

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

4. Боган Я.Р. Знак и кинетика рекомбинационной люминесценции щелочно-галоидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969.

5. Гайлитис А.А. Некоторые вопросы феноменологической теории, моделирования и управления экспериментами в области рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1972.

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

7. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Расстояние между генетическими партнерами радиационных дефектов в KBr, определяемое методом парциальных светосумм. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, № 6, с.1223-1224.

8. Curie O. Excitation et recombinaison dans les centres luminogenes en voisinage de la limite d' absorption fondamentale. - "J.Phys., Collogue O3", Suppl. an No. 5-6, vol.28, p.103-105.

9. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.A", 1965, vol.140, p.202-220.

10. Меркам Л., Вильямс Ф. Конфигурационное взаимодействие и корреляционные эффекты в спектрах донорно-акцепторных пар. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1973, т.37, с.803-809.

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

12. Тумерман Л.А. Экспериментальные методы исследования быстрых релаксационных процессов. - "Успехи физ.наук", 1974, т.33, вып.2, с. 218-276.

13. Толстой Н.А., Феофилов П.П. Новый метод исследования релаксационных процессов и его применение к изучению некоторых физических явлений. - "Успехи физ.наук.", 1950, т.41, вып.1, с.44-107.

14. Бонч-Бруевич А.М. Об измерениях длительности флуоресценции при помощи фазового флуорометра. - "Изв. АН СССР. Сер.физ", 1956, т.20, № 5, с.591.

15. Цлаф Л.Я. Вариационные исчисления и интегральные уравнения. М., 1970. 191 с.

Статья поступила 15 января 1976 г.

УДК 535.343.2:539.16.04.

Д.К.Миллерс

F_2-ЦЕНТРЫ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Рассмотрено образование F_2-центров в щелочно-галоидных кристаллах путем термической или фототермической коагуляции F-центров и накопление F_2-центров под действием ионизирующей радиации при различных температурах. Обсуждены возможные механизмы создания и разрушения F_2-центров под действием ионизирующей радиации. Предложено изучить механизмы создания F_2-центров путем исследования возможных промежуточных продуктов, участвующих в создании этих центров.

Введение

F_2-центры являются простейшими агрегатами собственных электронных центров в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК). В настоящее время имеется большое количество работ по экспериментальному изучению процессов образования и накопления F_2-центров, однако окончательно эти процессы еще не выяснены. Выяснение образования и накопления F_2-центров может дать сведения о микромеханизме формирования больших агрегатов электронных центров с последующим переходом к коллоидам и о температуре делокализации либо изолированной анионной вакансии, либо F- или F'-центра. В то же время ощущается недостаток последовательного изложения и анализа основных экспериментальных фактов.

В ЩГК, содержащих при достаточно низких температурах (ниже 200 К в KCl [I]) термодинамически неравновесную концентрацию F-центров, создание F_2-центров возможно либо чисто термическим способом (повышение температуры кристалла вызывает в нем коагуляцию F-центров в F_2-центры), либо фототермически, т.е. когда наряду с повышением температуры кристалла проводят стимуляцию светом в F-полосе поглощения.

Первоначальная термодинамически неравновесная концентрация F-центров, необходимая для последующего создания F_2-центров, в ЩГК может быть получена либо нагреванием кристаллов в парах щелочного металла (аддитивное окрашивание) с последующей термической обработкой (закалкой), либо облучением кристаллов ионизирующей радиацией. При облучении ЩГК ионизирующей радиацией в них, кроме F-центров, накапливаются и другие центры [2,3]. Поэтому процессы, происходящие в облученных ионизирующей радиацией ЩГК при повышении температуры, более сложны, нежели процессы в аддитивно окрашенных кристаллах.

Создание F_2-центров в ЩГК возможно также непосредственно облучением достаточно большими дозами ионизирующей радиации [3,4]. Этим способом F_2-центры в ЩГК могут быть созданы даже при температуре жидкого гелия [5].

Механизмы образования F_2-центров

Образование F_2-центров в аддитивно окрашенных ЩГК по самому простому механизму должно происходить при их нагревании в темноте. Так как энергия термической ионизации F-центров в ЩГК достаточно большая (напр., I,9 и I,78 эВ для NaCl и NaBr соответственно [6,7]), естественно полагать, что образование F_2-центров происходит при сближении двух F-центров вследствие их диффузии:

$$F + F \rightarrow F_2. \qquad (I)$$

Однако экспериментальные данные противоречивы. С одной стороны, этот вывод подтверждается следующими экспериментальными фактами. Одновременное измерение оптического поглощения в максимумах F- и F_2-полос поглощения и электропроводимости при нагревании аддитивно окрашенных кристаллов KCl и KBr [7,8] показало, что образование F_2-центров не сопровождается значительными изменениями электропроводимости (рис.I). Следовательно, в образовании F_2-центров не участвуют электрически заряженные компоненты и образование F_2-центров происходит согласно реакции (I). К выводу о том, что при нагревании в аддитивно окрашенных кристаллах KCl проис-

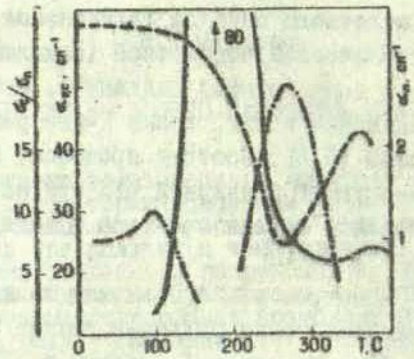


Рис. I. Температурные зависимости концентрации F-, F_2-центров, коллоидов и электропроводимости кристалла KBr [7].

——— σ_c/σ_n – относительная электропроводимость;

σ_c – электропроводимость аддитивно окрашенного кристалла;

σ_n – электропроводимость неокрашенного кристалла;

– – – изменение коэффициента поглощения α_F в максимуме F-полосы поглощения;

–.–.– изменение коэффициента поглощения α_c в максимуме коллоидальной полосы поглощения;

–..– изменение коэффициента поглощения α_M в максимуме F_2-полосы поглощения.

ходит диффузия F -центров, пришли также авторы работы [9].

С другой стороны, обнаружено [10], что в аддитивно окрашенных кристаллах KCl, содержащих избыточные анионные вакансии, образование F_2-центров происходит более интенсивно, нежели в кристаллах, не содержащих избыточные анионные вакансии. Этот экспериментальный результат привел авторов работы [10] к заключению, что образование F_2-центров происходит по двухстадийному каталитическому механизму с участием диффундирующих анионных вакансий (v_a^+):

$$F + v_a^+ \rightarrow F_2^+, \qquad (2)$$

$$F_2^+ + F \rightarrow F_2 + v_a^+. \qquad (3)$$

Слабым местом в предложенном механизме ятляется реакция (3), так как диффузия F-центров в [10] отрицается, а диффузия F_2^+-центров при температуре эксперимента маловероятна. Единственная возможность прохождения реакции (3) - это перенос электрона между пространственно разделенными F- и F_2^+-центрами.

Механизм фототермического создания F_2-центров может отличаться от рассмотренных механизмов, так как в аддитивно окрашенных ЩГК вследствие стимуляции светом в F-полосе поглощения могут происходить процессы фототермической ионизации F-центров [11]. В этих процессах создаются изолированные вакансии и свободные электроны. Время жизни свободных электронов в ЩГК равно или меньше $2 \cdot 10^{-10}$ с [12] и, следовательно, за короткий период времени должна произойти либо рекомбинация свободного электрона с анионной вакансией, либо его локализация на уже существующем F-центре:

$$v_a^+ + e^- \rightarrow F, \qquad (4)$$

$$F + e^- \rightarrow F'. \qquad (5)$$

Реакция (4) является обратным процессом ионизации F-центров и не должна приводить к существенному изменению процесса создания F_2-центров. Прохождение реакции (5) предотвращает немедленную рекомбинацию электрона с анионной вакансией. Таким образом вследствие этой реакции появ-

ляются два новых компонента, способных участвовать в создании F_2-центров: анионная вакансия и F'-центр. Учитывая, что в принципе не исключена возможность существования подвижного F'-центра [13], формально можно рассматривать следующие реакции создания F_2-центров:

$$F' + V_a^+ \rightarrow F_2, \qquad (6)$$

$$\begin{cases} F + V_a^+ \rightarrow F_2^+ & (7) \\ F_2^+ + e^- \rightarrow F_2, & (8) \end{cases}$$

$$\begin{cases} F' + F \rightarrow F_2' & (9) \\ F_2' + h\nu \rightarrow F_2 + e^-. & (10) \end{cases}$$

$$\begin{cases} V_a^+ + V_a^+ \rightarrow 2V_a^+ & (11) \\ 2V_a^+ + 2e^- \rightarrow F_2. & (12) \end{cases}$$

Фототермическое создание F_2-центров по механизму, который завершается реакцией (6), рассмотрено в работах [13, 14]. В таком случае скорость накопления F_2-центров должна ограничиваться временем жизни подвижного F'-центра. В пользу рассматриваемого механизма говорит экспериментально обнаруженное накопление F_2-центров в NaCl при температуре разрушения F'-центров [14]. Однако непосредственные доказательства образования F_2-центров по реакции (6) отсутствуют.

Согласно другому механизму образования F_2-центров [15-17] F_2-центры могут образоваться по реакциям (7) и (8). Реакция (7) описывает образование F_2^+-центра взаимодействием диффундирующей анионной вакансии V_a^+ с локализованным F-центром. Отсюда следует, что в образовании F_2-центра должен участвовать промежуточный продукт - F_2^+-центр. Существование F_2^+-центров в ЩГК доказано экспериментально [1, 18, 19]. В то же время следует подчеркнуть, что образование F_2^+-центров в основном изучено в облученных ионизирующей радиацией ЩГК [1, 18-21]; оно может происходить как по реакции (7), так и другим путем [22].

Механизм образования F_2-центров по реакциям (9) и (10) в литературе не рассматривается, хотя при предположе-

нии, что существуют подвижные F'-центры [13], реакция (9) становится возможной. F_2'-центры в ЩГК обнаружены экспериментально [23-25], однако обнаруженные F_2'-центры созданы из F_2-центров путем захвата электронов на последних. Следовательно, образование F_2-центров в силу реакций (9) и (10) маловероятно.

Образование F_2-центра путем агрегации двух анионных вакансий и последующего захвата двух электронов (реакции (11) и (12) маловероятно, ибо при сближении двух анионных вакансий необходимо преодолевать значительные кулоновские силы. По этой же причине маловероятно образование F_2-центров вследствие агрегации двух F'-центров с последующей двукратной ионизацией.

Наиболее вероятным завершением механизма фототермического образования F_2-центров является либо реакция (6), либо последовательность реакций (7) и (8).

Энергии активации диффузии анионной вакансии, F-центра и F'-центра должны отличаться. Поэтому определение энергии активации процесса фототермического образования F_2-центров могло бы внести ясность в определение подвижного компонента, участвующего в создании F_2-центра. Однако оказывается, что энергии активации диффузии анионной вакансии 0,95 эВ [26] и F-центра 0,94 эВ [27] в KCl мало отличаются. Заметим, что в работе [27] значение энергии активации диффузии определено по параметрам образования F_2-центров из F-центров при нагревании аддитивно окрашенного кристалла KCl в темноте. Это значение энергии активации диффузии F-центра может оказаться неточным по двум причинам. Во-первых, в работе [27] предположено, что F_2-центры образуются при взаимодействии диффундирующих F-центров. Исходя из этого предположения определено значение энергии активации диффузии F-центра. В случае, если в образовании F_2-центров не участвуют диффундирующие F-центры, то полученное значение энергии активации в работе [27] определено явно не для диффузии F-центра. Во-вторых, применены условия термодинамического равновесия системы для F- и F_2-центров. По существу система кристалл - F-центры - F_2-центры не приведена к термодинамическому равновесию. Достигнуто лишь некоторое, далекое

от термодинамического равновесия, состояние системы, в котором изменение отношения концентрации F -центров к концентрации F_2 -центров медленное. При таком подходе тоже могут быть получены неточные значения энергии активации диффузии F -центра.

Определение энергии активации диффузии F-центра другими методами [28,29] показало, что она больше энергии активации диффузии анионной вакансии.

Энергия активации диффузии F'-центра неизвестна. С учетом изложенного следует, что выбор между наиболее вероятными механизмами образования F_2-центров по энергии активации процесса образования F_2-центров связан со значительными трудностями ввиду отсутствия точных значений энергии активации диффузии F- и F'-центров. Экспериментально определенные разными исследователями значения энергии активации фототермического процесса образования F_2-центров находятся в пределах от 0,35 до 0,95 эВ [30]. Таким образом, вопрос, заканчивается ли механизм фототермического образования F_2-центров реакцией (6) или последовательностью реакций (7) и (8), остается нерешенным, так как имеющиеся экспериментальные результаты не позволяют однозначно доказать или исключить один из двух наиболее вероятных механизмов [31]. Проблему, по всей вероятности, можно решить только при условии тщательного экспериментального изучения всех промежуточных стадий фототермического образования F_2-центров в аддитивно окрашенных кристаллах.

Накопление F_2-центров под действием ионизирующего излучения

Накопление F_2-центров в ЩГК под действием ионизирующего излучения наблюдают при столь низких температурах [32, 33], что полностью исключена возможность участия в образовании этих центров диффундирующих анионных вакансий или F- и F'-центров. В этом случае образование F_2-центров должно происходить при непосредственном создании двух F-центров в соседних анионных узлах кристаллической решетки. Вероятность создания двух F-центров в соседних анионных узлах

кристаллической решетки подчиняется распределению Пуассона и может быть рассчитана. Согласно такому расчету концентрация F_2-центров n_{F_2} и концентрация F-центров n_F связаны между собой соотношением:

$$n_{F_2} = \frac{G}{2n_0} n_F^2 . \qquad (13)$$

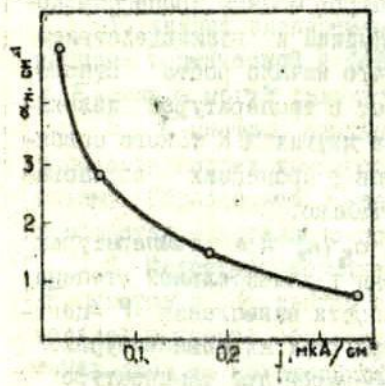
В соотношении (13) G - число ближайших соседей (для ЩГК G=12), n_0 - концентрация анионных узлов. Следовательно, при низких температурах отношение концентраций F_2- и F-центров, созданных радиацией, должно быть постоянным и не меняться от эксперимента к эксперименту. Однако экспериментальные работы [32,33] свидетельствуют о другом: обнаруженные в этих работах концентрации F_2-центров значительно отличаются от ожидаемых, рассчитанных по формуле (13). Такое различие говорит о том, что образование F_2-центров не происходит при случайном создании двух F-центров в любых соседних анионных узлах, а что существует некоторый процесс, приводящий к повышенной вероятности образования F_2-центров. Проведение моделирования накопления радиационных дефектов в ЩГК [34,35] с учетом их туннельной рекомбинации показало, что осуществление туннельной рекомбинации во время накопления радиационных дефектов приводит к образованию скоплений радиационных дефектов одного сорта (напр., F-центров). Концентрация радиационных дефектов в скоплениях выше, чем их средняя концентрация по всему кристаллу, и образование агрегатных центров (напр., F_2-центров) в пределах скоплений соответствующих радиационных дефектов более вероятна, чем в случае равномерного распределения радиационных дефектов по объему кристалла.

При одинаковых дозах облучения формирование скоплений радиационных дефектов в ЩГК вследствие туннельной рекомбинации должно зависеть от продолжительности облучения [34,36] При более продолжительном облучении ЩГК в них должно происходить более отчетливое формирование скоплений радиационных дефектов одного сорта, нежели при менее продолжительном облучении большей интенсивности. Следовательно, одной и той же дозой облучения в ЩГК могут быть созданы различные концентрации агрегатных центров, причем при большей продол-

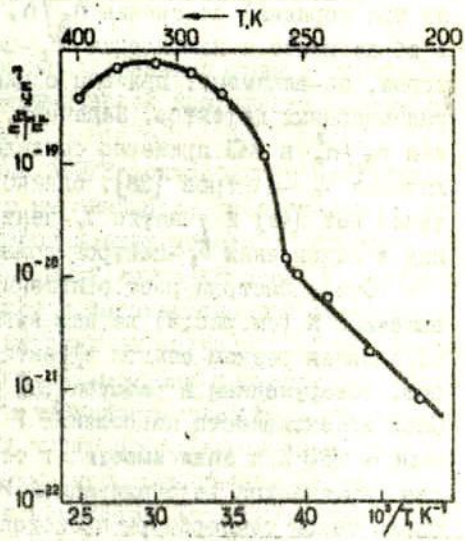
жительности (меньшей интенсивности) облучения концентрация накопленных агрегатных центров должна быть выше, чем при меньшей продолжительности (большей интенсивности) облучения. Последний вывод проверен экспериментально изучением накопления F_2 -центров в ЩГК при кратковременном облучении мощным электронным потоком [36,37]. Результат эксперимента [35,36] подтверждает правильность вывода, сделанного на основании изложенных рассуждений.

При более высоких температурах систематическое изучение накопления F_2-центров проведено только в KCl [13,20]; другие ЩГК исследованы лишь в узких температурных интервалах или же при некоторых фиксированных температурах.

Начиная примерно от 200 К [38] отношение n_{F_2}/n_F^2 в KCl становится более ярко выраженной функцией интенсивности облучения (рис.2), а также температуры. Зависимость накопления F_2 -центров от интенсивности облучения носит качественно такой же характер, как при низких температурах: с увеличением интенсивности облучения при постоянной температуре количество накопленных F_2-центров уменьшается при облучении одной и той же дозой [13] (рис.2). По всей вероятности в этом случае значительную роль в накоплении F_2-центров играют подвижные дырочные центры. На такую возможность указывает ряд экспериментов, в которых в облученных ионизирующей радиацией ЩГК высокие концентрации F_2 -центров создавали различными путями [39-42]. Последующее продолжение облучения при низких температурах приводит к заметному разрушению F_2 -центров [39]. Для каждой определенной интенсивности облучения при данной температуре устанавливается свое значение отношения n_{F_2}/n_F^2. Поэтому есть смысл исследовать накопление или разрушение F_2 -центров только при одном меняющемся параметре, поддерживая остальные параметры постоянными. Такие исследования в KCl проведены при постоянной интенсивности облучения в зависимости от температуры. Экспериментальные температурные зависимости разрушения F_2 -центров под воздействием ионизирующей радиации на KCl весьма сходны с температурными зависимостями эффективности накопления F -центров [39]. Этот факт приводит к мнению, что процесс разрушения F_2 -центров в интервале от 100 до 250 К по всей вероятности является следствием процесса накопления



Р и с. 2. Зависимость накопления F_2-центров от интенсивности облучения электронами кристалла KCl при одинаковом накопленном количестве F-центров. Зависимость отношения n_{F_2}/n_F^2 от интенсивности облучения имеет сходный вид. Кривая на рис.2 построена по данным работы [33].



Р и с. 3. Зависимость отношения n_{F_2}/n_F^2 в KCl от температуры [38].

F-центров. Если считать, что температурная зависимость эффективности накопления F-центров в интервале 100-250 К обусловлена преимущественно уходом H-центров от F-центров [43,44], то естественно отнести и разрушение F_2-центров за счет их взаимодействия с подвижными H-центрами [39]. Однако такое взаимодействие не объясняет сильное возрастание отношения n_{F_2}/n_F^2 в температурном интервале от 200 до 350 К.

Исследование температурной зависимости отношения n_{F_2}/n_F^2 при постоянной интенсивности облучения KCl показало, что это отношение резко возрастает при изменении температуры от 200 до 350 К (рис.3), причем возрастание отношения при температуре от 200 до 250 К происходит медленнее, чем при

температуре от 250 до 350 К. Резкое возрастание (примерно на три порядка) отношения n_{F_2}/n_F^2 указывает на включение в образование и накопление F_2 -центров мощных процессов, которые, по-видимому, связаны с диффузией и взаимодействием радиационных дефектов. Замечено, что начало роста отношения n_{F_2}/n_F^2 в KCl примерно совпадает с температурой делокализации V_K -центров [38], однако в других ЩГК такого совпадения нет [45] и участие V_K-центров в процессах образования и накопления F_2 -центров сомнительно.

Очень быстрый рост отношения n_{F_2}/n_F^2 при температурах выше~250 К (см.рис.3) на наш взгляд в значительной степени обусловлен резким спадом эффективности накопления F -центров, обнаруженным в работе [38] при этих же температурах. Спад эффективности накопления F -центров при температуре выше ~ 250 К в зависимости от температуры очевидно обусловлен термической делокализацией H -центров из ловушек. В KCl около такой температуры происходит разрушение агрегатных H-центров [46, 47].

Согласно данным работы [39] при температуре ~ 250 К прекращается эффективное разрушение F_2 -центров подвижными H-центрами, однако причины прекращения этого процесса остаются неясными, так как делокализация H-центров из ловушек должна привести к уменьшению эффективности накопления как F -центров, так и F_2 -центров под действием облучения. В то же время экспериментальные данные, приведенные на рис.3, свидетельствуют о том, что в интервале~250-300 К эффективность накопления F_2 -центров уменьшается медленно по сравнению с эффективностью накопления F -центров. Последнее ставит под сомнение возможность заметного разрушения F_2-центров H-центрами даже в интервале 100-250 К (см.с. 84). Таким образом вопрос о механизмах образования и накопления F_2 -центров в ЩГК под действием ионизирующего излучения в настоящее время еще окончательно не выяснен. Экспериментальное решение вопроса, по-видимому, возможно при условии тщательного изучения образования и разрушения F_2 -центров под действием мощного кратковременного облучения на ЩГК, так как в этом случае появляется возможность обнаружения различных промежуточных продуктов радиолиза.

Выводы

I. Анализ экспериментальных данных показывает, что механизмы термической и фототермической коагуляции F-центров в F_2-центры могут отличаться.

2. F-центры, созданные в ЩГК ионизирующим излучением в области низких температур, неравномерно распределены по объему. Образование F_2-центров в этих условиях происходит в областях кристалла с повышенной концентрацией F-центров.

3. Механизмы термической и фототермической коагуляции F-центров в F_2-центры в деталях не изучены. Экспериментальное изучение образования F_2-центров проведено на системах, явно не находящихся в термодинамическом равновесии, а между тем к анализу явлений часто применялись выражения, справедливые для термодинамического равновесия системы.

4. Детальное выяснение механизма фототермического образования F_2-центров и закономерностей процессов образования, разрушения и накопления F_2-центров в ЩГК под действием и ионизирующего излучения в температурном интервале ~150-350 К требует привлечения экспериментальных методов, позволяющих обнаружить промежуточные продукты, участвующие в образовании или разрушении F_2-центров.

ЛИТЕРАТУРА

I. Matsuyama T., Hirai M. Thermal Formation of F_2^+-Centers in KCl Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, vol.27, p.1526-1534.

2. Crawford J.H. Radiolysis of Alkali Halides. - "Advances Phys.", 1968, vol.17, p.93-151.

3. Sonder E., Sibley W.A. Defect Creation by Radiation in Polar Crystals. - In: Point Defects in Solids.Vol.I, New York, London, 1972, p.201-290.

4. Soul P.B. F-Centre Saturation Phenomena in KCl During Low Energy Electron Irradiation. - "Phys.status solidi", 1970, vol.42, p.801-802.

5. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers Produced in KCl and KBr by Prolonged X Irradiations at Low Temperatures. - "Phys.Rev.", 1965, vol.138, p.A893-A911.

6. Sastry P.V. On the Colloid Evolution in Alkali Halide Crystals: A Proposed Tenative Mechanism. - "J.Phys.Soc. Japan", 1969, vol.26, p.73-81.

7. Jain S.C., Jain V.K. Optical and Electrical Studies of Colloidal and F-Aggregate Centers in Highly Pure KBr Crystals. - "Phys.Rev.", 1969, vol.181, p.1312-1318.

8. Jain S.C., Sootha G.D. Optical, Electron-Spin-Resonance and Electrical Studies of Colloidal and F-Aggregate Centers in Highly Pure KCl Crystals. II F-Aggregate Centers. - "Phys.Rev.", 1968, vol.171, p.1083-1089.

9. Durand D., Chassagne G., Serughetti J. Dislocation-Induced Precipitation of Colloids in Additively Coloured KCl. - "Phys.status solidi,a", 1972, vol.12,p389-397.

10. Paul J.L., Scott A.B. The Mechanism of F-Center Aggregation. - "Phys.status solidi,b", 1972, vol.52, p.581--590.

11. Hoffmann H.J., Stöckmann F., Tödheide-Haupt U. The Kinetics of F-F'-Transitions in Coloured Alkali Halides. - "Phys.status solidi,b", 1973, vol.56, p.549-556.

12. Вайсбурд Д.И., Шкатов В.Т., Таванов Э.Г., Семин Б.Н., Акерман С.Г. Наносекундная релаксация проводимости и спектры люминесценции ионных кристаллов при сверхплотном возбуждении мощным пучком электронов. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, с.1281-1284.

13. Crawford J.H. Model for Radiation Equilibrium Between F-and M-Centers in KCl. - "Phys.Rev.Letters", 1964, vol.12, p.28-30.

14. Jun M.J., Neubert T.J. F-Aggregate Centers in Sodium Chloride I, - "J.Chem.Phys.", 1971, vol.55, p.1583-1587.

15. Delbecq C.J. A Study of M-Center Formation in Additively Colored KCl. - "Z.Phys.", 1963, Bd.171, S.560-581.

16. Nahum J. Optical Properties and Mechanism of Formation of Some F-Aggregate Centers in LiF. - "Phys.Rev.",1967, vol.158, p.814-825.

17. Schneider I. On the Formation of F-Aggregate Centers in KCl. - "Solid-State Communs", 1971, vol.9, p.2191-2194.

18. Nahum J., Wiegand D.A. Optical Properties of Some F-Aggregate Centers in LiF. - "Phys.Rev.", 1967, vol.154, p.817-830.

19. Seager C.H., Welch D.O., Royce B.S.H. Conversion and Equilibrium Between F- and F_2-Centers in X-Irradiated KCl. I Slow Warm up Experiments. - "Phys.status solidi,b", 1972, vol.49, p.609-617.

20. Aegerter M.A., Lüty F. The F^+-Center in KCl Crystals. Part I: Formation and Bleaching Kinetics. - "Phys.status solidi,b", 1971, vol.43, p.227-243.

21. Aegerter M.A., Lüty F. The F^+-Center in KCl Crystals. Part II: Optical Properties and Analogy with the H_2^+ Molecule. - "Phys.status solidi,b", 1971, vol.43, p.245-261.

23. Thevenard P., Perez A., Davenas J., Dupuy C.H.S. Coloration of LiF by 56 MeV α-Particles and 28 MeV Deuterons. II. F_2-Centre Evolution. - "Phys.status solidi,a", 1972, vol.10, p.67-72.

23. Schneider I., Bailey E.C. Charged F-Aggregate Centers in NaCl. - "Solid-State Communs", 1969, vol.7, p.657-660.

24. Nosenzo L., Reguzzoni E., Samoggia G., Udod V. Differently Charged Forms of Electron Centers in KJ . - "Phys.Lett.", 1970, vol.32A, p.415-416.

25. Nosenzo L., Reguzzoni E., Samoggia G. New Evidence for F'-Type and Ionized F-Aggregate Centres. - "Phys.status solidi", 1970, vol.38, p.369-377.

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

27. Hirai M., Matsuyama T. Thermal Conversion F⇄M in Additively Colored KCl Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, vol.22, p.1005-1015.

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

29. Готлиб В.И., Болсун С.А., Шварц К.К. Самодиффузия в аддитивно окрашенных кристаллах NaCl. - "Изв.АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.н.", 1972, №1, с.25-30.

30. Dudek F.J., Grossweiner L.I. The Optical Conversion of F-Centers to M-Centers in KCl with Repetetive Light Pulses. - "J.Phys.Chem.Solids", 1969, vol.30, p.2023-2035.

31. Brothers A.D., Lynch D.W. Photochemical Conversion of F-Centers to M-Centers in KCl, KBr and CsBr. - "Phys.Rev." 1968, vol.174, p.958-961.

32. Faraday B.J., Rabin H., Compton W.D. Evidence for the Double F-Model of the M-Center. - "Phys.Rev.Lett.", 1961, vol.7, p.57-59.

33. Sonder E., Sibley W.A. Radiation of F-and M-Centers in KCl. - "Phys.Rev.", 1963, vol.129, p.1578-1582.

34. Tale I., Millers D., Kotomins E. Role of Tunneling Recombination in Radiation-induced F-centre Creation in Alkali Halide Crystals at Liquid Helium Temperatures. - "J. Phys.C: Solid State Phys.", 1975, vol.8, p.2366-2375.

35. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F-центров. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.208, с.43-50.

36. Миллерс Д.К. Исследование роли туннельной рекомбинации в процессах накопления радиационных дефектов в ЩГК. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1975.

37. Миллерс Д.К., Аболиньш Я.Я., Бауманис Э.А. Образование F_2-центров в KCl при низких температурах. - "Учен. зап.Латв.ун-та", 1975, т.234, с.76-81.

38. Seager C.H., Welch D.O., Royce B.S.H. Conversion and Equilibrium Between F- and F_2-Centers in X-Irradiated KCl. II. Dynamic Equilibrium Experiments. - "Phys.status solidi,b", 1972, vol.50, p.241-252.

39. Sonder E. Radiation Anihilation of F-Aggregate Centers in KCl.-"Phys.Rev.,B:Solid State",1972, vol.5,p.3259-3269.

40. Вайсбурд Д.И., Уметов Э.У., Алыбаков А.А. Особенности кинетики разрушения электронных центров в кристаллах NaF под действием протонов.-"Изв.высш.учебн.заведений. Физика", 1974, т.6, с.156.

41. Вайсбурд Д.И., Кравец А.Н., Меликян Л.А., Минаев С.М. Механизм разрушения F-центров в треках протонов в щелочно-галоидных кристаллах.-"Физ.твердого тела", 1970, т.10, с.2788-2790.

42. Вайсбурд Д.И., Меликян Л.А., Терентьев Н.Л. Кинетика обратимой коагуляции F_1-в F_2-центры в треках протонов в кристаллах NaCl .-"Изв.высш.учебн.заведений.Физика", 1970, т.12, с.33-39.

43. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв. ун-та", 1975, т.245, с.24-72.

44. Itoh N., Saidoh M. Radiation-Induced Dynamic Motion of Interstitial Halogen in Alkali Halides. - "J.Phys.", 1973, vol.34, p.c9-101-c9-105.

45. Sonder E. Temperature Dependence of F-Center Production and Aggregation in NaCl. - "Phys.Rev.,B:Solid State", 1970, vol.2, No.2, p.4189-4194.

46. Itoh N., Saidoh M. Radiation-Induced Interstitial Centres in Alkali Halides.-"Phys.status solidi", 1969, vol.33, p.649-656.

47. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - In: Crystal Lattice Defects. Vol.3, United Kingdom, 1972, p.115-143.

Статья поступила 17 февраля 1976 г.

УДК 548-162:539.12.04

В.Я.Круминьш, Э.А.Бауманис

РОЛЬ F'-ЦЕНТРОВ В ПРОЦЕССАХ РЕКОМБИНАЦИИ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ KBr-Na

Исследована релаксация F'-, F-, H_A-V_K-, V_4-V_2- и α-полос поглощения в KBr-Na ($<10^{-2}$ мол.%) при комбинированном фото- и термовоздействии на рентгенизованные в районе температуры жидкого азота кристаллы. Показано, что в относительно чистых образцах концентрация F'-центров соответствует суммарной концентрации имеющихся в кристаллах V_K- и одиночных α-центров, причем соотношение концентрации F'- и и одиночных α-центров сильно зависит от температуры, по крайней мере в интервале от 85 до 120 К. Обсуждается возможность существования пар $\{F'-V_K\}$ и $\{F'-\alpha\}$ в рентгенизованных кристаллах. Наблюдаемое исчезновение значительной доли имеющихся в кристалле V_K-центров при терморазрушении H_A-центров связано в основном с рекомбинацией F'-электронов с V_K-центрами.

Введение

F'-центры ($v_a^+e^-e^-$) наиболее полно исследованы в аддитивно окрашенных щелочно-галоидных кристаллах [1,2]. Очень слабо они изучены в облученных ионизирующим излучением кристаллах. Это объясняется значительными экспериментальными трудностями при выделении слабой широкой F'-полосы поглощения, частично замаскированной F-полосой, а также недооценкой многими авторами [3-7] значения F'-центров в процессах взаимодействия и рекомбинации подвижных радиационных дефектов при низких температурах.

В 1961 году Кингсли [8] впервые выделил F'- полосу поглощения в KCl, рентгенизованном при температуре жидкого азота, и оценил, что концентрация F'-центров может составлять до 20 % от концентрации F-центров. Он показал, что следует серьезно считаться с влиянием F'-центров на фотохимические процессы при подсветке рентгенизованных кристаллов в районе энергий кванта света меньше 4,2 эВ. Аналогичная картина обнаружена и в KBr-Na, рентгенизованных при 85 К [9].

При рентгенизации кристалла одновременно с генерацией и накоплением F'-центров интенсивно протекают процессы разрушения F'-центров. Во-первых, F'-центры обесцвечиваются экситонной люминесценцией [10], во-вторых, F'-центры, по-видимому, разрушаются также подвижными H-центрами (молекула галоида X_2^- в анионной вакансии v_a^+ [4]) и дырками.

На принципиальную возможность разрушения F'-центров подвижными H-центрами указывает наличие сильного пика термостимулированного тока в области терморазрушения H_A-центров [1,11-13]. В то же время обнаружено [14,15], что при терморазрушении H_A-центров в KCl-Na [14] и KBr-Na [15] исчезает значительная доля V_K-центров, имеющихся в кристалле после рентгенизации при температурах жидкого азота.

В настоящей работе предполагается более детально рассмотреть изменение концентрации F'- и V_K-центров при фото- и термовоздействии на рентгенизованные в районе температуры жидкого азота кристаллы KBr-Na ($<10^{-2}$ мол.%) с целью выяснить, связано ли наблюдаемое при терморазрушении H_A-центров исчезновение V_K-центров с прямым взаимодействием H- и V_K-центров, приводящим к генерации H^+-центров [14], а, может быть, и V_4-центров [15], или это явление обусловлено рекомбинацией V_K-центров с электронами, освобождающимися в ходе рекомбинации H-центров с F'-центрами, как это предполагают Тайслер и Лущик [16].

Методика эксперимента

Исследовали образцы размером 10x10x1 мм^3 кристалла KBr-Na (~ 6 10^{-3} мол.%). Концентрация кальция 3 10^{-4} мол.%, остальных примесей, определенных эмиссионным спектральным анализом, - меньше 10^{-4} мол.%.

Поглощение в F'-полосе измеряли при 1,8 эВ. Выбор такой энергии кванта измерительного света объясняется относительно большей надежностью и простотой измерения в F'-полосе в указанном районе спектра, чем в максимуме F'-полосы поглощения при 1,2 эВ. В районе 1,8 эВ спектра F'-полоса имеет плато (рис.1). Величина поглощения в F'-полосе при 1,8 эВ составляет 83% от поглощения ее при 1,2 эВ.

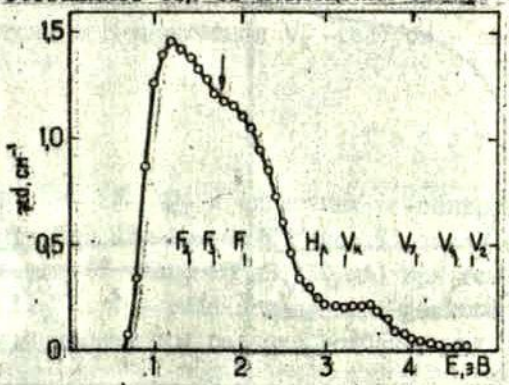
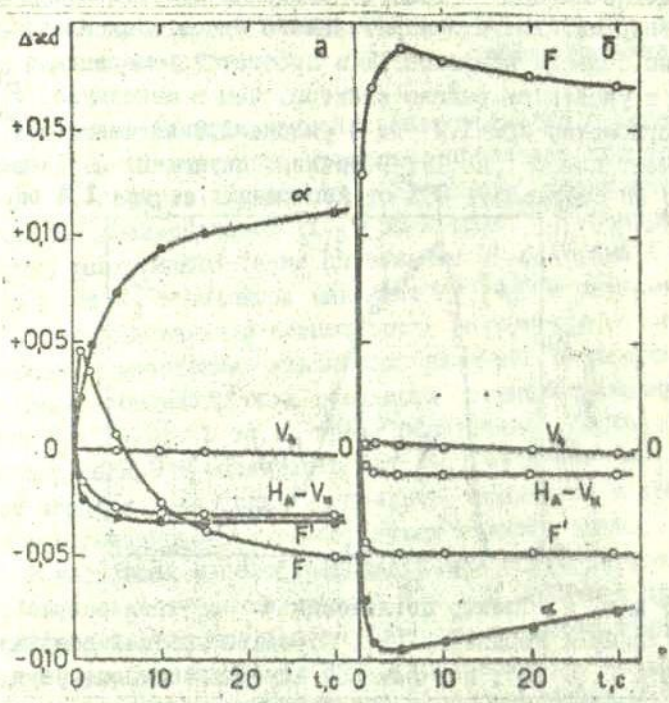


Рис. 1. Спектр поглощения F'-центров в кристалле KBr по Линчу и Робинсону [2]. Стрелкой указана энергия квантов света (1,8 эВ), при которой измеряли поглощение в F'-полосе. В области поглощения F'-центров отмечены места расположения максимумов полос поглощения других центров.

Установка и методика измерений более подробно рассмотрена в работе [9]. Подсветку рентгенизованных образцов осуществляли вольфрамовой лампой накаливания (500 Вт) через фильтры ОС-13 и ЗС-8, ограничивающие пропускание света в основном F- и F'-полосами поглощения. Кристаллы облучали рентгеновскими лучами трубки БСВ2-W в режиме 50 кВ, 10 мА через алюминиевый фильтр (~ 2 мм) на расстоянии 7 см от трубки.

Результаты и обсуждение

Как известно [9], во время подсветки рентгенизованного в районе температуры жидкого азота кристалла KBr-Na на первой, быстрой стадии обесцвечиваются практически все V_K- и F'-центры (рис.2,а). Таким путем можно определить кон-



Р и с. 2. Кинетики изменения поглощения в максимумах F-, H_A-V_K, V_4 и α-полос при 2,02, 3,05, 4,5 и 6,18 эВ, соответственно, при подсветке в F- и F'-полосах поглощения кристалла KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), рентгенизованного 3 часа в режиме 50 кВ, 10 мА. Поглощение в F'-полосе измеряли при 1,8 эВ. Температура рентгенизации кристалла: а - 85 К; б - 120 К. Температура кристалла во время подсветки и измерений - 85 К.

центрации имеющихся в кристалле после рентгенизации V_K - и F' -центров.

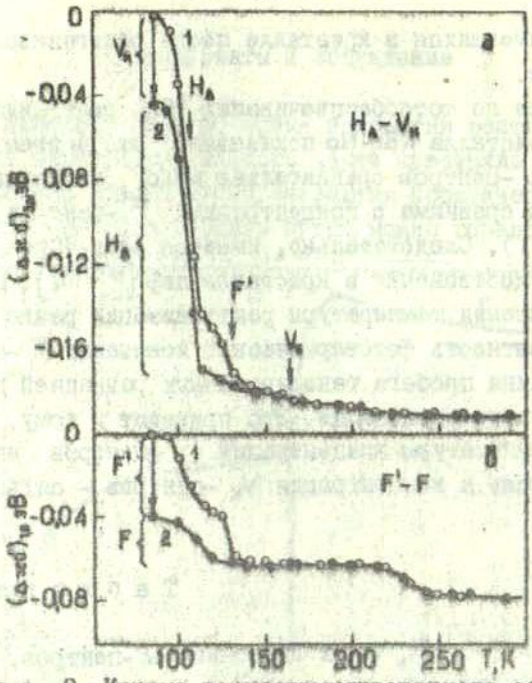
Данные по фотообесцвечиванию [9] рентгенизованного при 85 К кристалла KBr-Na показывают, что в этом случае одиночных α -центров сравнительно мало, а концентрация V_K -центров сравнима с концентрацией F' -центров (см.рис. 2,а и табл.I). Следовательно, имеется весьма реальная возможность существования в кристалле пар $\{F'-V_K\}$. При дальнейшем повышении температуры рентгенизации резко увеличивается вероятность фототермической ионизации F -центров [I7] и растет длина пробега генерированных радиацией дырок до момента их автолокализации. Это приводит к тому, что с повышением температуры концентрация F' -центров несколько увеличивается, а концентрация V_K -центров - сильно уменьшается.

Таблица I

Концентрация F-, F'-, V_K- и одиночных α-центров, имеющихся в кристалле KBr-Na ($6\cdot10^{-3}$ мол.%) после его рентгенизации (3 часа, 50 кВ, I0 мА) при температуре 85 и I20 К. f - сила осциллятора данного центра, использованная при расчете концентрации.

Центры	f	n, $см^{-3}$	
		85 К	I20 К
F	0,72	$3,7\cdot10^{16}$	$3,2\cdot10^{16}$
F'	0,6	$9,5\cdot10^{15}$	$1,2\cdot10^{16}$
V_K	0,46	$9,0\cdot10^{15}$	$3,8\cdot10^{15}$
α	0,65	$<1,0\cdot10^{15}$	$8,0\cdot10^{15}$

Так, например, в рентгенизованном при I20 К KBr-Na (рис.2,б) основными радиационными дефектами, компенсирующими отрицательно заряженные относительно кристаллической



Р и с. 3. Кривые термостимулированного обесцвечивания поглощения в максимуме комплексной $H_A - V_K$ -полосы при 3,05 эВ (а) и в $F - F'$ -полосах поглощения при 1,8 эВ (б) кристалла KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), рентгенизованного 3 часа (50 кВ, 10 мА) при температуре 85 К: 1 - непосредственно после рентгенизации; 2 - после подсветки рентгенизованного образца одну минуту в $F - F'$ -полосах поглощения.

Стрелками показана величина обесцвеченного индуцированного поглощения для соответствующих полос, вызванная подсветкой после рентгенизации. Кристалл нагревали в пульсирующем режиме с выдержкой 2 минуты при каждой заданной температуре с последующим измерением поглощения при 85 К.

решетки F' -центры являются уже не V_K -центры, как в случае рентгенизации при 85 К (рис.2,а, табл.I), а одиночные анионные вакансии V_a^+ (α -центры).

Приведенные в табл.I данные показывают, что концентрация отрицательных F' -центров соответствует суммарной концентрации положительных относительно кристаллической решетки дефектов:

$$n_{F'} \approx n_{V_K} + n_{\alpha}.$$

Причем, если при температуре рентгенизации 85 К можно считать, что $n_{F'} \approx n_{V_K}$ и $n_{F'} \gg n_{\alpha}$, то в случае рентгенизации при 120 К эти соотношения становятся иными, т.е. $n_{F'} \approx n_{\alpha}$, $n_{F'} \gg n_{V_K}$. Следовательно, если в рентгенизованных в районе температуры жидкого азота кристаллах, возможно, имеются преимущественно пары $\{F'-V_K\}$, то в рентгенизованных при 120 К кристаллах, вероятно, уже преобладают пары $\{F'-\alpha\}$.

Приведенное соотношение указывает на то, что в относительно чистых кристаллах, какими были исследуемые образцы KBr-Na, возможность "утечки" электронов во время рентгенизации и захвата их, например, гомологическими примесями катионов мала.

Сравнивая кривые термообесцвечивания (в пульсирующем режиме нагрева с выдержкой 2 минуты) комплексной H_A-V_K полосы поглощения (рис.3,а) и поглощения в F'-полосе при 1,8 эВ (рис.3,б) для случая, когда F'- и V_K-центры оптически обесцвечены (кривая I на рис.3), с кривыми термообес-

Таблица 2

Доля (в процентах от общего количества) разрушенных F'- и V_K-центров, имеющихся в рентгенизованном при 85 К (3 часа, 50 кВ, 10 мА) кристалле KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), при термическом обесцвечивании H_A-, F'- и V_K-центров. T_p - температура разрушения соответствующих центров (см.рис.3)

Центры	T_p, К	$-\Delta$, %	
		F'	V_K
H_A	106	50	45
F'	130	50	45
V_K	160	-	10

цвечивания этих полос без предварительной подсветки рентгенизованного кристалла, когда в кристалле имеются F' - и V_K -центры (кривые 2 на рис.3), видно, что (см.табл.2):

I) терморазрушение H_A -центров приводит к обесцвечиванию 50% имеющихся в кристалле F' -центров и~45% V_K -центров;

2) при терморазрушении остальных 50% F' -центров (~130 К) обесцвечивается еще ~ 45% V_K -центров;

3) до собственной температуры делокализации V_K -центров (~160 К) в кристалле сохраняется лишь ~ 10% от первоначального количества V_K -центров.

Этим объясняются весьма слабые пики термостимулированной люминесценции в районе делокализации V_K -центров по сравнению с пиками этой люминесценции в районе разрушения H_A - и F' -центров [16].

Выводы

I. В относительно чистых кристаллах KBr-Na, рентгенизованных в районе температуры жидкого азота, F' -центры являются основными заряженными по отношению к кристаллической решетке радиационными дефектами, компенсирующими положительные заряды V_K - и одиночных α -центров.

2. При терморазрушении H_A -центров наблюдаемое исчезновение значительной доли имеющихся в кристалле после рентгенизации V_K -центров не связано с генерацией V_4 -центров путем взаимодействия подвижных H -центров с V_K -центрами. В данном случае V_K -центры исчезают благодаря их рекомбинации с F' -электронами.

Авторы выражают признательность И.К.Витолу за стимулирующую дискуссию и В.Э.Зирапу за обсуждение результатов, а также И.Я.Круминьшу за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. Oxford-London-New York-Paris, 1962. 368 p.

2. Lynch D.W., Robinson D.A. Study of the F Center in Several Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1968, vol.174, p.1050-1059.

3. Delbecq C.J., Smaller B., Yuster P.H. Optical Absorption of Cl_2 Molecule - Ions in Irradiated Potassium Chloride. - "Phys.Rev.", 1958, vol.111, p.1235-1240.

4. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - "Crystal Lattice Defects", 1972, vol.3, p.115-143.

5. Compton W.D., Klick C.C. Symmetry of the H Center in KCl and KBr. - "Phys.Rev.", 1958, vol.110, p.349-353.

6. Giuliani G. Interstitial Stabilization and Color-Center Production in KBr. - "Phys.Rev.", 1970, vol.B2, p. 464-471.

7. Okada T., Tanimura K., Suita T. Thermal Recovery of Radiation Hardening Accompanied by TL and Thermal Decay of the V_1 Band in Na-Doped KBr. - "Phys.status solidi", 1973, vol.59, p.K39-K42.

8. Kingsley J.D. Photochemistry of the V_1 Center. - "Phys.Rev.", 1961, vol.122, p.772-777.

9. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. Структура H_A-V_K- полосы поглощения и фотохимические реакции в рентгенизованных кристаллах KBr-Na. - "Учен.зап.Латв.ун-та.", 1975, т.245, с.82-96.

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

11. Cape J., Jacobs G. Low-Temperature Properties of H, V, and F Centers in KCl and KBr. - "Phys.Rev.", 1960, vol.118, p.946-949.

12. Зирап В.Э., Блумберг Я.Э., Круминьш И.Я. Электропроводность ионных кристаллов. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1971, т.35, с.1340-1343.

13. Блумберг Я.Э., Гравер В.Е., Зирап В.Э., Круминьш И.Я. Термостимулированные токи деполяризации в щелочно-галоидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.163-170.

14. Schoemaker D. Electron-Paramagnetic-Resonance Study of the Structure and Motions of H_{AA} and $H_{AA'}$ Centers in Na^+- and Li^+-Doped KCl. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1971, vol.3, p.3516-3531.

15. Krumins V., Baumanis E. Mechanisms of V_4 Centres Production in KBr. - Preprints of the 2-nd Conf. of the Condensed Matt. Division of the European Phys. Soc. on Dielectrics and Phonons, Budapest, 1974, p.164.

16. Тийслер Э.С., Лущик Ч.Б. Распад экситонов на F - и H -центры в кристаллах KBr. - "Физ.твердого тела", 1969, т.II, с.3270-3275.

17. Swank R.K., Brown F.C. Lifetime of the Excited H Center. - "Phys.Rev.", 1963, vol.130, p.34-41.

Статья поступила 3 марта 1976 г.

УДК 548-162:539.12.04+535.343.2

В.Я.Круминьш, Э.А.Бауманис

РЕКОМБИНАЦИОННЫЕ МЕХАНИЗМЫ ГЕНЕРАЦИИ И ТЕРМОРАЗРУШЕНИЯ V_4 -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KBr

Исследована релаксация индуцированного поглощения в районе энергий кванта от 1,8 до 6,5 эВ при комбинированном фото- и термовоздействии на рентгенизованные при температуре жидкого азота кристаллы KBr-Na ($< 10^{-2}$ мол.%). Показано, что при терморазрушении H_A -центров генерация V_4 -центров не связана с последовательным захватом двух H -центров анионной вакансией, как это нами ранее предполагалось. Обнаружено, что количество термически освобожденных H -центров значительно меньше, чем суммарное количество обесцвеченных при этом F - и α -центров, не считая даже потерь H -центров на создание V_4 -центров и в других процессах. Этот факт, а также спад поглощения I_A -полосы при термическом разрушении H_A -центров объясняется каталитическим механизмом рекомбинации близких заряженных анионных френкелевских пар $\{\alpha - I_A\}$, где H -центры выступают в роли катализатора: $H + \{\alpha - I_A\} \rightarrow \{V_K - I_A\} + H$. V_K-центры практически не захватывают электроны. Сечения захвата электронов для V_K -, V_2 - и V_4 -центров имеют следующее соотношение: $\sigma_{V_K} \gg \sigma_{V_2} \gg \sigma_{V_4}$.

Предполагается, что в районе низких температур генерируются преимущественно близкие катионные френкелевские пары $\{V_c^- - i_c^+\}$, на базе которых создаются V_4 -центры путем последовательного захвата катионной вакансией двух H-центров: $H + \{V_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{H_F - i_c^+\}$ и $H + \{H_F - i_c^+\} \rightarrow \{X_3^- V_d^+ V_c^- - i_c^+\}$. Под V_4 -центром подразумевается комплекс $\{X_3^- V_d^+ V_c^- - i_c^+\}$. Многостадийность терморазрушения V_4 -центров связана с различной величиной удаления i_c^+ от $X_3^- V_d^+ V_c^-$. Весьма слабая генерация V_2 -центров и практическое отсутствие V_F -центров при низких температурах в рентгенизованных кристаллах объясняется каталитическими процессами рекомбинации генерированных радиацией близких пар $\{V_c^- - i_c^+\}$ при участии подвижных "горячих" или релаксированных дырок e^+ в роли катализатора: $e^+ + \{V_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{V_F - i_c^+\} \rightarrow e^+$. Увеличение эффективности аккумуляции V_2 - и V_4 -центров при 100-200 К связано, по-видимому, не только с ростом подвижности H - и V_K -центров, но и с усилением процессов генерации и пространственного разделения пар $\{V_c^- - i_c^+\}$.

Введение

V_4-центры наиболее хорошо изучены в кристаллах KBr и KCl. Впервые V_4-полоса поглощения (4,5 эВ) была обнаружена Дорендорфом [1] в 1951 году в кристаллах KBr, рентгенизованных при температуре жидкого азота. Следующее десятилетие не принесло существенных успехов в исследовании V_4-, V_2- и других центров [2].

Открытие методом ЭПР структуры H- и V_K-центров (молекула галоида X_2^- в одном или двух анионных узлах решетки, соответственно [3-5]), а также обнаружение V_F-центров (V_K-центр, связанный с катионной вакансией [5,6]) в LiF послужило стимулом дальнейших поисков в области V-центров. Так, Кинголи [7] обнаружил, что V_4-центры в KBr являются фундаментальными радиационными дефектами с ориентацией [100] и малым сечением захвата электронов. Он предположил, что V_4-центры аналогичны V_F-центрам в LiF. Опыты Фарадея и Комптона [8] убедительно подтвердили фундаментальность V_4-центров в KBr и KCl, а Ито [9] обнаружил появление H-центров при оптическом обесцвечивании V_4-полосы поглощения в KBr. Позднее Витол [10] пришел к выводу, что V_4-центры создаются при захвате подвижных H-центров отдельными катионными вакансиями, т.е. они являются аналогами H_F-центров (H-центр, связанный с катионной вакансией [11,12]).

Роль H-центров в процессе создания V_4-центров показана во многих работах [13-18]. Более того, Ито и др. [16, 17] определили, что для создания одного V_4-центра необходимы два H-центра. По их мнению V_4-центры являются некими коагулятами двух H-центров в совершенной решетке кристалла. Эта модель, хотя ею невозможно объяснить все известные свойства V_4-центров, по-прежнему упорно отстаивается самими ее авторами [18-22] и рядом других исследователей [23-27].

В последние годы быстро накапливаются экспериментальные факты [11,12,28-46], подтверждающие правомерность гипотезы, высказанной в работе [47], что радиационные дефек-

ты эффективно генерируются экситонами не только в анионной, но и в катионной подрешетке щелочно-галоидных кристаллов. Это позволило Лущику с сотрудниками [11,12,35] обосновать принципиально новый подход к проблеме V_4 - и V_2 -центров. Предложенная ими модель V_4 -центров представляется в виде молекулы галоида X_3^-, расположенной в дигакансии $v_a^+ v_c^-$. Согласно этой модели, V_4 -центры ($X_3^- v_a^+ v_c^-$) создаются путем последовательного захвата двух H -центров одиночными катионными вакансиями v_c^-, генерирующимися при распаде анионных экситонов e^0. Однако эта модель V_4 -центров имеет нескомпенсированный отрицательный заряд. Ею также трудно объяснить новейшие (полученные Нарамото и др. [25]) данные, которые указывают на многостадийность процесса термообесцвечивания V_4 -полосы поглощения. Серьезной проблемой в общей схеме радиационных процессов в катионной подрешетке [12] по-прежнему остается вопрос о местах расположения междоузельных катионов i_c^+, генерированных радиацией в паре с v_c^-.

Недавно нами [48] была предпринята попытка объяснить генерацию V_4 -центров, наблюдаемую [1,49,55] в термостимулированных процессах при делокализации или освобождении из ловушек H -центров, двумя последовательными реакциями: $H+\alpha \to V_K$ и $H+V_K \to V_4$, где α -центры - это анионные вакансии v_a^+. Весьма серьезным доводом в пользу такой гипотезы явилось то, что Шумейкеру [56] удалось методом ЭПР заметить исчезновение имеющихся V_K -центров при терморазрушении H_A -центров (H -центр около примесного иона Na^+ [5]) в рентгенизованных при 77 К кристаллах KCl-Na и оптически [1,48,51] наблюдать сильное уменьшение концентрации α - и V_K -центров в рентгенизованных кристаллах KBr-Na при терморазрушении H_A-центров. Однако, таким способом ($H+\alpha \to V_K$) созданные V_4-центры были бы либо $X_3^- v_a^+ v_a^+$, либо $X_2^0 v_a^+$ образованиями с положительным зарядом относительно решетки и ориентацией [110] или [100], соответственно. Возможность существования V_4-центров в виде двухатомных молекул галоидов X_2^0 неприемлема и по спектральным характеристикам [11,12].

В настоящей работе на примере рентгенизованных кристаллов KBr-Na дано более детальное качественное и количест-

венное рассмотрение процессов взаимодействия и рекомбинации подвижных H -центров с другими радиационными дефектами с целью дальнейшего выяснения механизмов генерации и терморазрушения V_4 -центров.

Кристаллы и методика измерений

Для измерений использовали образцы размером 10 x 10x1 мм^3 кристаллов KBr-Na, выращенных по методу Стокбаргера в Тарту и в Латвийском государственном университете в Риге. По данным эмиссионного спектрального анализа исследуемые образцы содержали $(4-7)\cdot 10^{-3}$ мол.% Na, меньше $3\cdot 10^{-4}$ мол.% Ca, меньше 10^{-4} мол.% других примесей.

Спектры оптического поглощения измеряли однолучевым методом. Принципиальная схема установки и методика измерений рассмотрена нами ранее [37], детальное описание криостата дано в работе [38].

Кристаллы возбуждали рентгеновскими лучами трубки БСВ2-W, питаемой рентгеновской установкой УРС-60 (50 кВ, 10 мА), через алюминиевый фильтр (~ 2 мм) на расстоянии 7 см от окна рентгеновской трубки. Подсветку образца осуществляли кинопроекционной лампой накаливания (500 Вт) через фильтры ОС-13 и ЗС-8, обеспечивающие пропускание света в области F - и F' -полос поглощения (< 2,2 эВ).

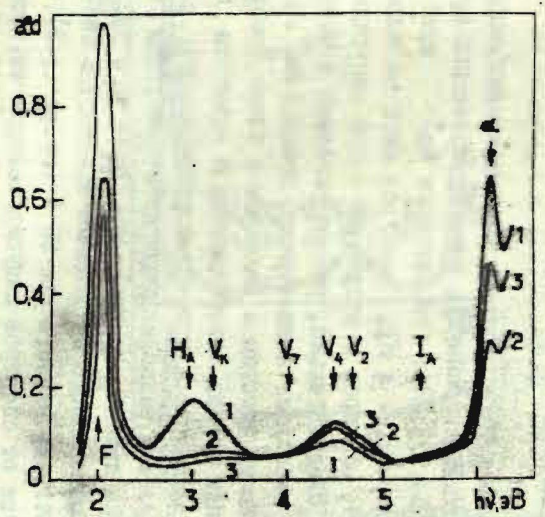
Результаты и обсуждение

<u>Спектры индуцированного поглощения рентгенизованных кристаллов KBr-Na.</u> В ультрафиолетовой области спектра индуцированного поглощения кристаллов KBr-Na, рентгенизованных при 85 К, выделяются полосы поглощения (см.рис.1):

1) семейства H_A-V_K -центров, в состав которых входят молекулы галоидов X_2^- [5];

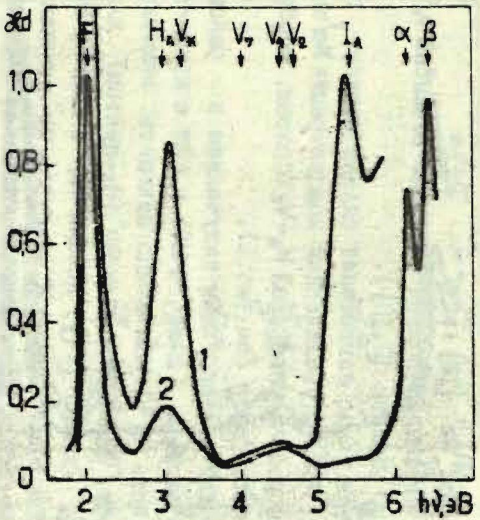
2) V_4-V_2 -центров (семейство молекул X_3^- [11,12]);

3) I_A -центров (междоузельные анионы X^-, локализован-



Р и с. 2. Спектры индуцированного поглощения рентгенизованного при 85 К кристалла KBr-Na ($6\cdot10^{-3}$ мол.%).

I - после рентгенизации 3 часа (50 кВ, 10 мА); 2 - после прогрева до 120 К; 3 - после подсветки в F-F' -полосах поглощения 30 минут.



Р и с. I. Спектры индуцированного поглощения облученных кристаллов KBr-Na.

I - концентрация Na ~ 0,46 мол.%; облучение при 80 К (данные работы [54]); 2 - концентрация Na $0,6\cdot10^{-3}$ мол.%, образец рентгенизован 3 часа (50 кВ, 10 мА) при 85 К.

ные около ионов примеси Na^+ [18]);

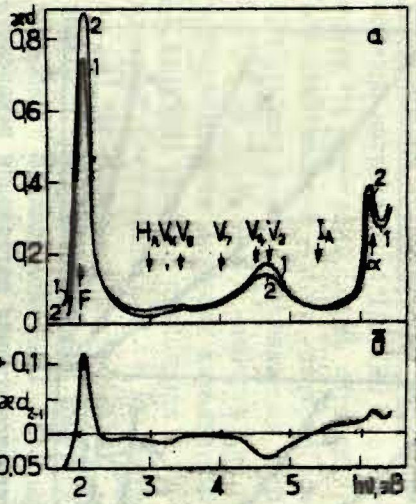
4) экситонных переходов вблизи анионных вакансий V_a^+ и F -центров (α - и β -полосы [2,18]).

Соотношение этих полос поглощения сильно зависит от концентрации примеси Na^+. С увеличением концентрации Na^+ значительно усиливается рост комплексной H_A-V_K-полосы, особенно I_A - и α -полос поглощения (см.рис.I).

Облучая кристаллы ионизирующим излучением в районе температуры жидкого азота и выше, в KCl и KBr с примесями гомологических катионов Na^+ и Li^+ можно накопить заметное количество H -центров, связанных с одним (H_A-центры) или двумя (H_{AA} - или $H_{A'A}$ -центры [56]) ионами Na^+ или Li^+. Последующее термическое освобождение H -центров из ловушек в рентгенизованных кристаллах KBr-Na сопровождается эффективной генерацией V_4 -центров вплоть до 185 К [54]. Чтобы выяснить, генерируются ли V_4 -центры таким же путем при более высоких температурах, необходимо исследовать кристаллы KBr с более глубокими ловушками H -центров, например, с примесью лития [56].

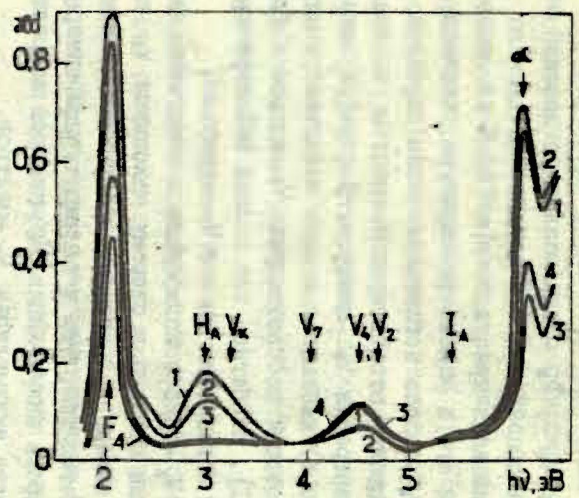
Полосы поглощения H_A -, H_{AA} - и $H_{A'A}$ -центров сильно перекрываются и составляют основную часть комплексной H_A-V_K-полосы поглощения [54,57]. При концентрации Na^+ ниже 10^{-2} мол.% количество H_{AA} - и $H_{A'A}$ -центров мало по сравнению с количеством H_A -центров в кристалле после рентгенизации при 85 К [57]. Следовательно, рассматриваемый в настоящей работе случай небольших концентраций примеси Na^+ в KBr представляется наиболее простым и надежным с точки зрения количественных оценок потерь освобожденных H -центров при терморазрушении H_A -центров в процессах рекомбинации и взаимодействия с другими радиационными дефектами, так как можно не считаться с переходами $H_A \xrightarrow{T} H_{AA}$, $H_A \xrightarrow{T} H_{A'A}$ и др. [56].

Спектры индуцированного поглощения кристаллов KBr-Na ($6\cdot10^{-3}$ мол.%), рентгенизованного при 85 К (см.рис.I-3), существенно отличаются от спектров индуцированного поглощения кристалла, рентгенизованного при температуре, несколько превышающей температуру разрушения H_A -центров (рис.4). То же наблюдается и в кинетиках накопления индуцированного



Р и с. 4. а – спектры индуцированного поглощения рентгенизованного кристалла KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), измеренные при 85 К, после рентгенизации 3 часа при 120 К (1) и после подсветки в F-F' -полосах поглощения 30 минут (2).

б – изменения поглощения после подсветки, соответствующие разнице между кривыми 1 и 2.



Р и с. 3. Спектры индуцированного поглощения рентгенизованного при 85 К кристалла KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%).

1 – после рентгенизации 3 часа (50 кВ, 10 мА). 2 – после подсветки 30 минут в F-F' -полосах поглощения; 3 – после прогрева до 120 К; 4 – после повторной подсветки 30 минут в F-F' -полосах поглощения при 85 К.

поглощения F-, H_A-V_K-, V_4-, I_A- и α-полос поглощения со временем рентгенизации при 85 и 120 К (см.рис.5).

В случае рентгенизации кристалла при 120 К по сравнению с рентгенизацией его в районе температуры жидкого азота (см.рис.4) H_A-V_K-полоса поглощения слабо выражена из-за того, что в кристалле отсутствуют H_A-центры и значительно меньше концентрация V_K-центров. В спектре поглощения (кривая 2 на рис.4) наблюдается лишь небольшой выступ около 3,35-3,40 эВ, который соответствует V_6-полосе поглощения по Дорендорфу [I]. Вероятно, эта полоса неэлементарна и состоит из полос поглощения H_F- и V_F-центров.

Комплексная V_4-V_2-полоса поглощения в рентгенизованном при 120 К кристалле смещена в сторону максимума V_2-полосы и заметно выше, нежели в кристалле, рентгенизованном при 85 К. Это объясняется тем, что в температурном интервале 85-120 К эффективность аккумуляции V_2-центров возрастает сильнее эффективности аккумуляции V_4-центров.

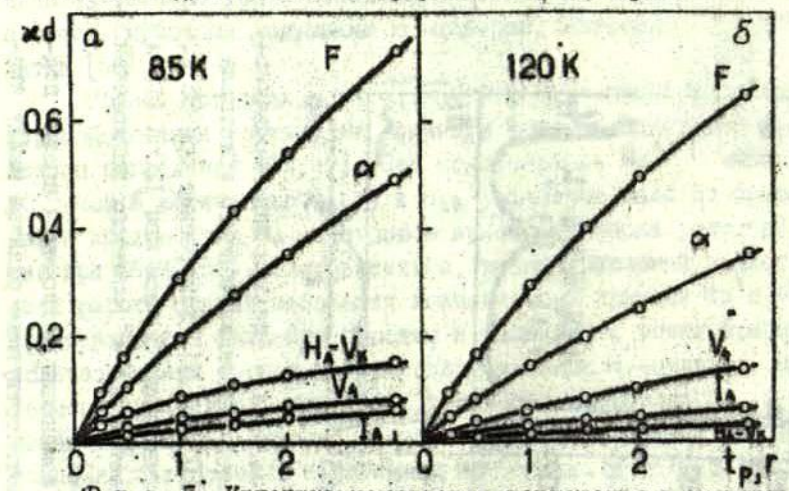


Рис. 5. Кинетика накопления поглощения в максимумах F-, H_A-V_K-, V_4-, I_A- и α-полос в кристалле KBr-Na ($6\cdot10^{-3}$ мол.%) во время рентгенизации при 85 (а) и 120 К(б).

Указанные различия в кинетиках накопления центров и в спектрах индуцированного поглощения в основном связаны с разными возможностями захвата подвижных H -центров примесными ионами Na^+ или другими радиационными дефектами во время рентгенизации кристалла при 85 и 120 К. Кроме того, в рассматриваемом интервале температур почти на порядок увеличивается эффективность фототермической ионизации F -центров [59] и растет длина пробега дырок с момента их рождения до автолокализации. Это также сказывается на соотношении стабильных радиационных дефектов после рентгенизации при 85 и 120 К.

Последующее комбинированное фото- и термовоздействие на рентгенизованный кристалл в районе температуры жидкого азота позволяет выявить количественные соотношения имеющихся в кристалле радиационных дефектов и оценить эффективность их взаимодействия с фотоэлектронами F'-и F-центров и с подвижными H -центрами, термически освобожденными из ловушек.

Каталитический механизм рекомбинации близких заряженных анионных френкелевских пар. Рентгенизованные при 85 К образцы нагревали до 115-120 К с целью вызвать терморазрушение H_A -центров. Нагрев образца провели после оптического обесцвечивания F' - и V_K -центров (см.рис.3), а также непосредственно после рентгенизации образца, содержащего до $2 \cdot 10^{16}$ $см^{-3}$ V_K - и F'-центров (см.рис.2). В обоих случаях терморазрушение вызывает характерный, примерно одинаковый по величине прирост поглощения в V_4 - и V_2 -полосах и сильный спад поглощения в α - и F -полосах. Это свидетельствует о том, что имеющиеся в кристалле F' - и V_K -центры существенно не влияют на процессы генерации V_4-центров. (Более подробно о наблюдаемом [56] обесцвечивании имеющихся в кристалле V_K-центров при терморазрушении H_A-центров см. в наст. сб. с. 91).

Одновременно с терморазрушением H_A -центров сильно обесцвечивается (рис.2 и 3, см.также [50,54]) I_A -полоса поглощения.

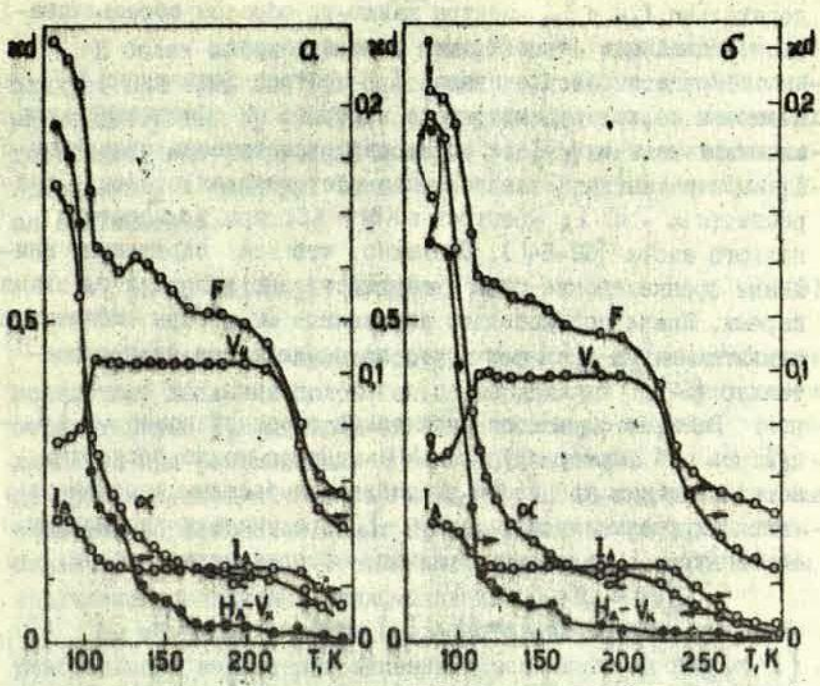
Указанные процессы релаксации радиационных дефектов в кристаллах KBr-Na наглядно иллюстрируются кривыми термостимулированного обесцвечивания поглощения в максимумах F-, H_A-V_K-, V_4-, I_A- и α-полос поглощения (см.рис.6), полученными в пульсирующем режиме нагрева с выдержкой 2 минуты.

Исчезновение значительной доли F- и α-центров при терморазрушении H_A-центров легко объяснимо реакциями $H+F \rightarrow R$ (кристаллическая решетка) и $H+\alpha \rightarrow V_K$. Однако следует объяснить тот факт [57], что концентрация вновь созданных V_K-центров почти на порядок меньше, чем концентрация обесцвеченных при этом α-центров. Кроме того, совершенно неясно, каким образом происходит столь эффективное обесцвечивание I_A-полосы поглощения, наблюдаемая другими исследователями [50,54].

В настоящее время весьма широкое признание получило предположение Джулиани [18,62], согласно которому I_A-центры разрушаются при 140 К. Эти сведения нельзя считать полностью достоверными, так как они получены для кристаллов KBr с концентрацией Na^+ порядка 0,1 мол.% и выше, когда видную роль играют [56,57] H_{AA}-, $H_{A'A}$- и I_{AA}-центры.

Действительно, обнаруженное Джулиани обесцвечивание поглощения в районе I_A-полосы при ~140 К соответствует температуре разрушения H_{AA}-центров в KBr-Na [54,57]. Вероятно, что процессы, протекающие при терморазрушении H_{AA}-центров, во многом аналогичны с теми процессами, которые наблюдаемы при терморазрушении H_A-центров. В нашем случае, когда концентрация натрия ниже 10^{-2} мол.% концентрация H_{AA}-, $H_{A'A}$- и I_{AA}-центров незначительна и I_A-полоса поглощения совершенно не меняется во время нагрева образца при температуре от 115 вплоть до 200 К (см.рис.6). Дальнейший спад поглощения в максимуме I_A-полосы поглощения происходит лишь при температуре выше 220 К, когда начинается первая стадия терморазрушения V_4-центров.

Таким образом, вопрос о собственной температуре разрушения I_A-центров в KBr, как вообще в щелочно-галоидных кристаллах, остается открытым. Не исключено, что I_A-центры более термостойкие, чем предполагалось до сих пор, и



Р и с. 6. Термостимулированная релаксация поглощения (при пульсирующем нагреве с выдержкой 2 минуты в каждой заданной точке) в максимумах F-, H_A-V_k-, V_A-, I_A- и α-полос в кристалле KBr-Na($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%), рентгенизованном при 85 К 3 часа (50 кВ, 10 мА).

а - без предварительной подсветки; б - после подсветки одну минуту в F'-F -полосах поглощения. Вертикальными стрелками указана величина и направление изменения поглощения полос после подсветки.

разрушаются лишь после достижения области температуры, в которой начинается ионная электропроводимость в кристаллической решетке. Тогда первичным актом при обесцвечивании I_A- и I_{AA} -центров в термостимулированных процессах является именно термическое освобождение H -центров из ловушек, но не уход самих междоузельных анионов под воздействием тепла от примесных гомологических катионов Na^+ или Li^+. Сле-

довательно, I_A- и I_{AA} -центры каким-то образом обесцвечиваются подвижными H-центрами, а не наоборот.

Процесс обесцвечивания I_A -центров подвижными H -центрами нельзя рассматривать в отрыве от обесцвечивания анионных вакансий V_a^+ (α -центров), генетически связанных с I_A -центрами (на последнее указывает высокая степень спаренности α - и I_A -центров в KBr и KCl при температуре жидкого азота [62-64]). Очевидно, что эти заряженные анионные френкелевские пары преимущественно являются близкими парами. Иначе положительно заряженные α -центры эффективно захватывали бы электроны, что не наблюдается экспериментально [57].

В таком случае одновременное обесцвечивание α - и I_A - центров при терморазрушении H_A -центров можно объяснить каталитическим процессом рекомбинации близких заряженных анионных френкелевских пар $\{\alpha - I_A\}$ при участии подвижных H -центров в роли своеобразного катализатора:

$$H + \{\alpha - I_A\} \rightarrow \{V_K - I_A\} \rightarrow H_A + h\nu_{ex} \rightarrow H. \qquad (I)$$

Возможность такого каталитического механизма рекомбинации пар $\{\alpha - I_A\}$ хорошо подтверждается данными по изменению концентрации основных радиационных дефектов при терморазрушении H_A -центров (см. табл.)*. Концентрации центров рассчитаны по формуле Смакулы-Декстера. Как видно, концентрация термически разрушенных H_A -центров Δn_{H_A} явно меньше, чем суммарная концентрация обесцвеченных при этом F - и α - центров:

$$\Delta n_{H_A} < \Delta n_F + \Delta n_\alpha. \qquad (2)$$

---

* Для расчета концентраций центров известные величины сил осцилляторов H_A - и V_4 -центров [18], а также V_K - центров [57] были корректированы, исходя из новейших данных относительно силы осциллятора для F -центров (f =0,72 [60]). Принято, что для I_A -центров $f_{I_A} \approx f_I$. Сила осциллятора для α -центров f_α =0,65±0,05 рассчитана на основе данных по изменению поглощения α - и F -полос при фотохимическом превращении $F \xrightarrow{h\nu_{ex}} \alpha$ [57].

В более общем случае в правую часть неравенства (2) следует включить еще ряд слагаемых, связанных с изменениями концентрации V_4 -, V_2 - и других центров, в процессах генерации или разрушения которых участвуют термически освобожденные H -центры. Тогда еще более надежно выполняется соотношение

$$|\Delta n_{H_A}| < |\Delta n_F| + |\Delta n_\alpha| + 2|\Delta n_{V_4}| + \ldots \qquad (3)$$

В реакции (I) промежуточные пары $\{V_K - I_A\}$ нестабильны вследствие движения положительно заряженных V_K -центров к отрицательным I_A -центрам за счет тепловой энергии, выделяющейся при рекомбинации $H + \alpha \to V_K$. Сближение V_K - и I_A - центров в промежуточных парах $\{V_K - I_A\}$, по-видимому, заканчивается образованием новых при данной температуре нестабильных H_A -центров и весьма интенсивным экситоноподобным излучением, связанным с рекомбинацией $e + V_K \to h\nu_{ex}$.

Мы полагаем, что подобные каталитические процессы рекомбинации заряженных анионных френкелевских пар $\{\alpha - I\}$, $\{\alpha - I_A\}$, $\{\alpha - I_{AA}\}$ и других пар эффективно протекают также во время облучения щелочно-галоидных кристаллов ионизирующим излучением в широком диапазоне температур - от гелиевых до азотных и выше.

Оптически обнаруживаемое [57] относительно небольшое количество вновь созданных свободных V_K -центров после терморазрушения H_A -центров генерируется преимущественно на основе тех одиночных анионных вакансий (α -центров), которые появляются вследствие оптического обесцвечивания F -центров во время подсветки рентгенизованного образца перед нагреванием.

Приведенные оценки (см.табл.) изменения концентраций радиационных дефектов при терморазрушении H_A -центров показывают, что V_4 -центры не являются продуктами взаимодействия подвижных H -центров с V_K -центрами, как это нами ранее предполагалось [48]. В то же время нельзя полностью сбрасывать со счета возможность взаимодействия фундаментальных H - и V_K -центров. Вероятнее всего, что неко-

Таблица

Изменения концентрации Δn для основных центров в рентгенизованном кристалле KBr-Na ($6 \cdot 10^{-3}$ мол.%) после терморазрушения H_A -центров

Центр	λ, эВ	Сила осциллятора центра, f	$\pm \Delta n$ 85 ÷ I20 K
F	2,03	0,72 [60]	$-1,1 \cdot 10^{16}$
H_A	2,97	0,52	$-1,2 \cdot 10^{16}$
V_K	3,22	0,46	$+2,0 \cdot 10^{15}$
V_4	4,50	0,51	$+4,0 \cdot 10^{15}$
I_A	5,40	0,082 [18]	$-1,0 \cdot 10^{16}$
α	6,18	0,65	$-1,5 \cdot 10^{16}$

Примечание. Приведенные данные рассчитаны на основе полученных кривых термостимулированного обесцвечивания соответствующих полос поглощения, показанных на рис. 6,б.

торое количество неизвестных пока центров генерируется путем рекомбинации $H + V_K$ и имеет структуру $X_3^- V_a^+ V_a^+$ - с полосой поглощения также в районе комплексной $V_4 - V_2$ -полосы поглощения. Такие центры должны быть ориентированы по оси [110], иметь положительный заряд и, следовательно, большое сечение захвата электронов.

Относительные сечения захвата электронов для V_4 - и V_2 -центров. Как было показано ранее [57], кратковременная подсветка (~30 с) рентгенизованных при 85 К образцов KBr-Na в F'- и F -полосах поглощения лампой накаливания (500 Вт) через фильтры ОС-13 и ЗС-8 обесцвечивает почти все F'- и V_K - центры. Одновременно значительно изменяется концентрация

F - и α -центров. Длительная подсветка (30 минут и более) приводит к некоторому уменьшению также H_A - и комплексной V_4-V_2 -полосы поглощения и к еле заметному увеличению I_A - полосы поглощения (см.рис.3).

Характерно, что во всех случаях (см.рис.2-4) не наблюдается обесцвечивание V_4 -центров F-F' -светом. Некоторый спад поглощения в районе 3,8-5,0 эВ во время длительной подсветки рентгенизованного при 85 К кристалла (рис.2 и 3) связан в основном с обесцвечиванием V_7 - и V_2 -центров, полосы поглощения которых перекрываются с поглощением V_4 -центров. Однако в рентгенизованном при температуре жидкого азота кристалле концентрация V_2 -центров низка [8] и поэтому их участие в фотохимических процессах ограничено.

Положение сильно изменяется при значительных концентрациях V_2 -центров. Это имеет место в кристаллах, рентгенизованных при более высоких температурах. Так, например, в рентгенизованном при 120 К KBr-Na (см.рис.4) концентрация V_2 -центров соизмерима с концентрацией V_4 -центров. В этом случае при продолжительной подсветке в F - и F' -полосах поглощения при 85 К четко выявляется обесцвечивание (рис.4,б) V_2 -полосы поглощения. Отсюда следует, что сечения захвата электронов σ_{V_K}, σ_{V_2} и σ_{V_4} для V_K -, V_2 - и V_4 -центров, соответственно, подчинены следующей закономерности:

$$\sigma_{V_K} \gg \sigma_{V_2} \gg \sigma_{V_4}. \qquad (4)$$

Так как V_K -центры имеют заряд +I, а V_2 -центры нейтральны [II,I2], то соотношение (4) якобы не противоречит выдвинутой Лушиком и др. [II,I2] модели V_4 -центров $(X_3^- V_a^+ V_c^-)$, согласно которой V_4 -центры должны иметь отрицательный заряд по отношению к кристаллической решетке.

С другой стороны, принцип электронейтральности кристалла требует, чтобы заряд V_4 -центров компенсировался зарядом противоположного знака. Соблюдение этого требования тем более важно для V_4 -центров, что концентрация их в рентгенизованных кристаллах может достигать очень больших

значений ($> 10^{18}$ см$^{-3}$ [6]). Следовательно, если V_4 -центры имеют отрицательный заряд по отношению к решетке (а такая возможность, как видно, существует), то они должны быть расположены непосредственно около неких положительно заряженных дефектов, также генерирующихся ионизирующим излучением.

Возможный механизм генерации V_4 -центров. Близость оптических свойств и условий генерации V_4- и V_2 -центров требует, чтобы проблема генерации V_4 -центров решалась комплексно с проблемой генерации V_2 -центров, а также с проблемой генерации катионных дефектов Френкеля v_c^- и i_c^+. Механизмы генерации и модель V_2 -центров рассмотрены в работах [11,12,35,39,46].

Согласно предположению Лущика и др. [11,12], V_4 -центры генерируются при последовательном захвате двух H -центров отдельной v_c^-:

$$H + v_c^- \rightarrow H_F \; ; \quad H + H_F \rightarrow V_4 . \tag{5}$$

Генерация же V_2 -центров представляется [11,12,35] в виде последовательного захвата V_K - и H -центра (или в обратном порядке) одиночной катионной вакансией:

$$V_K + v_c^- \rightarrow V_F \; ; \quad H + V_F \rightarrow V_2 \tag{6}$$

или

$$H + v_c^- \rightarrow H_F \; ; \quad V_K + H_F \rightarrow V_2 . \tag{7}$$

В случае присутствия в кристалле дивакансий $v_a^+ v_c^-$ V_2-центры могут генерироваться и путем последовательного захвата двух H -центров дивакансиями [39].

На наш взгляд, в общей схеме генерации катионных дефектов Френкеля и последующем создании V_4 - и V_2 -центров [11,12,35,47] имеются серьёзные противоречия.

1. Предполагая, что экситонами эффективно генериру-

ются пары $\{v_c^- - i_c^+\}$, в дальнейшем рассмотрении вторичных процессов генерации V_4 - и V_2 -центров на базе v_c^- не учитывается роль междоузельных катионов i_c^+.

2. Несмотря на то, что модель V_2 -центров [11,12,35] подтверждается экспериментально [46] и в фундаментальности V_2 -центров нет сомнений [1,11,12,35,39], все же существуют по крайней мере два препятствия на пути полного раскрытия механизмов генерации V_2 - и V_4 -центров. Во-первых, при температуре жидкого азота концентрация V_2 -центров со временем рентгенизации быстро достигает насыщения [8]. Во-вторых, в рентгенизованных чистых кристаллах KCl, KBr и в некоторых других ЩГК ни методом ЭПР, ни оптически [57] не удается обнаружить сколько-нибудь заметного количества V_F -центров. В то же время, если V_4 -центры генерируются путем реакции (5) на базе отдельных v_c^-, то неясно, почему этот процесс прекращается со временем рентгенизации для V_2 -центров (также генерирующихся на базе v_c^- !) при продолжающемся увеличении концентрации V_4 -центров до больших значений [8].

Указанные трудности можно устранить, допустив, что по крайней мере в KCl и KBr в области температуры жидкого азота и ниже экситонами генерируются в основном близкие катионные френкелевские пары $\{v_c^- - i_c^+\}$, т.е. междоузельные катионы расположены преимущественно в ближайших или следующих по удалению от v_c^- тетраэдрических пустотах. Тогда процесс генерации V_4 -центров можно представить в виде последовательного захвата двух H -центров катионной вакансией в паре $\{v_c^- - i_c^+\}$:

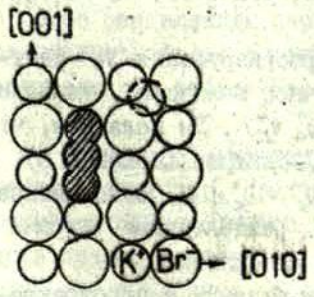


Рис. 7. Предполагаемая модель V_4 -центров в KBr в виде комплекса $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$. Междоузельный катион i_c^+ расположен в ближайшей от катионной вакансии v_c^- тетраэдрической пустоте.

$$H+\{v_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{H_F - i_c^+\},$$

$$H+\{H_F - i_c^+\} \rightarrow \{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}. \qquad (8)$$

Что в конечном счете нам следует подразумевать под V_4 -центром - только лишь $X_3^- v_a^+ v_c^-$ [12] или $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$? Хотя оптическое поглощение V_4 -центра связано с молекулой галоида X_3^-, расположенной в дивакансии $v_a^+ v_c^-$, все же, видимо, более целесообразно V_4 -центром считать весь комплекс $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$ (рис.7). Связанные с примесью двухвалентных M^{2+} ионов V_4 -центры аналогично являются комплексами $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - M^{2+}\}$.

Терморазрушение V_4 -центров. При терморазрушении V_4 -центров междоузельный катион i_c^+ переходит в "свою" катионную вакансию v_c^-, что, вероятно, вызывает распад молекулы галоида X_3^- на два H -центра. Терморазрушение V_4 -центров сопровождается интенсивной люминесценцией [52], связанной с рекомбинациями H - и F -центров и, возможно, V_K - * и F -центров.

Многостадийность процесса терморазрушения V_4 -центров [25] может быть объяснена различной величиной удаления или степенью локализации i_c^+ от $X_3^- v_a^+ v_c^-$. Мы полагаем, что на первой стадии терморазрушения V_4 -центров (230-240 К) в KBr погибают ближайшие пары $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$. В то же время V_4 -центры, являющиеся более разделенными парами $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$, термически более стабильны.

Соотношение между количеством близких и пространственно более разделенных составных элементов в комплексах $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$, в каждом конкретном случае облучения может быть различное. Так, например, наши данные по термообесцвечиванию V_4 -полосы поглощения в рентгенизованных при 85 К кристаллах KBr-Na (см.рис.6) весьма существенно отличаются

---

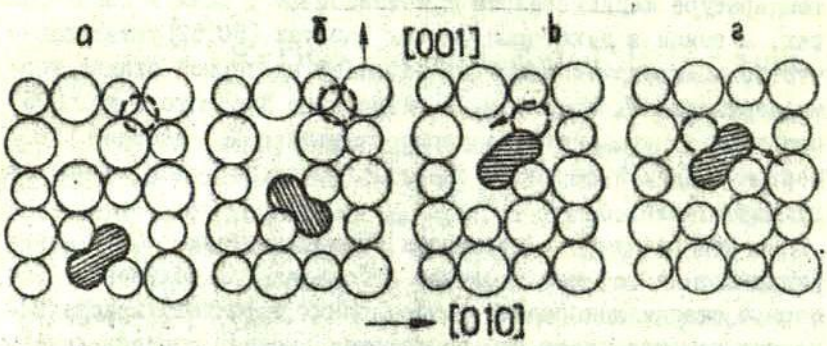
* V_K -центры могут появляться вследствие известной реакции $H+\alpha \rightarrow V_K$.

от данных Наромото и др. [25] для сильно γ -облученных при температуре жидкого азота кристаллов KBr. Если в наших опытах, а также в некоторых других работах [50,52] установлено, что большинство V_4 -центров исчезает на первой стадии терморазрушения V_4 -центров, то измерения Наромото и др. [25] показывают иную картину: терморазрушение V_4 -центров на первой стадии происходит значительно слабее, чем на последующей стадии.

Эти различия в процессах терморазрушения V_4 -центров указывают на то, что в случае небольших доз облучения (на первой стадии накопления радиационных дефектов) кристаллическая решетка имеет еще достаточно высокую степень совершенства и в области температур жидкого азота преимущественно генерируются близкие пары $\{v_c^- - i_c^+\}$, а вместе с тем создаются и менее термически стабильные комплексы $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$ (V_4-центры). При больших дозах облучения кристаллическая решетка уже настолько сильно искажена и деформирована внутренними силами напряжения, что генерируемые междоузельные i_c^+, видимо, получают дополнительную возможность уйти дальше от v_c^-. На основе таких пространственно более разделенных пар $\{v_c^- - i_c^+\}$ созданные V_4 -центры должны иметь более высокую температуру разрушения, что и наблюдается в работе Наромото и др. [25].

Возможный механизм рекомбинации близких катионных френкелевских пар. Предположение о генерации экситонами преимущественно близких катионных френкелевских пар в области низких температур, высказанное в настоящей статье, позволяет объяснить, почему в совершенных кристаллах KCl и KBr при температуре жидкого азота не удается обнаружить V_F -центры. Действительно, если катионная вакансия v_c^-, расположенная поблизости от i_c^+, захватывает подвижную "горячую" или релаксированную дырку e^+, то в принципе может произойти следующая каталитическая рекомбинация такой близкой катионной френкелевской пары $\{v_c^- - i_c^+\}$:

$$e^+ + \{v_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{V_F - i_c^+\} \rightarrow e^+. \qquad (9)$$



Р и с. 8. Схематическое изображение возможного каталитического механизма рекомбинации близкой катионной френкелевской пары $\{v_c^- - i_c^+\}$ в KBr при участии подвижного V_K - центра в роли катализатора.

Как видно, подвижные дырки e^+ могут выступать в роли своеобразного катализатора обратной рекомбинации близких пар $\{v_c^- - i_c^+\}$. Промежуточная пара $\{V_F - i_c^+\}$ нестабильна, так как после релаксации захваченной катионной вакансией v_c^- дырки e^+ до состояния V_F -центра освобождается путь в решетке для возвращения i_c^+ из ближайшей тетраэдрической пустоты в "свою" v_c^- (рис.8). Подобным образом подвижные дырки, видимо, могут разрушать также промежуточные стабильные пары $\{H_F - i_c^+\}$, участвующие в процессах генерации V_4 - центров:

$$e^+ + \{H_F - i_c^+\} \rightarrow \{V_2 - i_c^+\} \rightarrow H + V_K. \qquad (10)$$

Следовательно, генерирующиеся в чистом кристалле в районе температуры жидкого азота и ниже V_F - и V_2 -центры тут же разрушаются соседними междоузельными катионами. Если это соответствует истине, то обязательным условием усиления процесса генерации V_3 -центров является удаление (или более глубокая локализация) i_c^+ от v_c^-. Указанное условие удовлетворяется в деформированных или нитевидных кристаллах

в которых i_c^+ может захватываться дислокациями или выйти на поверхность. Введение двухвалентных примесей также способствует генерации V_2 - и V_4 -центров, так как v_c^-, расположенные в паре с M^{2+}, захватывают i_c^+ и H -центры. Эффективность аккумуляции V_2 - и V_4 -центров усиливается и с повышением температуры кристалла в температурном интервале 100-220 К [1,39,45]. Это, по-видимому, связано не только с возрастанием подвижности H - и V_K -центров и уменьшением обратной туннельной рекомбинации H - и F -центров [27,65], но и с усилением процесса генерации пар $\{v_c^- - i_c^+\}$ и увеличением в указанном интервале температур расстояния между партнерами в паре $\{v_c^- - i_c^+\}$.

Указанные факторы, вместе взятые, вероятно, определяют известное возрастание эффективности аккумуляции радиационных дефектов при 100-200 К практически во всех ЩГК. Но, пожалуй, наиболее действенным, возможно, даже лимитирующим из них является именно процесс увеличения эффективности генерации катионных дефектов Френкеля, создающих благоприятные условия для захвата подвижных анионных радиационных дефектов (напр., H - и V_K -центров).

Об усилении генерации радиационных дефектов в катионной подрешетке в данном интервале температур свидетельствует обнаруженное Анненковым и др. [43,44] возрастание рентгеностимулированной ионной проводимости кристаллов NaBr, которое весьма напоминает температурную зависимость эффективности аккумуляции F -центров в других щелочно-галоидных кристаллах [66] при температуре 100-200 К.

Выводы

1. Наблюдаемое при терморазрушении H_A -центров обесцвечивание V_K -центров (как имеющихся в рентгенизованном в районе температуры жидкого азота кристалле, так и вновь создаваемых путем реакции $H + A \rightarrow V_K$) в KBr-Na не связано с процессом генерации V_4 -центров.

2. Терморазрушение H_A -центров вызывает также значи-

тельное обесцвечивание I_A -полосы поглощения. Термическая стабильность I_A -центров значительно выше, чем предполагалось до сих пор. I_A -центры разрушаются при температуре выше 220 К.

3. Концентрация термически разрушенных H_A -центров меньше суммарной концентрации обесцвеченных и вновь созданных при этом других радиационных дефектов. Это объясняется каталитическим процессом рекомбинации близких френкелевских пар $\{\alpha - I_A\}$ при участии термически освобожденных H -центров в качестве катализатора:

$$H + \{\alpha - I_A\} \rightarrow \{V_K - I_A\} \rightarrow H_A + h\nu_{BM} \rightarrow H.$$

4. Сечения захвата электронов V_K -, V_3 - и V_4 -центров имеют следующее соотношение: $\sigma_{V_K} \gg \sigma_{V_3} \gg \sigma_{V_4}$. Это указывает на то, что V_4 -центры имеют отрицательный заряд или они по крайней мере являются нейтральными образованиями по отношению к кристаллической решетке.

5. В области низких температур радиацией, вероятно, генерируются преимущественно близкие катионные френкелевские пары $\{v_c^- - i_c^+\}$. Тогда возможно, что:

а) V_4 -центры создаются путем последовательного захвата двух H -центров катионной вакансией в паре $\{v_c^- - i_c^+\}$:

$$H + \{v_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{H_F - i_c^+\},$$
$$H + \{H_F - i_c^+\} \rightarrow \{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\},$$

а под V_4 -центром следует подразумевать весь комплекс $\{X_3^- v_a^+ v_c^- - i_c^+\}$;

б) при терморазрушении V_4 -центров i_c^+ переходит в "свою" v_c^-, вызывая распад молекулы галоида X_3^- на два H -центра;

в) многостадийность терморазрушения V_4 -центров связана с различной величиной удаления i_c^+ от v_c^- в парах $\{v_c^- - i_c^+\}$, на базе которых генерируются V_4 -центры;

г) усиление эффективности аккумуляции V_3 - и V_4 -центров в температурном интервале 100-200 К, помимо известных

механизмов, связано также с усилением генерации и объемного разделения пар $\{V_4^- - i_c^+\}$;

д) отсутствие V_F-центров и слабая генерация V_2-центров во многих ЩГК при температуре жидкого азота и ниже связаны с каталитическим процессом рекомбинации близких катионных френкелевских пар $\{V_c^- - i_c^+\}$ при участии подвижных дырок e^+ в качестве катализатора:

$$e^+ + \{V_c^- - i_c^+\} \rightarrow \{V_F - i_c^+\} \rightarrow e^+.$$

Авторы искренне благодарны Ч.Б.Лущику за обсуждение и доброжелательную критику нашей первой попытки объяснить проблему V_4-центров; В.Э.Зирапу, И.К.Витолу, Д.К.Миллеру, В.Е.Граверу за многочисленные дискуссии и повседневное внимание к работе, а также И.Л.Круминьшу и Я.Я.Аболиньшу за помощь в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dorendorf H. Ultraviolette Absorptionsbanden an photochemisch veränderten KCl- und KBr-Kristallen. - "Z. Phys.", 1951, Bd.129, S.317-326.

2. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. Oxford-London-New York-Paris, 1962, 368 p.

3. Känzig W., Woodruff T.O. The Electronic Structure of an H Center. - "J.Phys.Chem.Solids", 1958, vol.9, p. 70-92.

4. Castner G.T., Känzig W. The Electronic Structure of V-Centers. - "J.Phys.Chem.Solids", 1957, vol.3, p.178-195.

5. Kabler M.N. Hole Centers in Halide Lattices. - In: Point Defects in Solids. Vol.1. 1972, p.327-380.

6. Delbecq C.J., Schoemaker D., Yuster P.H. EPR and Optical-absorption Study of $BrCl^-$ and Associated Centers in Doped KCl Crystals. - "Phys.Rev. B: Solid State", 1974, vol.9, p.1913-1920.

7. Kingsley J.D. Bleaching and Symetry Properties of the V Center. - "J.Phys.Chem.Solids", 1962, vol.23, p. 949-953.

8. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers Produced in KCl and KBr by Prolonged X-Irradiations at Low Temperatures. - "Phys.Rev.A: Gen.Phys.", 1965, vol.138, p.893-911.

9. Itoh N. Photochemistry of V Centers in Alkali Halides X-Rayed Near 200° K. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, vol.27, p.197-203.

10. Витол И.К. Исследование дырочно-ионных процессов в ЩГК. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969.

II. Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. Радиационное создание катионных вакансий в нитевидных кристаллах $A^{I}B^{VII}$. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, с.I2I9-I222.

I2. Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Йыги Х.В., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. Распад электронных возбуждений на катионные френкелевские дефекты в щелочно-галоидных кристаллах. - "Тр.Ин-та физики АН ЭССР, 1975, № 43, с.7-62.

13. Duerig W.H., Markham J.J. Color Centers in Alkali Halides at 5° K. - "Phys.Rev.", 1952, vol.88, p.1043-1049.

14. Ueta M. Color Center Studies in Alkali Halides by Pulsed Electron Beam Irradiation. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, vol.23, p.1265-1279.

15. Comins J.D. Production of Vacancies and Other Defects in KBr at Low Temperatures. - "Phys.status solidi", 1969, vol.33, p.445-452.

16. Itoh N., Kawamata T., Hirao T., Kanzaki H. Aggregated H Centers in KBr. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, vol.23, p.453-458.

17. Itoh N., Saidoh M. Radiation-Induced Interstitial Centres in Alkali Halides. - "Phys.status solidi", 1969, vol.33, p.649-656.

18. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - "Crystal Lattice Defects", 1972, vol.3, p.115-143.

19. Saidoh M., Itoh N. H-Center Interactions During Thermal Annealing in KBr. - "J.Phys.Chem.Solids", 1973, vol.34, p.1165-1171.

20. Saidoh M., Hoshi J., Itoh N. Temperature Dependence of the Dynamic Interstitial Interactions in Potassium Bromide. - "Solid-State Communs.", 1973, vol.13, p. 431-433.

21. Saidoh M., Hoshi J., Itoh N. Temperature Dependence of the Radiation Induced Dynamic Motion of Interstitial Halogen in Alkali Halides. - "J.Phys.Soc.Japan", 1975, vol. 39, p.155-161.

22. Saidoh M., Itoh N. Ionic Size Effect on the Radiation-Induced Dynamic Motion of Interstitial Halogen in Alkali Halides. - "Phys.status solidi,b", 1975, vol.72, p. 709-717.

23. Dienes G.J., Hatcher R.D., Smoluchowski R. Formation and Structure of H' Centers. - "J.Phys.Chem.Solids", 1970, vol.31, p.701-705.

24. 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.

25. Naramoto H., Ozawa K., Okada T., Suita T. Correlated Changes of Flow Stress and Optical Absorption in KBr γ-Rayed at LNT. - "Phys.status solidi, a", 1974, vol.22, p.445-453.

26. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв. ун-та", 1975, т.245, с.24-72.

27. Tale I., Millers D., Kotomin E. Role of Tunneling Recombination in Radiation-induced F-centre Creation in Alkali Halide Crystals at Liquid Helium Temperatures. - "J.Phys.C.: Solid State Phys.", 1975, vol.8, p.2366-2375.

28. Мелик-Гайказян И.Я., Куракина Э.П. Образование катионных вакансий при радиационном окрашивании KCl. - Материалы 19-го совещания по люминесценции. Кристаллофосфоры. Рига, 1970, с.130-132.

29. Мелик-Гайказян И.Я., Куракина Э.П. Радиационное образование дивакансий и катионных вакансий в KCl. "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1971, т.35, с.1360-1363.

30. Лущик Ч.Б. Элементарные механизмы создания радиационных дефектов в ионных кристаллах. - "Тр.Ин-та физ. и астр. АН ЭССР", 1972, № 39, с.81-99.

31. Ныги Х.Р.-В., Малышева А.Ф. Электронномикроскопическое и оптическое исследование кристаллов KBr, облученных ультрафиолетовой радиацией. - "Тр.Ин-та физ.и астр. АН

ЭССР ", 1972, № 39, с.112-122.

32. Инги Х.Р.-В., Лущик Ч.Б., Малышева А.Ф., Тийслер Э.С. Электронномикроскопическое обнаружение и оптическое исследование продуктов распада экситонов в кристаллах KBr. - "Физ.твердого тела", 1972, т.14, с.117-123.

33. Дерябин П.Е., Мелик-Гайказян И.Я., Захаров В.Ф. Ионная проводимость нитевидных щелочно-галоидных кристаллов. - "Изв.высш.учебн.заведений. Физика.", 1973, т.9. с. 126-128.

34. Мелик-Гайказян И.Я., Дерябин П.Е. Накопление носителей тока в нитевидных кристаллах KBr и KCl под действием рентгеновских лучей. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, с.1285-1288.

35. Яансон Н.А., Гиндина Р.И., Лущик Ч.Б. Создание анионных и катоинных дефектов в нитевидных кристаллах KBr.- "Физ.твердого тела", 1974, т.16, с.379-383.

36. Воробьев А.А., Анненков Ю.М., Пичугин В.Ф., Франгульян Т.С., Нестеренко А.П. Радиационная генерация катионных вакансий в щелочно-галоидных кристаллах. - "Изв.высш. учебн.заведений. Физика", 1975, т.154, с.135-136.

37. Витол И.К., Грабовскис В.Я. Модель диссоциации экситона на дефекты катионной подрешетки щелочно-галоидных кристаллов. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, с.1225-1226.

38. Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Лущик П.Е., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Соовик Х.А., Эланго А.А. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в кристаллах NaBr. - "Тр.Ин-та физики АН ЭССР ", 1975, № 44, с.3-43.

39. Круминьш 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.

40. Зирап В.Э., Гравер В.Е., Круминьш И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполяризации в кристаллах KBr. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т.245, с. 129-141.

41. Stott J.P., Crawford J.H., Jr. Dipolar Complexes in KCl Resulting from 1,5-MeV-Electron Bombardment. - "Phys.Rev.B: Solid State",1972, vol.6, p.4660-4667.

42. Лущик Ч.Б. Распад элементарных возбуждений на структурные дефекты в ионных кристаллах. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.75-76.

43. Анненков Ю.М. Исследование процессов радиационной генерации дефектов в катионной подрешетке ионных кристаллов. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.29-30.

44. Завадовская Е.К., Анненков Ю.М., Франгульян Т.С., Галанов Ю.И. Температурные зависимости эффективности генерации катионных френкелевских пар в щелочно-галоидных кристаллах. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Саласпилс, 1975, с.59-60.

45. Нурахметов Т.Н., Эланго А.А. Катонные центры окраски в ЩГК. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Саласпилс, 1975, с.145-146.

46. Лущик А.Ч., Пунг Л.А., Халдре Ю.Ю. Исследование парамагнитных и непарамагнитных дырочных центров в ЩГК. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Саласпилс, 1975, с.160.

47. Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов. - "Физ.твердого тела", 1968, т.10, с.2753-2759.

48. Krumins V., Baumanis E. Mechanisms of V_k Centres Production in KBr. - In:Preprints of the Second Conf. of the Condensed Matt. Division of the European Phys.Soc. on Dielectrics and Phonons. Budapest, 1974, p.161.

49. Витол И.К., Боган Я.Р., Зирап В.Э. Дырочные центры и дырочные процессы в щелочно-галоидных кристаллах. - "Изв. АН СССР. Сер.физ", 1967, т.31, с.854-858.

50. Vitols I. Radiative Recombination of Point Microdefects (Defectons) in Alkali Halide Crystals. - In: Proc. Intern.Confer. on Luminescence, Budapest, 1966, p.866-872.

51. Cape J. Photochemically Produced Color Centers in KCl and KBr. - "Phys.Rev.", 1961, vol.122, p.18-25.

52. Боган Я.Р., Витол И.К. Исследование дырочных процессов и их роли в радиационных явлениях в щелочно-галоидных кристаллах. - Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, с.120-124.

53. Okada T., Tanimura K., Suita T. Thermal Recovery of Radiation Hardening Accompanied by TL and Thermal Decay of the V_k Band in Na-Doped KBr. - "Phys.status solidi,b", 1973, vol.59, p.K39-K42.

54. Tanimura K., Okada T., Suita T. Composite Structure of the V_k Band in Strongly Sodium-Doped KBr. - "Solid-

State Communs", 1973, vol.13, p.471-474.

55. Balzer R. Volumenänderung von Alkalihalogenidkristallen bei der Bildung von Gitterdefekten durch niederenergetische Strahlung. - "Z.Phys.", 1970, Bd.234, S.242-260.

56. Schoemaker D. Electron-Paramagnetic-Resonance Study of the Structure and Motions of H_{AA} and $H_{A'A}$ Centers in Na^+- and Li^+-Doped KCl. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1971, vol.3, p.3516-3531.

57. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. Структура $H_A - V_K$ - полосы поглощения и фотохимические реакции в рентгенизованных кристаллах KBr-Na . - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1975, т. 245, с.82-98.

58. Аболиньш О.Э., Страумен Я.Я., Миллер Д.К., Плаудис А.Э., Тале И.А., Витол И.К., Гурдзиелс П.Я. Азотные криостаты. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1972, т.170, с.116-137.

59. Swank R.K., Brown F.C. Lifetime of the Excited F Center. - "Phys.Rev.", 1963, vol.130, p.34-41.

60. Bosi L., Fantola Lazzarini A.L., Lazzarini E. A New Radiochemical Method for Determining the Oscillator Strength of F Centres in Alkali Halides. - "Phys.status solidi,b", 1974, vol.66, p.285-293.

61. Farnum E.H., Royce B.S.H. Irradiation Induced Low Temperature Volume Expansion of KCl and KBr. - "Phys.Lett.", 1968, vol.26A, p.164-165.

62. Giuliani G. Interstitial Stabilization and Color Center Production in KBr. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1970, vol.2, p. 464-471.

63. Giuliani G. Migration of Anion Vacancies and Formation of Complex Colour Centres in KCl. - "J.Phys.Chem. Solids", 1969, vol.30, p.217-223.

64. Giuliani G., Gustinetti A., Stella A. Room-Temperature Colorability of Alkali-Doped KBr. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1971, vol.4, p.2054-2057.

65. Витол И.К. Механизмы фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице $A^{I}B^{VII}$. Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Рига, 1975.

66. Витол И.К., Зирап В.Э., Круминьш В.Я., Миллер Д.К. Механизмы генерации радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. - Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, с.46-54.

Статья поступила 3 марта 1976 г.

УДК 535.37

Н.С.Белова, И.Я.Мелик-Гайказян *

РАЗЛИЧИЯ В НАКОПЛЕНИЯХ ДЫРОЧНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl И KBr ПО ДАННЫМ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

Обоснована возможность и необходимость измерения интенсивности термостимулированной люминесценции одиночных образцов нитевидных кристаллов щелочно-галоидных соединений. Обнаружено различие в дозных зависимостях вида кривых термостимулированной люминесценции в нитевидных кристаллах KCl и KBr. Данные интерпретируются в предположении преимущественного вклада класоических френкелевских пар в образование стабильных радиационных дефектов в KCl и пар $\{F-i_a^0\}$ в KBr. Эти данные и их интерпретация находятся в хорошем согласии с результатами, полученными авторами, изучавшими радиационные свойства нитевидных кристаллов разного химического состава.

Введение

Известно, что тип дырочных центров, комплектующих F-центры в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК), зависит от температуры облучения. В настоящее время существует точка зрения, что фундаментальными дырочными центрами в KCl и KBr при температурах рентгенизации 200 К и комнатной являются V_2-центры [1,2]. Предлагаемая модель этого центра - молекулярный ион Hal_3^-, занимающий два анионных узла и один катионный в направлении [100], предполагает, что в момент действия радиации в анионной подрешетке генерируются нейтральные френкелевские пары -"F-центр - межузельный атом галогена". Комплексное исследование нитевидных кристаллов щелочно-галоидных соединений разного химического состава позволило сделать вывод о том, что создание стабильных радиационных дефектов преимущественно через нейтральные френкелевские

---

* Авторы статьи из Кузбасского политехнического института.

пары происходит в кристаллах KBr и KJ , что подтверждает идеи работ [1,2], тогда как в кристаллах NaCl , KCl и RbCl с большей вероятностью процесс дефектообразования идет через рождение френкелевских пар "межузельный ион - анионная вакансия"[3]. Основными электронными центрами в кристаллах той и другой группы являются F-центры, но комплектующими их дефектами могут быть в зависимости от типа генерируемых пар различные дырочные центры. При этом может существенно меняться структура дырочных центров в обоих типах кристаллов в зависимости от дозы температуры облучения.

Одним из предполагаемых путей развития процесса накопления различных дырочных центров является коагуляция элементарных дырочных центров и создание более сложных, чем Hal_3^- , комплексов ионов галогена, вторым - процесс радиолиза в анионной подрешетке. Ранние исследования рассеяния фононов[4], изменения спектров поглощения в ультрафиолетовой области при продолжительной рентгенизации кристаллов KCl и KBr [5,6,7], обесцвечивания F- и ультрафиолетовым светом рентгенизованных при комнатной температуре образцов KJ [8], наблюдения выхода вещества из кристалла и роста кристаллитов на поверхности [9,10,11] указывают на то, что в ЩГК такие процессы легко реализуются.

Но из экспериментальных данных, полученных авторами, изучавшими образцы различной степени чистоты и структурного совершенства, трудно сделать вывод о различиях в протекании процессов коагуляции и коллоидообразования на ранних стадиях в кристаллах различного типа, так как имеющиеся в них примеси, дислокации и границы блоков, являясь местами стоков и зарождения дефектов [12,13], нуалируют процессы, происходящие в основной решетке. Поэтому в качестве объекта исследования целесообразно было выбрать образцы, в которых низкий фон примесей сочетался бы с возможно простой дислокационной структурой. Этим требованиям отвечают нитевидные кристаллы.

Предполагаемые различия в вероятностях протекания процессов коагуляции и радиолиза в кристаллах двух типов не могут не отразиться на составе и зависимости концентрации

дырочных центров разного типа от дозы радиации. Абсорбционный метод исследования не дает возможности обнаружить малые концентрации центров разного типа, а разрешающая способность метода слишком мала для того, чтобы разделить близколежащие в ультрафиолетовой области их полосы поглощения. Поэтому для исследования был применен косвенный метод - получение и сопоставление дозных зависимостей кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) нитевидных кристаллов KCl и KBr, а также изучение спектрального состава излучения.

Методика эксперимента

Трудности исследования ТСЛ неактивированных одиночных нитевидных кристаллов обусловлены, во-первых, их малым объемом (порядка 10^{-5} $см^3$), и во-вторых, их относительно большой по сравнению с объемом поверхностью. Увеличить объем вещества путем использования пучка образцов этих кристаллов не представляется возможным по ряду причин:

1. Исследования кинетики накопления F-центров, оптического поглощения, электропроводности, механической прочности одиночных образцов показали, что их радиационно-физические свойства зависят от размеров (наблюдается так называемый "масштабный фактор"). Это явление обнаружено нами и в экспериментах по ТСЛ, проявившееся в различии скоростей протекания радиационных процессов и сдвиге положений максимумов в район более высоких температур с уменьшением диаметра нитевидного кристалла при одинаковых дозах облучения.

2. Измерениями электропроводности [14] и кинетики накопления F-центров [15] показано, что степень чистоты нитевидных кристаллов, выращенных в одинаковых условиях, также существенно зависит от их размера. Чем меньше диаметр образца, тем меньше в нем концентрация неконтролируемых двухвалентных примесей. Этот факт является важным в ТСЛ, так как примеси являются основными ловушками для носителей

заряда при рентгенизации и определяют в значительной степени вид кривой ТСЛ.

3. Подбор пучка образцов одинакового диаметра - процесс трудоемкий, к тому же найти даже два кристалла одной партии с одинаковыми характеристиками практически невозможно. Определенную трудность представляет собой крепление пучка образцов, обеспечивающее хороший тепловой контакт, и контроль за их расположением на кристаллодержателе. Обнаружено, что градиент температуры индивидуального образца вызывает на кривой ТСЛ либо раздвоение пиков (в случае большой интенсивности излучения), либо изменение их контуров, а деформация создает дополнительные ловушки, изменяя характер кривой. Поэтому мы пришли в выводу о необходимости работы с индивидуальным нитевидным кристаллом. Разработана методика крепления образца на кристаллодержателе посредством собранного из препаратоводителей манипулятора, которая позволяет избежать случайной деформации и контролировать под микроскопом положение кристалла, обеспечивающее хороший тепловой контакт. Геометрические размеры изготовленной вакуумной ячейки позволили подвести фотокатод ФЭУ-39А на расстояние, достаточное для того, чтобы иметь возможность регистрировать излучение одиночных образцов нитевидных кристаллов.

Возбуждение образцов производили с помощью рентгеновской трубки с Cu-антикатодом, работающей в режиме 40 кВ, 10 мА. Кристаллы нагревали со скоростью 40 град/мин.

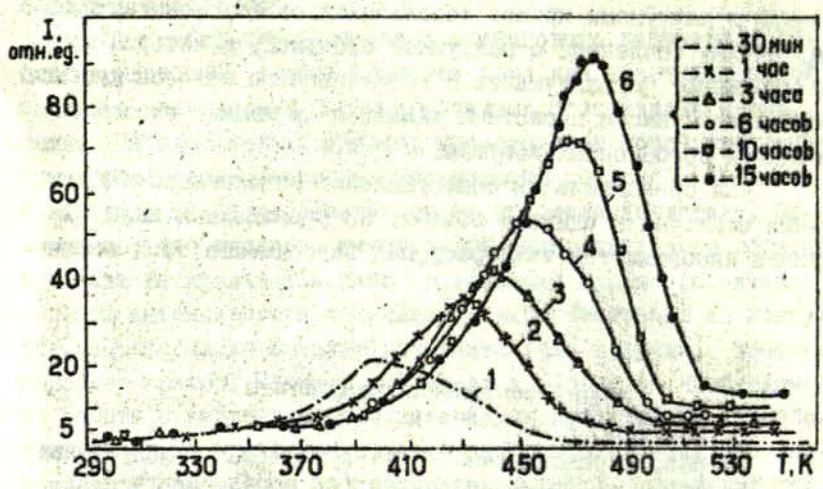
Трудности, обусловленные сильно развитой поверхностью нитевидных кристаллов, связаны с тем, что при рентгенизации она становится электрически активной и сорбирует ионы веществ, загрязняющих вакуум. Нами обнаружено, что пары вакуумного масла и продукты их спекания при нагреве, пары некоторых сортов вакуумных замазок, обычно применяемых для смазки шлифов, а также пары воды, образующие пленку на поверхности кристалла и кристаллодержателя, при рентгенизации запасают светосуммы, которые высвечиваются при нагревании в различных частях спектра. Поэтому особое внимание было уделено получению высокого вакуума, не содержащего па-

ров люминесцирующих веществ. Для смазки шлифовых соединений ячейки и вакуумных кранов использовалась апиезоновая смазка. Ячейка сочленена с вакуумной системой, в которой помимо масляных форвакуумного и диффузионного насосов имеется сорбционный насос и система охлаждаемых жидким азотом заливных и сорбционных ловушек.

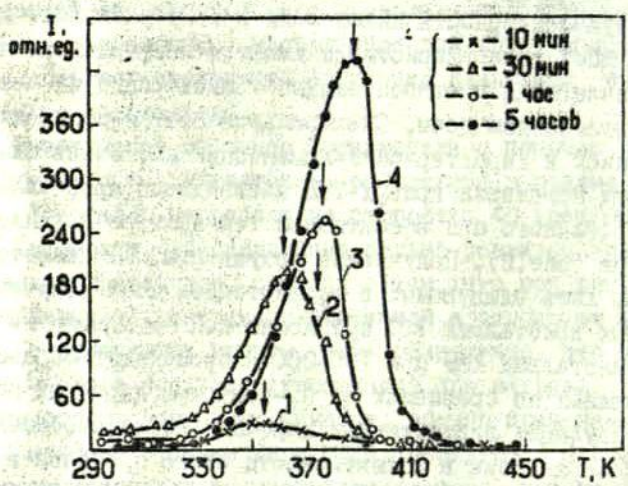
Для сравнительных сопоставлений интенсивности излучения отнесены к единице объема. На приведенных ниже рисунках изображается температурная зависимость этой величины.

Экспериментальные результаты

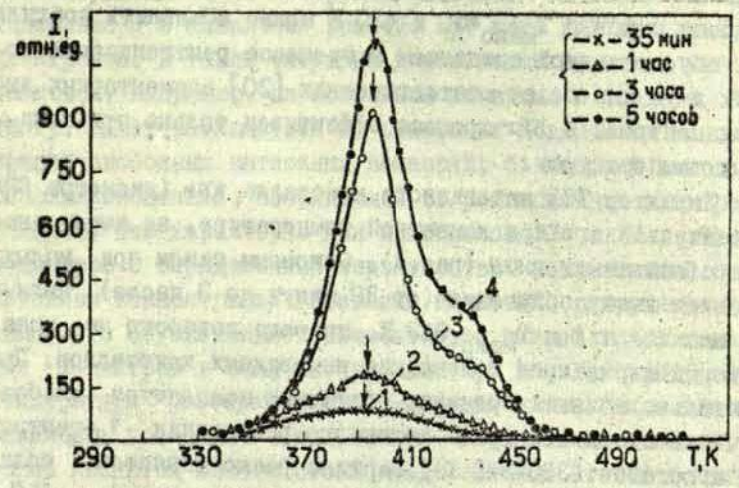
На рис.I представлена серия кривых ТСЛ, полученная при различных временах облучения (от 30 мин до I5 часов) нитевидных кристаллов KBr диаметром 70 μ. Все кривые содержат один ярко выраженный пик, положение максимума $T_{макс}$ которого смещается с дозой в район более высоких температур. Неэлементарность пиков всех кривых указывает на то, что при любой дозе в кристалле имеются ловушки различной глубины залегания и относительные концентрации их изменяются с увеличением дозы. Спектральный состав излучения в пиках близок к характерной α-люминесценции. Очень близко к описанному поведение кривых ТСЛ нитевидного кристалла KBr, рентгенизованного при эффективной температуре накопления V_2-центров (рис.2). Полученные результаты, нам кажется, объяснимы лишь следующим: с возрастанием дозы облучения в нитевидных кристаллах KCl при комнатной температуре и в нитевидных кристаллах KBr при I80-200 K происходит образование более сложных, по сравнению с V_2-центрами, дырочных центров путем коагуляции элементарных дырочных дефектов. Наблюдается явное различие в эффективности этого процесса в KCl и KBr. В KCl коагуляция наиболее эффективна при комнатной температуре; при понижении температуры облучения до ~ 200 K наблюдается незначительный сдвиг $T_{макс}$ доминирующего пика в интервале температур 392-396 K, видимо, связанного с терморазрушением V_2-центров в KCl (рис.3). Появление при боль-



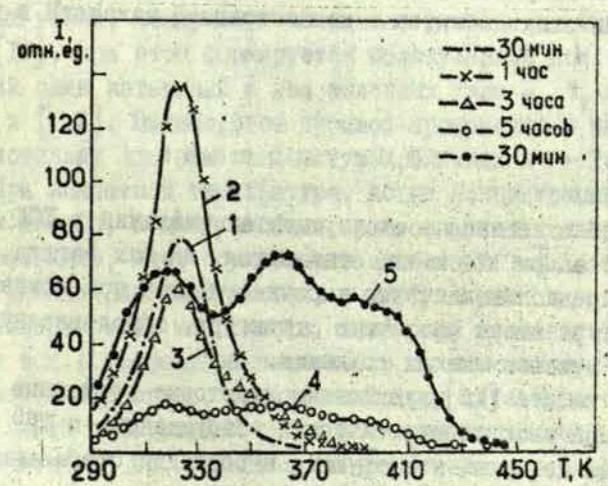
Р и с.1. Кинетика изменения $I_{тсл}$ нитевидного кристалла KCl .



Р и с.2. Кинетика изменения $I_{тсл}$ α-люминесценции, высокотемпературного пика нитевидного кристалла KBr , облученного при 184 К.



Р и с.3. Изменение интенсивности высокотемпературной части ТСЛ нитевидного кристалла KCl , рентгенизованного при 200 К.



Р и с.4. ТСЛ нитевидного кристалла KBr , облученного при комнатной температуре.

ших дозах пиков с $T_{макс}$ 450 и 430 К можно объяснить коагуляцией, обусловленной созданием в процессе рентгенизации соседних двух или более статистических [20] элементарных дырочных центров. В KBr процесс эффективен только при пониженных температурах.

Характер ТСЛ нитевидного кристалла KBr (диаметра 62 μ), рентгенизованного при комнатной температуре, не имеет аналогии с описанным выше (рис.4). Основным пиком при малых и средних дозах облучения (от 30 минут до 3 часов) является сложный пик с $T_{макс}$ 323 К, природа которого не ясна и который характерен только для нитевидных кристаллов. При значительно бо́льших временах облучения появляется слабое излучение в области предполагаемого разрушения V_2-центров и их агрегатов (360–390 К). Картина резко меняется, если облученный большой дозой и прогретый до температуры 450 К нитевидный кристалл повторно облучить малой дозой (30 мин). Излучение в пиках с $T_{макс}$ 360 и 390 К резко возрастает (кривая 5 на рис.4), что указывает на связь эффективности генерации этих дефектов с концентрацией вакансий в кристалле.

Обсуждение

Наблюдающиеся в экспериментах различия в ТСЛ нитевидных кристаллов KCl и KBr становятся, на наш взгляд, понятными в предположении, что дырочные центры при комнатной температуре имеют различную структуру, обусловленную различными механизмами их создания.

В работе [16] предложены некоторые возможные варианты распада высокоэнергетических возбуждений в ЩГК на элементарные дефекты, участвующие в создании стабильных центров окраски:

$$\bar{e}^{o} \rightarrow i_a^{o} + v_a^{+} e^{-} \quad (1), \qquad \bar{e}^{o} \rightarrow i_c^{+} + v_c^{-} \quad (3),$$

$$\bar{e}^{o} \rightarrow i_a^{-} + v_a^{+} \quad (2), \qquad \bar{e}^{o} \rightarrow e^{+} + e^{-} \quad (4).$$

Рассмотрим случай протекания с наибольшей вероят-

ностью реакции (I). Генерация свободных анионных вакансий подавлена и в идеальной решетке нет мест для локализации электронов. В такой ситуации дырка также не может локализоваться, например, на катионной вакансии и создать V_F - центр. Будет наблюдаться а) генерация повышенных концентраций свободных катионных вакансий; б) высокий выход рентгенолюминесценции, возникающей от рекомбинаций электронов и дырок. Это характерно для кристаллов KBr и KJ . Часть F-центров с определенной вероятностью, возрастающей с увеличением концентрации катионных вакансий, разрушается дырками, что обусловливает относительно низкий выход генерации F-центров в этих материалах. При температурах выше температуры "размораживания" миграции катионных и анионных вакансий, последние объединяются, создавая дивакансии, которые являются местом стока междоузельных атомов галогена, превращающихся в них в квазимолекулы (Br_2^0 и J_2^0). Если дивакансии распределены статистически равномерно по кристаллу, то образовавшиеся одиночные дефекты такого вида не могут существовать в окружении ионов Br^- , находящихся в регулярных узлах, между ними возникает устойчивая химическая связь [17], при этом формируется молекулярный ион Br_3^-, занимающий один катионный и два анионных узла - V_2-центр по модели в [1,2]. Видимо, этот процесс происходит в нитевидных кристаллах KBr при температурах, близких к ~ 200 К.

При комнатной температуре, когда концентрация квазимолекул велика, а диффузионные процессы значительно облегчены, очевидно, идет образование скоплений Br_2^0 , которые при нагревании не разрушаются, а диффундируют к местам стока (в поверхность, микроканал, микропора нитевидного кристалла и т.д.). Эффект радиационного выхода молекул Br_2^0 и J_2^0 в маточный раствор, заполняющий пору нитевидного кристалла, легко обнаруживается по спектрам поглощения [3].

С меньшей вероятностью при рентгенизации нитевидного кристалла KBr протекает реакция (2), при этом создаются междоузельные ионы галоида и металла, объединяющиеся в дислокационные петли [18].

В KCl , как уже отмечалось, наиболее эффективен про-

цесс образования классических пар в анионной подрешетке (реакция (2). Образование дырочных центров окраски идет через создание вакансий (V_F-центров) по механизму, предложенному в [2], так как электроны локализуются на анионных вакансиях, создавая F-центры, а дырки, выживающие в кристалле в больших концентрациях, могут частично локализоваться на свободных катионных вакансиях, частично превращать междоузельный ион в междоузельный атом галогена по реакции

$$i_a^- + e^+ \rightarrow i_a^0 , \qquad (5)$$

который, объединяясь с V_F-центром и ионом регулярного узла, создает молекулярный ион Cl_3^- (V_2-центр). Терморазрушение такого центра, по всей вероятности, в обоих типах кристаллов происходит по схеме, предложенной в [19], путем диссоциации иона на междоузельный атом и V_F-центр. Рекомбинация этих компонент с F-центрами и объясняет ТСЛ нитевидных кристаллов KCl в широком интервале температур и нитевидных кристаллов KBr , рентгенизованных при ~ 200 К.

Относительно высокий квантовый выход радиационного создания V_2-центров и высокие концентрации v_a^+ и v_c^- в KCl, очевидно, обусловливают образование скоплений, ядром которых являются V_2-центры по той причине, что сток v_a^+ и v_c^- к V_2-центрам уменьшает локальные напряжения кристаллической решетки у этого дефекта. Существенно заметить, что характер связей между галогенами в скоплениях V_2-центров не изменяется по крайней мере в области примененных нами доз радиации. Это обеспечивает одинаковую природу ТСЛ облученных разными дозами нитевидных кристаллов KCl в широком интервале температур, а нитевидных кристаллов KBr - в интервале температур 180-200 К (α -люминесценция).

Выводы

I. Обоснована необходимость и показана возможность исследования процесса термостимулированной люминесценции одиночных нитевидных кристаллов щелочно-галоидных соедине-

ний в широком интервале температур.

2. Показано существенное различие процессов ТСЛ в одиночных нитевидных кристаллах KCl и KBr как при оптимальной температуре накопления V_2-центров, так и при комнатной.

3. Доказано явление эффективной коагуляции элементарных дырочных центров (V_2) в KCl при температуре комнатной, а в KBr при 200 К. Это объясняется различием механизмов образования V_2-центров в этих кристаллах.

Авторы благодарят И.К.Витола, В.Э.Зирапа, В.Я.Круминьша за помощь в обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яансон Н.А., Гиндина Р.И., Лущик Ч.Б. Создание анионных и катионных дефектов в нитевидных кристаллах. - "Физ.твердого тела", 1974, т.16, с.379-385.

2. Нурахметов Т.Н., Эланго А.А. Катионные центры окраски в ЩГК. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.145-146.

3. Мелик-Гайказян И.Я. Радиационные эффекты в нитевидных щелочно-галоидных кристаллах. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.79-82.

4. Sonder E., Walton D. Scattering of Phonons by Radiation Created Centers Complymented of F-Centers. - "Phys. Lett.", 1967, vol.25A, No.3, p.222-224.

5. Sonder E., Sibley W.A., Rowe J.E., Nelson C.U. Some Properties of Defects Produced by Ionizing Radiation in KCl Between 80 and 300° K. - "Phys.Rev.", 1967, vol.153, No.3, p.1000-1008.

6. Ishii T. Photochemically Produced V-Bands in KBr and KCl. - "J.Phys.Soc.Japan", 1966, vol.21, No.11, p.2202-2207.

7. Ishii T., Rolfe J. V-Centers in KBr Crystals. - "Phys.Rev", 1966, vol.141, p.758-767.

8. Konitzer J., Hersh H. Color Centers in X-irradiated and Ultraviolet Exposed KJ. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, vol.27, No.4, p.771.

9. Цаль Н.А., Дидык Р.И., Караван Ю.В., Драган О.П. Кинетика радиолиза щелочно-галоидных кристаллов. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.289-292.

10. Hibi T., Ishikawa K. Electronmicroscopic Observation of Coloured and Bleached Alkali Halide Crystals. - "J.Phys.Soc.Japan", 1958, vol.13, No.7, p.709-716.

11. Hibi T., Jada K. Direct Observation of Crystal Imperfections in KCl Single Crystal by Electron Microscope. - "J.Appl.Phys.", 1962, vol.33, No.12, p.3530-3536.

12. Sonder E., Sibley W.A. Influence of Lead Impurity on the Low-Temperature Color Center Production in KCl. - "Phys.Rev.", 1965, vol.140, No.2A, p.A539-A546.

13. Богданович А.С., Бригинец В.П., Ивженко М.А., Ковалев В.К., Сикорский Ю.А., Юрачковский П.О. Дислокации и γ-центры в кристаллах KCl. - "Укр.физ.ж.", 1966, т.11, № 8, с.917-918.

14. Дерябин П.Е. Радиационное изменение ионной проводимости нитевидных щелочно-галоидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Иркутск, 1973.

15. Малаев С.М. Радиационное окрашивание нитевидных щелочно-галоидных кристаллов. Автореферат на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Томск, 1971.

16. Лущик Ч.Б. Элементарные механизмы создания анионных и катионных дефектов в ионных кристаллах. - "Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР", 1972, т.39, с.81-99.

17. Hersh H.N. Spectra of Halogen Solutions and V-Bands in Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1957, vol.105, No. 4, p.1410-1411.

18. Hobbs L.W., Hughes A.E., Pooley D.A. Study of Interstitial Clusters in Irradiated Alkali Halides Using Direct Electron Microscopy. - "Proc.R.Soc.Lond.", 1973, vol. A332, p. 167-185.

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

20. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв. ун-та", 1975, т.245, с.24-72.

Статья поступила 29 января 1976 г.

УДК 548.316.12+539.293.011+535.377

И.А.Тале, В.Г.Тале

АКТИВАТОРНЫЕ ЦЕНТРЫ ЗАХВАТА В СИЛЬНО ЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ KBr-Tl

Методом фракционного термовысвечивания исследован спектр энергии тепловой ионизации активаторных центров захвата в кристалле KBr-Tl (концентрация таллия от 0,5 до 10,0 мол.%). Показано, что при больших концентрациях Tl образование одиночных Tl° -центров с энергией активации 0,49 эВ подавлено и преобладают сложные активаторные центры захвата. Обнаружены парные Tl_2^{+} -центры с энергией активации 0,72 эВ, концентрация которых существенно превышает ожидаемую из равновероятного статистического распределения ионов активатора. При концентрациях таллия, превышающих 0,1 мол.%, выявлено неоднородное уширение спектра энергии тепловой ионизации активаторных центров захвата, обусловленное эффектами взаимодействия находящихся в различных зарядовых состояниях ионов таллия.

Введение

Ранее [1] нами был исследован спектр энергии тепловой ионизации активаторных центров захвата в кристаллах KBr при концентрации таллия от $5\cdot10^{-5}$ до $5\cdot10^{-2}$ мол.%. В этой области концентраций активатора электроны захватываются в основном на изолированных ионах таллия и образуются Tl° -центры. С ростом концентрации активатора уменьшается среднее расстояние между ионами таллия и, следовательно, в возбужденном кристалле усиливается действующее на Tl° -центры флуктуационное электрическое поле, обусловленное расположенными по близости заряженными Tl^{++} -центрами и другими Tl°-центрами. Однако измерения спектров фракционного термовысвечивания (ФТВ) показали, что вплоть до концентрации тал-

лия $5 \cdot 10^{-2}$ мол.% энергия тепловой ионизации Tl° -центров не меняется. Расчет ожидаемого из-за эффекта Френкеля изменения энергии тепловой ионизации Tl° -центров позволил заключить, что таллий образует центры малого радиуса.

В работе [2] опубликованы данные о люминесцентных характеристиках кристаллов KBr - TlBr с повышенной концентрацией активатора (до 20 мол.%). Установлено, что с ростом концентрации таллия в KBr в определенной последовательности появляются и исчезают новые центры люминесценции. В состав этих центров входит различное число ионов таллия, расположенных в соседних узлах кристаллической решетки. Начиная с концентрации таллия 0,01 мол.% возникают парные центры, представляющие собой два иона таллия в узлах решетки, между которыми расположен анион (см.также [3-5] , где установлена ориентация парных центров в других щелочно-галоидных кристаллах). При концентрации таллия 1-10 мол.% появляется и становится доминирующей люминесценция более сложных центров таллия. Предполагается, что она обусловлена тройными центрами таллия, центрами, в состав которых входят четыре иона таллия, а также более крупными агрегатами ионов таллия; при дальнейшем повышении концентрации таллия люминесценция переходит в излучение, характерное для чистого TlBr. Центры, возникающие в результате ассоциации нескольких ионов таллия, по-видимому, также могут служить центрами захвата для электронов. Кроме того, при повышенных концентрациях активатора можно ожидать преимущественной локализации электрона в непосредственной близости заряженного относительно решетки центра люминесценции и появления изменений в энергии тепловой ионизации центров захвата.

Активаторные центры захвата в щелочно-галоидных кристаллах с повышенной концентрацией активатора не изучены, не установлены тепловые характеристики активаторных центров захвата. Кроме выяснения электронных процессов, такие исследования представляют интерес и для физико-химического изучения характера встроения примеси в матрицу кристалла, так как известно, что ионы таллия в решетке KBr образуют твердый раствор замещения до концентрации 19 мол.% [6].

Измерением кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) и спектров ФТВ показано, что наряду с одиночными Tl^{0}-центрами образуются более сложные активаторные центры захвата с дискретными энергиями тепловой ионизации. При концентрациях таллия, превышающих 0,I мол.%, обнаружено неоднородное уширение в спектрах энергии тепловой ионизации как одиночных, так агрегатных таллиевых центров захвата. Приведены результаты исследования спектров ФТВ, позволяющие заключить, что, начиная с концентрации таллия ~I мол.%, захват электрона происходит в сетке взаимодействующих ионов таллия, статистически распределенных в матрице KBr.

Образцы

Были исследованы монокристаллы, выращенные по методу Стокбаргера в откаченных и запаянных кварцевых ампулах из соли марки ос.ч.*, а также образцы в виде застывших растворов. Для получения последних исходный состав расплавляли в кварцевой ампуле, которую затем погружали в жидкий азот. Застывшая масса содержала монокристаллики размером до 5 мм^3. Анализ концентрации внедренного таллия в последнем случае не проводили. Можно ожидать, что концентрация активатора близка к номинальной, так как за относительно короткое время расплавления в закрытой ампуле испарение незначительное и монокристаллики из разных мест массы давали практически одинаковые результаты измерений.

Методика измерений

При исследовании спектров ФТВ, требующего относительно больших запасенных светосумм, образцы возбуждали рентгеновскими лучами при помощи трубки БСВ2-W (напряжение пита-

---

* Авторы приносят искренную благодарность Р.И.Гиндиной за любезно предоставленные монокристаллические образцы.

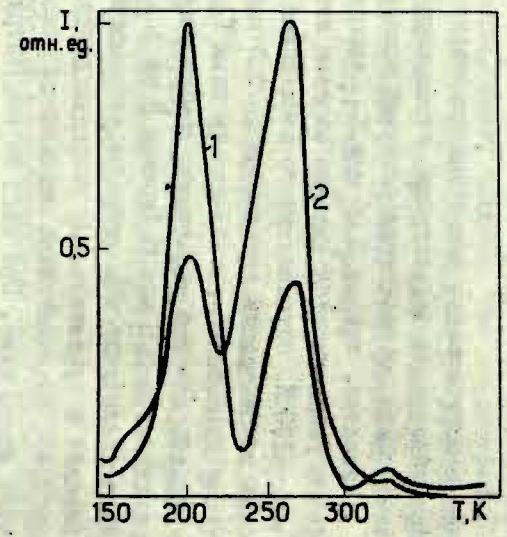
ния 45 кВ), а также неразложенным светом от лампы ДДС-30, который кварцевой оптикой фокусировался на образец. Для преимущественного возбуждения в таллиевых полосах поглощения использованы фильтры из чистого KBr и KJ. При измерении ТСЛ в некоторых случаях применяли возбуждение монохроматическим светом, который выделялся при помощи монохроматора МДР-2.

Термостимулированную люминесценцию измеряли со скоростью 0,1 $K \cdot c^{-1}$. Методика исследования спектров ФТВ рассмотрена в работах [7,8]. Для измерения интенсивности люминесценции использовали метод счета фотонов, что позволило существенно повысить чувствительность и точность. Спектры ФТВ всех образцов определяли в следующем температурном режиме: среднее время одной осцилляции температуры $\Delta t_{ср}$ - 80 с, прирост максимальной температуры одной осцилляции к следующей $\Delta T_{макс} = 0{,}5 \cdot T_{макс} \cdot 10^{-2}$ K, глубина осцилляции $\Delta T_0 = 8 \cdot T_{макс} \cdot 10^{-2}$ K. Фон температурно-независимой туннельной люминесценции при расчете средних энергий тепловой ионизации учитывался по методике, описанной в работе [8].

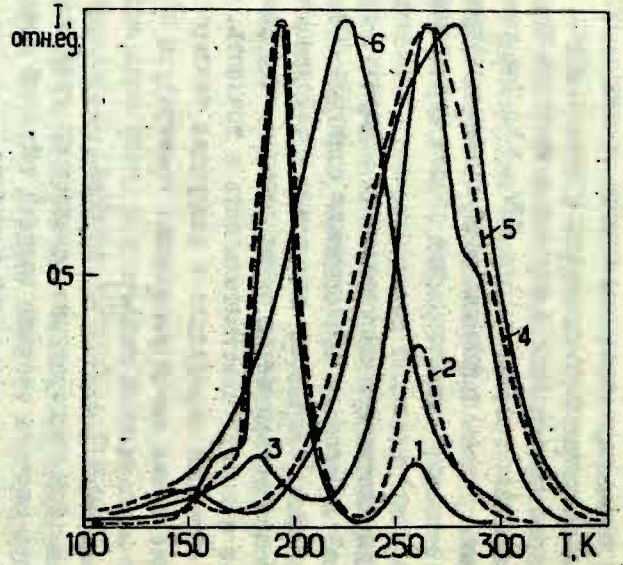
Результаты

Появление и исчезновение различных электронных центров захвата при увеличении концентрации активатора наглядно видны по измерениям термостимулированной люминесценции (рис. 1). Известно, что до 0,05 мол.% концентрации таллия постепенно увеличивается главным образом интенсивность пика $T_{макс}$ =190 K, обусловленного ионизацией Tl^{0}-центров. Увеличение концентрации активатора до 0,3 мол.% приводит к заметному нарастанию интенсивности пика $T_{макс}$ =260 K (кривая 2 на рис.1), который становится доминирующим при концентрации активатора 1,0 мол.% (кривая 3 на рис.1).

Дальнейшее увеличение концентрации активатора до 3,0 мол.% приводит к существенному уширению основного пика ТСЛ (кривые 3,4). Незначительно повышается также температура максимума этого пика. При этих же концентрациях ак-



Р и с. 2. ТСЛ кристаллов KBr-Tl, возбужденных интегральным светом ($h\nu < 6,2$ эВ) в течение 10 минут с концентрацией таллия (мол.%): 1 - 0,1; 2 - 0,3.



Р и с. 1. ТСЛ кристаллов KBr-Tl, рентгенизованных при 80 К в течение 0,5 минут с концентрацией таллия (мол.%): 1 - 0,1; 2 - 0,3; 3 - 1,0; 4 - 3,0; 5 - 6,0; 6 - 10,0.

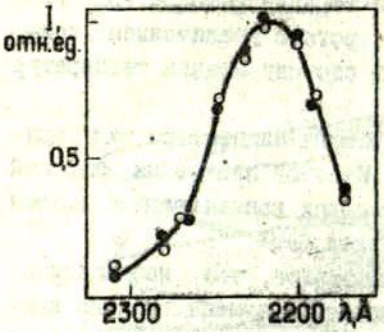
тиватора имеется широкий пик в интервале температур 100-170 К, температура максимума которого с увеличением концентрации активатора смещается в сторону низких температур (кривые 4,5).

При более высоких концентрациях активатора вид кривой ТСЛ существенно изменяется. Имеется лишь один широкий пик, который при экстремально высоких концентрациях смещен в сторону низких температур (кривая 6).

Спектральные измерения показывают, что наблюдаемые при увеличении концентрации активатора изменения вида кривых ТСЛ обусловлены образованием сложных таллиевых центров захвата. Действительно, во всей рассмотренной концентрации таллия вид кривых ТСЛ качественно не изменяется, если переходить к возбуждению интегральным светом с $h\nu < 6,2$ эВ (кривые 1,2 на рис.2). Известно [2], что свет данной длины волн преимущественно поглощается активатором, т.е. происходит фототермическая ионизация таллия и заполнение в основном только электронных центров захвата, что подтверждается также существенным возрастанием в наших экспериментах эффективности запасания светосуммы при повышении температуры возбуждения образца от 80 до 150 К. Спектр фотосоздания сложных центров таллия оказался практически одинаковым со спектром создания Tl° -центров (см.рис.3). На этом рисунке представлена зависимость интенсивности Tl° -пика и пика $T_{макс}$ =260 К от длины волны возбуждающего света в образце с концентрацией таллия 1,0 мол.%. Максимум в спектре фотосоздания находится при $h\nu$ =5,6 эВ и совпадает с максимумом В - полосы поглощения Tl^{+}. В А -полосе поглощения рекомбинационная люминесценция не возбуждается.

Результаты измерений методом ФТВ образцов с различными концентрациями активатора представлены на рис.4. В области концентраций таллия до 0,3 мол.% в спектре ФТВ проявляются две группы центров захвата, соответствующие ионизации Tl° -центров и центров, ответственных за пик ТСЛ $T_{макс}$ =260 К (кривая 1 на рис.4).

Из теоретического рассмотрения метода ФТВ следует,



Р и с. 3. Спектр создания термостимулированной люминесценции в пиках $T_{макс}$ =190 К (•) и $T_{макс}$ =260 К (•).

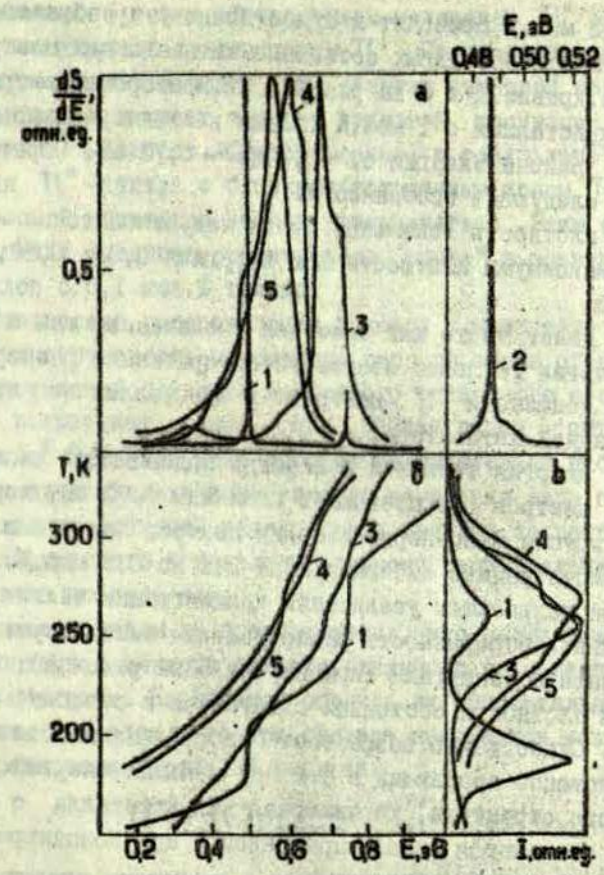
что вид спектра ФТВ приближенно соответствует функции распределения центров захвата по энергиям тепловой ионизации, т.е. характеризует плотность локальных состояний.

В данном случае каждая группа центров захвата в спектре ФТВ представлена узким, практически моноэнергетическим пиком, который, однако, имеет небольшое по амплитуде высокоэнергетическое "крыло", т.е. неоднородное уширение (см.кривую 2 на рис. 4). Следовательно основная доля центров захвата каждой группы характеризуется постоянной энергией тепловой ионизации, равной 0,49 и 0,72 эВ. Обнаруженное неоднородное уширение свидетельствует о том, что при различных рассмотренных концентрациях таллия с относительно небольшой вероятностью имеет место возмущение соответствующих центров захвата другими ионами активатора.

Обсуждение

Приведенные экспериментальные данные показывают, что при концентрации активатора порядка 0,1 мол.%, кроме одиночных Tl° -центров, в заметной концентрации появляются новые электронные центры захвата. Их концентрация растет сверхлинейно с повышением концентрации активатора. Поэтому предполагается, что пик ТСЛ $T_{макс}$ =260 К обусловлен ионизацией парных центров захвата $(Tl_2)^+$. Это не противоречит также результатам исследования люминесцентных характиристик активатора при рассматриваемых концентрациях [2].

Относительно небольшое увеличение концентрации тал-



Р и с. 4. Результаты исследования кристаллов KBr-Tl методом ФТВ.

а) спектр ФТВ; б) температурная зависимость средней энергии; в) температурная зависимость высвеченной светосуммы в цикле (кривая ТСЛ). Концентрация таллия (мол.%): 1 - 0,1; 2 - 0,1; 3 - 1,0; 4 - 3,0; 5 - 6,0.

лия от 0,3 мол.% приводит к существенному преобразованию вида плотности локальных состояний активаторных центров захвата (см.кривые I и 3 на рис.4). Активаторные центры захвата в кристаллах с I мол.% таллия квазинепрерывно распределены в районе энергий от ~0,3 до ~ 0,75 эВ. Обратим внимание на следующие особенности:

а) плотность локальных состояний немонотонна - наблюдаются максимумы плотности при энергиях 0,33; 0,57; 0,68 и 0,71 эВ;

б) имеет место как заметное увеличение, так и уменьшение энергии тепловой ионизации по сравнению с энергией тепловой ионизации Tl^0 -центров в кристаллах с небольшой концентрацией активатора;

в) энергия тепловой ионизации подавляющей части активаторных центров не превышает величины 0,72 эВ, характерной для группы моноэнергетических центров захвата в образцах с концентрацией активатора от 0,I до 0,6 мол.%.

При дальнейшем увеличении концентрации таллия сохраняется квазинепрерывность распределения активаторных центров захвата по энергиям (кривые 4 и 5 на рис.4,а). Основной максимум плотности состояний сдвигается в сторону меньших энергий. Существенно возрастает "хвост" плотности состояний, монотонно спадающий в сторону меньших энергий. Вследствие этого структура, характерная для кристалла с I мол.% таллия, становится менее выраженной и при концентрации активатора I0 мол.% пропадает.

Относительная концентрация парных центров захвата заметно больше той, которую можно ожидать из предположения о равновероятном статистическом распределении таллия в кристалле, т.е. ионам таллия энергетически выгодно объединяться в пары. Измерения поляризации люминесценции парных центров при фотовозбуждении внутрицентровой люминесценции показывают, что они вероятнее всего имеют конфигурацию Tl-Hal-Tl [2].

Естественно, в кристалле будут встречаться также пары близкорасположенных ионов таллия, находящихся в других координационных сферах один относительно другого. При за-

хвате электрона таким образованием возникает Tl° -центр захвата, возмущенный другим ионом Tl^{+}. По результатам исследования методом ФТВ видно, что энергия тепловой ионизации Tl_2^{+} -центров превышает энергию тепловой ионизации изолированных Tl° -центров. Следовательно, в результате взаимодействия Tl° -центра с близкорасположенным ионом Tl^{+} энергия тепловой ионизации должна увеличиваться. Этим объясняется наличие высокоэнергетического "крыла" в спектре ФТВ кристаллов с 0,1 мол.% таллия.

Статистика распределения примеси в кристалле показывает, что вероятность нахождения второго атома примеси в непосредственной близости выбранного одиночного атома существенно возрастает лишь при концентрации активатора ~ 1 мол.%.* При этой концентрации действительно наблюдаются наиболее существенные качественные изменения вида плотности локальных состояний активаторных центров захвата - переход от дискретного к квазинепрерывному распределению центров захвата по энергиям.

Далее исходим из предположения, что максимумы плотности состояния центров захвата связаны с возмущенными Tl° - и Tl_2^{+} -центрами. Попытаемся оценить их относительную концентрацию. Допустим, что при синтезе кристаллов устанавливается равновесие согласно реакции

$$Tl^{+} + Tl^{+} \rightleftharpoons Tl_2^{++}$$

и концентрации одиночных и парных центров определяются соотношением

$$\frac{[Tl^{+}]^2}{[Tl_2^{++}]} = K.$$

Константу реакции к можно приближенно оценить по отношению площадей под соответствующие пики на кривых ТСЛ кристаллов

---

* Вероятность нахождения во 2+3+4+5 координационных сферах примесного атома при данной концентрации составляет для KBr соответственно 12,5 % при концентрации 0,3 мол.%, 34 % - при 1 мол.%, 61 % - при 3 мол.%.

с 0,I и 0,3 мол.% таллия. Расчет дает, что при концентрации активатора I мол.% Tl° -центры должны составить примерно I/4 от всех центров захвата. Обратимся теперь к зависимости высвеченной светосуммы от температуры (кривая 3 на рис.4,в). Соответствующая часть всей светосуммы высвечивается в районе температур до ~ 250 К, в котором происходит ионизация центров захвата с энергиями тепловой ионизации от ~ 0,3 до ~ 0,6 эВ (см.кривую 3 на рис.4,б). Таким образом, максимумы плотности локальных состояний при 0,33 и 0,57 эВ следует приписать возмущенным Tl° -центрам. Образование двух масимумов плотности состояний Tl°-центров рассматривается как результат двух различных механизмов возмущения. Максимум плотности состояний при 0,33 эВ обусловлен ионизацией тех Tl° -центров, которые возмущены кулоновским полем близкорасположенных положительно заряженных ионизованных центров люминесценции (напр., ионов Tl^{++}), уменьшающих энергию тепловой ионизации. Максимум плотности состояний при 0,57 эВ соответствует тем Tl° -центрам, в окружении которых находится один или несколько ионов Tl^{+} (см.выше).

Из таких соображений следует, что максимумы плотности состояний активаторных центров захвата при 0,68 и 0,7I эВ связаны с ионизацией возмущенных Tl_2^{+} -центров. Однако не исключено, что один из максимумов плотности локальных состояний соответствует ионизации так называемых тройных центров захвата и (или) центров, состоящих их четырех ионов таллия. При равновероятном распределении по кристаллу они могут образоваться в результате случайного объединения соответственно одиночного с парным активаторным центром и двух парных активаторных центров. В работе [2] сделан вывод, что такие центры действительно существуют и проявляются в спектрах излучения и спектрах возбуждения внутрицентровой люминесценции. Относительно парных центров достоверно можно предсказать лишь эффект из возмущения кулоновским полем - уменьшение энергии тепловой ионизации. Как изменяется энергия тепловой ионизации при возмущении парного центра захвата другими ионами Tl^{+} и какова энергия тепловой ионизации более сложных ассоциатов таллия, в настоящее время

сказать трудно. Единственным экспериментальным фактом, по-видимому, является то, что высокоэнергетический "хвост" плотности локальных состояний превышает энергию тепловой ионизации парных активаторных центров захвата (кривые I,3 на рис.4,а). Можно предполагать, что ассоциация ионов таллия ведет к увеличению энергии тепловой ионизации соответствующих центров захвата и максимум плотности состояний при 0,7I эВ в кристаллах с I мол.% таллия обусловлен ассоциатами таллия.

При дальнейшем повышении концентрации активатора структура плотности локальных состояний активаторных центров захвата, характерная для концентрации I мол.%, становится менее выраженной. Одновременно энергия максимума плотности локальных состояний постепенно уменьшается. При столь высокой концентрации активатора эффекты возмущения одного примесного иона другим так сильны, что нет смысла выделять определенные типы центров. Процессы делокализации, захвата, миграции и излучательной рекомбинации электронных возбуждений происходят в единой сетке взаимодействующих дефектов кристаллической решетки.

ЛИТЕРАТУРА

I. Була В.Г., Тале И.А. Исследование взаимодействия заряженных центров по спектрам энергии тепловой ионизации ловушек в KBr. - "Изв.АН СССР. Сер.физ", I974, т.38, с. I277-I280.

2. Гиндина Р.И., Зланго А.А., Хаав А.А., Маароос А.А., Цирк А.А. Центры люминесценции в монокристаллах KBr-TlBr с концентрацией до 20 мол.%. - "Оптика и спектроскопия", I973, т.34, с.II7-I23.

3. Гиндина Р.И., Маароос А.А., Хаав А.А. О природе основных центров люминесценции в кристаллофосфоре KCl-Tl.- "Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР", I964, № 30, с.I6-26.

4. Herb G.K., Fontana M.P., Van Sciver W.J. Characteristics of the Thallous Dimer Center in Sodium Iodide. - "Phys.Rev.", 1968, vol.168, p.1000-1007.

5. Зазубович С.Г. Поляризационная люминесценция парных таллиевых центров в щелочно-галоидных кристаллах. - "Оптика и спектроскопия", 1970, т.28, с.728-736.

6. Müürsepp T., Xaev A. X-Ray Difraction Study of the Systems KCl - TlCl and KBr - TlBr. - "Phys.status solidi,a", 1972, vol.13, p. K133-K135.

7. Була В.Г., Тале И.А. Алгоритмизация измерений спектров фракционного термовысвечивания в ионных кристаллах с применением УВМ. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, т.193, с.197-223.

8. Була В.Г., Тале И.А. Определение спектров фракционного термовысвечивания в кристаллах KBr и KBr-Tl. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, т.206, с.52-65.

Статья поступила 28 января 1976 г.

УДК 535.37

Я.А.Валбис, З.А.Рачко

О МЕХАНИЗМАХ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ ВБЛИЗИ КРАЯ СОБСТВЕННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ ОКИСЛОВ С ШИРОКОЙ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНОЙ

Обсуждаются возможные механизмы люминесценции вблизи края собственного поглощения в окислах с широкой запрещенной зоной: излучательная аннигиляция нерелаксированных и релаксированных экситонов, излучательная рекомбинация через изовалентные изоэлектронные примеси, рекомбинация через донорные и акцепторные центры, излучательные переходы с переносом заряда, внутрицентровые переходы в примесных ионах. В качестве примера приведены данные о люминесценции в окиси магния с примесями лития и фтора.

В последнее время растет количество работ по исследованию оптических свойств материалов с широкой запрещенной зоной. Это объясняется, с одной стороны, возрастающими потребностями науки и техники в материалах с широкой областью прозрачности и, с другой стороны, реальными успехами в получении достаточно чистых и совершенных монокристаллов таких материалов.

Наряду с данными о спектрах поглощения немалый интерес представляют также результаты исследования люминесценции широкозонных материалов в области края собственного поглощения. При ширине запрещенной зоны $E_g > 6,5$ эВ возможно получение рекомбинационного излучения в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области спектра и создание твердотельных источников некогерентного и когерентного излучения. В настоящее время ВУФ-люминесценция сравнительно подробно изучена в отвердевших благородных газах (см., напр., обзор [I]), однако работ по люминесценции твердых тел в этой области спектра крайне мало [2,3]. Рансименом [2] была обнаружена ВУФ-люминесценция номинально чистого лейкосапфира (Al_2O_3) при рентгеновском возбуждении, но природа люминесценции не была окончательно установлена. Значительно позднее в MgO

была получена люминесценция, совпадающая по спектральному положению с первыми полосами экситонного поглощения [3]. Механизм этой люминесценции также требует дальнейших исследований.

Для подбора и разработки ВУФ-люминофоров целесообразно провести рассмотрение механизмов люминесценции в материалах с широкой запрещенной зоной. Большую группу широкозонных кристаллов составляют галогениды (в основном фториды и хлориды) щелочных и щелочноземельных металлов, однако они вряд ли могут оказаться перспективными ВУФ-люминофорами, так как собственные электронные возбуждения в них претерпевают сильную аксиальную релаксацию и полосы излучения значительно смещены в длинноволновую сторону от края фундаментального поглощения. Более применимыми материалами для ВУФ-люминофоров, по-видимому, следует считать окиси бериллия, магния, алюминия, кремния и различные сложные окислы на их базе. Оптические и радиационные свойства MgO, Al_2O_3, SiO_2 достаточно подробно изучены, несколько менее в этом аспекте изучена BeO. Все эти материалы в химическом отношении весьма стойкие, обладают оптимальными механическими, тепловыми и другими физическими свойствами.

Какие же это механизмы, по которым в вышеуказанных материалах совершается излучение в области края собственного поглощения?

Это, во-первых, излучательная аннигиляция нерелаксированных экситонов, обнаруженная в окиси магния [3]. Проведенные в нашей лаборатории и в Тарту [4] измерения катодолюминесценции неактивированной Al_2O_3 показали, что в этом материале излучение в районе экситонных переходов (9,0-9,1 эВ) по крайней мере на два три порядка слабее излучения в районе 7-8 эВ. Причиной отсутствия в Al_2O_3 излучательной аннигиляции нерелаксированных экситонов или малой ее эффективности может быть диссоциация экситонов (на это указывает заметная фотопроводимость в экситонной области) с последующей рекомбинацией носителей заряда через собственные или примесные локальные уровни. Не исключено, что одна из полос люминесценции в районе 7-8 эВ обусловлена излучательной аннигиляцией релаксированных экситонов.

В SiO_2 также причиной малой интенсивности люминесценции нерелаксированных экситонов в районе 10,3 эВ или отсутствия ее, по-видимому, являются конкурирующие каналы диссипации энергии, приводящие в частности к сильной люминесценции в видимой области спектра. Диссоциация экситонов в этом материале значительно менее вероятна, но возможны различные механизмы релаксации экситонов и передачи их энергии центрам люминесценции.

Во-вторых, это излучательная рекомбинация на изовалентных изоэлектронных примесях, хорошо изученная в полупроводниках (см., напр., обзор [5]). Но пока нет никаких доказательств, что этот механизм люминесценции осуществляется в широкозонных окислах. По данным масс-спектрометрического анализа в MgO всегда присутствуют изоэлектронные примеси - кальций (порядка 10^{-3}%) и сера ($\sim 10^{-3}$%), однако их влияние на люминесценцию MgO не изучено. Предварительные опыты по выяснению влияния кальция на краевую люминесценцию MgO, проведенные в нашей лаборатории, показали, что увеличение концентрации этой примеси до $\sim$1 мол.% не вызывает существенного изменения спектра и появления новых полос. Это может быть обусловлено близким сходством псевдопотенциалов кальция и магния [6], в результате чего примесь не образует локального уровня в запрещенной зоне основного материала. Возможно, что более сильное возмущение электронных состояний MgO дали бы примеси Be или Sr, которые больше отличаются по псевдопотенциалу от Mg [6].

Преднамеренное введение серы в монокристаллы окислов* является сложной задачей, поэтому не удалось выяснить, оказывает ли эта примесь влияние на люминесценцию окислов. Значительное отличие по псевдопотенциалу для кислорода и серы [6] позволяет ожидать, что примесь серы будет образовывать локальные уровни в запрещенной зоне окислов. Следует отметить, что возбужденные состояния, создающиеся на изоэлектрон-

---

* Примечание. По ходу подготовки макета авторам стало известно о существовании американского патента №2573817 от 6 ноября 1951 года, в котором патентуется введение серы в окись цинка совместной прокалкой порошкообразной окиси цинка с сульфидом цинка. Спектры излучения люминофора в описании патента не приведены.

ных примесных центрах в результате рекомбинации носителей заряда или захвата экситона, по электронной структуре мало отличаются от экситонов, поэтому их можно рассматривать как "связанные экситоны".

В-третьих, в широкозонных окислах возможна рекомбинационная люминесценция через донорные и акцепторные центры, но она в этих материалах до сих пор не изучена. В работе [7] подчеркивается, что, например, MgO можно рассматривать как широкозонный полупроводник и, следовательно, протекающие в ней явления должны быть аналогичны явлениям в "обычных" полупроводниках.

Термины донор и акцептор в применении к изолятору типа MgO звучат непривычно потому, что практически всегда мы имеем дело с компенсированным материалом - компенсация осуществляется обычно примесями или собственными дефектами (вакансиями). В кристаллах типа MgO возможны как донорные, так и акцепторные центры двух типов - в зависимости от подрешетки, в которой они располагаются.

В катионной подрешетке примеси элементов первой группы (Li, Na) образуют акцепторные центры, локализующие при достаточно низких температурах дырки на соседних с ними ионах кислорода. В результате создаются так называемые $[Li]^0$- и $[Na]^0$-центры, которые детально изучены оптическими и радиоспектроскопическими методами [8,9]. Изолированные ионы типа Al^{3+} должны быть донорами и локализовать на себя электроны (при достаточно низких температурах) с образованием центров типа Al^{2+}. Такие центры экспериментально не изучены; некоторые их параметры рассчитаны теоретически [10]. Следует отметить, что "перекомпенсация" избыточного заряда иона Al^{3+} соседней катионной вакансией приводит к созданию акцепторного центра, захватывающего дырку с образованием V_{Al} -центра [11].

В анионной подрешетке донорные состояния образуются примесными ионами типа F^-. Соответствующие центры изучены в BeO [12]; по аналогичным центрам в других окислах пока нет данных. В MgO хорошо изучены "перекомпенсированные" катионной вакансией дырочные V_F -центры [11]. Нам неизвестны экс-

периментальные исследования примесных центров элементов пятой группы (напр., азота), замещающих ионы кислорода. Такие центры должны обладать акцепторными свойствами [10].

Мы провели экспериментальные исследования катодолюминесценции в окиси магния с примесями лития и фтора и показали, что в этом материале наблюдается эффективная люминесценция (см. рис.). Система MgO(Li,F) была выбрана на основе следующих соображений: I) примеси лития и фтора встраиваются в кристаллическую решетку MgO, свойства ряда создаваемых ими центров детально изучены оптическими и радиоспектроскопическими методами; система MgO(Li,F) весьма технологична, LiF используется в качестве плавня при горячем вакуумном прессовании керамических изделий из MgO, причем практически весь LiF растворяется в решетке MgO [13].

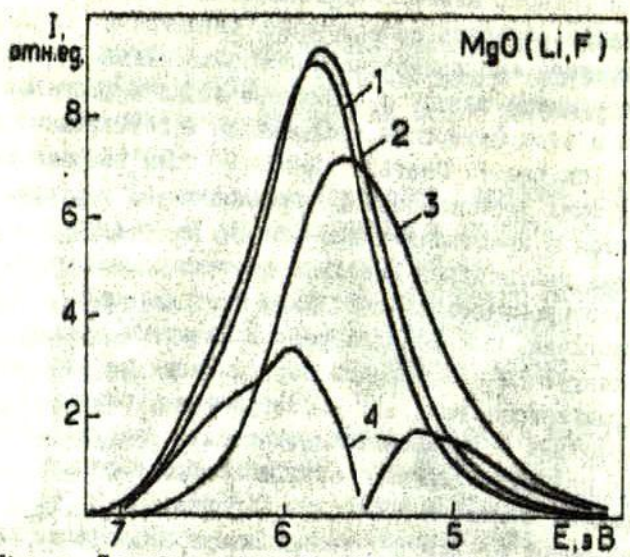
Прозрачные в видимой области спектра керамические образцы MgO получены горячим вакуумным прессованием MgO с концентрацией плавня LiF порядка 0,8 вес.%.* В технологическом процессе происходит уменьшение концентрации лития и фтора, причем концентрация лития уменьшается быстрее и поэтому в образцах создается некоторый избыток концентрации фтора по сравнению с концентрацией лития. Спектры люминесценции измерены при помощи вакуумного монохроматора типа Сейа-Намиока в районе 4-10 эВ. Образцы возбуждали пучком электронов (25 кВ, 10^{-5} А/см^2).

При 85 К в спектре излучения образца MgO(Li,F) в районе 4-7 эВ доминирует полоса с максимумом около 5,85 эВ и с выраженным отклонением от гауссовой формы на коротковолновом спаде. Повышение температуры до 215 К вызывает смещение полосы на 0,05 эВ в сторону длинных волн. Переход к температуре 330 К сильно изменяет форму и положение суммарной полосы излучения. По-видимому, проявляется термическое тушение подполос люминесценции в районе 5,8-7,0 эВ и усиление полос излучения в районе 4-5,4 эВ.

Люминесценция в районе 4-7 эВ обусловлена в основном введенными примесями, так как в чистых монокристаллических и поликристаллических образцах (спрессованных) излучение в этой области по крайней мере на два три порядка слабее

---

* Авторы благодарны Л.В.Удаловой за предоставление образцов.



Р и с. Спектры катодолюминесценции керамического образца MgO(Li,F) (возбуждение электронами с энергией 25 кэВ, плотность тока 10 мкА/см^2) при температуре 85 (1), 215 (2) и 330 К (3); разность спектров при 215 и 330 К (4).

(см., напр., [3]). Основная полоса излучения с максимумом при 5,8 эВ обусловлена, по-видимому, рекомбинацией электронов с дырками, локализованными на ионах кислорода рядом с примесными ионами лития (на $[Li]^0$-центрах). Такая гипотеза согласуется с тем, что $[Li]^0$-центры начинают разрушаться с одновременным освобождением дырок при температуре ~ 200 К - при той же температуре постепенно начинается термическое тушение соответствующей люминесценции.

Излучение в районе 6-7 эВ может быть обусловлено рекомбинацией через донорные центры фтора и через донорно-акцепторные пары с различными расстояниями между партнерами. Излучательная рекомбинация через донорные уровни представляется маловероятной [5], так как нет основания ожидать в MgO выполнения условия $m_h \gg m_e$.

Рекомбинация через донорно-акцепторные пары вполне возможна, особенно с учетом сравнительно большей глубины акцепторного уровня. На туннельный характер излучения в этом районе спектра указывает длительное послесвечение, на-

блюдаемое при 80 К после возбуждения образца примерно при 200 К. Открытым остается вопрос о распределении донорно-акцепторных пар по расстояниям между партнерами, в частности о вероятности образования "молекулярных" изоэлектронных центров, содержащих донор и акцептор в соседних узлах решетки. Энергия связи между ионами лития и фтора значительно меньше энергии связи между ионами магния и кислорода, поэтому образование пары литий-фтор в ближайших соседних узлах решетки маловероятное. Однако ионы Li^+ и F^- обладают избыточным (и противоположным по знаку) зарядом по отношению к решетке, что должно приводить к их преимущественному (по отношению к статистическому) распределению на небольших расстояниях. Следовательно можно ожидать, что в системе $MgO(Li,F)$, близкой к равновесию, будет определенное превышающее среднестатистическое количество пар ионов Li и F, в которых партнеры расположены в ближайших координационных сферах.

Такой парный центр должен иметь значительно меньшую глубину дырочного уровня захвата, чем изолированный ион лития, и следовательно рекомбинационное излучение электрона с локализованной дыркой возможно при бо́льших энергиях. Электронный уровень захвата, обусловленный ионом фтора, при воздействии иона лития может быть вытеснен в зону проводимости, и пара в таком случае не может захватывать сперва электрон, а потом дырку.

В спектрах поглощения активированных кристаллов Al_2O_3 в ВУФ-области наблюдаются полосы поглощения, связанные с переносом заряда от ионов кислорода к трехвалентным примесным ионам переходных металлов, например, Ti^{3+} [14]. Обратный переход электрона может сопровождаться испусканием кванта излучения. Такое излучение изучено в ряде органических соединений [15], но до настоящего времени, насколько нам известно, не зафиксировано в неорганических материалах.

Кроме рассмотренных переходов, так или иначе включающих собственные энергетические состояния основания, возможны также внутрицентровые излучательные переходы в примесных ионах в ВУФ-области спектра, как это отмечается в недавней работе [16], посвященной исследованию спектров по-

глощения трехвалентных редкоземельных ионов в LaF_3. В примесных центрах наблюдается уменьшение энергии переходов на ~20% по сравнению с энергией переходов в свободных ионах, что необходимо учитывать при подборе ионов для люминофоров с определенной энергией квантов излучения.

Краткое рассмотрение возможных механизмов и немногочисленных экспериментальных данных по ВУФ-люминесценции широкозонных твердых тел показывает перспективность дальнейших исследований в этой области.

ЛИТЕРАТУРА

1. Фуголь И.Я., Савченко Е.В. Спектроскопия кристаллов инертных газов. - В кн.:Физика вакуумного ультрафиолетового излучения. Киев, 1974, с.193-226.

2. Runciman W.A. Sapphire Luminescence under X-Ray Excitation. - "Solid-State Communs.", 1968, vol.6, No.8, p.537-539.

3. Валбис Я.А., Калдер К.А., Куусманн И.Л., Лущик Ч.Б., Ратас А.А., Рачко З.А., Спрингис М.Е., Тийт В.М. Краевая люминесценция экситонов в кристаллах MgO в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. - "Письма в ЖЭТФ", 1975, т.22, вып.2, с.83-85.

4. Кузнецов А.И. Исследование электронных возбуждений и люминесценции чистой и активированной окиси алюминия. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тарту, 1975.

5. Dean P.J. Isoelectronic Traps in Semiconductors. - "J.Luminescence", 1973, vol.7, p.51-78.

6. Кохн М., Хейне В. Подгонка псевдопотенциалов под экспериментальные данные и дальнейшее их применение. - В кн.: Теория псевдопотенциала. М., 1973, с.55-294.

7. Pantelides S.T., Mickish D.J., Kunz A.B. Electronic Structure and Properties of Magnesium Oxide. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1974, vol.10, No.12, p.5203-5212.

8. Shirmer O.F. Trapped-hole Centers Containing Li in MgO, CaO, SrO. - "J.Phys.Chem.Solids", 1971, vol.32, p.499.

9. Abraham M.M., Unruh W.P., Chen Y. ENDOR Investigations of $[Li]^0$ and $[Na]^0$ Centers in MgO, CaO and SrO. - "Phys. Rev.B: Solid State", 1974, vol.10, p.3540-3545.

10. Ermoshkin A.N., Kotomin E.A., Evarestov R.A. Charge Distribution in Some Hole Centers in MgO. - "Phys.status solidi", 1976, vol.73, p.483-486.

11. Hughes A.E., Henderson B. Color Centers in Simple Oxides. - In: Point Defects in Solids. Vol.I. New York, London, 1972, p.381-490.

12. Reinberg A.R., Estle T.L. EPR Studies of the Fluorine Donor in BeO. - "Phys.Rev.", 1967, vol.160, No.2, p.263.

13. Волынец Ф.К., Удалова Л.В., Клещинский Л.И., Ванюхин Г.Н. Природа "активности" MgO, легированного LiF. - "Изв.АН СССР. Неорган.материалы", 1974, т.10, с.748.

14. Tippins H.H. Charge Transfer Spectra of Transition - metal Ions in Corundum. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1970 vol.1, p.126-135.

15. Prochorow J., Bernard E. Deactivation of an Excited Charge-transfer Complex. - "J.Luminescence", 1974, vol.8, p.471-483.

16. Heaps Wm.S., Elias R.L., Yen W.M. Vacuum Ultraviolet Absorption Bands of Trivalent Lantanides in LaF_3. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1976, vol.13, p.94-101.

Статья поступила 21 января 1976 г.

УДК 353.373;536,33

В.Е.Гравер, В.Э.Зирап, И.Я.Круминьш

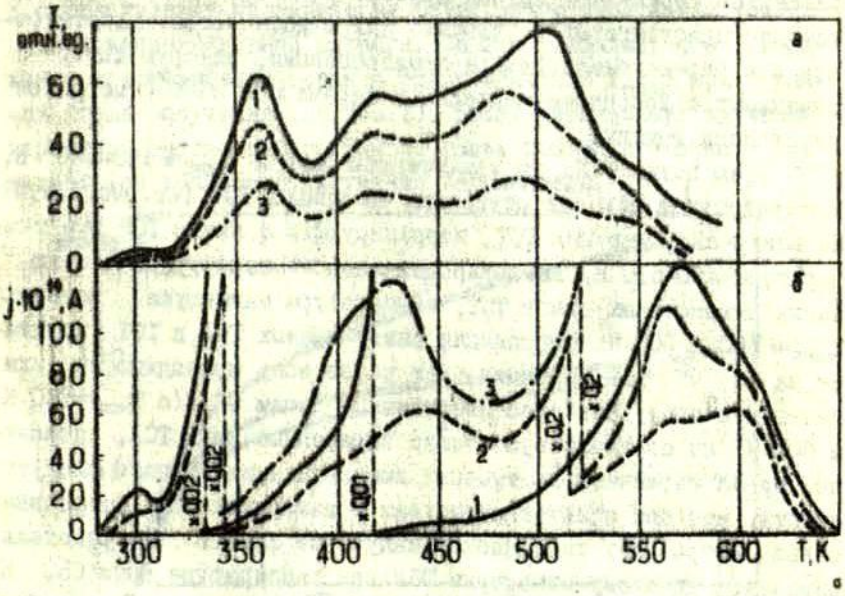
НАКОПЛЕНИЕ И ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИТТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫХ ГРАНАТАХ

Методом синхронного измерения термостимулированного тока и термостимулированной люминесценции исследованы накопление радиационных дефектов и процессы переноса в преднамеренно не активированных иттрий-алюминиевых гранатах, подвергнутых рентгеновскому облучению разной длительности при 290 К. В низкотемпературной области термостимулированной люминесценции и термостимулированного тока по методу Гарлика-Гибсона с применением фракционного нагрева определены энергии активации.

Иттрий-алюминиевые гранаты $Y_3Al_5O_{12}$(ИАГ) широко применяются в твердотельных лазерах [1]. Однако под воздействием света накачки, а также ионизирующего излучения параметры лазера изменяются [2,3], в связи с чем актуальным стал вопрос о подробном изучении процессов перелокализации носителей заряда. С целью устранения этих недостатков необходимо провести углубленные исследования накопления радиационных дефектов и процессов переноса энергии и заряда в ИАГ, но в настоящее время еще мало данных о структуре радиационных и собственных дефектов в ИАГ. Предполагается [4], что в окисных материалах данного класса под воздействием рентгеновского излучения новые собственные дефекты кристаллической решетки не образуются, а созданные излучением центры рекомбинации и захвата обусловлены перелокализацией носителей заряда на уже существующих структурных и примесных дефектах. Разделение структурных и примесных дефектов в ИАГ затруднено вследствие относительно высоких концентраций неконтролируемых примесей (присутствие этих примесей в первую очередь проявляется при измерениях оптических параметров), от которых в связи со сложностью синтеза кристаллов ИАГ пока трудно освободиться.

Методом синхронного измерения термостимулированного тока (ТСТ) и термостимулированной люминесценции (ТСЛ) исследованы процессы переноса энергии и заряда в кристалле ИАГ. По зависимости роста амплитуды пиков ТСЛ и ТСТ от продолжительности облучения проанализировано накопление радиационных дефектов. Методом начального подъема с применением многократной термоочистки определены энергии активации ТСТ и ТСЛ в некоторых пиках.

Для измерений были выбраны преднамеренно не активированные кристаллы ИАГ в виде пластин толщиной I мм и площадью I см^2, на которые серебряной пастой были нанесены контакты площадью 0,5 см^2 и охранное кольцо. Кристаллы возбуждались рентгеновским излучением разной продолжительности от трубки 0,8 БСВ2-W в режиме 50 кВ, I0 мА при температуре 290 К. После возбуждения, нагревая об-



Р и с. I. ТСЛ (а) и ТСТ (б) неактивированного ИАГ после рентгеновского облучения при 290 К продолжительностью: 2,5 (I), 5 (2) и I0 мин (3).

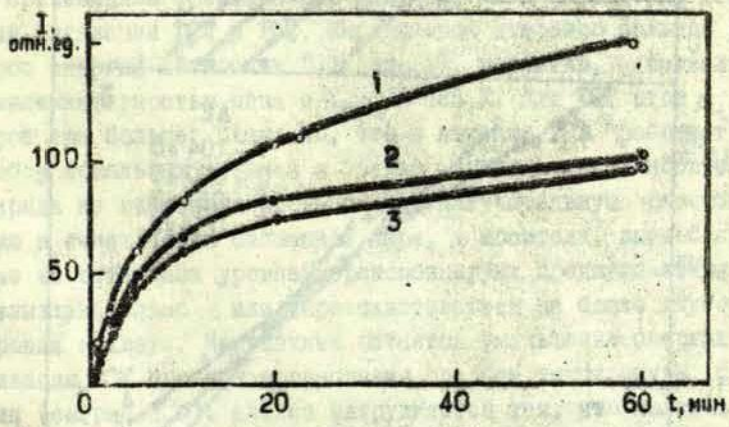
разец со скоростью 0,1 град/с, измеряли ТСТ и интегральную ТСЛ (с применением ФЭУ-39). Измерительная установка подробнее описана в [5,6].

Кривые ТСЛ (рис.1,а), полученные после рентгенизации разной продолжительности, содержат серию пиков (с температурами максимума $T_{макс} \approx 305, 365, 420$ и 490-510 К), интенсивность которых одинаково возрастает со временем облучения. Пики с $T_{макс} \approx 365$, 420 и 490-510 К наблюдались ранее также в ИАГ с примесью редкоземельных элементов Tb, Eu, Pr [7] и в ИАГ с примесью Gd, Dy, Nd [5,6] независимо от типа примеси. Отсюда предполагается, что локальные электронные уровни, связанные с этими пиками ТСЛ, обусловлены либо структурными дефектами, либо неконтролируемыми примесями других элементов, например, элементов переходной группы железа. По данным работы [8] последние присутствуют в "чистых" ИАГ в количестве, достаточном для определения спектра люминесценции, которую автор связывает с донорно-акцепторными парами $\{Me^{2+}-Me^{4+}\}$ металлов переходной группы.

Всем пикам ТСЛ, за исключением пика с $T_{макс} \approx 490-510$ К, соответствует пик или ступенька на кривых ТСТ (см.рис.1,а,б). Не исключено, что пик ТСТ, коррелирующий с пиком ТСЛ при температуре 490-510 К, замаскирован низкотемпературной частью самых интенсивных пиков ТСТ, температура максимума которых $T_{макс} \approx 560$ и 600 К. Корреляция пиков кривых ТСЛ и ТСТ указывает на то, что рекомбинация идет через зону проводимости или валентную зону. Наиболее интенсивным пикам ТСТ (с $T_{макс} \approx 560$ К и 600 К) не соответствуют четко выраженные пики ТСЛ, вероятно, из-за термического тушения люминесценции. Однако следует учесть, что при этих температурах в измерительной установке сильно возрастает термическое излучение самого нагревателя образца, поэтому измерение ТСЛ при температуре выше 550 К затруднено. Тем не менее слабая ТСЛ некоторых сильно возбужденных образцов наблюдалась даже при температуре выше 600 К, так что и при этих температурах не происходит полного термического тушения.

Число электронов, высвобожденных в обоих высокотемпературных пиках ТСТ, весьма велико. После 10-минутного облучения заряд, прошедший через образец во время термовысвечивания этих пиков, равен $5,6 \cdot 10^{-6}$ Кулона, что соответствует $3,5 \cdot 10^{13}$ электронов, если предположить, что все носители заряда прошли полностью расстояние от одного электрода к другому. В действительности же число термически высвобожденных носителей заряда, учитывая рекомбинацию и повторный захват, может быть на несколько порядков больше. При облучении продолжительностью в 1 час величина аккумулированного заряда возрастает еще на два порядка.

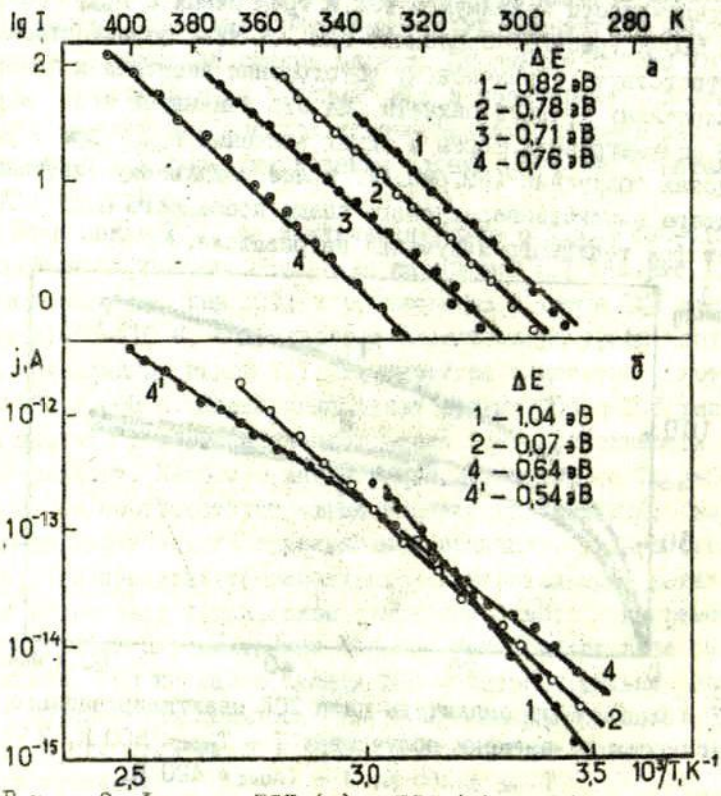
Накопление радиационных дефектов в зависимости от дозы (здесь продолжительности) облучения прослеживалось по росту интенсивности максимумов ТСЛ в трех пиках с $T_{макс}$ = 365, 420 и 500 К (рис.2). Последний пик ТСЛ явно неэлементарный и соответствует термическому опустошению нескольких близко расположенных уровней захвата. На это указывает его выраженно асимметричная форма и сдвиг значения $T_{макс}$ при разных дозах облучения (см.рис.1). Более детальному изучению характера высокотемпературного спада последнего пика ТСЛ мешает фон теплового излучения нагревателя.



Р и с. 2. Рост амплитуды пика ТСЛ неактивированного ИАГ в зависимости от времени облучения: 1 - $T_{макс}$ = 500 К, 2 - $T_{макс}$ = 365 К, 3 - $T_{макс}$ = 420 К.

Все три кривые накопления дефектов (см.рис.2) стремятся к насыщению, которое, очевидно, обусловлено ограниченным числом существующих в кристалле центров захвата и излучательной рекомбинации носителей заряда. Создание рентгеновским излучением новых центров излучательной рекомбинации в регулярных узлах ИАГ, по-видимому, маловероятно. Дорадиационными дефектами, способными стать центрами излучательной рекомбинации, могут быть как собственные дефекты решетки, например, вакансии, так и примесные ионы.

Построение кривых накопления радиационных дефектов по данным ТСТ затруднено из-за сильного перекрывания пиков. Из рис.1,б видно, что с увеличением дозы облучения начальная часть высокотемпературных пиков ТСТ закрывает низкотемпе-



Р и с. 3. Фракции ТСЛ (а) и ТСТ (б) в координатах Аррениуса и соответствующие энергии активации.

ратурные пики. Этот факт объясняется тем, что при увеличении дозы облучения скорость роста интенсивности высокотемпературных пиков намного больше, чем низкотемпературных. Если интенсивность пиков ТСЛ в зависимости от дозы облучения растет сублинейно (см.рис.2), то интенсивность высокотемпературных пиков ТСТ растет даже сверхлинейно. Возможно, что причиной такого неодинакового роста интенсивности низко- и высокотемпературных пиков является конкуренция между процессами заселения соответствующих уровней захвата. Благодаря большей вероятности захвата при малых дозах преимущественно заселяются уровни захвата, соответствующие низкотемпературным пикам ТСТ, и лишь после насыщения этого процесса при больших дозах начинается заселение уровней захвата, соответствующих высокотемпературным пикам. Кроме того, во время нагрева в результате повторных захватов подавляется перенос заряда в низкотемпературной области кривой ТСТ и дополнительно заселяются уровни захвата, опустошаемые при высоких температурах. С ростом температуры вероятность такой перелокализации падает и, следовательно, растет время жизни носителей заряда в свободном состоянии.

В низкотемпературной области методом Гарлика-Гибсона, с применением фракционного нагрева, была определена энергия активации ТСЛ и ТСТ. Наблюдается довольно большой разброс энергий активации ТСЛ (рис.3), вероятно, вызванный неэлементарностью пика с $T_{макс}$ = 365 К. Для ТСТ этот разброс еще больше. Возможно, что в явлении ТСТ "работает" набор локальных уровней и только высвобождение носителей заряда из некоторых уровней дает излучательную рекомбинацию в генетически связанной паре, а носители, высвобожденные из остальных уровней, рекомбинируют преимущественно безызлучательно или перезахватываются на более глубокие уровни захвата. Непонятным остается уменьшение энергии активации ТСТ по мере возрастания средней температуры фракции (см.рис.3,б). Анализ затрудняется тем, что явление ТСТ определяется процессами термического высвобождения носителей заряда с уровня захвата, процессами их миграции и локализации, а также условиями и явлениями, происходящими

в приконтактной области образца, которые также могут меняться в зависимости от температуры и от степени опустошения уровней захвата.

Выводы

1. ТСЛ кристаллов ИАГ связана с рекомбинацией носителей заряда через зону проводимости или валентную зону, что подтверждается корреляцией ТСЛ и ТСТ.

2. Стремление зависимости амплитуд пиков ТСЛ от дозы облучения к насыщению показывает, что рентгеновским излучением не создаются новые структурные дефекты - потенциальные центры излучательной рекомбинации. Предполагается, что пики ТСЛ вызваны локализацией зарядов и излучательной рекомбинацией на дорадиационных дефектах кристалла ИАГ.

3. Конкуренция при заполнении мелких и глубоких уровней захвата носителей заряда в случае малых доз приводит к росту низкотемпературных пиков с $T_{макс} < 450$ К, а в случае больших доз - к быстрому росту высокотемпературных пиков с $T_{макс} > 450$ К.

4. Уменьшению энергии активации ТСТ по мере опустошения низкотемпературных ловушек пока трудно найти объяснение.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каминский А.А., Осико В.В. Неорганические лазерные материалы с ионной структурой. - "Изв.АН СССР. Неорган.материалы", 1970, т.6, с.629-696.

2. Czarniewski V. Spectral Filter for a Nd:YAG Pumping Cavity. - "Appl.Opt.", 1971, vol.10, No.6, p.1460-1461.

3. Arsenev P.A., Bienert K.E., Francke R., Kustov E.F., Linda I.G. Properties of YAG-Nd, Li Laser Crystals. - "Phys. status solidi,a", 1973, vol.15, No.1, p.K71-K73.

4. Сильвестрова И.М. Электрические свойства корунда и радиационные эффекты в рубине и лейкосапфире. - В кн.: Рубин и сапфир. М., 1974, с.209-218.

5. Гравер В.Е., Зирап В.Э., Круминьш И.Я. Люминесценция и перенос зарядов в иттрий-алюминиевых гранатах с редкоземельной примесью. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1974, т.38, №6, с.1207-1209.

6. Гравер В.Е., Зирап В.Э., Круминьш И.Я., Линда И.Г. Явления аккумуляции в иттрий-алюминиевых гранатах после β- и γ-облучения. - "Изв.АН Латв.ССР. Сер.физ. и техн.наук", 1975, №1, с.29-33.

7. Батыгов С.Х., Воронько Ю.К., Денкер Б.И., Майер А.А., Осико В.В., Радюхин В.С., Тимошечкин В.И. Центры окраски в кристаллах $Y_3Al_5O_{12}$. - "Физ.твердого тела", 1972, т.14, №4, с.977-980.

8. Bernhardt Hj. Formation of Biparticles in Nominally Undoped $Y_3Al_5O_{12}$ Crystals. - "Phys.status solidi, a", 1975, vol.31, p.365-370.

Статья поступила 24 января 1976 г.

СОДЕРЖАНИЕ

1. ГАЙЛИТИС А.А. Термические и калорические свойства идеальных ионных кристаллов в рамках точно решаемой модели, учитывающей нелинейность колебаний ионов...3

2. ЗИТАРС И.Р. Расчет возмущенных компенсаторами заряда валентных колебаний сульфат-иона в щелочно-галоидной матрице.....36

3. ЗЕЙКАТС В.П., РОДИОНОВ А.Н. Определение равновесных концентраций дефектов в KCl и KBr с примесью сульфат-ионов.....48

4. КАНДЕРС У.К. Роль туннельной люминесценции при определении пространственного расположения дефектов в щелочно-галоидных кристаллах.....57

5. МИЛЛЕРС Д.К. F_2 -центры в щелочно-галоидных кристаллах.....76

6. КРУМИНЫШ В.Я., БАУМАНИС Э.А. Роль F' -центров в процессах рекомбинации радиационных дефектов в кристаллах KBr-Na.....91

7. КРУМИНЫШ В.Я., БАУМАНИС Э.А. Рекомбинационные механизмы генерации и терморазрушения V_4 -центров в кристаллах KBr.....101

8. БЕЛОВА Н.С., МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН И.Я. Различия в накоплениях дырочных центров окраски в нитевидных кристаллах KCl и KBr по данным термолюминесценции.....129

9. ТАЛЕ И.А., ТАЛЕ В.Г. Активаторные центры захвата в сильно легированных кристаллах KBr-Tl 142

10. ВАЛБИС Я.А., РАЧКО З.А. О механизмах люминесценции вблизи края собственного поглощения в кристаллах окислов с широкой запрещенной зоной.....155

11. ГРАВЕР В.Е., ЗИРАП В.Э., КРУМИНЬШ И.Я. Накопление и термический распад радиационных дефектов в иттрий-алюминиевых гранатах.....164

ВНИМАНИЮ ЧИТАТЕЛЕЙ!

В Ученых записках Латвийского государственного университета имени Петра Стучки, т.245 (Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, вып.4) на странице 63

3-й абзац следует читать:

"Представляют интерес оценки величины $\hat{r}$ и R_0 в случае рекомбинации дырочных центров с активированными A^+-, A^{+*} -центрами"... Далее как напечатано.

4-й абзац следует читать:

"В случае Tl^+- и Tl^{+*} -центров в KCl "... Далее как напечатано.

Ученые записки, том 254

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск 5

Редактор А.Силинь. Технический редактор В.Полмане
Корректор В.Полмане

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 1976

Подписано к печати 18.08.1976. ЯТ 12208. Зак.№ 1025.
Бумага №1. ф/б 60х84/16. Физ.п.л.11,0. Уч.-и.л.8,3.
Тираж 600 экз. Цена 83 к.

Отпечатано на ротапринте, Рига-50, ул.Вейденбаума,5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

33039

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA
0510066579

РТ-75
254

Цена 83 к.

85

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучки), 1976, т.254, с. I-173