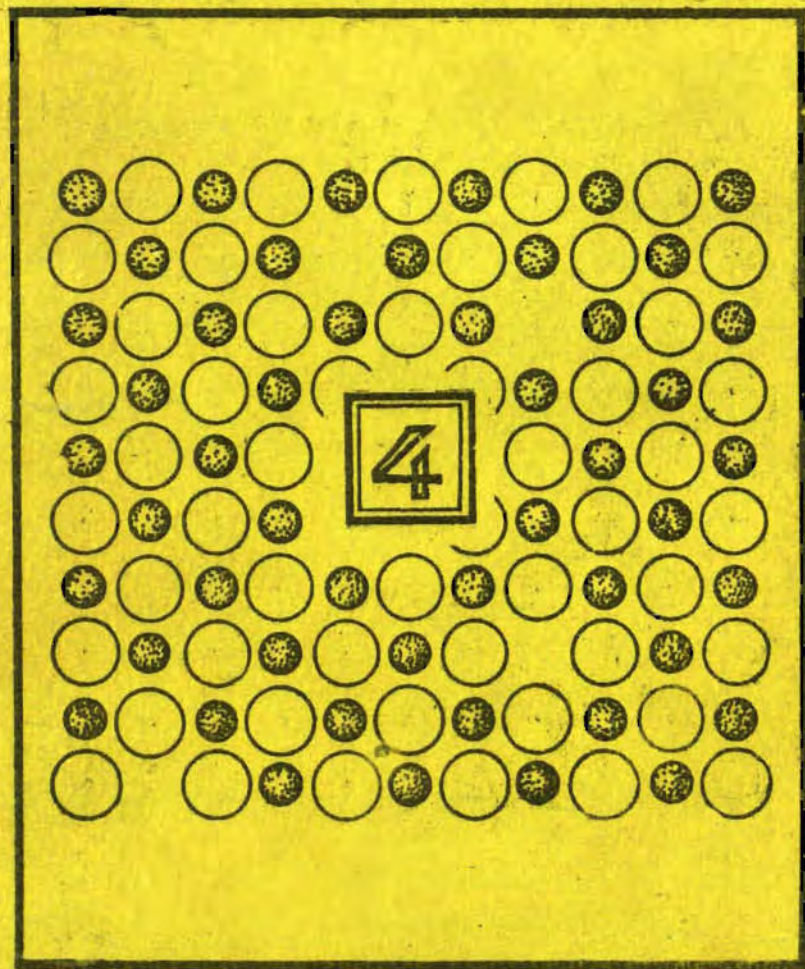


УЧЕНЫЕ ЗАПИСКИ  
ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ  
ПРОЦЕССЫ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



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 245

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск 4

Латвийский государственный университет  
Рига 1975

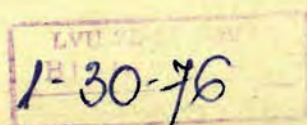
В сборник помещено 10 статей. Две статьи обзорные по проблемам туннельной рекомбинации и накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах. В остальных статьях рассматриваются экспериментальные факты и соответствующие теоретические вопросы. Обсуждаются проблемы краевой люминесценции и приводятся оригинальные экспериментальные характеристики собственных радиационных дефектов и примесных центров в ионных кристаллах. Сборник предназначен для научных работников, аспирантов и студентов старших курсов, занимающихся физикой ионных кристаллов.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И.Витол, В.Грабовскис, Д.Миллер (главный редактор)  
В.Полмане, А.Сялинь (ответственный за выпуск).

© Латвийский государственный университет, 1975

э 20405-155у 75  
М 812(II)-75



А.А.Гайлитис

## О ПРИБЛИЖЕНИЯХ, СОСТАВЛЯЮЩИХ ОСНОВУ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРИ ОПИСАНИИ КИНЕТИКИ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ

В работе подробно рассматриваются приближения, приводящие к хорошо известным кинетическим уравнениям для средних и локальных концентраций занятых электронами и пустых локализованных состояний. Приводится решение кинетических уравнений при произвольном соотношении между начальными концентрациями занятых и пустых состояний. Законы затухания туннельной люминесценции сравниваются с простым экспоненциальным законом затухания и делается заключение, что кинетика почти всегда получается менее крутой по сравнению с экспоненциальной кинетикой.

Для описания кинетики туннельной рекомбинации в ионных кристаллах используются разные математические модели. Математически данная задача эквивалентна задаче расчета кинетики переноса возбуждения в растворах [1] или кинетики межпримесной рекомбинации в полупроводниках [2].

В работе [3] для описания кинетики туннельного переноса электрона в твердых телах использована модель, учитывающая сложное рекомбинационное взаимодействие партнеров, при этом возможности модели [1] переоценены. Приближения, приводящие к кинетическим уравнениям для средних и локальных концентраций партнеров, не обсуждались в литературе [1], поэтому авторы работы [3] предполагали, что в рамках одной математической модели можно выполнить расчет кинетики при любом начальном распределении партнеров. Это утверждение основано на недоразумении.

Цель настоящей работы - показать, какие приближения существенны при получении основных кинетических уравнений модели, а также привести общее решение кинетических уравнений. Кроме того, следует более подробно рассмотреть, почему в зависимости от начального распределения партнеров

кинетика туннельной рекомбинации описывается в рамках одной из двух различных моделей [4] и выполнить анализ общих свойств кинетики в рамках этих моделей.

Приближенный вывод кинетических уравнений модели, учитывающей сложное рекомбинационное взаимодействие партнеров

Рассмотрим следующую модель. В объеме  $V$  кристалла некоторым образом расположено  $N_A$  неподвижных частиц типа А и  $N_B$  неподвижных частиц типа В. Каждая частица типа А имеет занятый электроном в момент времени  $t = 0$  уровень в запрещенной зоне кристалла, каждая частица типа В - пустой уровень в запрещенной зоне кристалла. Считается, что разрешены туннельные переходы электронов с А на В, но переходы  $A \rightarrow A$ ,  $B \rightarrow B$  не осуществляются.

Частицы типа А, потерявшие электрон, и частицы типа В, захватившие электрон, далее участия в процессе не принимают.

Вероятностное описание изолированной пары АВ считается известным: вероятность того, что электрон к моменту  $t$  не перешел с А на В, имеет вид [4]:

$$Q(r, t) = e^{-w(r)t}, \quad (1)$$

где  $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ .

Считается, что  $w(r)$  можно приближенно представить в виде [2,5]:

$$w(r) = W_0 e^{-\frac{r}{r_0}}, \quad (2)$$

где  $W_0$  и  $r_0$  - параметры.

Приближенная квантовомеханическая интерпретация параметров и доказательство соотношения (2) приведены в работе [5].

Из (1) следует, что плотность распределения времени жизни изолированной пары АВ экспоненциальна:

$$Q(r, t) = \frac{d}{dt} (1 - Q(r, t)) = w(r) e^{-w(r)t}. \quad (3)$$

Среднее время жизни пары  $\tau(r)$  имеет вид

$$\tau(r) = \int_0^{\infty} t q(r, t) dt = \frac{1}{W(r)}. \quad (4)$$

В действительности реализуется сложная математическая модель: в объеме  $V$  расположено много частиц А и В и не всегда их пространственное расположение можно представить набором изолированных пар типа АВ [4].

Определим числа частиц  $N_A(t)$  и  $N_B(t)$  в объеме  $V$  (при этом можно положить, что  $V$  равно  $1 \text{ см}^3$ ). Приведем ряд определений. Пренебрегая размерами частиц и конечным числом их возможных положений в решетке кристалла, введем некоторые непрерывные функции, определенные во всем объеме  $V$  и имеющие вероятностный смысл. В отличие от вероятностей, отнесенных к одной определенной частице [6], рассматриваемые вероятности относятся к типу частиц (или пар), поэтому они напоминают видовые функции распределения в статистической теории кристалла [7] и легко связываются с относительными концентрациями партнеров [8].

Обозначим через  $\frac{1}{V} F_A(\vec{r}_A, t) d\vec{r}_A$  и  $\frac{1}{V} F_B(\vec{r}_B, t) d\vec{r}_B$  вероятности обнаружения одной (но все равно, которой) из частиц типа А (В) при  $\vec{r}_A$  в  $d\vec{r}_A$  (при  $\vec{r}_B$  в  $d\vec{r}_B$ ). Нормировка их дает соотношения (здесь и далее  $d\vec{r} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi$ ):

$$\begin{aligned} \int \frac{1}{V} F_A(\vec{r}_A, t) d\vec{r}_A &= N_A(t), \\ \int \frac{1}{V} F_B(\vec{r}_B, t) d\vec{r}_B &= N_B(t). \end{aligned} \quad (5)$$

Введем вероятность того, что частица А расположена при  $\vec{r}_A$  и частица В при  $\vec{r}_B$  - функцию

$$F_{AB} d\vec{r}_A d\vec{r}_B = \frac{1}{V^2} F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) d\vec{r}_A d\vec{r}_B,$$

тогда ее нормировка дает число пар типа АВ в объеме:

$$\iint_{V \times V} \frac{1}{V^2} F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) d\vec{r}_A d\vec{r}_B = N_A(t) N_B(t). \quad (6)$$

Еще введем условные вероятности - вероятность обнаружения частицы типа А при  $\vec{r}_A$  при условии, что частица типа В расположена при  $\vec{r}_B$  (и наоборот) - функции

$$\frac{1}{V} F_{A(B)}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) \quad \text{и} \quad \frac{1}{V} F_{B(A)}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t).$$

В общем случае в пространственных распределениях частиц А и В может существовать корреляция. Если корреляции нет, в силе простое соотношение для вероятностей:

$$\frac{1}{V^2} F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) d\vec{r}_A d\vec{r}_B = \left( \frac{1}{V} F_A(\vec{r}_A, t) F_B(\vec{r}_B, t) \right) d\vec{r}_A d\vec{r}_B, \quad (7)$$

однако в нашей модели (7) выполняется только приближенно: даже в случае, когда в момент времени  $t = 0$  корреляции нет, она возникает из-за рекомбинации. В то же время при больших значениях разности  $|\vec{r}_A - \vec{r}_B|$  корреляцией можно пренебречь и использовать формулу (7) для расчета  $F_{AB}$ . В общем случае вместо (7) следует использовать соотношение:

$$\begin{aligned} \frac{1}{V^2} F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) d\vec{r}_A d\vec{r}_B &= \frac{F_A(\vec{r}_A, t)}{V} \frac{F_{B(A)}(\vec{r}_B, \vec{r}_A, t)}{V} d\vec{r}_A d\vec{r}_B, \\ \frac{1}{V^2} F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) d\vec{r}_A d\vec{r}_B &= \frac{F_B(\vec{r}_B, t)}{V} \frac{F_{A(B)}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_A d\vec{r}_B. \end{aligned} \quad (8)$$

Из-за однородности распределения частиц обоих типов по объему  $V$  условные вероятности зависят только от разности аргументов  $|\vec{r}_A - \vec{r}_B| = r$ . Легко установить связь введенных условных вероятностей с условными концентрациями партнеров  $N_A(r, t)$  и  $N_B(r, t)$  [1, 3, 4] и относительными концентрациями партнеров  $\eta_A^o(r, t)$  и  $\eta_B^o(r, t)$  [8]. Например, для частиц типа А имеем

$$N_A(r, t) = \frac{F_{A(B)}(|\vec{r}_A - \vec{r}_B|, t)}{V}; \quad (9)$$

$$\eta_A^o(r, t) = \frac{N_A(r, t)}{N_A(t)}.$$

Функцию  $\eta_A^o(r, t)$  не по смыслу, не по нормировке нельзя спутать с функцией  $\eta(r, t)$  в модели пар.

Из-за того, что корреляция обусловлена либо факторами, действующими во время возбуждения кристалла, и рекомбинацией, либо только рекомбинацией, при увеличении  $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$  корреляция исчезает [8]:  $\lim_{r \rightarrow \infty} N_A(r, t) = N_A(t)$  или, что то же самое,  $\lim_{r \rightarrow \infty} \rho_A^0(r, t) = 1$ . На языке условных вероятностей эти соотношения принимают вид:

$$\lim_{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \rightarrow \infty} \frac{F_{B(A)}(\vec{r}_B, \vec{r}_A, t)}{V} d\vec{r}_B = \frac{F_B(\vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_B, \quad (10)$$

$$\lim_{|\vec{r}_A - \vec{r}_B| \rightarrow \infty} \frac{F_{A(B)}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_A = \frac{F_A(\vec{r}_A, t)}{V} d\vec{r}_A.$$

Перейдем к кинетическим уравнениям для средних (макроскопических) концентраций  $N_A(t)$  и  $N_B(t)$ .

Из определения (6) следует выражение, которое будет использовано для вывода кинетических уравнений:

$$\begin{aligned} \frac{dN_A(t)}{dt} N_B(t) + \frac{dN_B(t)}{dt} N_A(t) = \\ = \iiint \frac{d}{dt} \left( \frac{F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)}{V} \right) d\vec{r}_A d\vec{r}_B. \end{aligned} \quad (11)$$

Для определения скорости изменения  $F_{AB}$  будем использовать приближенную формулу для  $F_{AB}$  (7); тогда

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{F_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_A d\vec{r}_B \right) &= \frac{F_B(\vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_B \left( \frac{F_A(\vec{r}_A, t)}{V} d\vec{r}_A \right) + \\ &+ \frac{F_A(\vec{r}_A, t)}{V} d\vec{r}_A \left( \frac{F_B(\vec{r}_B, t)}{V} d\vec{r}_B \right). \end{aligned} \quad (12)$$

В этом приближении пара АВ исчезает, если хотя бы один из ее элементов рекомбинирует с частицей противоположного типа, не принадлежащей данной паре.

Теперь перейдем к расчету производных  $\dot{F}_A(\vec{r}_A, t)$ ,  $\dot{F}_B(\vec{r}_B, t)$



Согласно вышепринятому приближению частица А при  $\bar{\Gamma}_A$  может рекомбинировать с любой частицей В при  $\bar{\Gamma}_B' \neq \bar{\Gamma}_B$ . Ее рекомбинация с частицами В при разных  $\bar{\Gamma}_B'$  - события, взаимоисключающие друг друга. Теперь фиксируем  $\bar{\Gamma}_B'$  и рассмотрим пару, состоящую из частицы А при  $\bar{\Gamma}_A$  и частицы В при  $\bar{\Gamma}_B'$ . Напишем скорость изменения вероятности существования А при  $\bar{\Gamma}_A$  из-за рекомбинации ее с частицей В при  $\bar{\Gamma}_B'$ . Если эта пара была бы изолированной, то скорость изменения вероятности ее существования (или, что то же самое, вероятности существования А при  $\bar{\Gamma}_A$ )  $Q(r, t)$  из (I) имела бы вид :

$$\frac{dQ(r, t)}{dt} = -Q(r, t)w(r), \quad (I3)$$

где  $r = |\bar{\Gamma}_A - \bar{\Gamma}_B'|$ .

Из (I3) следует уравнение, которое содержит только вероятности:

$$dQ(r, t) = -Q(r, t)w(r) dt. \quad (I4)$$

В (I4) функция  $Q(r, t)$  - вероятность существования пары, но  $w(r)dt$  - условная вероятность рекомбинации пары за время  $dt$  (при условии, что пара существует к моменту  $t$ ). Теперь по аналогии с формулой (I3) для пары, не являющейся изолированной, скорость изменения вероятности ее существования из-за рекомбинации ее элементов между собой напомним в виде произведения:

$$- \frac{F_{AB}(\bar{\Gamma}_A, \bar{\Gamma}_B', t)}{V} d\bar{\Gamma}_A d\bar{\Gamma}_B' w |\bar{\Gamma}_A - \bar{\Gamma}_B'|,$$

где вместо  $Q(r, t)$  расположена  $F_{AB}$  и вместо  $w(r)$  - величина  $w |\bar{\Gamma}_A - \bar{\Gamma}_B'|$ .

Очевидно, что написанное произведение есть скорость изменения вероятности  $\frac{1}{V} F_A(\bar{\Gamma}_A, t) d\bar{\Gamma}_A$  из-за возможности рекомбинации частицы А при  $\bar{\Gamma}_A$  с частицей В при  $\bar{\Gamma}_B'$ . В силу того, что частица типа А при  $\bar{\Gamma}_A$  может передать электрон любой из частиц В и эти события взаимно исключают друг друга, для определения суммарной скорости изменения вероятности  $\frac{1}{V} F_A(\bar{\Gamma}_A, t) d\bar{\Gamma}_A$  полученный результат интегрируем по  $d\bar{\Gamma}_B'$ , тогда

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{V} F_A(\bar{r}_A, t) d\bar{r}_A \right) = - \left\{ \int \frac{F_{AB}(\bar{r}_A, \bar{r}_B', t)}{V^2} W |\bar{r}_A - \bar{r}_B'| d\bar{r}_B' \right\} d\bar{r}_A.$$

Просто заменой индексов получается:

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{V} F_B(\bar{r}_B, t) d\bar{r}_B \right) = - \left\{ \int \frac{F_{AB}(\bar{r}_B, \bar{r}_A', t)}{V^2} W |\bar{r}_B - \bar{r}_A'| d\bar{r}_A' \right\} d\bar{r}_B.$$

После подстановки этих выражений в (12) с учетом (8) скорость изменения  $F_{AB}$  дает соотношение:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt} \left( \frac{F_{AB}(\bar{r}_A, \bar{r}_B, t)}{V^2} \right) &= \frac{F_A(\bar{r}_A, t)}{V} \frac{F_B(\bar{r}_B, t)}{V} \times \\ &\times \left\{ \int \frac{F_{B(A)}(\bar{r}_B', \bar{r}_A, t)}{V} W (\bar{r}_B' - \bar{r}_A) d\bar{r}_B' + \int \frac{F_{A(B)}(\bar{r}_A, \bar{r}_B', t)}{V} W (\bar{r}_A - \bar{r}_B') d\bar{r}_A' \right\}. \end{aligned} \quad (15)$$

Из (15) и (11) после обозначения  $(\bar{r}_B' - \bar{r}_A) = r$  и  $(\bar{r}_A' - \bar{r}_B) = r'$  получается:

$$\begin{aligned} \frac{dN_B(t)}{dt} \frac{1}{N_B(t)} + \frac{dN_A(t)}{dt} \frac{1}{N_A(t)} &= \\ = - \int \frac{F_{B(A)}(r, t)}{V} W(r) d\bar{r} - \int \frac{F_{A(B)}(r', t)}{V} W(r') d\bar{r}'. \end{aligned}$$

Если сравнить структуру обеих сторон этого равенства и учесть обозначения (9), получаются известные кинетические уравнения для средних концентраций частиц типа А и В:

$$\begin{cases} \frac{dN_A(t)}{dt} = -N_A(t) \int N_B(r, t) W(r) d\bar{r}, \\ \frac{dN_B(t)}{dt} = -N_B(t) \int N_A(r, t) W(r) d\bar{r}. \end{cases} \quad (16)$$

Систему уравнений (16) еще следует дополнить кинетическими уравнениями для локальных концентраций  $N_A(r, t)$  и  $N_B(r, t)$ .

Определим, например, скорость изменения вероятности

$$F_{A(B)} \frac{(\bar{r}_A, \bar{r}_B, t)}{V} d\bar{r}_A.$$

Частица типа А, расположенная по условию на расстоянии  $|\bar{r}_A - \bar{r}_B|$  от частицы типа В, может рекомбинировать либо с ней, либо с другими частицами типа В, расположенными при  $\bar{r}_B' \neq \bar{r}_B$ . Вероятность осуществления конфигурации из частиц В, А, В (соответственно расположенных при  $\bar{r}_B, \bar{r}_A, \bar{r}_B'$ ) при условии, что частица типа В расположена при  $\bar{r}_B$  с вероятностью единица, равна произведению

$$\frac{F_{A(B)}(\bar{r}_A, \bar{r}_B, t)}{V} d\bar{r}_A \frac{F_{B(A)}(\bar{r}_B', \bar{r}_A, t)}{V} d\bar{r}_B',$$

и условная скорость ее изменения из-за рекомбинации частицы А при  $\bar{r}_A$  с частицей В при  $\bar{r}_B'$  равна  $w |\bar{r}_A - \bar{r}_B'|$ . С учетом того, что частица А при  $\bar{r}_A$  может рекомбинировать одним способом с частицей В при  $\bar{r}_B$  и многими способами с частицами В при  $\bar{r}_B' \neq \bar{r}_B$ , подобно выводу (15), получаем кинетическое уравнение

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \left( \frac{F_{A(B)}(\bar{r}_A, \bar{r}_B, t)}{V} d\bar{r}_A \right) &= - \frac{F_{A(B)}(\bar{r}_A, \bar{r}_B, t)}{V} d\bar{r}_A [w |\bar{r}_A - \bar{r}_B| + \\ &+ \int \frac{F_{B(A)}(\bar{r}_B', \bar{r}_A, t)}{V} w |\bar{r}_A - \bar{r}_B'| d\bar{r}_B']. \end{aligned} \quad (17)$$

Заменой обозначений из (17) получается кинетическое уравнение для  $N_A(r, t)$  и после перестановки индексов - кинетическое уравнение для  $N_B(r, t)$ :

$$\begin{cases} \frac{dN_A(r,t)}{dt} = -N_A(r,t) [w(r) + \int N_B(r,t) w(r) d\vec{r}], \\ \frac{dN_B(r,t)}{dt} = -N_B(r,t) [w(r) + \int N_A(r,t) w(r) d\vec{r}]. \end{cases} \quad (18)$$

Уравнения (18) и (16) неоднократно использованы в литературе [1,3,4]. Сравнивая (16) и (18), видно, что уравнения дополняют друг друга и переходят друг в друга только при условии, что вероятность рекомбинации любой частицы по остальным каналам не становится исчезающе малой по сравнению с вероятностью рекомбинации ее с ближайшей частицей противоположного типа.

Если реализуется набор изолированных пар типа АВ, то для каждой частицы остается только один возможный канал рекомбинации и системы (16) и (18) переходят в систему уравнений

$$\begin{cases} \frac{dN_A(r,t)}{dt} = -w(r) N_A(r,t), \\ \frac{dN_B(r,t)}{dt} = -w(r) N_B(r,t), \end{cases}$$

причем из-за того, что при реализации набора изолированных пар всегда  $N_A(r,t) = N_B(r,t)$ , вместо уравнений (15) и (18) получается одно единственное уравнение. Решение этого уравнения имеет совершенно другой вид по сравнению с решением уравнений (16) и (18). Этот вопрос подробно рассматривался в работе [4] и в настоящей работе будет затронут только при анализе крутизны закона затухания туннельной люминесценции.

Решение кинетических уравнений при произвольном соотношении между исходными концентрациями партнеров

Рассмотрим подробнее общее решение уравнений (16) и (18), поскольку в работе [4] был приведен только результат.

Для согласия с обозначениями в работах [1,3,4] заменим наши обозначения следующим образом:

$$\begin{aligned} N_A(t) &\equiv n(t), \quad N_A(r,t) \equiv n(r,t), \\ N_B(t) &\equiv N(t), \quad N_B(r,t) \equiv N(r,t). \end{aligned}$$

Согласно определению (см. предыдущий раздел) концентрации  $n(t)$  и  $n(r,t)$  относятся к заполненным состояниям. Для средней и локальной концентрации заполненных состояний из (16) и (18) имеет систему уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn(t)}{dt} = -n(t) \int N(r,t) w(r) d\vec{r}, \\ \frac{dn(r,t)}{dt} = -n(r,t) [w(r) + \int N(r,t) w(r) d\vec{r}]. \end{cases} \quad (19)$$

Для определенности положим, что  $N(t) > n(t)$  (обратный случай можно рассмотреть, просто заменяя обозначения в результате). При этом обозначим

$$N(t) - n(t) = n_0 = \text{const},$$

что приводит к соотношению для локальных концентраций:

$$N(r,t) = \left( n(t) + n_0 \right) \frac{n(r,t)}{n(t)}. \quad (20)$$

После подстановки (20) в (19) получается система, в которой содержатся только переменные  $n(t)$  и  $n(r,t)$ :

$$\begin{cases} \frac{dn(t)}{dt} = -n(t) \left[ \int \left( n_0 \frac{n(r,t)}{n(t)} + n(r,t) \right) w(r) d\vec{r} \right], \\ \frac{dn(r,t)}{dt} = -n(r,t) \left[ \int \left( n_0 \frac{n(r,t)}{n(t)} + n(r,t) \right) w(r) d\vec{r} + w(r) \right]. \end{cases} \quad (21)$$

Напишем формальное решение системы (21):

$$n(t) = n(0) e^{-\int_0^t \left[ \int \left( n_0 \frac{n(r,t')}{n(t')} + n(r,t') \right) w(r) d\vec{r} \right] dt'}$$

$$n(r,t) = n(r,0) e^{-\int_0^t \left[ \int \left( n_0 \frac{n(r,t')}{n(t')} + n(r,t') \right) w(r) d\vec{r} + w(r) \right] dt'}$$

Составим отношение  $\frac{n(r,t)}{n(t)}$  и из этого отношения выразим  $n(r,t)$  :

$$n(r,t) = n(t) \frac{n(r,0)}{n(0)} e^{-w(r)t} \quad (22)$$

Если подставить (22) в первое уравнение системы (21), получается следующее кинетическое уравнение для средней концентрации заполненных состояний  $n(t)$  :

$$\frac{dn(t)}{dt} = -\frac{1}{n_0} \varphi(t) n^2(t) - \varphi(t) n(t), \quad (23)$$

$$\text{где } \varphi(t) = \int n_0 \frac{n(r,0)}{n(0)} e^{-w(r)t} w(r) d\vec{r}.$$

Из-за того, что в (23) содержится функция от времени  $\varphi(t)$ , это уравнение не описывает кинетику, промежуточную по сравнению с кинетикой первого или второго порядка. Переменные в (23) легко разделяются, и решение имеет вид:

$$n(t) = \frac{n(0) e^{-\psi(t)}}{1 + \frac{n(0)}{n_0} - \frac{n(0)}{n_0} e^{-\psi(t)}}, \quad (24)$$

$$\text{где } \psi(t) = \int_0^t \varphi(t') dt' = \int n_0 \frac{n(r,0)}{n(0)} (1 - e^{-w(r)t}) d\vec{r}.$$

Коротко рассмотрим простейшие предельные случаи, когда концентрации партнеров сильно отличается между собой и когда они одинаковы.

а. При  $n(0) \ll n_0$  имеем  $N(0) \gg n(0)$ , и из (24) следует формула

$$n(t) \approx n(0) e^{-\int n_0 \frac{n(r,0)}{n(0)} (1 - e^{-w(r)t}) d\vec{r}} \quad (25)$$

При пуассоновском начальном распределении партнеров  $n(r,0) = n(0)$  и тогда, положив  $n_0 \approx N(0)$ , имеем известный результат [1,2]:

$$n(t) \approx n(0) e^{-N(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr} \quad (26)$$

Заметим, что формула (26) в работе [2] была получена усреднением вероятности того, что заполненное состояние проживет время, больше чем  $t$ , по всевозможным конфигурациям ее окружения. Это означает, что система уравнений (16) и (18) также неявно предполагает, что выполнено усреднение. Поэтому результат (25) непригоден для описания кинетики в искусственно придуманной ситуации, когда в усреднении нет необходимости - когда все заполненные состояния окружены пустыми в одинаковых конфигурациях.

б. Во втором предельном случае, когда  $n_0 \ll n(0)$ , концентрации заполненных состояний  $n(t)$  и пустых состояний  $N(t)$  почти одинаковы ( $n(0) \approx N(0)$ ). Представим результат (24) в несколько ином виде:

$$n(t) = \frac{n(0)}{\left(1 + \frac{n(0)}{n_0}\right) e^{\psi(t)} - \frac{n(0)}{n_0}}$$

Из-за того, что  $\frac{n(0)}{n_0} \gg 1$ , при незначительном изменении функции  $\psi(t)$  в окрестности нулевого значения величины  $n(t)$  изменится на много порядков. Поэтому для широкого интервала значений  $n(t)$  можно использовать приближение

$$e^{\psi(t)} \approx 1 + \psi(t),$$

что приводит к хорошо известному результату [3,4]:

$$n(t) \approx \frac{n(0)}{1 + \int n(r,0)(1 - e^{-w(r)t}) dr} \quad (27)$$

В случае, когда пространственное распределение партнеров близко к набору изолированных пар, из (19) получается одно единственное уравнение

$$\frac{dn(r,t)}{dt} = -n(r,t)w(r), \text{ решение которого}$$

имеет вид [4]:

$$n(r,t) = n(r,0)e^{-w(r)t},$$

и для определения средней концентрации заполненных состояний  $\bar{n}(t)$  следует подсчитать число изолированных пар, оставшихся в единице объема кристалла к моменту  $t$ . В работе [4] путем непосредственной проверки было установлено, что при этом для расчета  $\bar{n}(t)$  нельзя использовать формулу (27).

В модели изолированных пар считается, что функция начального распределения изолированных пар по расстояниям между их элементами  $\eta(r,0)$  известна, при этом она связана с  $n(r,0)$  выражением:

$$\eta(r,0) = n(r,0) \frac{1}{4\pi r^2},$$

так как  $\eta(r,0)$  нормирована на прямую, но  $n(r,0)$  — в объеме. Ясно, что метод, использующий усреднение, тогда непригоден — для каждой частицы остается только один единственный канал рекомбинации. В то же время число ситуаций, в которых можно пользоваться моделью изолированных пар, не велико [4]. Результат (24) пригоден при произвольном соотношении между начальными концентрациями партнеров при всех начальных распределениях партнеров, при которых для любой частицы вероятности рекомбинации ее различными взаимно исключительными друг друга путями сравнимы. Может реализоваться пространственное распределение партнеров (типа кластеров из однотипных частиц [9]), при котором для описания кинетики придется использовать более сложные математические модели, обсуждение которых выходит из рамок данной работы.



## Общие свойства кинетики затухания туннельной люминесценции

Перейдем к анализу законов затухания. Подобный анализ закона затухания, определенного формулой (26), был впервые выполнен в работе [10], при этом сделан вывод, что в начальных стадиях закон затухания получается более крутым по сравнению с экспонентой. Это непонятно: плотность распределения времени жизни для изолированной пары (3) экспоненциальна, поэтому экспоненциален и закон затухания для ансамбля из идентичных изолированных пар. Набор неидентичных изолированных пар, отличающихся по их средним временам жизни, приводит к сумме экспонент, которая не убывает круче экспоненты — это легко проверить непосредственно. Естественно полагать, что это так и при переходе к непрерывному распределению пар по  $\tau$ .

В работе [10] анализирована модель, в которой элементами ансамбля не являются изолированные пары, отличающиеся по  $\tau$ . В [10] рассматривается ансамбль заполненных состояний, каждое из которых окружено бесконечным числом пустых состояний, хаотически распределенных в пространстве. Если пространственное расположение пустых состояний, окружающих центральное, во всех элементах ансамбля одно и то же, число заполненных состояний, не потерявших электрон, уменьшается со временем экспоненциально.

В реальной ситуации конфигурации окружения не являются одинаковыми, поэтому и в работе [10] ставилась задача выяснить, приводит ли разброс в частных конфигурациях окружения к закону, более **крутому** по сравнению с экспонентой. На основе физических ~~соображений~~ можно полагать наоборот.

Рассмотрим несколько определений. Если для закона затухания можно написать аналитическое выражение  $J = J(t)$ , то закон затухания в целом круче экспоненты, если

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{J(t)}{e^{-at}} = 0$$

для всех  $\alpha > 0$ . Это не исключает, что при некоторых  $t$   $J(t)$  постоянна или возрастает. Лучше использовать другое определение и сравнить крутизну  $J(t)$  и экспоненты в любой точке  $t = t_0$ . В координатах  $\ln J(t)$  и  $t$  экспонента дает прямую, поэтому монотонно спадающая функция  $J(t)$  круче, чем экспонента в точке  $t = t_0$ , если

$$\left. \frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} \right|_{t_0} < 0,$$

и, наоборот, более полая, если в силе обратное:

$$\left. \frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} \right|_{t_0} > 0.$$

В дальнейшем будут использованы именно эти критерии.

Сначала рассмотрим эту задачу на примере простой модели изолированных пар, совершенно не затронутой в работе [10]. Согласно [4] в рамках этой модели имеем закон затухания:

$$J(t) = \text{const} \cdot \int_0^{\infty} \eta(r, 0) w(r) e^{-w(r)t} dr, \quad (28)$$

где  $\eta(r, 0)$  - функция начального распределения изолированных пар по расстояниям между их элементами. Закон затухания получается менее крутым по сравнению с экспонентой, если выполняется неравенство:

$$\frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} = \frac{\int_0^{\infty} \eta(r, 0) [w(r)]^3 e^{-w(r)t} dr}{\int_0^{\infty} \eta(r, 0) w(r) e^{-w(r)t} dr} - \left[ \frac{\int_0^{\infty} \eta(r, 0) [w(r)]^2 e^{-w(r)t} dr}{\int_0^{\infty} \eta(r, 0) w(r) e^{-w(r)t} dr} \right]^2 > 0. \quad (29)$$

Строгое доказательство, что неравенство (29) выполняется при любых  $\eta(r, 0) > 0$  и произвольных  $w_0 > 0$ ,  $r_0 > 0$ ,  $t \geq 0$ , неизвестно. Если (29) верно, это означает, что для класса весовых функций

1-30-76

$$\varphi(r) = \eta(r, 0) w(r) e^{-w(r)t} > 0,$$

отличающихся между собой выбором функции  $\eta(r, 0)$ , выполняется следующее неравенство для средних величин:

$$\overline{[w(r)]^2} > [\overline{w(r)}]^2. \quad (30)$$

Решение данной задачи имеет большое значение: если (30) верно, то закон затухания в рамках далее рассмотренных моделей в любой момент времени является менее крутым по сравнению с экспонентой. Оставляя точное доказательство неравенства (30) невыполненным, заметим: даже только в том случае, если (30) верно для любых  $\eta(r, 0) = \text{const} \cdot r^2$ , модель, анализированная в работе [10], всегда дает закон затухания, менее крутой по сравнению с экспонентой. Рассмотрим обоснование этого утверждения.

Из (26) следует, что усредненная вероятность того, что заполненное состояние не потеряет электрон за время  $t$ ,  $\overline{Q(t)}$  имеет вид:

$$\overline{Q(t)} = e^{-4\pi N(0) \int_0^\infty (1 - e^{-w(r)t}) r^2 dr} = e^{-4\pi N(0)\beta(t)} \quad (31)$$

Закон затухания пропорционален плотности распределения времени жизни заполненного состояния:

$$J(t) = \text{const} \frac{d}{dt} (1 - \overline{Q(t)}) = 4\pi N(0) \frac{d\beta(t)}{dt} e^{-4\pi N(0)\beta(t)}, \quad (32)$$

поэтому

$$\ln J(t) = -4\pi N(0)\beta(t) + \ln \left( 4\pi N(0) \frac{d\beta(t)}{dt} \right).$$

С учетом (32) получаем неравенство, при выполнении которого закон затухания является менее крутым по сравнению с экспонентой:

$$\frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} = \frac{d^3 \beta(t)}{dt^3} - \left( \frac{d^2 \beta(t)}{dt^2} \right)^2 - \frac{d^2 \beta(t)}{dt^2} > 0. \quad (33)$$

Подставляя в (33)  $\beta(t) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) r^2 dr$ , окончательно получается неравенство:

$$\frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} = \frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^3 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} - \left\{ \frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^2 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} \right\}^2 + 4\pi N(0) \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^2 r^2 dr > 0. \quad (34)$$

Если сравнить (34) и (29), то видно: если  $J(t)$  спадает менее круто по сравнению с экспонентой в рамках модели изолированных пар, в которой  $\eta(r, 0) \sim r^2$ , то всегда выполняется (29), но тогда тем более всегда выполняется и неравенство (34), содержащее дополнительное положительное слагаемое на левой стороне знака неравенства. На физическом уровне строгости легко показать, что следующий из (28) при  $\eta(r, 0) \sim r^2$  закон затухания

$$J(t) = \text{const} \int_0^{\infty} r^2 w(r) e^{-w(r)t} dr$$

при  $t \gg w_0^{-1}$  является менее крутым по сравнению с экспонентой. Строгого доказательства выполнения неравенства (34) при любых  $w_0 > 0, r_0 > 0$  и  $t \geq 0$  автору настоящей работы получить не удалось.

Легко заметить, что неравенство (34) выполнено, если

$$\frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^3 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} - \left\{ \frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^2 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} \right\}^2 \geq 0. \quad (35)$$

Выполнив расчет интегралов, при  $t = 0$  из (35) получаем:

$$W_0^2 \left\{ \frac{1}{27} - \frac{1}{64} \right\} > 0.$$

Из этого результата использованием непрерывности разности в левой стороне неравенства (35) как функции от времени  $t$  получается, что неравенство (35) выполняется и в какой-то небольшой окрестности момента  $t = 0$ , когда  $W(r)t \ll 1$ . Непрерывность разности как функции от  $t$  следует из того, что любой из трех встречающихся в (35) несобственных интегралов сходится равномерно относительно  $t$  [II], поскольку функция  $e^{-W(r)t}$  монотонна по  $r$  и равномерно ограничена. В работе [10] вместо того, чтобы анализировать неравенство (34), в которое можно подставлять любые приближения, приближение

$$e^{-W(r)t} \approx 1 - W(r)t$$

подставлялось непосредственно в (32) и из полученного результата делались выводы о крутизне закона затухания. Важно то, что не все равно, на каком этапе вычислений делаются приближения. Из общего условия (33) видно, что при оценке крутизны кинетики необходимо учесть также две старшие производные функции

$$\beta(t) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(r)t}) r^2 dr, \quad (36)$$

тогда как в (32) входит только первая производная.

Из сказанного следует вывод: если в рамках рассмотренной модели можно ожидать более крутой по сравнению с экспонентой закон затухания, то только в области малых времен порядка  $t \sim W_0^{-1}$ . Для окончательного решения этого вопроса следует выполнить более подробный анализ неравенства (34).

Коротко рассмотрим общие свойства кинетики в другом предельном случае - при равенстве исходных концентраций партнеров. Тогда из (27) следует закон затухания:

$$J(t) = \frac{n^2(0) \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) 4\pi r^2 dr}{\left(1 + n(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr\right)^2} \quad (37)$$

Неравенство, при выполнении которого кинетика является менее крутой по сравнению с экспонентой, в этом случае принимает вид:

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \ln J(t)}{dt^2} &= \frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^3 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} - \\ &- \left[ \frac{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^2 r^2 dr}{\int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) r^2 dr} \right]^2 + \\ &+ \frac{2 n(0) \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} [w(r)]^2 4\pi r^2 dr}{1 + n(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr} + \\ &+ 2 \left\{ \frac{n(0) \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) 4\pi r^2 dr}{1 + n(0) \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr} \right\}^2 > 0. \end{aligned} \quad (38)$$

Сравним неравенства (35) и (38). Видно, что если выполняется (35), то выполняется и (38), поэтому при равенстве исходных концентраций партнеров остаются в силе все сделанные выше выводы.

## З а к л ю ч е н и е

Из анализа приближений, составляющих основу математической модели — кинетических уравнений для средних и локальных концентраций частиц типа А и В видно, что математическая модель построена для описания сложного рекомбинационного взаимодействия партнеров, когда любое занятое электроном состояние может потерять электрон различными путями. Если пространственное расположение партнеров приближается к набору изолированных пар, вместо уравнений (16) и (18) получается одно уравнение, которое имеет другое решение.

Из общего решения системы уравнений (19) в предельных случаях (при равных или сильно отличающихся исходных концентрациях партнеров) получены ранее известные результаты [1-3]. Установлено, что в обоих предельных случаях кинетика туннельной люминесценции является неэкспоненциальной и спадает менее круто по сравнению с экспонентной, исключая, может быть, некоторый интервал времен в области времен порядка  $W_0^{-1}$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Галанин М.Д. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов. — "ЖЭТФ", 1955, 28, № 4, с. 485-495.

2. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. — "Phys.Rev.", 1965, 140, 1A, p. A202-A220.

3. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. — "Физ.твёрдого тела", 1974, 16, № 9, с. 2572-2577.

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

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

6. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion - Limited Reactions. - "Phys.Rev.", 1957, 107, Nr. 2, p. 463-470.

7. Базаров И.П. Статистическая теория кристаллического состояния. М., Изд-во Московского ун-та, 1972. 118 с.

8. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966. 324 с.

9. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F-центров. - "Учен.зав.Латв.ун-та", 1974, 208, с. 43-51.

10. Бляхман Э.А. О законе затухания в модели донорно-акцепторных пар. - В кн.: Люминесцентные материалы и особо чистые вещества. Сборник научных трудов ВНИИ люминофоров и особо чистых веществ, вып. 4. Ставрополь, 1970, с. 103-107.

11. Фихтенгольц Г.М. Курс дифференциального и интегрального исчисления, том 2. М., 1959. 807 с.



Д.К.Миллер, И.А.Тале, Е.А.Котомин

## ЕДИНЫЙ ПОДХОД К ОПИСАНИЮ ПРОЦЕССОВ НАКОПЛЕНИЯ И ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

На основе анализа экспериментальных данных по накоплению и отжигу радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах показано, что концентрация накопленных дефектов в значительной степени зависит от обратных реакций, приводящих в конечном счете к восстановлению идеальной решетки. Предложен единый подход для описания процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах, учитывающих в качестве основных обратных реакций туннельную и диффузионно-контролируемую рекомбинацию радиационных дефектов. Приведена классификация моделей описания кинетики накопления и отжига радиационных дефектов. Анализированы пределы применимости существующих моделей и рассмотрены основные нерешенные проблемы описания радиационных процессов в щелочно-галогидных кристаллах.

### В в е д е н и е

Энергия ионизирующего излучения в неметаллических твердых телах запасается:

- а) в результате перелокализации электронов на существующих (в том числе дорадиационных) дефектах, а также автолокализации стабильных электронно-ионных возбуждений в матрице основного вещества;
- б) вследствие образования дефектов Френкеля, т.е. вакантных узлов и междоузельных атомов или ионов.

Эти процессы, в частности, проявляются как радиационное окрашивание неметаллических твердых тел. Поэтому для выяснения детального механизма радиационного дефектообразования и связанных с ним электронно-ионных процессов вы-

полнены всесторонние исследования радиационного окрашивания.

Малая радиационная устойчивость щелочно-галенидных кристаллов (ЩГК) вызывает особенный интерес к исследованиям радиационных дефектов в этом материале. При безызлучательной аннигиляции электронных и дырочных возбуждений энергия электронной подсистемы кристалла передается ионной подсистеме и с определенной вероятностью в анионной подрешетке возникают дефекты Френкеля. Имеются веские экспериментальные доводы, что подобный процесс может привести к образованию радиационных дефектов и в катионной подрешетке [1].

Несмотря на то, что к настоящему времени собран обширный экспериментальный материал по исследованию радиационного окрашивания ЩГК, единого подхода к рассмотрению процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ЩГК пока не имеется. Предложено лишь множество феноменологических моделей для описания отдельных экспериментальных фактов. Эти модели требуют задания формальных параметров, интерпретация и величина которых часто не определены.

В данной статье предложен единый подход к количественному описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ЩГК, основанный на предположении о доминирующей роли вторичных реакций.

В § 1 и 2 обобщены экспериментальные факты по накоплению радиационных дефектов, свидетельствующие о непротиворечивости изложенных в § 3 предпосылок единого подхода. В § 4 и 5 применительно к ЩГК рассмотрены основные вторичные реакции - туннельная рекомбинация пространственно-равделенных радиационных дефектов и реакции их непосредственного взаимодействия. Подчеркнута существенная необходимость учета этих реакций. В § 6 с выдвинутой точки зрения проанализированы информационные возможности существующих частных моделей и сделана попытка оценить основные дальнейшие проблемы и способы единого описания процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ЩГК.

## § I. Экспериментальные данные по накоплению радиационных дефектов в ЩГК

I.1. Под воздействием ионизирующей радиации в ЩГК накапливаются радиационные дефекты (центры окраски). Экспериментально накопление радиационных дефектов наиболее тщательно исследовано в области от температуры жидкого гелия до комнатных температур. В зависимости от температуры облучения происходит накопление различных радиационных дефектов.

Рассмотрим три интервала температур. При температуре жидкого гелия накапливаются F-, H-,  $\alpha$ -, I- центры [2,3] и при больших дозах облучения - также парные агрегатные F<sub>2</sub>- и H<sub>2</sub>-центры [4,5]. В небольших количествах при температурах жидкого гелия накапливаются V<sub>2</sub>-центры и в ЩГК с примесью NO - также N<sub>A</sub>-центры [2]. Из перечисленных центров F- и H-, а также  $\alpha$ - и I-центры соответственно являются взаимно комплементарными и образуют дефекты Френкеля анионной подрешетки.

При азотных температурах в ЩГК накапливаются F-, V<sub>4</sub><sup>X</sup>, V<sub>K</sub><sup>-</sup>, F'- и примесные N<sub>A</sub>-центры [2,3,4].

Несколько ниже комнатных температур основными накапливаемыми радиационными дефектами являются F- и V<sub>4</sub>-центры [4]. При этих температурах происходит эффективное накопление агрегатных F<sub>2</sub>, F<sub>3</sub>-центров [3].

I.2. Кинетика накопления (т.е. временная зависимость концентрации) F-центров в ЩГК изучена в весьма разнообразных условиях, в широком интервале температур и доз облучения. При всех температурах облучения кинетика накопления F-центров нелинейна - с увеличением дозы облучения скорость накопления F-центров уменьшается [3], а при

---

<sup>X</sup> Под V<sub>4</sub>-центрами подразумеваются также центры, обуславливающие поглощение в полосе при 240 нм кристалла KCl.

достаточно больших дозах облучения может быть достигнуто насыщение накопления F-центров [5-7] и даже последующий спад [7-9] как при комнатных температурах, так и при температуре жидкого гелия. В области азотных температур после выключения возбуждения наблюдается уменьшение концентрации F-центров [10].

В области комнатных температур характер кинетики накопления F-центров существенно зависит от присутствия в кристалле примеси [11]. Эта зависимость послужила основой для разделения кинетики накопления F-центров на две стадии [12], а двум стадиям кинетики накопления было предложено сопоставлять два разных механизма создания этих центров. Первая стадия полагалась преимущественно обусловленной созданием F-центров с участием дорадиационных дефектов [13,14]. Этот процесс ввиду относительно небольшой концентрации дорадиационных дефектов быстро насыщается. Вторая стадия накопления связывалась с генерацией F-центров в идеальной кристаллической решетке [15], и часто полагалось, что в этой стадии скорость накопления F-центров постоянна [16].

Предложенные два механизма по существу представляют феноменологическую модель, описывающую кинетику накопления F-центров. В настоящее время известно несколько таких аппроксимаций (см., напр., [17-20]), в пределах которых кинетика накопления F-центров разделена на две или больше стадий. Каждая стадия описана аналитическим выражением, содержащим, по крайней мере, один подгоночный параметр. Физический смысл этих параметров неясен, а интерпретация отдельных стадий накопления затруднительна (см., напр., [20]).

С другой стороны, следует отметить, что скорость накопления F-центров с увеличением дозы уменьшается даже в случае генерации F-центров в идеальной кристаллической решетке. Это наблюдается в чистых кристаллах, а также в ЦГК с примесью при столь низких температурах, что влияние примеси мало чувствуется [5,8,21,22].

Изменение скорости накопления  $F^-$ -центров в зависимости от присутствия примеси в кристалле связано, по всей вероятности, с захватом и стабилизацией примесью некоторых подвижных продуктов радиолиза. Только отдельные случаи могут быть отнесены к повышению эффективности генерации  $F^-$ -центров в неидеальных узлах решетки. К последним относятся создание  $F^-$ -центров из  $U^-$ -центров [23] и создание  $F^-$ -центров в кристаллах с гомологической анионной примесью [24].

1.3. Ввиду экспериментальных трудностей кинетика накопления дырочных, в том числе  $H^-$  и  $H_2^-$ -центров изучена меньше, чем электронных центров. Закономерности накопления  $H^-$ -центров изучены только в области температуры кипения жидкого гелия.

Дозовая зависимость накопления  $H^-$ -центров, как и  $F^-$ -центров, нелинейна. В широком интервале доз облучения, частично включающем область нелинейности, число накопленных  $H^-$ -центров пропорционально числу накопленных  $F^-$ -центров [3, 21], что является одним из доказательств их комплементарности. Однако, по сравнению с  $F^-$ -центрами, кинетика накопления  $H^-$ -центров выходит на насыщение (а в некоторых случаях и на последующий спад [3, 8]) при меньших дозах облучения. Последнее явление связано с образованием  $H_2^-$ -центров<sup>x</sup> [3], скорость накопления которых при достаточно больших дозах также уменьшается. Обнаруженная квадратичная зависимость концентрации  $H_2^-$ -центров от концентрации  $H^-$ -центров позволяет сделать вывод, что в состав  $H_2^-$ -центра входят два  $H^-$ -центра [25, 26].

Введением в кристалл примесей, способствующих локализации  $H^-$ -центров (напр.,  $Na^+$  в галогенидах калия), скорость накопления  $H^-$ -центров несколько подавляется за счет накопления  $H_A^-$ -центров ( $H^-$ -центр локализован около

---

<sup>x</sup>  $H_2^-$ -центр часто обозначают  $H^{\cdot-}$ -центром (см., напр., [25]).

гомологической катионной примеси) [26]. Общее количество  $H$ - и  $H_A$ -центров, оказывается, совпадает с количеством  $H$ -центров при облучении чистого кристалла в сходных условиях.

Термический отжиг  $H$ -центров происходит в двух стадиях, причем низкотемпературной области разрушения центров соответствует кинетика первого порядка, а более высокотемпературной области - кинетика второго порядка [27].

1.4. Рассмотрим кинетику накопления  $\alpha$ - и  $I$ -центров <sup>X</sup>. Концентрация накопленных  $\alpha$ -центров зависит от условий облучения ШГК [28,29]. При низких температурах (вплоть до азотных) концентрации накопленных  $\alpha$ -центров может значительно превосходить концентрацию  $F$ -центров [2,3].  $\alpha$ - и  $I$ -центры являются комплементарными дефектами [3], кинетики их накопления сходны и, как показано в [30,31], нелинейны - скорость накопления центров уменьшается с ростом их концентрации.

Термический отжиг  $I$ -центров, обнаруженный по уменьшению концентрации  $\alpha$ -центров [32], происходит в четырех стадиях - первые три стадии имеют кинетику первого порядка и связываются с аннигиляцией близких пар  $\alpha$ - и  $I$ -центров. Четвертая стадия имеет кинетику второго порядка и интерпретируется как аннигиляция свободно диффундирующих  $I$ -центров с локализованными  $\alpha$ -центрами.

1.5. Из дырочных центров выше температуры делокализации  $H$ -центров в основном появляются  $V_4$ -центры [3]. Накопленное число  $V_4$ -центров при температуре жидкого азота пропорционально числу  $F$ -центров [5]. Структура  $V_4$ -центров в настоящее время не установлена, однако имеются серьезные доводы к тому, что в их состав входят  $H_2$ -центры [27, 33].

Термическое разрушение  $V_4$ -центров происходит при температуре, превышающей 200 К.

<sup>X</sup>  $\alpha$ -центр - изолированная анионная вакансия.

1.6. Образование парных (агрегатных)  $F_2$ - и  $H_2$ -центров обнаружено даже при температуре жидкого гелия [5,36]. Доля агрегатных центров больше, чем это следовало бы ожидать при равновероятном распределении центров по объему [2,36]. Если осуществляется импульсное возбуждение ШГК, появление некоторого количества агрегатных центров происходит весьма быстро - за время, меньшее 200 нсек [34,35].

Замечено, что формально определенные энергии активации процессов создания агрегатных  $H$ -центров и  $H_A$ -центров совпадают [35]. На основе этого предполагается, что образование как агрегатных  $H$ -центров, так и  $H_A$ -центров обусловлено захватом "горячего"  $H$ -центра локализованным  $H$ -центром или примесью. В этом случае энергия активации характеризует поведение "горячего"  $H$ -центра. Создание большой концентрации агрегатных центров объясняется существованием некоторого объема "динамического" взаимодействия между "горячим" и локализованным  $H$ -центрами. Такой же объем "динамического" взаимодействия имеет место между "горячим"  $H$ -центром и примесью [34,35].

1.7. Соотношение числа  $\alpha$ - и  $F$ -центров в ШГК, облученных при температуре жидкого гелия, существенно зависит от интенсивности облучения [3,4,28,29]. Количество накопленных  $F$ -центров при одинаковых дозах облучения зависит от интенсивности облучения [37,38]. При больших интенсивностях облучения количество накопленных  $F$ -центров больше, нежели при малых [5]. С ростом интенсивности облучения повышается также уровень насыщения на кинетике накопления  $F$ -центров. В зависимости от интенсивности облучения существенно изменяется соотношение числа  $F$ - и  $F_2$ -центров: повышение интенсивности облучения приводит к уменьшению доли  $F_2$ -центров [5,37].

В заключение еще раз заметим, что рассмотренные выше кинетики накопления всех основных радиационных дефектов в чистых ШГК нелинейны: с ростом времени облучения скорость накопления радиационных дефектов уменьшается. При больших дозах облучения концентрация накопленных  $F$ - и  $H$ -центров

выходит на насыщение и последующий спад. В области азотных температур имеет место уменьшение концентрации F-центров после выключения возбуждения. Образование агрегатных центров происходит как при комнатных температурах, так и при температуре жидкого гелия. Концентрация агрегатных центров при температуре жидкого гелия аномально велика для равномерного распределения центров по объему. Накопление радиационных дефектов в ШГК зависит от интенсивности облучения, что до сих пор не получило объяснения.

## § 2. Эффективность накопления и механизм генерации радиационных дефектов

2.1. Рассмотрим температурные зависимости накопления F-центров. Эффективность накопления <sup>X</sup>F-центров при стационарном возбуждении (продолжительное облучение кристаллов десятки и более секунд) спадает в области температуры де-локализации H-центров [2,39], а начиная примерно от 100 К, снова возрастает, достигая максимума при 200–300 К [39,40]. В некоторых ШГК наблюдают даже два максимума [6], положение которых зависит от дозы облучения.

Спад эффективности накопления F-центров в области температуры де-локализации H-центров обычно интерпретируется как результат взаимной рекомбинации F- и H-центров. Рост эффективности накопления F-центров выше 100 К при этом объясняется по-разному: действием двух механизмов создания F-центров [6,39], созданием других первичных продуктов радиоллиза [39] или лучшим пространственным разделением первичных продуктов радиоллиза [35].

---

<sup>X</sup> Под эффективностью накопления в данном случае понимается концентрация устойчивых F-центров, замеренная после выключения облучения. Подразумевается, что эффективности накопления сравниваются при одинаковых дозах облучения.



2.2. Кристаллы, содержащие примесь, имеют повышенную эффективность накопления радиационных дефектов выше температуры делокализации  $H$ -центров. Существуют, однако, некоторые оптимальные концентрации примесей [41-43], при которых эффективность накопления радиационных дефектов максимальна. Большая концентрация (по сравнению с оптимальной) приводит к уменьшению эффективности накопления  $F^-$ ,  $H_A$ -центров, что может интерпретироваться как следствие эффективной туннельной рекомбинации близкорасположенных  $F^-$  и  $H_A$ -центров.

2.3. В настоящее время экспериментально доказано, что радиационные дефекты в ШГК создаются посредством экситонного механизма [3,4], который почти одновременно, но независимо друг от друга, был предложен Витолом [44], Хершем [45,46] и Пули [47,48]. Естественно, что в деталях мнения авторов различаются. Так, например, Херш [46] считает, что первичными радиационными дефектами являются  $F^-$  и  $H$ -центры, а Пули [48] придерживается мнения о первичности  $\alpha$ - и  $I$ -центров. Различаются также мнения о механизме разделения первичных радиационных дефектов в пространстве. Пули [49] полагает, что разделение дефектов происходит путем ухода из анионного узла галогенного иона посредством фокусированных соударений вдоль анионной цепочки по направлению  $\langle 110 \rangle$ , а Херш [46,50] считает, что от вновь созданного  $F^-$ -центра уходит междоузельный атом с избытком энергии, которая постепенно теряется в ходе миграции атома по междоузлиям. Однако основное предположение авторов общее - парарадиационные дефекты в ШГК генерируются в акте безызлучательной аннигиляции экситона. Последнее предположение основывается на следующих экспериментальных фактах:

а) наблюдается резкий рост эффективности накопления  $F^-$  и  $V_2$ -центров [46,48,51] в кристаллах  $KJ$  в том же температурном интервале, где происходит тушение экситонной люминесценции. Это явление интерпретируется [46] как увеличение с повышением температуры вероятности безызлучательной аннигиляции экситонов с образованием радиационных дефектов;

б) при облучении в полосах экситонного поглощения эффективность накопления F-центров больше, чем при облучении в области междузонных переходов [52-54]. Наряду с F-центрами при температуре жидкого азота накапливаются  $H_A$ -центры [52, 55, 56], свидетельствующие о генерации H-центров.

Более непосредственно о генерации радиационных дефектов экситонами свидетельствует эксперимент [57], в котором экситоны создавались путем рекомбинации зонных электронов с автолокализованными  $V_K$ -центрами. В этом случае обнаружено, что безызлучательный распад части этих экситонов приводит к образованию радиационных дефектов.

Ни один из рассмотренных экспериментальных фактов явно не показывает, какие состояния экситонов ответственны за образование радиационных дефектов (лишь случай (а) предполагает, что это может происходить либо с синглетного ( $^1 \Sigma_u^+$ ), либо с триплетного ( $^3 \Sigma_u^+$ ) состояния).

2.4. Осуществление импульсного облучения ШГК позволяет экспериментально проследить некоторые детали процесса накопления радиационных дефектов. Непосредственно после импульса облучения наблюдают в большом количестве F- и H-центры [58, 59] и в очень небольшом количестве  $\alpha$ -центры [60]. При облучении кристалла KCl электронами в импульсном режиме (длительность импульса  $\approx 3$  нсек) обнаружено, что миграция F-центров, наблюдаемая непосредственно после облучения [61], одинакова во всем температурном интервале от 10 до 80 К. Последующее разрушение F- и H-центров происходит, по крайней мере, с двумя хорошо различимыми постоянными времени [60, 62], причем эти постоянные для разрушения F- и H-центров практически совпадают. Количество сохранившихся центров зависит от температуры [60, 62, 63].

Импульсные исследования показали, что время образования радиационных дефектов в ШГК (табл. I) меньше времени жизни экситонов в синглетных ( $^1 \Sigma_u^+$ ) и триплетных ( $^3 \Sigma_u^+$ )

состояниях [60,62,64]. Однако время образования "ядра" экситона в виде квазимолекулы  $X_2^-$  происходит за время, равное или меньшее времени образования радиационных дефектов. Это не исключает возможность генерации радиационных дефектов в актах безызлучательной аннигиляции экситонов с более высоких возбужденных состояний.

Т а б л и ц а I

Времена образования радиационных дефектов, экситонов в триплетном состоянии и времени жизни релаксированных экситонов в синглетном ( $^1\Sigma_u^+$ ) и в триплетном ( $^3\Sigma_u^+$ ) состояниях [60,62, 64-67]

Материал	Полоса поглощения	$\lambda_M$ , нм	$\tau$ , нсек	$\tau_F$ , нсек	$e^-$	
					$\tau_c$ , нсек	$\tau_T$ , мксек
NaCl	F	450	~1000	1000	3,1	295
	$e_T^0$	610	< 10			
KCl	F	540	80	580	-	5000
			600			
	H	340	-			
KBr	$e_T^0$	660	< 20		3,3	130
	F	600	< 3	1000		
			900			
	H	380	< 3			
	$e_T^0$	690	< 3			

- $\lambda_M$  - длина волны в максимуме полосы поглощения,  
 $e_T^0$  - полоса поглощения экситонами в  $^3\Sigma_u^+$  состоянии,  
 $\tau$  - время образования радиационных дефектов и  $^3\Sigma_u^+$  состояний экситонов,  
 $\tau_F$  - время жизни возбужденного состояния F-центра.

В графе  $E^0$  приведены времена жизни экситонов:

$\tau_c$  - в  $^1 \sum_u^+$  состоянии,

$\tau_T$  - в  $^3 \sum_u^+$  состоянии.

Из всего изложенного можно сделать следующие общие выводы.

Первичные радиационные дефекты - F- и H-центры создаются в актах безызлучательного распада экситонов. Наблюдаемое разнообразие радиационных дефектов обусловлено вторичными процессами. Уменьшение скорости накопления радиационных дефектов с ростом их концентрации указывает на существование такой обратной реакции, которая имеет место даже при температуре жидкого гелия, где любая диффузия радиационных дефектов исключена. Отсюда следует, что эта обратная реакция, вероятнее всего, связана со спонтанными электронными переходами между радиационными дефектами, т.е. с их туннельной рекомбинацией.

Вышеизложенное послужило основой выдвижения предположений для единого подхода к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ШГК.

### § 3. Исходные предпосылки описания процессов накопления и отжига радиационных дефектов в ШГК

Описание накопления и отжига радиационных дефектов должно основываться на предположениях о взаимном пространственном распределении генетических пар радиационных дефектов в акте первичного дефектообразования, о механизме миграции дефектов по кристаллу и механизме взаимодействия между дефектами. Мы полагаем, что как для качественного, так и количественного описания приведенных экспериментальных данных по накоплению и отжигу радиационных дефектов в ШГК достаточно исходить из определенных предпосылок, о которых речь пойдет дальше.

3.1. Процесс накопления дефектов состоит из двух существенно различных, но взаимосвязанных стадий:

а) из стадии образования пространственно-разделенных первичных продуктов радиолиза. Этот процесс требует поглощения энергии;

б) из цепи вторичных реакций, происходящих между дефектами, в конечном счете приводящей и к восстановлению идеальной решетки, и к стабильным продуктам радиолиза <sup>х</sup>. Эти реакции не требуют затрат энергии.

3.2. Существует определенная взаимная пространственная корреляция первичных продуктов радиолиза. Она обусловлена механизмом разлета первичных дефектов и, по-видимому, мало зависит от температуры и интенсивности облучения <sup>хх</sup>. Функция взаимного пространственного распределения первичных дефектов может изменяться при изменении вида ионизирующей радиации.

3.3. В результате разветвляющейся цепи вторичных реакций между дефектами общее число накопленных в кристалле дефектов меньше числа рожденных.

Имеются два качественно различных типа вторичных реакций с участием радиационных и дорадиационных дефектов:

а) непосредственное взаимодействие при сближении двух дефектов;

б) спонтанный перенос электрона (туннелирование) между двумя пространственно-разделенными дефектами, ведущий к образованию пары новых дефектов.

<sup>х</sup> Разделение радиационного накопления дефектов на первичные и вторичные процессы условно. В работах [26, 34, 35] показано, что некоторые реакции, относящиеся к вторичным (захват "горячих" Н-центров на дефектах, "слипание" Н-центров) в определенных условиях осуществляются во время первичного процесса радиолиза.

<sup>хх</sup> В работе [35] приведены экспериментальные факты о том, что в некоторых случаях существенной является также зависимость величины разлета первичных дефектов от температуры.

б) спонтанный перенос электрона (туннелирование) между двумя пространственно-разделенными дефектами, ведущий к образованию пары новых дефектов.

Эти реакции происходят как при накоплении, так и при отжиге радиационных дефектов.

3.4 К реакциям непосредственного взаимодействия дефектов относятся:

а) аннигиляция пар комплементарных дефектов;

б) захват подвижного дефекта неподвижным дефектом или скоплением дефектов;

в) агрегатизация подвижных дефектов одного сорта с образованием парных дефектов.

Реакции (б) и (в) обратимы, но требуют энергии тепловой активации.

3.5. Туннельные процессы идут как в случае неподвижных, так и подвижных дефектов. Возможность и эффективность этих процессов определяется электронной структурой дефектов и их взаимным расстоянием.

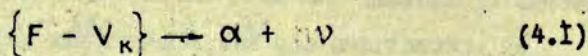
3.6. Миграция дефектов совершается в виде хаотического блуждания по решетке.

3.7. Эффективность всех вторичных реакций в процессе накопления дефектов зависит от количества и пространственного распределения уже накопленных стабильных продуктов радиоллиза.

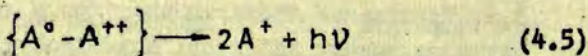
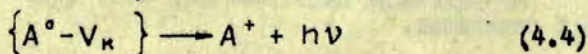
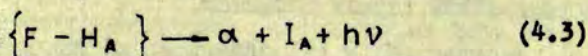
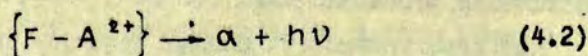
Следствием изложенного в п. 2.6 и 2.5 является также заключение о том, что некоторые вторичные рекомбинационные процессы представляют собой диффузионно-контролируемые туннельные реакции (см. § 4). Другими словами, вероятность образуемому дефекту выжить зависит от количества и пространственного распределения остальных дефектов. Это по существу следует из того, что изложено в п. 3.3, 3.5 и 3.6.

#### § 4. Вторичная реакция - туннельная рекомбинация радиационных дефектов

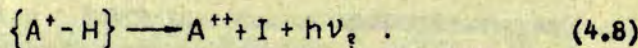
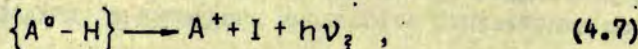
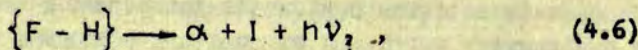
4.1. Существование туннельных рекомбинационных процессов в ШК доказано рядом экспериментальных работ (см., напр., [67-71]). В чистых кристаллах проходит реакция [70]



В кристаллах с примесью имели место реакции [69,70]



Вероятными представляются также некоторые другие реакции с участием Н-центров:



Механизмы образования  $H_A^-$ ,  $V_K^-$ ,  $A^0$ ,  $A^{2+}$ -центров будут обсуждаться в § 5.

Реакции (4.6)-(4.8) экспериментально не доказаны. Однако имеются весьма существенные доводы, что в ШГК осуществляется туннельная рекомбинация F- и H-центров [10, 62]. Эта реакция между первичными продуктами радиолиза, по-видимому, играет существенную роль в процессах накопления радиационных дефектов (см. § 5). Поэтому представляется важным постараться провести прямые эксперименты по непосредственному обнаружению фундаментальной реакции (4.6) и ее продуктов.

Если термоактивационные процессы отсутствуют, туннелирование представляется единственным механизмом, обуславливающим спад концентрации локализованных дефектов после прекращения возбуждения [10, 69]. Отметим, что туннельная рекомбинация имеет место не только в случае локализованных, но и подвижных дефектов [67]. Это доказано экспериментально в случае диффузии  $V_K$ -центров. Из общих соображений ясно, что туннельная рекомбинация работает независимо от изменения внешних условий (температуры, источника возбуждения, поглощенной дозы радиации и т.п.).

Как будет показано в § 5, внешние условия могут изменить лишь эффективность этого процесса. Туннелирование представляется важной (в некоторых условиях даже единственной) вторичной реакцией в ходе накопления радиационных дефектов [72].

4.2. Хотя качественные представления о туннельной рекомбинации дефектов впервые были развиты в случае ШГК, ко-



личественная теория разработана применительно к донорно-акцепторным парам в полупроводниках. Показано [73-76], что величина, обратная среднему времени жизни  $\tau(r)$ , или вероятность  $\omega(r)$  рекомбинации донорно-акцепторной пары в единицу времени имеет вид:

$$\omega(r) = \frac{1}{\tau r} = \omega_0 \cdot \exp\{-r/r_B\}, \quad (4.9)$$

где  $r$  - расстояние между дефектами,  $r_B$  - половина радиуса Бора более диффузной волновой функции,  $\omega_0$  - постоянная.

Применение соотношения (4.9) в случае ШГК требует дополнительного обоснования. Для этого необходимо рассчитать зависимость от  $r$  квадрата матричного элемента вероятности спонтанного перехода  $\langle n | \bar{p} | m \rangle$  между исходными ( $|m\rangle$ ) и конечными ( $\langle n|$ ) состояниями. Такой расчет должен быть основан на точных волновых функциях дефектов при больших  $r$  (много больше суммы радиусов Бора донора и акцептора). При малых расстояниях вследствие взаимного возмущения волновых функций исходных дефектов необходимо рассматривать единый сложный дефект. Однако нам представляется возможным сделать следующее качественное обоснование применимости соотношения (4.9) и в случае ШГК.

Из микротехории точечных дефектов хорошо известно, что при расстоянии между внешним электроном и его дефектом, превышающим несколько постоянных решетки, применимо континуальное приближение в гамильтониане (представляющее их взаимодействие как экранированное кулоновское), приводящее к приближению эффективной массы и водородоподобности волновой функции  $\psi \sim \exp\{-r/r_B\}$ . Подобное асимптотическое поведение волновой функции внешнего электрона дефекта имеет весьма общий характер, не зависит от природы кристалла. Это приближение применимо как при описании поведения волновой функции в случае полупроводников, так и при описании поведения волновой функции в случае ионных кристаллов. В теоретических работах (см. обзоры [77, 78]) волновая функция

F-центра в ШГК выбралась водородоподобной при всех  $r$ . Эти теоретические расчеты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по плотности волновой функции F-центра, определяемой методами ЭПР и ДЭЯР [77,79]. Расчеты на основе феноменологического соотношения (4.9) находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными по излучательной рекомбинации в ШГК. Некоторые эксперименты, однако, свидетельствуют об анизотропии вероятности туннелирования вследствие анизотропии волновой функции дырочного центра: анизотропия волновой функции  $V_k$ -центра показана в работе [67], а анизотропией волновой функции H-центров можно объяснить их многоступенчатый неизотермический отжиг [2,3,27]. При выводе соотношения (4.9) анизотропия не учитывается.

Теория туннельной рекомбинации пар электронно-дырочных дефектов в ионных (напр., щелочно-галогидных) кристаллах только начинает развиваться. Ей предстоит решение таких задач, как:

1) проведение конкретного расчета зависимости вероятности туннельной рекомбинации  $\omega(r, \theta)$  в зависимости и от расстояния  $r$  между дефектами и от их взаимной ориентации (угла  $\theta$  между  $\vec{r}$  и осью анизотропного дырочного центра). Таким путем должна быть оценена роль взаимного возмущения волновых функций дефектов при вычислении вероятности рекомбинации. Возмущение спадает с расстоянием со скоростью, сравнимой с уменьшением вероятности, поэтому его роль может быть существенна;

2) изучение правил отбора в туннельных переходах;

3) определение механизма реализации одновременно двух типов туннельных переходов: электрона и дырки;

4) проведение энергетического анализа возможных пар партнеров, участвующих в туннелировании;

5) составление расчета формы и параметров полос туннельной люминесценции.

4.3. В актах туннельной рекомбинации дефекты исчезают попарно. Вероятность распада пары дефектов зависит, однако, от присутствия в их окрестности других дефектов (см. § 6). Все же в ШГК при обычно наблюдающихся концентрациях дефектов ( $C \ll 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ) вследствие малой величины радиуса Бора ( $\ll 2 \text{ \AA}$ ) выполняется соотношение  $r_e^3 C \ll 1$ , свидетельствующее о возможности рассмотрения изолированных пар дефектов (пренебрегая более сложными образованиями).

Формально, согласно (4.9), любая пара, состоящая из электронного и дырочного центров с любым расстоянием  $r$  между ними, имеет конечную вероятность рекомбинации. Однако время жизни пары экспоненциально растет с расстоянием  $r$ , поэтому за конечное время вследствие туннельной рекомбинации распадаются лишь достаточно близкие пары дефектов. В частности, показано [10], что доминирующий вклад в интенсивность туннельной рекомбинации в момент  $t$  после прекращения возбуждения дают пары, разделенные эффективным радиусом туннелирования (ЭРТ)  $\hat{r}(t) = r_B \ln(\omega_0 t)$ ,  $t \gg \omega_0^{-1}$ . Пары с меньшими  $r$  в основном уже прорекомбинировали к этому моменту. Из оценки  $\hat{r}$  следует, что при временах порядка секунд и больше (много больше  $\omega_0^{-1}$ ) ЭРТ меняется очень медленно и его можно считать постоянным. В процессе накопления дефектов каждая генетическая пара имеет собственный отсчет времени, протекшего после рождения данной пары.

При учете зависимости времени жизни пары дефектов от расстояния между ними существенно усложняется математический анализ явлений, связанных с туннелированием (см., напр., [81]). Для полукачественного анализа соотношение (4.9) можно упростить, предположив следующий ступенчатый характер среднего времени жизни пары дефектов:

$$\tau(r) = \begin{cases} \tau_0, & r \leq r_0; \\ \infty, & r > r_0. \end{cases}$$

При этом пары живут сколько угодно долго, если расстояние между партнерами превышает некоторое  $r_0$  и постоянное конечное время в противном случае. Назовем это приближе-

нием явного радиуса рекомбинации с конечным временем жизни ( $YPP(\tau_0)$ ). Дальнейшим упрощением является предположение о нулевом времени жизни ( $YPP(0)$ ); пара дефектов мгновенно рекомбинирует, сблизившись на взаимное расстояние  $\Gamma_0$ .

Феноменологические параметры  $\Gamma_0$  и  $\tau_0$  вводятся формально. Они непосредственно могут не сопоставляться с конкретным механизмом рекомбинации, а выступать в качестве подгоночных параметров при сравнении с экспериментальными данными. Например, при описании процесса коллоидообразования в жидкости предложено, что только при сближении двух ионов на взаимное расстояние  $\Gamma_0$ , равное сумме их радиусов (при столкновении ионов) в ходе броуновского движения происходит их немедленное "слипание" и выход из дальнейшего процесса. Это условие  $YPP(\theta)$  положило начало теории диффузионно-контролируемых реакций, нашедшей широкое применение в твердом теле [82-84]. Вэйттом [83] рассмотрена аннигиляция двух комплементарных радиационных дефектов в германии - вакансия и междоузельного атома - в ходе их диффузии, где  $\Gamma_0$  имеет смысл минимального расстояния, меньше которого такая пара дефектов уже неустойчива и неизбежно аннигилирует. Однако во многих работах условие  $YPP(0)$  используется некритически, без учета конкретного механизма рекомбинации. Строго говоря, это приближение неприменимо при туннельном механизме рекомбинации (особенно при малых  $\tau$ , так как возможна рекомбинация с множества расстояний между дефектами). Введение при данных условиях в некотором приближении  $YPP(0)$  требует такой величины последнего ( $\approx 10 \text{ \AA}$ ), которая значительно превышает постоянную решетки.

В § 6 будет рассмотрено использование приближения  $YPP(0)$  в описании кинетики накопления радиационных дефектов при гелиевых и при комнатных температурах.

## § 5. Другие вторичные реакции

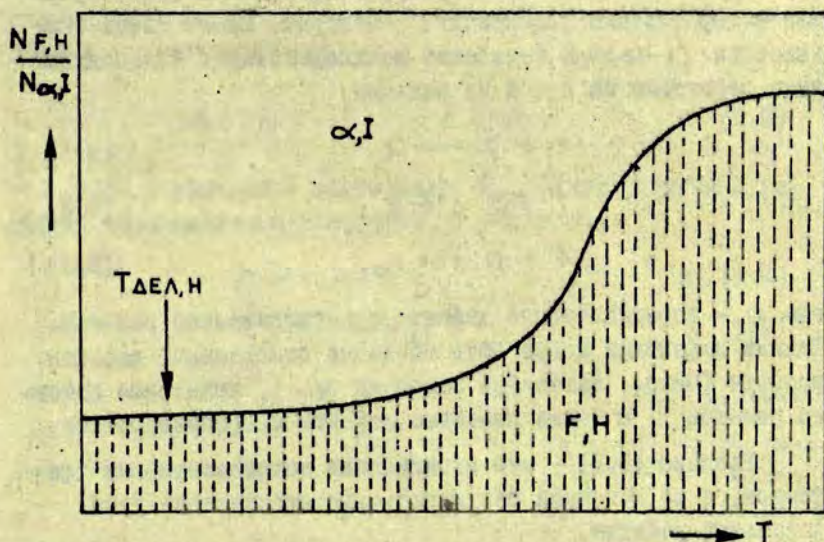
5.1. Как показывают экспериментальные данные (см. § 1), состав и концентрация конечных продуктов радиолиза в ШГК определяются тремя основными факторами - температурой, наличием примесей, интенсивностью и длительностью облучения. Экспериментально наблюдаемая эффективность накопления и отжига радиационных дефектов в основном обусловлена вторичными реакциями, скорость которых определяется природой, концентрацией, пространственным распределением накопленных радиационных дефектов и температурой.

Для рассмотрения вторичных реакций целесообразно выделить несколько интервалов температуры, характеризирующихся определенными типами подвижных дефектов. При повышении температуры из первичных продуктов радиолиза первыми становятся подвижными  $H$ -центры. Продукты вторичных реакций также делокализуются при различных промежуточных температурах, поэтому для детального анализа вторичных реакций всю температурную шкалу необходимо разделить не менее чем на пять интервалов температуры:

- 1) интервал  $T_{0,1}$  - ниже температуры делокализации  $I$ -центров;
- 2) интервал  $T_{1,H}$  - от температуры делокализации  $I$ -центров до температуры делокализации  $H$ -центров;
- 3) интервал  $T_{H,V_K}$  - от температуры делокализации  $H$ -центров до температуры делокализации  $V_K$ -центров;
- 4) интервал  $T_{V_K,F}$  - от температуры делокализации  $V_K$ -центров до температуры делокализации  $\alpha$ -или  $F$ -центров;
- 5) интервал  $T_{F,T}$  - от температуры делокализации  $\alpha$ -или  $F$ -центров до температуры плавления кристалла  $T$ .

$\times$  Реакции, существенные при высоких температурах, когда включаются процессы с участием подвижных анионных и катионных вакансий, в данной статье не рассматриваются и соответствующие интервалы температур не выделены.

5.2. Независимо от температурного интервала одной из основных реакций между первичными продуктами радиолиза является туннелирование электрона, рассмотренное в § 4. Вследствие корреляции дефектов в генетических парах последующее хаотическое блуждание Н-центров, по-видимому, приводит к увеличению среднего расстояния между генетическими F- и Н-центрами. В таком случае при достаточно высокой температуре, когда вероятность перескока Н-центра от узла к узлу становится сравнимой с вероятностью туннелирования со своим генетическим партнером, эффективность реакции (4.6) уменьшается и возрастает доля "выживающих" генетических пар F- и Н-центров (рис. 1). Мигрирующий Н-центр также может встретиться и туннелировать с F-центром, который не является его генетическим партнером. Процессы диффузионного разделения генетических пар F- и Н-центров и их туннельной рекомбинации конкурируют между собой.



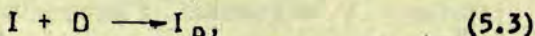
Р и с. 1. Вероятность выживания генетической пары F- и Н-центров в зависимости от температуры (стрелкой отмечена температура делокализации Н-центров).

Процесс диффузии Н-центров приводит к перемешиванию генетических пар и образованию равновероятного распределения дефектов по объему.

Уменьшение эффективности туннелирования, по-видимому, может быть одной из основных причин увеличения эффективности накопления F-центров с ростом температуры. Для этого должны осуществляться реакции локализации, обеспечивающие "оток" подвижных Н-центров, уходящих от своих генетических партнеров. Такая локализация способна предотвращать рекомбинацию между негенетическими F- и Н-центрами.

5.3. В интервале  $T_{0,1}$ , в котором F-, Н-,  $\alpha$ - и I-центры неподвижны, реакцией (4.6) обусловлена кинетика накопления радиационных дефектов, а также взаимное пространственное распределение "выживающих" F- и Н-центров, и соотношение макроскопических концентраций этих дефектов.

5.4. В интервале температур  $T_{1,n}$  реакция (4.6) приводит к образованию подвижных I-центров. Из-за своей подвижности I-центры неизбежно взаимодействуют с неподвижными дефектами по одной из реакций:



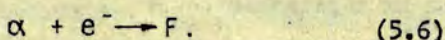
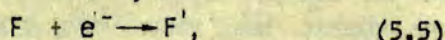
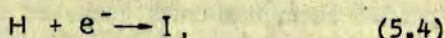
где D - дорадиационные дефекты кристаллической решетки. Такими дефектами могут быть точечные собственные дефекты решетки (напр., катионные вакансии  $V_C^-$ ), примесные дефекты решетки  $X$ , а также линейные дефекты микроповерхности.

Реакция (5.1) - это аннигиляция комплементарных дефектов, а ее конечный результат - восстановление узла идеальной решетки.

---

<sup>X</sup> Наличие в галоидах калия примесей натрия может привести к реакции  $I + Na \longrightarrow I_A$ .

В результате реакции (5.2) появляется свободный электрон, который в чистых кристаллах может участвовать в следующих реакциях:

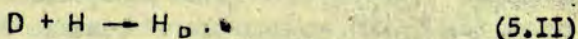
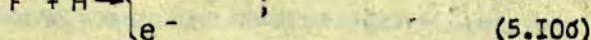
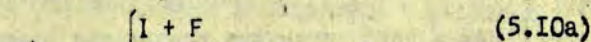
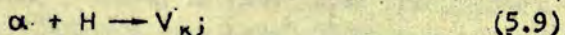
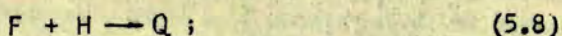


Последовательность реакций (5.2) и (5.5) приводит к появлению нового сорта центров —  $F'$ -центров. Заметим, что таким путем осуществляется одна из немногочисленных возможностей образования  $F'$ -центров в экситонных процессах.

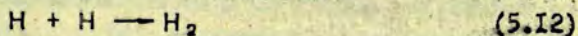
Общая концентрация  $\alpha$ -центров уменьшается в связи с реакциями (5.1) и (5.6), а  $F$ -центров — с реакциями (5.4) и (5.5), так как они определяют необратимый отжиг  $F$ -центров в результате реакции (5.3). При этом должны соблюдаться следующие соотношения между абсолютными значениями изменений концентраций центров:

$$|\Delta [F]| = |[F']| + |\Delta [H]|. \quad (5.7)$$

5.5. В интервале температур  $T_{I,H}$  идут вторичные реакции, обусловленные диффузией  $H$ -центров:



Кроме того, междоузельные атомы галогена стабилизируются путем "слипания" двух подвижных  $H$ -центров [26,27,34]:



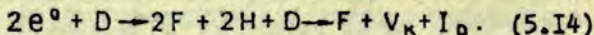


Не исключено, что два  $\text{H}^-$ -центра могут захватываться так дорадиационным дефектом:

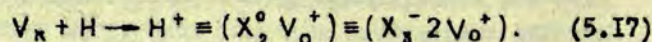
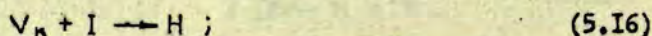
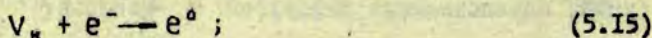


Прямыми экспериментами доказано образование более крупных, чем  $\text{H}_2$ -центры, агрегатов [7], больших скоплений  $\text{H}$ -центров, однако пока неясна структура этих скоплений и причины их образования.

Принципиальной является связь реакции (5.9) с экситонным механизмом генерации и туннельным механизмом рекомбинации  $\text{F}$ - и  $\text{H}$ -центров. В процессах радиационного окрашивания ШГК можно ожидать относительно высокую эффективность реакции (5.9). Действительно, туннельная рекомбинация близкорасположенных  $\text{F}$ - и  $\text{H}$ -центров является мощным неосыаемым источником  $\alpha$ -центров, необходимых для рассматриваемой реакции, которую наглядно можно объединить с (4.6) и (5.3) в форме



Количество накопленных  $\text{V}_\kappa$ -центров, естественно, должно быть меньше, чем количество созданных в результате реакции (5.9), поскольку  $\text{V}_\kappa$ -центры эффективно вступают в реакции с подвижными дефектами:

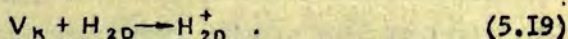
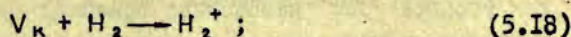


Кроме того, возможна туннельная рекомбинация  $\text{V}_\kappa$ -центров (4.1) с неподвижными дефектами. Из вторичных реакций с участием  $\text{V}_\kappa$ -центров наиболее интересна гипотетическая реакция (5.17). На ее возможность указано в работе [85]. Заметим, что эта реакция вызывает принципиальный интерес, так как взаимодействие  $\text{H}$ -центров с  $\text{V}_\kappa$ -центрами представляется наряду с (5.12) одним из ненасыщающих каналов стабили-

вазии Н-центров. Наличие таких каналов является необходимым условием накопления F-центров в чистых ШГК при высоких температурах.

Из реакций типа (5.II) наиболее изучена реакция образования  $H_A$ -центров. Интерес представляет экспериментальное исследование реакций (5.II) и (5.I3), когда  $D = v_c$ .

5.6. В интервале температур  $T_{V_K, F}$  стимулируются реакции рекомбинации подвижных  $V_K$ -центров с электронными центрами и реакции взаимодействия с локализованными дефектами. В первом случае в конечном счете происходит дополнительная аннигиляция радиационных дефектов и восстановление идеальной кристаллической решетки. Внимания заслуживают реакции взаимодействия с локализованными дефектами, содержащими по меньшей мере один Н-центр:



Эти гипотетические реакции, приводящие к образованию новых дефектов, сходных с ранее упомянутыми  $H^+$ -центрами, экспериментально не изучены.

Заметим, что при дальнейшем переходе к более высоким температурам во вторичных реакциях не участвуют новые подвижные дефекты дырочного типа и, следовательно, не появляются дополнительные реакции. Эффективность накопления и природа конечных продуктов радиолиза определяется термической стабильностью рассмотренных электронных и дырочных центров.

В интервале температур подвижности анионных вакансий и F-центров эффективность накопления дефектов уменьшается за счет рекомбинации их с дефектами дырочного типа, а также агрегатизации в форме  $F_2^-$ ,  $F_2^+$  и более сложных центров.

5.7. При адекватном описании процессов накопления радиационных дефектов следует учитывать возможность "обратной

связи" между вторичными и первичными процессами радиолиза. Такая обратная связь осуществляется в результате:

- а) изменения вероятности безызлучательного распада экситона на первичные радиационные дефекты вследствие локализации экситона на созданных радиационных дефектах;
- б) распада экситона около радиационного дефекта с ионизацией последнего, связанного с указанной реакцией;
- в) увеличения эффективности захвата "горячего" H-центра на накопленных радиационных дефектах до его локализации.

5.8. Движение центров дырочного типа выше температуры их делокализации имеет диффузионный характер [27]. В связи с тем, что вероятность туннелирования зависит от расстояния между дефектами, накопление радиационных дефектов при высоких температурах необходимо описывать в представлениях диффузионно-контролируемых туннельных реакций (см. § 6).

В заключение отметим, что вторичные реакции между дефектами чрезвычайно разнообразны. Эффективность большинства из них зависит от наличия в образце дорадиационных дефектов, которые структурно-чувствительны. Поэтому строгое количественное описание процессов радиационного окрашивания реальных кристаллов требует знания большого числа параметров, т.е. концентрацию, константу реакции и др., часть которых характеризует образец. Задачу теоретической оценки эффективности различных вторичных реакций необходимо решать путем использования обобщенных результатов исследования множества образцов данного материала с различным составом дорадиационных дефектов.

## § 6. Модели процессов накопления и отжига радиационных дефектов

6.1. Представляется разумным выбрать следующие критерии классификации моделей накопления и отжига дефектов:

а) температурный интервал - все дефекты локализованы или же часть дырочных дефектов подвижна и способна диффундировать. В последнем случае модели не зависят от природы подвижного дефекта;

б) включено или же исключено возбуждение - кинетика накопления или отжига;

в) применяется ли (не различая пока конечного и нулевого времен жизни) приближение явного радиуса рекомбинации (ЯРР) или эффективного радиуса туннелирования (ЭРТ).

На основе подобной классификации можно рассмотреть 8 качественно различных типов моделей.

Т а б л и ц а 2

Модели накопления и отжига радиационных дефектов

Вид процесса	Приближение описания рекомбинации			
	Я Р Р		Э Р Т	
	неподвижные дефекты	подвижные дефекты (диффузия)	неподвижные дефекты	подвижные дефекты (диффузия)
Накопление	1	5	2	6
Отжиг	3	7	4	8

Сначала кратко обсудим модели 1-4 с точки зрения способности объяснить наиболее существенные экспериментальные факты и предсказывать новые эффекты. Эти модели соответствуют району гелиевых температур.

6.2. Рассмотрим модель 1.1<sup>х</sup>. В работе [8] аналитически рассмотрена модель кинетики накопления F-центров, осно-

<sup>х</sup> Далее первая цифра означает номер модели (1-8), а вторая - номер подмодели.

ванная на приближении ЯРР(0), не связанном с конкретным механизмом рекомбинации. Ход кривой накопления F-центров получается из следующих вероятностных соображений. Плотность вероятности  $\rho(r)$  найти ближайший H-центр на расстоянии  $r$  от данного F-центра, появляющегося равновероятно в любом анионном узле решетки, в случае хаотического распределения дефектов с макроскопической концентрацией  $n_F = n_H$  по объему, есть, как хорошо известно,

$$\rho(r) = 4\pi r^2 n_H \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} r^3 n_H\right\}.$$

Вероятность найти ближайшего соседа где-либо во всем объеме кристалла нормирована, естественно, на единицу  $\int \rho(r) dr = 1$ .

Вероятность не найти ближайший H-центр в некотором "запрещенном" микрообъеме вокруг F-центра, что означает выживание последнего, есть

$$1 - \int_0^{r_0} 4\pi r^2 n_H \exp\left\{-\frac{4\pi}{3} r^3 n_H\right\} dr = \exp\{-V_0 n_H\} V_0, \quad V_0 = \frac{4\pi}{3} r_0^3,$$

где  $V_0 n_H$  - доля запрещенного для появления F-центров объема кристалла, занятого H-центрами. Скорость накопления  $dn/dt$  определяется произведением скорости ( $\alpha$  пар  $\times$  сек $^{-1}$ .см $^{-3}$ ) создания F-, H-центров в ходе первичного механизма радиолиза на приведенную выше вероятность только что созданному F-центру попасть в разрешенную для выживания часть кристалла. Разрешенными являются те места, вокруг которых в сфере объема  $V_0$  нет H-центров, т.е. (учитывая равенство концентрации F-, H-центров):

$$\frac{dn_F}{dt} = \alpha \exp\{-V_0 n_F\}, \quad (6.1a)$$

откуда

$$n_F(t) = \frac{1}{V_0} \ln\{V_0 \alpha t + 1\}; \quad \left. \frac{dn_F}{dt} \right|_{t=0} = \alpha; \quad n(\infty) = \infty, \quad (6.1б)$$

где  $\alpha t$  число пар F- и H-центров, созданных за время  $t$ , т.е. доза,  $V_0 \alpha t$  - объем, занимаемый H-центрами, созданными за время  $t$ .

Согласно (6.1a), насыщение накопления F-центров не достигается даже тогда, когда весь объем кристалла будет

покрыт запрещенными микрообъемами  $V_0 n_f = 1$ , так как скорость накопления, по сравнению с первоначальной, уменьшается лишь в  $e$  раз:  $\frac{dn_f}{dt} = \frac{\alpha}{e}$ . Предполагаемая данной моделью скорость накопления в условиях, когда весь объем кристалла уже становится запрещенным и реальная скорость накопления должна быть нулевой, объясняется неприменимостью в этой ситуации пуассоновского распределения. Последнее применимо лишь в случае, если запрещенные микрообъемы по отношению ко всему объему кристалла можно считать точками, т.е.  $V_0 n_n \ll 1$ .

В приведенном выводе не учтено, что запрещенные микрообъемы двух близкорасположенных центров одного сорта могут перекрываться, благодаря чему приходящийся на два (или больше) центра запрещенный микрообъем растет медленнее, чем число таких центров. Однако неравномерное распределение центров по объему в форме подобных скопления, очевидно, не может быть рассмотрено в рамках приведенного подхода и требует моделирования процесса накопления на ЭВМ (или привлечения гораздо более сложного математического аппарата).

Полученным авторами работы [8] результатом (5,а,б) можно объяснить только начало уменьшения скорости накопления F-центров. Для объяснения экспериментально наблюдаемого насыщения и спада концентраций F-центров авторы привлекают дополнительное предположение о существовании некой обратной реакции, связав ее в случае использованного ими вторичного облучения с превращением F-центра в U-центр. Однако даже эта обратная реакция, как отмечено самими авторами, вряд ли может быть причиной наблюдаемого спада концентрации F-центров при экстремально высоких дозах облучения. Модель не согласуется также с другими экспериментальными данными, например, зависимостью накопления дефектов от интенсивности облучения. Эти факты могут быть объяснены в рамках модели 2. В работе [8] на основе экспериментальных данных также сделана формальная оценка  $G_0 \approx 40 \text{ \AA}$ , что находится в хорошем согласии с оценкой

$\hat{r} = r_B \ln(\omega_0 t) = 35 \text{ \AA}$  при том же времени накопления ( $\sim 10$  секунд). Это говорит о предложенной в § 3 полуколичественной применимости явного радиуса рекомбинации как приближения к ЭРТ.

Модель 1-2. В работе [86] было предпринято непосредственное моделирование процесса накопления дефектов на ЭВМ в рамках того же приближения ЯРР(0). Предполагалось, что запрещенные микрообъемы центров как одного, так и разного типа не могут перекрываться. Эта модель объясняет насыщение кривой накопления, но не дает зависимость кривой от интенсивности облучения. Полученная кривая накопления аппроксимировалась формулой

$$n_F(t) = n_F(\infty) \left( 1 - \sqrt{\frac{1}{bt+1}} \right).$$

Параметры  $n_F(\infty)$ ,  $b$  определены из сопоставления расчетной кривой с экспериментальной, полученной при комнатных температурах; конкретный механизм рекомбинации не обсуждается. Поскольку в ходе моделирования дефекты полагались локализованными, полученные результаты следовало бы сопоставить с экспериментами при гелиевых температурах.

6.3. Модель 2. В работе [72] рассмотрена модель накопления, основанная на туннельном механизме рекомбинации и учитывающая взаимное пространственное распределение дефектов. Каждый F-центр имеет определенную вероятность рекомбинировать, зависящую от пространственного распределения H-центров вокруг него. Время жизни любой произвольно выделяемой пары  $\{F_i - H_j\}$  в отличие от модели ЯРР(0) — конечно и согласно (4.9) экспоненциально быстро растет с увеличением расстояния между партнерами. Поэтому приняты во внимание H-центры лишь в радиусе 15 постоянных решетки от рассматриваемого F-центра (и наоборот). Исходное распределение центров как в генетической паре, так и по объему равновероятное, пространственные корреляции дефектов в рамках данной модели могут появляться только в ходе вторичного процесса (туннелирования).

В ходе модерирования получено, что такая корреляция имеет место при больших концентрациях  $F^-$ ,  $H^-$  центров: первоначальное равновероятное распределение дефектов сменяется большими рыхлыми скоплениями (агрегатами) центров одного сорта (в пределах одного скопления). Агрегаты содержат  $F^-$  или  $H^-$  центры как в форме изолированных, так и агрегатных ( $F_2^-$ ,  $H_2^-$ ) центров. Показано, что  $F^-$  и  $H^-$  центры вследствие эффективного туннелирования не существуют на взаимных расстояниях, меньших, чем  $50 \text{ \AA}$  при временах накопления порядка 300 секунд.

Модель объясняет возможность накопления больших макроскопических концентраций  $F^-$  центров ( $\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$ ), что невозможно при равномерном распределении  $F^-$  и  $H^-$  центров по объему из-за эффективного туннелирования. В рамках этой модели насыщение и спад концентрации  $F^-$  центров обусловлен ростом парных агрегатных центров ( $F_2^-$ ,  $H_2^-$ ) при достаточно большой концентрации дефектов. Тогда появляющийся центр (напр.,  $F^-$ ) или туннелирует, попав в окрестность  $H^-$  центра, или становится ближайшим соседом другого  $F^-$  центра в рыхлом агрегате, образуя  $F_2^-$  центр (при этом уничтожаются два  $F^-$  центра). К настоящему времени проведено несколько экспериментальных работ [5,7], подтверждающих предсказанную корреляцию спада концентрации изолированных  $F^-$  центров и роста агрегатных  $F_2^-$  центров при гелиевой температуре. Возможно, агрегаты центров образуют квазирешетку.

Пока до конца не выяснен микромеханизм появления большого агрегата. По-видимому, необходимым условием являются как пространственные флуктуации в процессе появления дефектов, так и разрастание этих флуктуаций вследствие действия механизма рекомбинации, препятствующего созданию близких пар центров противоположного сорта. При этом конкретная форма закона рекомбинации качественно не изменит результата и, видимо, агрегаты могут появиться в обоих приближениях ЯРР. В частности, агрегатизацию должна объяснить модель I.I, но с учетом возможности



перекрывания "запрещенных" объемов центров одного сорта.

Кроме модели 2, зависимость накопления от интенсивности облучения может быть объяснена и в модели ЯРР ( $\tau_0$ ) (но не ЯРР(0)!). Если велика вероятность вновь создаваемому центру попасть в область пары существующих F- и H-центров с конечным временем жизни, то ясно, что кинетика накопления зависит от интенсивности облучения, поскольку время жизни системы из трех (или более) различных центров отличается от случая двух центров.

Рассмотрим далее модели, описывающие кинетику затухания при гелиевых температурах.

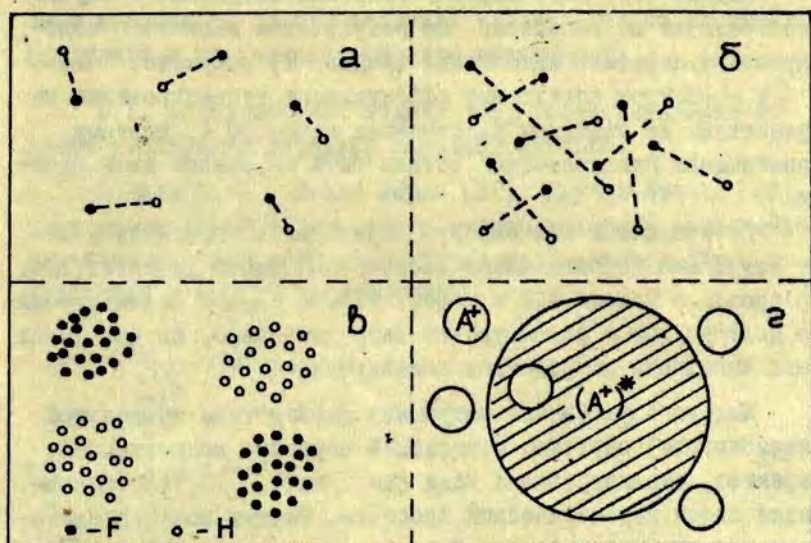
6.4. Модель 3 в предположении ЯРР(0) не имеет смысла для описания затухания системы локализованных дефектов. В приближении ЯРР( $\tau_0$ ) затухание экспоненциально и концентрация дефектов стремится к постоянному значению.

6.5. В рамках модели 4 (ЭРТ) обсудим четыре подмодели, схематически изображенные на рис. 2.

Модель 4.1. Кинетика затухания коррелированных изолированных пар дефектов аналитически рассмотрена Гайлитисом [76]. Исходная функция коррелированного распределения в паре выбиралась в виде  $(1/R_0) \exp\{-r/R_0\}$ .

Показано, что при временах, больших по сравнению с временем возбуждения, интенсивность туннельной люминесценции пропорциональна  $t^{-(1+\frac{1}{R_0})}$ . В случае изолированной пары с хаотической функцией распределения между компонентами (отсутствие корреляции) I пропорциональна  $\frac{1}{t} \ln^2(\omega_0 t)$ , которая заметно отличается от случая корреляции дефектов. Модель некоррелированной, но изолированной пары не совсем последовательна, но представляется применимой в ШГК при невысокой концентрации дефектов и не очень больших временах.

4.2. Кинетика затухания хаотической смеси дефектов с равными концентрациями  $n_0$  недавно рассмотрена в работе [75].



Р и с. 2. Модели взаимного пространственного распределения дефектов.

а - изолированные коррелированные пары дефектов; б - хаотическая смесь дефектов равной концентрации; в - квазирешетка из агрегатов; г - случай значительной разницы концентраций дефектов на примере возбужденного  $(In^+)^*$  и множества невозбужденных  $(In^+)$  центров. Заштрихована область, включающая пару ближайших дефектов противоположного типа.

Получен закон затухания

$$I \sim \frac{r_0^3 \ln^2(\omega_0 t)}{\left\{ 1 + \frac{4\pi r_0^3 n_0}{3} \right\}^2 t}, \quad (6.2)$$

где  $\hat{r} = r_0 \ln \omega_0 t$  есть ЭРТ.

Поскольку для случая ШГК характерно соотношение  $r_0^3 n_0 \ll 1$ , то при не очень больших временах  $I \sim \frac{\ln^2(\omega_0 t)}{t}$ , как и в случае изолированной пары с хаотическим распределением. Возможно, что через достаточно большие времена, когда  $4\hat{r}^3(t)n_0 \approx 1$ , появится спад круче, чем в парах в случае хаотического распределения.

Модель 4.3. Рассмотрение кинетики затухания в случае квазирешетки не выполнено. По результатам машинного моделирования кинетики накопления (модель 2) получено, что F- и H-центры вследствие эффективного туннелирования не существуют на взаимных расстояниях менее  $50 \text{ \AA}$ , поэтому "постоянная квазирешетки" должна быть не меньше этой оценки.

Не исключена возможность образования агрегатов в ходе затухания первоначально хаотической смеси дефектов, т.е. превращение модели 4.2 в модель 4.3. В рамках аналитического подхода такое рассмотрение затруднительно, но оно может быть выполнено посредством моделирования.

Модель 4.4. Случай затухания (вследствие туннельной рекомбинации) системы, содержащей неравные концентрации дефектов, анализировался чаще (см., напр. [73, 74]) вследствие своей математической простоты. Модель можно представить как один изолированный центр, окруженный множеством центров другого сорта. Эта модель в частности использовалась для рассмотрения туннелирования электрона из возбужденного состояния активаторного центра  $(In^0)^*$  на основное состояние  $In^{++}$ -центра [87].

Показано [74], что

$$\frac{dn}{dt} \sim \frac{\ln^2(\omega_0 t)}{t} C \cdot \exp \left\{ -r_8^3 n \frac{4\pi}{3} \left[ (\ln(\omega_0 t) + C)^3 + \ln(\omega_0 t + C) \cdot \frac{\pi}{2} + 2 \xi(3) \right] \right\}.$$

где  $C = 0,577$  - постоянная Эйлера,  $\xi(3) = 1,20206$  - дзета-функция Римана. В случае ШГК, как было сказано,  $r_8^3 A \ll 1$ , откуда опять

$$\frac{dn}{dt} \sim \frac{\ln^2(\omega_0 t)}{t}.$$

Таким образом, видим, что модель изолированных коррелированных пар выделяется из остальных моделей законом затухания, по которому она и может быть идентифицирована. Выбор между остальными моделями требует дальнейшего тщатель-

ного анализа на основе изучения далеких стадий кинетики затухания и их концентрационной зависимости.

6.6. Далее обсудим модели 5-8, соответствующие области температур диффузии дырочных центров.

Модель 5. В работах Фаржа [22] и Агулло-Лопэза [88] предложена феноменологическая теория кинетики накопления радиационных дефектов, основанная на следующей системе уравнений в полных производных:

$$\begin{cases} \frac{dF}{dt} = \alpha - \sigma FN \\ \frac{dN}{dt} = \alpha - \sigma FN - \sigma NS - \sigma N^2 - \sigma NN_2 \\ \frac{dN_2}{dt} = \sigma N_2 \\ \frac{dS}{dt} = -\sigma NS \end{cases} \quad (6.3)$$

где  $F$ ,  $N$ ,  $N_2$ ,  $S$  - макроскопические концентрации  $F^-$ ,  $N^-$ ,  $N_2^-$ -центров и дорадиационных центров захвата  $N^-$ -центров. Уравнения (6.3) описывают создание пары  $F^-$ ,  $N^-$ -центров, их рекомбинацию, локализацию  $N^-$ -центров как на дорадиационных центрах захвата, так и в форме  $N_2^-$  и  $N_3^-$ -центров. Используются только два феноменологических параметра:  $\alpha$  - скорость рождения пары  $F^-$ ,  $N^-$ -центров;  $\sigma$  - постоянная захвата, имеющая размерность  $\text{см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$  и обычно интерпретируемая как объем реакции подвижного дефекта, равный произведению сечения захвата на расстояние, проходимое им в единицу времени. Подвижный дефект рекомбинирует или захватывается, если в этом объеме находятся другие взаимодействующие с ним дефекты.

Теория скоростей реакций, частным случаем которой является (6.3), основана на следующих предположениях:

- используемые феноменологические параметры являются постоянными, не зависящими от координат и времени;

- постоянная захвата  $\sigma$  связана с газокинетическими представлениями о сечении захвата и длине пробега. Сечение захвата, в свою очередь, связывается с приближением явного радиуса рекомбинации  $\sigma = \pi r_0^2$ ;

- физический смысл параметров в рамках модели не обосновывается, их величина может быть определена только из более общих соображений.

Теория имеет ограниченную область применимости, так как уравнения в полных производных с постоянными параметрами неспособны описать эффекты, связанные с пространственной корреляцией дефектов. Неявно предполагается их равномерное распределение по объему. Одним из способов определения зависимости параметров в (6.3) от времени их пространственного распределения дефектов является привлечение диффузионной теории для многочастичных функций распределения (ср. [89]). В случае малых концентраций дефектов можно ограничиться рассмотрением парных взаимодействий [82-84]. Диффузионные уравнения способны корректно учесть пространственные корреляции дефектов. В случае отжига пар дефектов с хаотическим распределением в паре получена константа реакции  $K$  [82-84]:

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_a}{dt} = -K(t) n_A n_a; \quad (6.4a)$$

$$K(t) = 4\pi D r_0 \left[ 1 + \sqrt{\frac{r_0}{\pi D t}} \right]. \quad (6.4b)$$

В рассматриваемом случае кинетики отжига дефектов, вторым членом в скобках можно пренебречь через  $t \gg \frac{r_0}{D}$ . Однако при кинетике накопления нельзя уже пренебрегать временной зависимостью  $K(t)$ , но как и в случае накопления локализованных дефектов, неясен смысл  $t$  при рекомбинации пары дефектов, рожденных в разные моменты времени.

Таким образом, использование в (6.3) не зависящих от времени параметров не обосновано. Если происходит диффузия Н-центров, их туннельная рекомбинация с F-центрами, локализа-

ция в форме  $H_2$  и более крупных скоплений, то система (6.3) неспособна корректно описать процесс накопления радиационных дефектов. Ясно, что скорость такой реакции существенно зависит от скорости броуновского блуждания  $H$ -центров, размеров и числа образуемых ими агрегатов (также как размеров и числа агрегатов  $F$ -центров) — короче говоря, от взаимного пространственного распределения дефектов.

6.7. Модель 6. Кинетика радиационного накопления дефектов с учетом их диффузии и туннельной рекомбинации до сих пор не рассмотрена. Соответствующие проблемы обсуждаются в заключительной части настоящей работы.

6.8. Отжиг в приближении ЯРР обычно рассматривается в рамках двух моделей.

Модель 7.1. Зонная модель [82] основана на системе уравнений в полных производных для макроскопических концентраций. Подобное описание неспособно объяснить эффекты, связанные с пространственной корреляцией дефектов. Исторически эта модель появилась при рассмотрении рекомбинации электрона (переходящего с локального состояния в зону проводимости) с ионизованным активаторным центром. Поскольку зонный электрон является состоянием всего кристалла и его координаты не определены, а длина пробега в идеальном кристалле бесконечна, то зонная модель является адекватным способом описания упомянутого процесса рекомбинации.

Диффузионная модель 7.2 применима [82-84], если длина пробега подвижного дефекта или квазичастицы меньше размера области рекомбинации (или захвата) и число блужданий достаточно велико для проявления диффузионного характера движения. В этом случае процесс описывается диффузионными уравнениями.

В случае не очень плотной смеси дефектов можно ограничиться рассмотрением только парного взаимодействия де-

фектов, т.е. задачей двух частиц. При решении диффузионного уравнения можно получить новые уравнения для изменения макроскопических концентраций со временем, формально аналогичные уравнениям в зонной модели, но с параметрами, зависящими от времени.

В приближении ЯРР можно непосредственно проследить кинетику отжига системы дефектов. Например, показано [83], что при отжиге германия, облученного электронами, в первую очередь происходит аннигиляция атомов, выбитых из междоузлия, со своими генетическими параметрами - вакансиями. Доля таких генетических аннигиляций весьма высока ( $\approx 65\%$ ), остальное приходится на рекомбинацию диффундирующего атома с "чужой" вакансией.

Таким же образом предложено рассматривать кинетику рекомбинации диффундирующих  $V_K$ -центров в ШГК с электронными центрами [90].

Однако существует принципиальная разница между аннигиляцией пары "атом - вакансия" и рекомбинацией пары " $V_K$ -центр - электронный центр". Последняя рекомбинация осуществляется посредством туннельного перехода электрона с множества расстояний между партнерами. Поэтому возможность введения, смысл и границы применимости приближения явного радиуса рекомбинации *a priori* неясны.

Модель 8. Непосредственным моделированием на ЭВМ процесса диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (с хаотическим исходным распределением в паре) показано [91], что сначала происходит туннельная рекомбинация близких пар дефектов и фронт функций распределения сдвигается со временем к большим расстояниям в согласии с представлениями об ЭРТ. Через некоторое время, когда ближайшие пары дефектов уже прорекомбинировали, появляется диффузионный поток, стремящийся выравнять получившийся спад функции распределения на малых расстояниях. Через переходное время устанавливается не зависящий от времени квазистационарный радиус рекомбинации (КРР). Можно сделать его аналитическую оценку как функции коэффициента диффузии и параметров ре-

комбинации.

В работе [8] полагается, что в случае накопления при комнатных температурах и при гелиевых температурах можно ввести явный радиус рекомбинации, но теперь эффективно учитывающий и диффузию. Из работ [81,92] ясно, что физический смысл этого радиуса — КРР. Формальная оценка радиуса, сделанная в работе [8], составляет  $\approx 35 \text{ \AA}$ .

Полученная в [81,92] величина КРР

$$R = r_a \left[ \frac{E_a}{kT} \ln \frac{\omega_0 r_a^2}{D_0} + 1,54 \right], \quad (6.5)$$

где  $E_a$  — энергия активации диффузии;  $D_0$  — предэкспоненциальный множитель в коэффициенте диффузии, в случае рекомбинации пар  $\{F-H\}$  при комнатных температурах составляет  $\approx 10 \text{ \AA}$  в KCl и  $\approx 20 \text{ \AA}$  в случае пар  $\{F-V_K\}$ , что меньше экспериментальной величины. Причина этого расхождения неясна.

Представляют интерес оценки величины  $\hat{r}$  и  $R_0$  в случае рекомбинации дырочных центров с активаторными  $A^+$ ,  $A^-$  центрами. Волновая функция последних может быть представлена в виде линейной комбинации орбиталей слетеровского типа, т.е.  $\psi(r) = \sum_i c_i r^{n_i-1} \exp(-\xi_i r)$ .

В случае  $Tl^+$ - и  $Tl^0$ -центров в KCl их волновые функции на достаточном удалении от ядра имеют вид ( $r$  задано в радиусах Бора, т.е.  $0,529 \text{ \AA}$ ) [95]:

$$\psi(Tl^+) \approx -0,282 r^3 \exp(-6,154r) + 1,019 r^3 \exp(-2r);$$

$$\psi(Tl^0) \approx -0,18 r^3 \exp(-5,1r) + 0,95 r^3 \exp(-1,33r).$$

Интересуясь интервалом больших  $r$ , следует учитывать только вторую экспоненту и пренебрегать медленно меняющимся по сравнению с ней членом  $r^3$ . Как следует из множества экспериментальных данных, соответственно для F-центра имеем

$$\psi(F) \sim \exp(-0,125r).$$

Видно, что волновые функции  $Tl^+$ - и  $Tl^0$ -центров спадают с расстоянием соответственно примерно в 16 и 11 раз быстрее,



чем в случае  $F$ -центра. Поэтому соответствующие оценки  $\hat{G}$  весьма невелики и примерно во столько же раз меньше ранее приведенных оценок для пар  $\{F - V_k\}^X$ . Сказанное объясняет возможность создания весьма больших концентраций активаторных центров.

При кулоновском притяжении дефектов и большом коэффициенте диффузии теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации (ДКТР) предсказывает невыполнение закона Аррениуса. Этот эффект является непосредственным следствием явления туннелирования (см. (2, I)) и не существует в приближении ЯРР.

Теория диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации применима не только в случае термоактивационного, но и туннельного механизма диффузии. Последний предлагается как для  $V_k$ -центров в ШПК при низких температурах [93], так и для электронов, блуждающих по примесным донорным состояниям в легированных полупроводниках [94].

### В а к л ю ч е н и е

С точки зрения развитого выше общего подхода наиболее интересной является модель б - накопление радиационных дефектов с учетом диффузии и туннельной рекомбинации. Диффундирующий  $H$ -центр может не только туннельно рекомбинировать с  $F$ -центром (этот процесс описывается в терминах теории ДКТР), но и локализоваться при столкновении с другим  $H$ -центром, захватываться анионной вакансией с образованием  $V_k$ -центра или локализоваться около дорадиационных дефектов. Последние три реакции описываются в терминах ДКР.

Процесс накопления  $F$ -центров можно представить как результат конкуренции этих двух типов реакций, так как

каждый диффундирующий  $N$ -центр альтернативно участвует в одной из них. При этом хорошо известную температурную зависимость эффективности накопления  $F$ -центров можно качественно объяснить следующим образом.

1. Спад эффективности накопления  $F$ -центров при температуре выше делокализации  $N$ -центров обусловлен большим вкладом ДКТР по сравнению с ДКР.

2. Рост эффективности накопления  $F$ -центров при температурах выше  $\approx 100$  К обусловлен относительным увеличением вклада ДКР из-за того, что константа  $K-4\text{ПОР}$  в ДКТР уменьшается с температурой (6.5) и роль ДКТР падает.

При выполнении качественного анализа эффективности накопления  $F$ -центров принципиальным является следующее:

1) возможно ли только на основе конкуренции ДКР и ДКТР объяснить наблюдаемую температурную зависимость эффективности накопления радиационных дефектов; насколько существенна при этом их корреляция в генетических парах;

2) какова зависимость эффективности накопления радиационных дефектов от дозы облучения при данной температуре;

3) влияние наличия примесей на температурную зависимость эффективности накопления радиационных дефектов;

4) какова связь величины  $\frac{d \ln J}{d(-1/kT)}$  ( $J$  - наблюдаемая эффективность накопления  $F$ -центров, имеющей размерность энергии) с энергией диффузии  $N$ -центров; какова зависимость этой величины от функции исходного распределения  $F$ - и  $N$ -центров и концентрации примеси;

5) как с ростом температуры меняется эффективность образования скоплений электронных и дырочных центров; почему не наблюдаются крупные агрегаты электронных центров в области температур, где существуют большие агрегаты дырочных центров.

---

X Возможно, однако, что волновая функция дырочных центров теперь окажется более делокализованной, чем активаторная, и приведенные оценки заниженными.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Янсон Н.А., Гиндина Р.И., Лушик Ч.Б. Создание анионных и катионных дефектов в нитевидных кристаллах KBr. - "Физ.твёрдого тела", 1974, 16, с. 379-383.
2. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - In: Crystal Lattice Defects, Gordon G. and Breace. Science Publishers LTD, 1972, 3, p. 115-143.
3. Sonder E., Sibley W.A. Defect Creation by Radiation in Polar Crystals. - In: Point Defects in Solids. Edited by Crawford J.H. and Slikin L.M. Plenum. New-York, 1972, vol. 1, ch. 4, p. 201-290.
4. Crawford J.H. Radiolysis of Alkali Halides. - "Adv.Phys." 1968, 17, p. 93-151.
5. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers in KCl and KBr Produced by Prolonged X Irradiation at Low Temperatures. - "Phys.Rev.", 1965, 138, p. A839-A911.
6. Терентьев Н.Л., Вайсбурд Д.И. Вторая оптимальная температура радиационного накопления  $F_1$ -центров. - "Изв. выш.учеб.заведений. Физика", 1968, 12, с. 112-115.
7. Pooley D. The Saturation of F-Centre Production in Alkali Halides under Proton Irradiation. - "Brit.J. Appl.Phys.", 1966, 17, p. 855-861.
8. Hughes A.E., Pooley D. High Dose Proton Irradiation of Alkali Halides. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1971, 4, p. 1963-1976.
9. Lord D.G. Production of Colour Centres in Alkali Halides by Low Electron Irradiation. - "Phys.status solidi, b", 1971, 43, K115-K118.
10. Миллерс Д.К., Тале И.А. Определение некоторых параметров туннельной рекомбинации. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1974, 208, с. 36-42.
11. Ikeya M., Itoh N., Okada T., Suita T. Study of the Enhancement of X-Ray Coloration in NaCl by Divalent Impurities. - "J.Phys.Soc.Japan", 1966, 21, p. 1304-1309.
12. Gordon R.B., Nowick A.S. Structure Sensitivity of the X-Ray Coloration of NaCl Crystals. - "Phys.Rev.", 1956, 101, p. 977-983.
13. Rabin H. X-Ray Expansion and Coloration of Undoped and Impurity-Doped NaCl Crystals. - "Phys.Rev", 1959, 116, p. 1381-1389.

14. Ritz V.H. F-Center Production Efficiencies at Liquid-Helium Temperature. - "Phys.Rev.", 1964, 132, A1452-A1470.
15. Mitchell P.V., Wiegand D.A., Smoluchowski R. Formation of F-Centers in KCl by X-Rays. - "Phys.Rev.", 1961, 121, p. 484-498.
16. Bauer Ch.L., Gordon R.B. Structure Sensitivity of F-Center Generation by X-Rays at Low Temperatures. - "Phys. Rev.", 1962, 124, p. 73-78.
17. Radhakrishna S., Narayanan R. Growth Kinetics of F-Centres and Thermoluminescence of Rubidium Halides. - "Phys.status solidi, a", 1973, 19, p. 103-109.
18. Sastry E.V.R., Srinivasan T.M. Influence of Impurities on the Room Temperature Coloration Processes in Alkali Halides. - "Phys.Rev. B", 1970, 2, p. 3415-3420.
19. Алексеев П.Д., Вайсбург Д.И. Температурная зависимость элементарных стадий накопления F-центров в кристаллах NaCl и KJ под действием протонов. - "Изв.высш.учебн. заведений. Физика", 1971, 6, с. 145-147.
20. Mattem P.L., Langweiler K., Levy P.W. Studies of Nonmetals During Irradiation - The Formation and Post-Irradiation Growth and Decay of F-Centers in NaCl at 20°C. - "Solid State Comm.", 1971, 2, p. 935-939.
21. Rabin H., Klick C.C. Formation of F-Centers at Low and Room Temperatures. - "Phys.Rev.", 1960, 117, p. 1005-1010.
22. Farge Y. Interpretation of the Creation of F-Centers by Ionizing Radiation above 77 K by a Recombination Model of Interstitials and Vacancies. - "J.Phys.Chem.Solids", 1969, 30, p. 1375-1384.
23. Мурадов С.М., Мурадова М.Х., Янсон Н.А., Эланго М.А. Экситонный механизм создания F-центров в гидрированных кристаллах KCl. - "Физ.твердого тела", 1969, 11, с. 1582-1586.
24. Keller F.J., Patten F.W. ESR Observation of Frenkel Defect Production by Post-Irradiation Electrons-Hole Recombination in KCl. - "Solid State Comm.", 1969, 2, p. 1603-1607.
25. Chowdari B.V.R., Itoh N. Interstitial Halogen Centers in X-Irradiated CsBr. - "J.Phys.Chem.Solids", 1972, 33, p. 1773-1783.
26. Itoh N., Saidoh M. Radiation-Induced Interstitial Centres in Alkali Halides. - "Phys.status solidi", 1969, 33, p. 649-656.
27. Saidoh M., Itoh N. H-Center Interactions During Thermal Annealing in KBr. - "J.Phys.Chem.Solids", 1973, 34, p. 1165-1171.

28. Klick C.C., Patterson D.A. Low Temperature Coloration in KCl and KBr near the Fundamental Edge. - "Phys. Rev.", 1963, 103, p. 2169-2176.
29. Rüdhardt H. Ionic Disorder in X Irradiated KBr Crystals. - "Phys. Rev.", 1956, 102, p. 873-876.
30. Balzer R., Peial H., Waidelich W. Volume Change of KBr Due to Various Point Defects. - "Phys. status solidi", 1969, 31, K29-K33.
31. Farnum E.H., Royce B.S.H. Characteristic Volume Expansion of Point Defects in KBr. - "Phys. Rev.", 1969, 187, p. 1160-1165.
32. Itoh N., Royce B.S.H., Smoluchowski R. Recombination of Vacancies and Interstitials in KBr at Low Temperatures. - "Phys. Rev.", 1965, 137, A1010-A1015.
33. Itoh N., Kawamata T., Hirao T. Aggregated H Centers in KBr. - "J. Phys. Soc. Japan", 1967, 32, p. 453.
34. Saidoh M., Hoshi J., Itoh N. Temperature Dependence of the Dynamic Interstitial Interaction in Potassium Bromide. - "Sol. State Comm.", 1973, 13, p. 431-433.
35. Itoh N., Saidoh M. Radiation-Induced Dynamic Motion of Interstitial Halogen in Alkali Halides. - "J. Phys.", 1973, 34, C9-101-C9-105.
36. Faraday B.J., Rabin H., Compton W.D. Evidence for the Double F Model of the M Center. - "Phys. Rev. Lett.", 1961, 7, p. 57-59.
37. Harrison P.G. Effect of X-Ray Intensity on the Production of Color Centers in NaCl and KCl. - "Phys. Rev.", 1963, 131, p. 2505-2511.
38. Harrison P.G. Experimental Investigation of the Effect of Irradiation Intensity on the Production of F-Centers in NaCl. - "J. Chem. Phys.", 1962, 37, p. 388-392.
39. Вланго М.А. Механизм и кинетика создания радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах рентгеновскими лучами. - "Тр. Инст. физ. и астрон. СССР", 1974, 42, с. 175-193.
40. Витол И.К., Зирап В.Э., Круминь В.Я., Миллер Д.К. Механизмы генерации радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Тр. межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1973, с. 46-54.
41. Миллерс Д.К., Гринфелдс Я.К. Влияние примеси на создание радиационных дефектов в кристаллах KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, 193, с. 131-137.
42. Patten F.W., Keller F.J. EPR Identification of the Structure of V<sub>2</sub> Color Center in KCl. - "Phys. Rev.", 1969, 187, p. 1120-1127.
43. Tanimura K., Okada T., Suita T. The Enhancement of the F Center Production and the Composite Structure of V<sub>2</sub> Band in KBr:Na Crystals. - "Phys. Lett.", 1974, 48A, p. 383-384.

44. Витол И.К. Современные представления о механизме рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллофосфоров. - "Изв. АН СССР, Сер. физ.", 1966, 30, с. 564-569.

45. Herah H.N. Formation of Color Centers in Alkali Halides Using Nonionizing Radiation. - "Bull. Am. Phys. Soc.", 1965, ser. 2, 10, AF9, p. 582.

46. Herah H.N. Proposed Excitonic Mechanism of Color-Center Formation in Alkali Halides. - "Phys. Rev." 1966, 148, p. 928-932.

47. Pooley D. F-Centre Production in Alkali Halides by Radiationless Electron-Hole Recombination, - "Solid State Comm.", 1965, 3, p. 241 - 243.

48. Pooley D. F-Centre Production in Alkali Halides by Electron-Hole Recombination and Subsequent [110] Replacement Sequence: a Discussion of the Electron-Hole Recombination. - "Proc. Phys. Soc.", 1966, 87, p. 245-256.

49. Pooley D. [110] Anion Replacement Sequence in Alkali Halides and Their Relation to F-Centre Production by Electron-Hole Recombination. - "Proc. Phys. Soc.", 1966, 87, p. 257-262.

50. Herah H.N. Connection between Color Center Phenomena and Luminescence Phenomena in General. - "J. Electrochemical Soc. - Electrochemical Science", 1971, 118, p. 144C-1490.

51. Hall T.P.P., Pooley D., Runciman W.A., Wedepohl P.T. The Production of F-Centres by Ultra-Violet Irradiation of Potassium Iodide. - "Proc. Phys. Soc.", 1964, 84, p. 719-726.

52. Тийслер Э.С., Лушник Ч.Б. Распад экситонов на F- и H-центры в кристаллах KBr. - "Физ. твердого тела", 1969, 11, с. 3270-3275.

53. Лушник Ч.Б., Вале Г.К., Илмас Э.Р., Роозе Н.С., Эланго Э.Э., Эланго М.А. О роли различных электронных возбуждений в радиационном окрашивании ионных кристаллов. - "Оптика и спектроскопия", 1966, 21, с. 686-692.

54. Бичевин В.В., Клямбре Х.Ф., Лушник Ч.Б., Тийслер Э.С. Экситонные и электронно-дырочные процессы в кристаллах KCl при создании центров окраски ультрафиолетовой радиацией. - "Физ. твердого тела", 1970, 12, с. 2888-2894.

55. Васильченко Е.А., Илги Х.Р.-В., Лушник Н.В., Лушник Ч.Б., Малышева А.Ф., Тийслер Э.Ф. Миграция и распад экситонов в KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1971, 193, с. 112-130.

56. Bichevin V., Klambré H. Photoactivated Electron Emission Spectra of Vacuum-Ultraviolet-Irradiated Ionic Crystals. - "Phys. status solidi", 1969, 31, p. 493-497.

57. Schulman J.R., Boag J.W. Color Center Formation by Pulse Irradiation of Alkali Halides. - "Phys. status solidi", 1963, 3, p. 516-522.

58. Ueta M. Color Center Studies in Alkali Halides by Pulsed Electron Beam Irradiation. - "J.Phys.Soc.Japan", 1967, 22, p. 1265-1279.
59. Kondo Y., Hirai M., Ueta M. Transient Formations of Color Centers in KBr Crystals under the Pulsed Electron Beam. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, 33, p. 151-157.
60. Karasawa T., Hirai M. The Efficiency of F Center Formation between 10 K and 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1972, 33, p. 1728.
61. Hirai M., Kondo Y., Yoshinari T., Ueta M. Color Center Formation and Bleaching in KCl and NaCl by Electron Pulse at 15 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1971, 30, p. 440-448.
62. Ueta M., Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T. F Center Formation in KCl Crystals by Pulsed Electron Beam at 80 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, 26, p. 1000-1006.
63. Kondo Y., Hirai M., Yoshinari T., Ueta M. F Center Formation in KCl by a Pulsed Electron Beam at 10 K. - "J.Phys.Soc.Japan", 1969, 26, p. 1553.
64. Blair I.M., Pooley D., Smith D. The Lifetimes of Fast Recombination Luminescence Transitions in Alkali Halides. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1972, 5, p.1537-1552.
65. Fuller R.G., Williams R.T., Kabler M.N. Transient Optical Absorption by Self-Trapped Excitons in Alkali Halide Crystals. - "Phys.Rev.Lett.", 1970, 25, p. 446-449.
66. Williams R.T., Kabler M.N. Excited State Absorption Spectroscopy of Self-Trapped Excitons in Alkali Halides. - "Phys.Rev.B", 1974, 9, p. 1897-1907.
67. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Juster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - "Phys.Rev.B", 1974, 9, p. 4497-4505.
68. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Li и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АН Латв.ССР, Сер. физ. и техн. наук", 1969, 3, с. 57-62.
69. Боган Я.Р., Валбис Я.А., Кандерс У.К., Лейнерте-Нейлаиде И.Ф., Миллер Д.К., Наргорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Li и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1973, 7, с. 741-746.
70. Боган Я.Р. Знак и кинетика рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов. - Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969.
71. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Juster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in KCl:TlCl. - "Phys.Rev.", 1966, 151, p. 599-609.
72. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F-центров. "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, 208, с. 43-50.

73. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - "Phys.Rev.A", 1965, 140, p. 202-220.
74. Onsanger L., Seward A.M. Asymptotic Form for Luminescent Intensity Due to Donor-Acceptor Recombination. - "J.Phys.C" Solid State Phys.", 1974, 7, p. 645-648.
75. Пармон В.Н., Хагтрудинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - "Физ.твердого тела", 1974, 16, с. 2572-2577.
76. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - "Учен.зип.Латв.ун-та", 1973, 193, с. 17-23.
77. Fowler V.-In: Physics of Colour Centres. Ed. by Fowler V. N.-Y., Acad.Press, 1968, ch. 2.
78. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Зварезлов Р.А. Применение схемы Хартри-Фока для расчета структуры электронных центров в кристаллах. - В кн.: Квантовая механика, ч.1.Л., 1974, с. 208-268.
79. Grachev V.G., Deigen M.F., Neymark H.I., Pekar S.I. Determination of Band Structure of Some Alkali Halide Crystals by Electron-Nuclear Double Resonance (ENDOR) Data on F-Centres. - "Phys.status solidi, b", 1971, 43, p. K93-K98.
80. Mollenauer L.F., Baldacchini G. Empirically Determined Wave Function for the Relaxed-Excited State of the F-Center in KI. - "Phys.Rev.Lett.", 1972, 29, p. 465-468.
81. Fabrikant I., Kotomin E. The Theory of Diffusion-Limited Recombinations of Donor-Acceptor Pairs. - "J.Lumin", 1975, 9, p. 502-511.
82. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966. 324 с.  
О диффузионной кинетике рекомбинационной люминесценции. - "Изв. АН СССР. Сер.Физ.", 1971, 35, с. 1290-1298.
83. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. - "Phys.Rev.", 1957, 107, p. 463-470.
84. Waite T.R. General Theory of Bimolecular Reaction Rates in Solids and Liquids. - "J.Chem.Phys.", 1958, 28, p. 103-106.
85. 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", 1971, 3, p. 3516-3531.
86. Herrman F., Pinard P. The Simulation of a Model of Saturation of Alkali Halide Crystals with F Centres. - "J.Phys.Chem.Solids", 1971, 32, p. 2649-2698.



87. Лейман В.И., Денко В.П., Дудельзак А.Э. Термополевая ионизация электронных ловушек в люминесцирующих кристаллах  $KCl-In$ ,  $Na$  .- "Физ.твёрдого тела", 1973, 15, с. 2454-2459.

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

89. Шехтман В.Л. Влияние диффузии экситонов на передачу их энергии примесным центрам в кристаллах. - "Оптика и спектроскопия", 1972, 33, с. 284-291.

90. Keller F.J., Murray R.B. Thermal Motion of Holes in Potassium Iodide. - "Phys.Rev.", 1966, 150, p. 670-679.

91. Гайлитис А.А. Витол И.К. Моделирование рекомбинационных явлений и научного эксперимента. - "Изв. АН СССР. Сер.Физ." 1971, 35, с. 1301-1304.

92. Фабрикант И., Котомин Е.А. Теория диффузионно-контролируемых туннельных рекомбинаций. - "Учен.зап.Латв. ун-та", 1974, 208, с. 78-92.

93. Popp R.P., Murray R.B. Diffusion of the  $V_k$ -Polaron in Alkali Halides: Experiments in  $NaCl$  and  $RbI$ . - "J.Phys.Chem.Solids", 1972, 33, p. 601-610.

94. Шкловский Б.И. Прыжковая проводимость слаболегированных полупроводников. - "Физ. и техн. полупров.", 1972, 6, с. 1197 - 1225.

95. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Кристофель Н.Н., Приближенные волновые функции свободных ионов и монов в кристалле. - "Вестник Ленинградского ун-та", 1960, 16, вып. 3, с. 7-21.

В.Я.Грабовский

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СРЕДНЕГО РАССТОЯНИЯ  
МЕЖДУ ГЕНЕТИЧЕСКИМИ РАДИАЦИОННЫМИ ДЕФЕКТАМИ И  
ЭФФЕКТИВНОСТЬ НАКОПЛЕНИЯ F-ЦЕНТРОВ В KJ И KBr

Измерена зависимость  $d \ln I / d \ln t = \alpha$  для кинетики затухания туннельной люминесценции от температуры возбуждения в KJ и KBr. Установлено, что при повышении температуры возбуждения от 90 до 180°K  $\alpha$  уменьшается. Начальное распределение числа генетических радиационных дефектов с расстоянием  $r$  выбрано вида  $n(r, 0) = \frac{R_0}{r} e^{-r/R_0}$ . Результаты эксперимента показывают, что с повышением температуры увеличивается среднее расстояние между генетическими радиационными дефектами  $R_0$ . Вследствие этого уменьшается часть генетических радиационных дефектов, имеющих большую вероятность туннельной аннигиляции, а это вызывает увеличение эффективности накопления радиационных дефектов.

Эффективность накопления радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах растет с повышением температуры от 100 до 200 K [1-2]. Объяснить такую зависимость в некотором отношении трудно, так как эффективность накопления дефектов зависит от ряда слабо изученных процессов образования и частичной рекомбинации дефектов. В работах [3,4] высказано предположение, что при температуре от 100 до 200 K растет эффективность образования радиационных дефектов.

В настоящей работе предлагается механизм, учитывающий уменьшение части радиационных дефектов с большой вероятностью туннельной аннигиляции вследствие увеличения среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами.

Аналогичные явления, когда туннельные переходы влияют на предельно достижимые концентрации радиационных дефектов, рассмотрены в работе [5].

## Феноменологический анализ

Рассмотрим случай слабого возбуждения, когда расстояние между созданными генетическими парами дефектов намного превышает расстояние между дефектами в паре (случай изолированных пар). Туннельные переходы тогда осуществляются только между дефектами в паре, а соответствующая интенсивность туннельной люминесценции (ТЛ) согласно [6] выражается:

$$I(t) \cdot t = \int_0^{\infty} n(r, 0) \exp\left(-\frac{r - \bar{r}}{r_0}\right) \exp\left\{-\exp\left(-\frac{r - \bar{r}}{r_0}\right)\right\} dr, \quad (1)$$

где  $n(r, 0)$  - плотность начального распределения числа генетических радиационных дефектов с расстоянием  $r$  в момент времени  $t = 0$ ,  $r_0$  - половина радиуса Бора,  $\bar{r}(t) = r_0 \ln(\omega_0 t)$  - расстояние между элементами пар, при котором в момент времени  $t$  скорость распада туннелирующих пар максимальна,  $\omega_0$  - параметр.

Вид функции  $n(r, 0)$  выбран, исходя из следующих соображений. По экспериментальным данным [6] можно судить, что функция меняется плавно и имеет максимум. В интервале температур, в котором генетическая пара фиксируется захватом диффундирующих первичных дефектов, функция  $n(r, 0)$  должна стремиться к нулю при  $r \rightarrow 0$ , потому что увеличивается вероятность взаимной рекомбинации. Функция  $n(r, 0)$  должна быть нормированной.

Этим требованиям удовлетворяет функция, использованная в работах Антонова-Романовского [7] и имеющая вид

$$n(r, 0) = \frac{r}{R_0^2} e^{-r/R_0}, \quad (2)$$

где  $R_0$  - параметр, равный среднему расстоянию между генетическими радиационными дефектами.

Используя (1) и (2), можно выразить

$$R_0 = \frac{r_0}{\frac{I}{\ln(\omega_0 t)} - I - \frac{d \ln I}{d \ln t} + K(t)}. \quad (3)$$

Величина  $d \ln I / d \ln t = \alpha$  определяется по результатам измерений кинетики затухания ТЛ. Величина  $K(t)$  намного меньше единицы при  $\Gamma > 2\Gamma_0$  и может быть в дальнейшем упущена, так как рассматривается ТЛ при  $t > I$  сек.

Трудности в оценке абсолютного значения  $R_0$  состоят в том, что неизвестны величины параметров  $\Gamma_0$  и  $W_0$ . В работе [8] дана оценка параметра  $\Gamma_0$  для KCl.

Анализ выражения (3) показывает, что изменение  $W_0$  на несколько порядков мало влияет на величину  $R_0$ . В дальнейших расчетах принято  $W_0$  равным  $10^6 \text{ сек}^{-1}$ .

Долю оставшихся в образце радиационных дефектов  $\eta$  выразим как функцию времени и  $R_0$ :

$$\eta = 1 - \frac{N(t)}{N(\infty)}, \quad (4)$$

где  $N(t)$  - число пар дефектов, между которыми произошли туннельные переходы за время  $t$ ,  $N(\infty)$  - число всех пар дефектов при  $t = 0$ .

Используя выражение функции начальной плотности распределения числа генетических дефектов с расстоянием (2),

$$\eta = 1 - \frac{\int_0^t \frac{r}{R_0^2} e^{-r/R_0} dr}{\int_0^\infty \frac{r}{R_0^2} e^{-r/R_0} dr}. \quad (5)$$

После интегрирования получаем

$$\eta = \left[ 1 + \frac{r_0 \ln(W_0 t)}{R_0} \right] e^{-r_0 \ln(W_0 t) / R_0}. \quad (6)$$

Таким образом, если по независимым измерениям оценить  $\Gamma_0$  и  $W_0$ , тогда по кинетике затухания ТЛ использованием выражений (3) и (6) можно определить  $R_0$  и эффективность накопления как число оставшихся дефектов ко всем созданным в момент возбуждения.

Сказанное справедливо до точности выбора функции (2) и при условиях, упомянутых в работе [6].

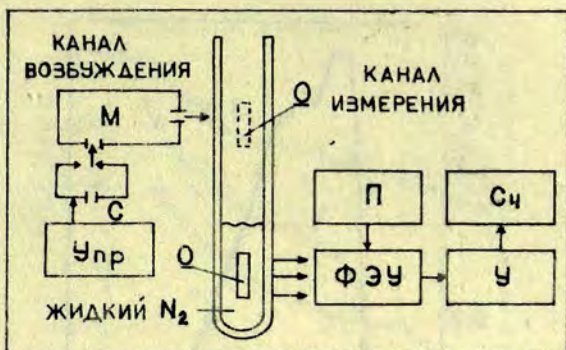
### Методика эксперимента

Основным экспериментальным критерием, указывающим на выполнение условия изолированных пар в настоящей работе, является постоянство  $\alpha$  при изменении дозы возбуждения образца. Доза облучения образца менялась 10 раз. На выполнение условия изолированных пар указывает также то, что в эксперименте наблюдалось  $\alpha > 1$ . При хаотическом распределении дефектов  $\alpha \ll 1$ .

Экспериментально состояние изолированных пар достигалось применением оптического возбуждения образца. Схема экспериментальной установки показана на рис. 1. Световое излучение получалось разрядом конденсированной искры в текстолите. Электрическая энергия, накопленная на конденсаторе, 2,5 кДж. Длину волны, необходимую для возбуждения образца, выделяли решеточным монохроматором. Образец в кварцевом иммерсионном криостате мог находиться в двух фиксированных положениях. При возбуждении образец находился в канале возбуждения, в котором можно установить температуру возбуждения от 80 до 300°К. После возбуждения образец опускали в измерительный канал, заполненный жидким азотом. Величину  $\alpha$  определяли из кинетики затухания ТЛ, измеренных в интервале времени от 50 до 1000 сек. Регистрировали интегральную интенсивность ТЛ охлажденным фотоумножителем ФЭУ-79 и методом счета фотонов. Интенсивность возбуждающего света постоянна с погрешностью  $\pm 5\%$ ; погрешность измерения  $\alpha$  —  $\pm 2\%$ ; температуру измеряли с погрешностью  $\pm 3\%$ .

### Результаты измерений

Результаты эксперимента показывают, что радиационные дефекты в КJ и КВг, туннельную люминесценцию которых наблюдали, эффективно создаются в экситонной полосе поглощения, что совпадает с современными представлениями о генерации дефектов [9]. Кроме экситонной полосы возбуждения, при 235 нм в КJ (рис. 2) и 200 нм в КВг наблюдали полосы возбуждения ТЛ, природа которых неясна. В КJ полосу возбужде-



Р и с. 1. Схема экспериментальной установки.

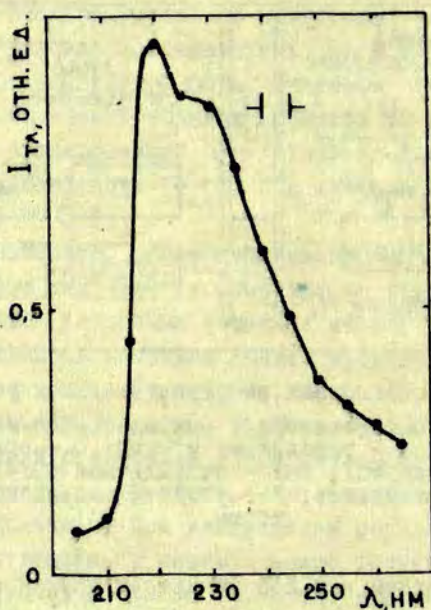
М - монохроматор; С - конденсатор емкостью  $140 \mu\text{F}$ ; Упр - управление искрой; О - образец; П - питание ФЭУ; ФЭУ - охлаждаемый ФЭУ-79; Сч - счетчик импульсов; У - усилитель с дискриминатором.

ния ТЛ с максимумом при 235 нм авторы других работ (напр., [10]) наблюдали по спектрам создания термостимулированной проводимости. Предполагается, что эти полосы возбуждения могут быть связаны с примесями или дорадиационными дефектами.

Для кинетик затухания ТЛ при разных температурах возбуждения была определена величина  $\alpha$ . Туннельную люминесценцию в КJ возбуждали в экситоновой полосе поглощения, а в КВг и КВг - Li - интегральным светом искры.

При увеличении температуры возбуждения от 90 до 180 К в КJ, КВг и КВг - Li (1 мол.%) величина  $\alpha$  уменьшается. В КJ наблюдали зависимость величины  $\alpha$  от того, как долго образец в возбужденном состоянии находился при температуре возбуждения. Чем больше время выдержки, тем меньше величина  $\alpha$ .

Интенсивность ТЛ сильно зависит от температуры возбуждения: повышение последней вызывает падение интенсивности ТЛ (см. рис. 3).

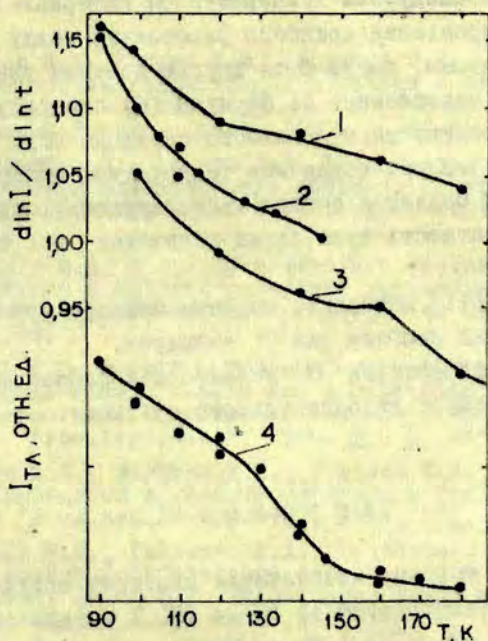


Р и с. 2. Спектр возбуждения  
(при 90 К) туннельной люминесценции  
в КЖ.

### Обсуждение результатов

На основе результатов по измерениям величины  $\alpha$  и формулы (3) было определено среднее расстояние между генетическими радиационными дефектами  $R_0$ , которыми обуславливается наблюдаемая ТЛ. Повышение температуры возбуждения от 90 до 180 К вызывает возрастание  $R_0$  от 5  $r_0$  до 8  $r_0$  в КЖ и от 6,5  $r_0$  до величины, превышающей 100  $r_0$ , в КВг - Li.

Возрастание среднего расстояния  $R_0$  между генетическими радиационными дефектами уменьшает часть дефектов, между которыми малое расстояние  $r$  и которые поэтому имеют большую вероятность туннельной аннигиляции. Эффектив-



Р и с. 3. Зависимость величины  $d\ln I/d\ln T$  от температуры возбуждения для КЖ (1,2) и КВг-Ли (1 мол.%) (3). Образец КЖ выдержан 3 сек (1) и 5 сек (2) при температуре возбуждения.

Зависимость интенсивности туннельной люминесценции от температуры возбуждения для КЖ (4).

ность накопления в этом случае должна возрастать. Эффективность накопления, рассчитанная по формуле (6) использованием найденной величины  $\alpha_{\text{ж}}$  в интервале температуры возбуждения от 90 до 180 К увеличивается примерно три раза. Выбранный метод, требующий малых доз возбуждения, не позволял определить эффективность накопления по поглощению. Опыты, в которых образцы возбуждены рентгеновским



излучением в больших дозах, чем в данном эксперименте, показывают несколько большее возрастание эффективности накопления в исследуемом температурном интервале [I,2].

Кроме возрастания среднего расстояния между радиационными дефектами, могут быть другие причины увеличения эффективности накопления. Из формулы (6) следует, что она зависит от вероятности туннельного перехода  $W_0$ . Можно предположить, что при повышении температуры возбуждения от 90 до 180 К меняется состав туннелирующих радиационных дефектов, вероятность туннельных переходов для которых уменьшается.

В работе [II] показано, что при температуре 100–200 К возрастает длина пробега для Н-центров.

Причины возрастания  $\alpha$  в настоящей работе не обсуждаются. Это требует дополнительного изучения.

### В ы в о д ы

Величина  $\alpha$ , характеризующая кинетику затухания ТЛ, при повышении температуры от 90 до 180 К уменьшается от 1,16 до 1,05 в КJ и от 1,08 до 0,90 в KBr-Li.

Интенсивность ТЛ в системах КJ и KBr с повышением температуры от 90 до 180 К падает.

При начальной плотности распределения числа генетических радиационных дефектов (2) и условиях, упомянутых в работе [6], увеличение  $\alpha$  указывает, что с повышением температуры возбуждения от 90 до 180 К увеличивается среднее расстояние между генетическими радиационными дефектами, которые ответственны за наблюдаемую ТЛ.

Увеличение среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами вызывает прирост эффективности накопления радиационных дефектов примерно в три раза в указанном интервале температур.

Автор благодарит И.К.Витола, А.А.Гайлитиса и А.Р.Кангро за содействие в проведенном исследовании.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Витол И.К., Зирап В.Э., Круминь В.Я., Миллер Д.К. Механизмы генерации радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Тр. междувузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, с. 46-54.

2. Мурадов С.М., Эланго М.А. Температурная зависимость и механизмы радиационного создания центров окраски в кристаллах KCl и KCl-Ag. - "Физ. твердого тела", 1968, 10, с. 3218-3221.

3. Эланго М.А. Механизм и кинетика создания радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах рентгеновскими лучами. - "Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР", 1974, 42, с. 175-194.

4. Pooley D. F-Centre Production in Alkali Halides by Electron-hole Recombination and a Subsequent I10 Replacement Sequence: a Discussion of the Electron-hole Recombination. - "Proc. Phys. Soc.", 1966, 87, p. 245-256.

5. Тале И.А., Миллерс Д.К., Котомин Е.А. Роль туннельной рекомбинации в низкотемпературном накоплении F-центров. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1974, 208, с. 43-51.

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

7. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1964. 283 с.

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

9. Луцик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов. - "Физ. твердого тела", 1968, 10, с. 2753-2759.

10. Kristianpoller N., Davidson Z. On the UV Excitation of Thermally Stimulated Conductivity in KBr and KI Crystals. - "J. Phys. C: Solid State Phys.", 1971, 5, p. 279-286.

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

СТРУКТУРА  $N_A-V_K$ -ПОЛОСЫ ПОГЛОЩЕНИЯ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ  
РЕАКЦИИ В РЕНТГЕНИЗОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ  $KBr-Na$ 

Исследованы спектры комплексной  $N_A-V_K$ -полосы (2,5–3,7 эВ) и кинетики изменения  $F^+$ ,  $F^-$ ,  $N_A-V_K$ -,  $V_K$ - и  $\alpha$ -полос поглощения в рентгенизованных кристаллах  $KBr-Na$  в случае небольших концентраций  $Na$  при температуре 85 К во время подсветки кристаллов  $F^-$  и  $F^+$  полосах. Выделены полосы поглощения  $N_A$ -,  $N_{AA}$ - и  $V_K$ -центров с максимумами при 2,97, 3,06 и 3,22 эВ, полуширинами 0,46, 0,45 и 0,72 эВ и температурой обесцвечивания при 106, 140 и 160 К, соответственно. Подтверждено, что при термическом разрушении  $N_A$ -центров создаются  $V_K$ -центры, концентрации которых на порядок меньше концентрации разрушенных  $N_A$ -центров. Показано, что  $N_{AA}$ -центры вносят существенный вклад в поглощение  $N_A-V_K$ -полосы, начиная с концентраций  $\sim 10^{-2}$  мол. % примеси  $Na$  в кристалле. Приведены количественные оценки концентраций  $N_A$ -,  $V_K$ - и  $N_{AA}$ -центров.

На основе измерений кинетики фотообесцвечивания  $F^-$  и  $V_K$ -полос поглощения после термического разрушения  $N_A$ -центров определено, что сила осциллятора для  $V_K$ -центров  $\approx 0,31 \pm 0,03$ . Обсуждаются фотохимические реакции при подсветке кристаллов в  $F^-$  и  $F^+$  полосах поглощения. Предполагается возможность генерации пар  $\{F^+ - V_K\}$ .

## В в е д е н и е

При температуре жидкого азота подвижные  $H$ -центры (молекула галогена  $X_2^-$  в анионном узле решетки), генерируемые ионизирующим излучением комплементарно с  $F^-$ -центрами, в кристаллах  $KBr-Na$  и  $KCl-Na$  локализуются около отдельных ионов  $Na^+$ , создавая  $N_A$ -центры [1].

Полоса поглощения  $N_A$ -центров сильно перекрывается с полосами поглощения других радиационных дефектов. Район поглощения  $N_A$ -центров является суперпозицией полос поглощения двух семейств родственных дефектов, имеющих в своем составе молекулу  $X_2^-$ . Это 1) междоузельные образования типа  $H$ -центров [2]:  $N_A^-$ ,  $N_{AA}$  - ( $H$ -центр около двух соседних ионов  $Na^+$ ),  $N_{AA}$  - ( $H$ -центр между двумя ионами  $Na^+$ ) и, возможно,  $H_F$ -центры [3] ( $H$ -центр, захваченный катионной вакансией  $V_C^+$ ); 2) автолокализованные дирки [4]: в идеальной решетке ( $V_K$ -центры) и около одного ( $V_{KA}$ -центры), двух ( $V_{KAA}$ -центры) ионов

примеси  $\text{Na}^+$  или катионной вакансии ( $V_F$ -центры). Условно эту область спектра (2,5–3,7 эВ для  $\text{KBr}$ ) обозначим  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосой поглощения. Кроме того, на  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосе налагаются "хвосты"  $\text{K}^-$  и  $\text{F}^-$ -полос [5,6].

История исследования  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосы поглощения насчитывает уже четверть века [7-9]. По мере накопления данных ЭПР относительно структуры центров, вносящих свой вклад в поглощение комплексной  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосы, были проведены работы по разделению района  $\text{H}_A$ - $V_K$ -поглощения на отдельные составляющие полосы и изучению физических свойств этих центров.

Комбинируя оптические (дихроизм) и ЭПР-методики измерения, Делбоку и др. [10,11] удалось идентифицировать спектр поглощения  $V_K$ -центров. Кингсли [12] при подсветке в  $F^-$ -полосе поглощения в  $\text{KBr}$  обнаружил, что сечение захвата электронов для  $V_K$ -центров на три порядка больше, чем для  $\text{H}_A$ -центров. Позднее Витол, Боган и Зирап [13] использовали эту методику для обнаружения  $V_K$ -центров, вновь созданных при термическом разрушении  $\text{H}_A$ -центров.

После обнаружения структуры  $\text{H}_A$ -дефектов [1] дальнейшие оптические исследования  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосы поглощения в  $\text{KBr}$  [14,15] в основном связаны с проблемой стабилизации подвижных  $\text{H}$ -центров около примесных ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Li}^+$ . Однако в этих работах практически не учитывается комплексный характер  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосы поглощения.

Лишь совсем недавно Танимура, Окада и Суэто [16] осуществили новую попытку разделить  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосу поглощения на отдельные компоненты в кристалле  $\text{KBr}-\text{Na}$  при больших концентрациях натрия.

В настоящей работе приведены результаты измерений релаксации спектра и кинетики обесцвечивания  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосы при облучении рентгенизованных кристаллов  $\text{KBr}-\text{Na}$  светом в  $F^-$  и  $F^+$ -полосах поглощения. При этом имелись в виду следующие задачи: 1) разделить  $\text{H}_A$ - $V_K$ -полосу на составляющие полосы поглощения с учетом  $\text{H}_{AA}$ - и других полос поглощения и, по возможности, определить их оптические параметры; 2) выявить характер фотохимических реакций в рентгенизованных кристаллах  $\text{KBr}-\text{Na}$  с небольшими концентрациями примеси  $\text{Na}$  при температуре 85 К.

## Кристаллы и методика эксперимента

Для измерений были использованы образцы двух кристаллов KBr-№ с разными концентрациями Na, синтезированных по методу Стокбаргера. Концентрации примесей в кристаллах определяли методом эмиссионного спектрального анализа непосредственно для флюков кристалла, от которых откалывали образцы (см. табл. I).

Т а б л и ц а I

Концентрация примесей в кристаллах, мол. %

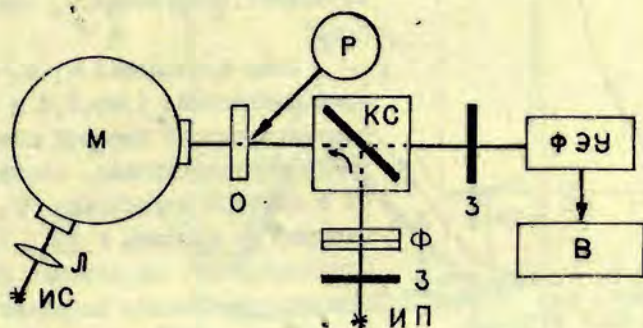
Обозначение кристалла	Na	Ca	Cu	Другие примеси
A	$6,0 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$
B	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$	$< 10^{-4}$

Как видно, в кристаллах примесь натрия намного больше, чем двухвалентных ионов кальция, второй по величине концентрации примеси. Следовательно, приведенные здесь результаты измерений можно считать характерными для системы KBr-Na в случае небольших концентраций натрия.

Образцы размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> помещали в абсорбционный криостат. (Подробное описание устройства криостата дано в работе [17].) Поглощение измеряли однолучевым методом. Температуру контролировали медьконстантановой термопарой, вклеенной в высверленный воронку в углу образца.

Принципиальная схема измерительной установки показана на рис. I. Оптика кварцевая. Канал измерения поглощения состоит из источника света ИС (дейтериевая лампа ДДС-30), фокусирующей линзы Л, монохроматора SPM-I фирмы Цейсса, криостата с образцом, светового затвора З и фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39 с выходом на цифровой вольтметр ВК2-20. Подсветку образца осуществляли кинопроекционной лампой накаливания (500Вт) через световой затвор З, набор фильтров Ф и

коммутатор света КС [18], обеспечивающий автоматическое переключение системы на измерение и подсветку.



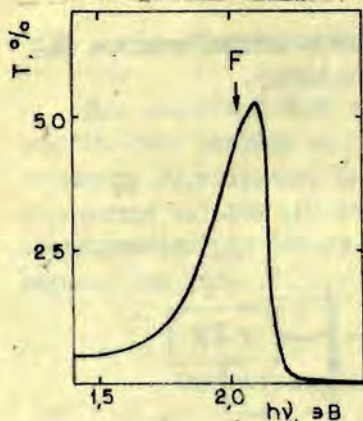
Р и с. 1. Принципиальная схема измерительной установки.

ИС - источник света, Л - линза, М - монохроматор СРМ-1, О - образец, КС - коммутатор света подсветки или измерение, Ф - оптические фильтры, ИП - источник подсветки, З - затвор света, ФЭУ - фотоэлектронный умножитель ФЭУ-39, В - вольтметр цифровой ВКС-20, Р - рентгеновская трубка БСВ-2 W.

Фильтры ОС-13 и ЗС-8 для подсветки образца подобраны, исходя из требования ограничить пропускание света F- и F'-полосами поглощения (рис.2). Кристаллы возбуждали рентгеновскими лучами трубки БСВ-2 W (установка УРС-60; напряжение 50 кВ, ток 10 мА) через алюминиевое окно и алюминиевый экран теплозащиты держателя образца криостата (общая толщина ~2 мм) на расстоянии 7 см от окна рентгеновской трубки.

### Результаты и обсуждение

Кинетика обесщечивания  $H_A - V_K$ -полосы поглощения при подсветке в F-полосе поглощения возбужденных кристаллов KBr-NO имеет две компоненты: быструю и медленную [13]. На



Р и с. 2. Спектр пропускания света для набора фильтров ЗС-8 и ОС-13.

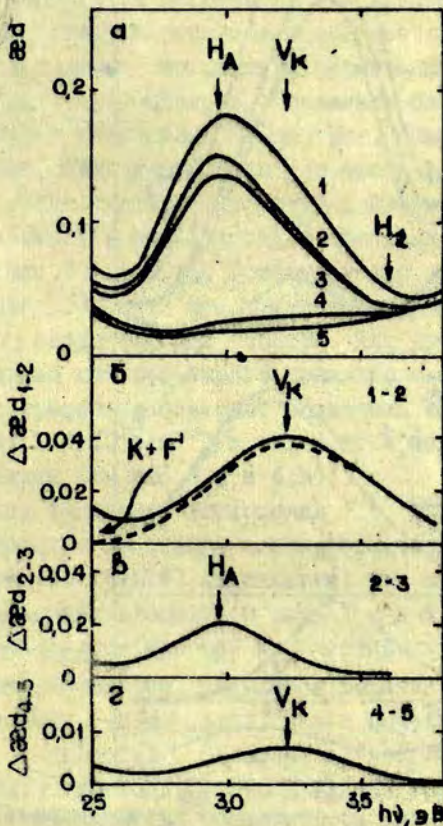
В основном эти рекомбинации приводят к восстановлению решетки кристалла и лишь до 5% из них заканчиваются генерацией новых пар F- и H-центров [19]. Медленной же компоненте обесцвечивания  $H_A-V_K$ -полосы соответствует разрушение  $H_A$ -центров фотоэлектронами (см. рис. 3, в и 4, в). Наиболее вероятным исходом этого процесса является создание междоузельных анионов около примесных ионов  $Na^+$ , т.е.  $I_A$ -центров [14, 15].

Последующий нагрев кристалла до температуры 115–120 К вызывает сильный спад  $H_A-V_K$ -полосы, соответствующий разрушению  $H_A$ -центров. Однако термически обесцвеченная часть поглощения по своему спектральному составу неэлементарна (рис. 5). Одновременно с  $H_A$ -центрами исчезает полоса поглощения с максимумом около 3,25 эВ. Природа дефектов, создающих эту полосу поглощения, пока не установлена. Вероятно, они принадлежат к семейству  $X_2^-$ -образований и при их взаимодействии с подвижными H-центрами генерируются  $V_4^-$  или  $V_2^-$ -центры.

Имеющиеся в литературе сведения относительно полуширины и расположения максимума  $H_A$ -полосы поглощения далеко не однозначны, так как, они получены, не учитывая перекрытия  $H_A$ -полосы с другими полосами поглощения. Например, по данным Сайдо и Ито [15] полуширина для  $H_A$ -полосы поглощения 0,58 эВ. Эта величина сильно завышена. Измерения спада поглощения

рис. 3 и 4 показана релаксация спектра  $H_A-V_K$ -полосы поглощения в возбужденных рентгеновскими лучами кристаллах А и Б при подсветке до и после термического разрушения  $H_A$ -центров.

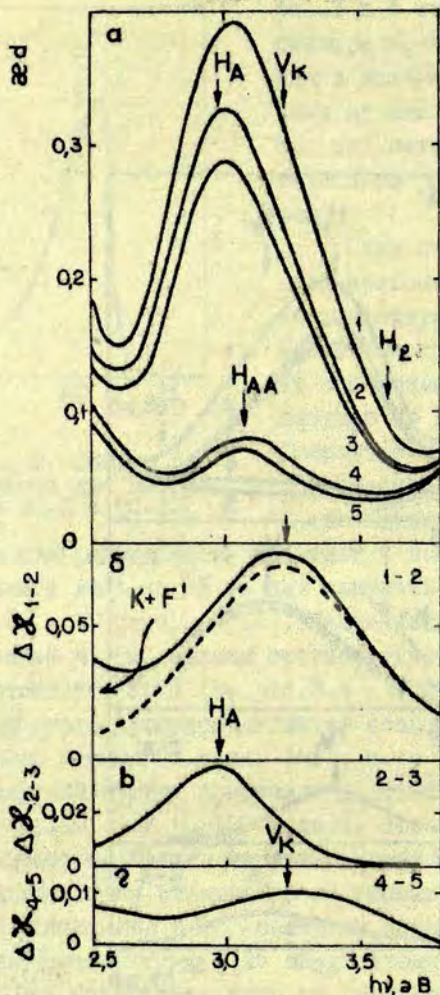
Спад поглощения  $H_A-V_K$ -полосы поглощения (рис. 3, б и 4, б), соответствующий быстрой компоненте обесцвечивания, совпадает с полосой поглощения  $V_K$ -центров по Делбеку и др. [11]. Следовательно, на первой стадии обесцвечивания погибают  $V_K$ -и, по-видимому,  $V_{KA}$ -центры.



Р и с. 3. а - спектр  $H_A$ - $V_K$ -полосы поглощения для кристалла А ( $6 \cdot 10^{-3}$  мол. % No) при температуре 85 К после: 1 - рентгенизации (50 кВ, 10 мА, 3 часа); 2 - подсветки 10 сек; 3 - подсветки 30 мин; 4 - нагревания до 120 К; 5 - подсветки 10 мин.

б, в, г - изменения поглощения, соответствующие спектрам, показанным на рис.3,а.





Р и с. 4. а - спектр  $H_A$ - $V_K$ -полосы поглощения для кристалла Б ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  мол. % No) при температуре 85 К после: 1 - рентгенизации (50 кВ, 10 мА, 4 часа); 2 - подсветки 10 сек; 3 - подсветки 30 мин; 4 - нагревания до 120 К; 5 - подсветки 10 мин.

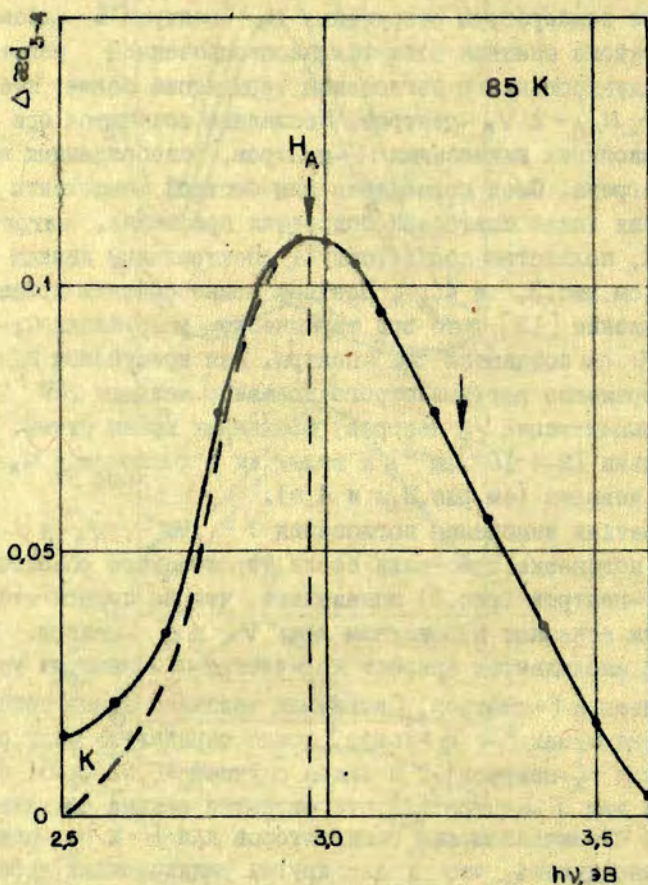
б, в, г - изменения поглощения, соответствующие спектрам на верхней части рисунка (а).

во время оптического обесцвечивания  $H_A$ -полосы (см. рис. 3, в и 4, в) показывает, что полуширина для  $H_A$ -полосы поглощения составляет приблизительно 0,46 эВ, а максимум ее расположен при 2,97 эВ.

Выше температуры разрушения  $H_A$ -центров в рассматриваемом районе спектра остается необесцвеченной некоторая часть индуцированного поглощения термически более стабильных  $H_{AA}$ -,  $H_A'A$ - и  $V_K$ -центров. Последние создаются при захвате анионными вакансиями  $H$ -центров, освобожденных во время нагрева. Спад поглощения для быстрой компоненты обесцвечивания после повторной подсветки кристалла, нагретого до 120 К, полностью соответствует спектральным данным  $V_K$ -полосы (см. рис. 3, г и 4, г). Поэтому можно считать доказанным предположение [13], что при термическом разрушении  $H_A$ -центров в  $KBr-Na$  создаются  $V_K$ -центры. Для кристаллов  $KCl-Na$  это превращение центров строго доказано методом ЭПР [2]. Однако концентрация  $V_K$ -центров, созданных таким путем, незначительна ( $2-4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ), и вклад их в поглощение  $H_A$ - $V_K$ -полосы невелик (см. рис. 3, а и 4, а).

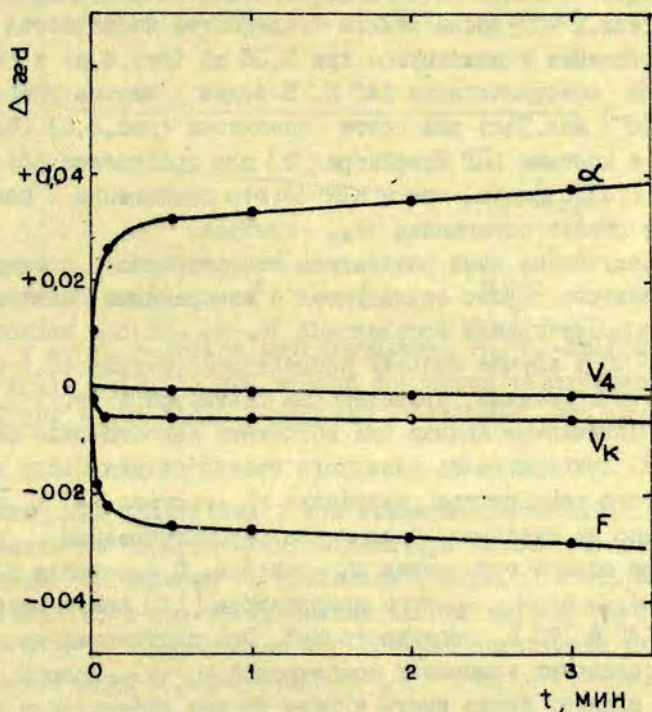
Кинетика изменения поглощения  $F$ -,  $V_K$ -,  $V_L$ - и  $\alpha$ -центров при подсветке кристалла после термического обесцвечивания  $H_A$ -центров (рис. 6) показывают, что на первой стадии подсветки исчезают в основном лишь  $V_K$ - и  $F$ -центры. Одновременно наблюдается прирост количества  $\alpha$ -центров за счет фотоионизации  $F$ -центров. Сравнивая величины спада поглощения в максимумах  $F$ - и  $V_K$ -полос, можно определить силу осциллятора для  $V_K$ -центров  $f_{V_K}$ . В нашем случае  $f_{V_K} = 0,31 \pm 0,03$  (при  $f_F = 0,48$  для  $F$ -центров [5]), что является весьма близким по величине к значениям сил осцилляторов для  $H$ - и  $H_A$ -центров [8]. Можно думать, что и для других радиационных дефектов, в состав которых входит молекула галогена  $X_2^-$ , силы осцилляторов не отличаются сильно от значения 0,3. Такое предположение дает возможность оценить общее количество радиационных дефектов, создавших остальную часть поглощения  $H_A$ - $V_K$ -полосы после разрушения  $H_A$ - и  $V_K$ -центров.

Возможно также, что в районе 2,5-4,0 эВ замаскированы полосы поглощения  $V_F$ -центров [4] и пока что гипотетических  $H_F$ -центров [3]. Предварительные оценки на основе измерения



Р и с. 5. Спад поглощения в районе  $H_A$ - $V_K$ -полосы после нагревания кристалла А до 120 К.

Данные соответствуют спектрам, приведенным на рис.3,а (кривые 3 и 4). К - спад поглощения, соответствующий К-полосе.



Р и с. 6. Кинетики изменения поглощения в максимумах  $F$ -,  $V_K$ -,  $V_4$ - и  $\alpha$ -полос при 2,02, 3,22, 4,5 и 6,18 эВ, соответственно, во время второй подсветки в  $F$ - и  $F'$ -полосах поглощения после нагревания рентгенизованного кристалла А до 120 К. Измерения проведены при 85 К.

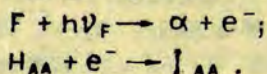
поглощения для кристалла А показывает, что концентрации  $V_F$ - и  $H_F$ -центров не превышают  $3 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$  после обесцвечивания  $H_A^-$  и  $V_K$ -полос поглощения.

Основной вклад в область  $H_A^- - V_K$ -полосы поглощения после разрушения всех  $H_A^-$  и  $V_K$ -центров вносят  $H_{AA}$  и  $H_{A_A^+}$  центры. Спектры остатка индуцированного поглощения  $H_A^- - V_K$ -полосы для кристаллов А и Б с разными концентрациями примеси натрия показывают, что выше  $10^{-2}$  мол. % роль попарно расположенных ионов  $\text{Na}^+$  резко возрастает в процессах ста-

биллизации  $H^-$ ,  $I^-$  и  $V_K$ -центров. Так, в кристалле Б ( $1,3 \times 10^{-2}$  мол. % Na) после отжига  $H_A$ -дефектов наблюдается полоса поглощения с максимумом при 3,06 эВ (рис. 4, а) и температурой обесцвечивания 140 К. В более чистом кристалле А ( $6 \cdot 10^{-3}$  мол. % Na) она почти незаметна (рис. 3, а). По аналогии с данными ЭПР Шумейкера [2] для кристаллов KCl - Na можно предположить, что в KBr-Na это поглощение соответствует полосе поглощения  $H_{AA}$ -центров.

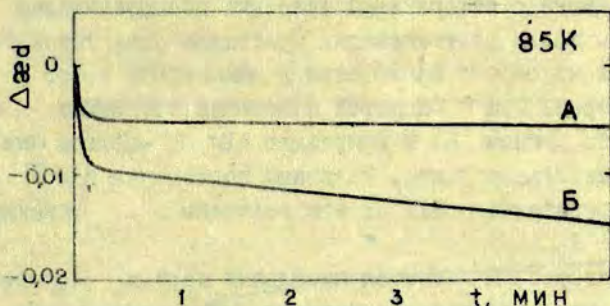
Полученные нами результаты относительно поглощения  $H_{AA}$ -центров хорошо согласуются с измерениями спектра и термообесцвечивания комплексной  $H_A-V_K$ -полосы поглощения в KBr-Na в случае больших концентраций натрия (0,1-0,5 мол. %) в кристалле, проведенными Танимурой и др. [13]. Однако полученные данные они объясняют недостаточно совершенно, придерживаясь неверного предположения Сайдо и Ито [15], что температура разрушения  $H_A$ -центров 145 К, и совершенно не учитывая влияния на рассматриваемый район спектра полосы поглощения  $V_K$ -центров. В кристалле KBr-Na  $H_A^-$ ,  $H_{AA}$ - и  $H_A'$ -центры разрушаются [16] при температуре 106, 140 и 170 К, соответственно. При оптических исследованиях отдельных компонент комплексной  $H_A-V_K$ -полосы поглощения следует также иметь в виду весьма эффективные процессы термического превращения центров, например [2]  $H_A^- \xrightarrow{I} H_{AA}^-$ ,  $H_A^- \xrightarrow{I} H_A'$  и др.

При подсветке кристалла в  $F^-$  и  $F'^-$  полосах поглощения после термического разрушения  $H_A$ -центров медленная компонента кинетики обесцвечивания  $H_A-V_K$ -полосы сильнее выражена для кристалла Б, имеющего намного больше  $H_{AA}$ -центров, чем для кристалла А (рис. 7). Отсюда следует, что на второй стадии подсветки после нагрева кристалла в основном разрушаются  $H_{AA}$ -центры путем следующих фотохимических реакций:



Подобные рассуждения, видимо, применимы и к  $H_A'$ -центрам.

Концентрация дефектов, создающих  $H_A-V_K$ -полосу по-



Р и с. 7. Кинетики обесцвечивания  $H_A-V_K$ -полосы поглощения ( $h\nu = 3,22$  эВ) при второй подсветке рентгенизованных кристаллов А и Б после подсветки и нагрева их до 120 К.

глошения, для кристаллов А и Б приведены в табл.2. Расчет произведен по формуле Смакулы-Декстера на основе измерений релаксации поглощения  $H_A-V_K$ -полосы (см.рис.3 и 4). Как видно из табл.2, в рентгенизованных кристаллах КВг-№ при температуре 85 К концентрация  $V_K$ -центров составляет более 50% от концентрации  $H_A$ -центров.

Т а б л и ц а 2

Концентрации основных радиационных дефектов (количество центров в см<sup>3</sup>), обуславливающих  $H_A-V_K$ -полосу поглощения в рентгенизованных кристаллах КВг-№ при температуре 85 К.

Кристалл А рентгенизован 3 часа, кристалл Б - 4 часа в режиме 50 кВ, 10 мА.

Кристалл	$V_K$		$H_A$	$H_{AA}$
	30 минут после рентгенизации	после подсветки и нагрева рентгенизованных кристаллов до 120 К		
А	$1,4 \cdot 10^{16}$	$2,6 \cdot 10^{15}$	$2,2 \cdot 10^{16}$	$< 3 \cdot 10^{15}$
Б	$2,6 \cdot 10^{16}$	$3,7 \cdot 10^{15}$	$4,3 \cdot 10^{16}$	$\sim 1 \cdot 10^{16}$

Одновременно с измерениями кинетики обесцвечивания  $H_A - V_K$ -полосы после рентгенизации кристалла были также получены кинетики изменения поглощения в максимумах полос  $F$ -,  $V_4$ - $I_A$ - и  $\alpha$ -центров. Для  $F'$ -центров измерения проводили при 1,8 эВ, где по данным [6] в кристалле  $KBr$   $F'$ -полоса поглощения имеет небольшое плато. Величина поглощения для  $F'$ -полосы здесь составляет  $\sim 83\%$  от его величины в максимуме при 1,2 эВ.

Самым интересным является начальный период подсветки, во время которого наблюдается быстрая компонента спада поглощения в  $H_A - V_K$ -полосе (рис.8). Несмотря на значительное количество ( $\sim 5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ ) имеющихся в рентгенизованном кристалле анионных вакансий ( $\alpha$ -центров) фотоэлектроны (т  $F'$ -центров при одновременной подсветке в  $F$ - и  $F'$ -полосах поглощения практически не захватываются анионными вакансиями. Подобное явление было замечено еще Кингсли [12]. Количество  $\alpha$ -центров с самого начала подсветки растет за счет ионизации  $F$ -центров. Если бы  $\alpha$ -центры захватывали электроны, то при обесцвечивании  $F'$ -центров  $\alpha$ -полоса должна была уменьшаться или хотя бы существенно замедлить рост.

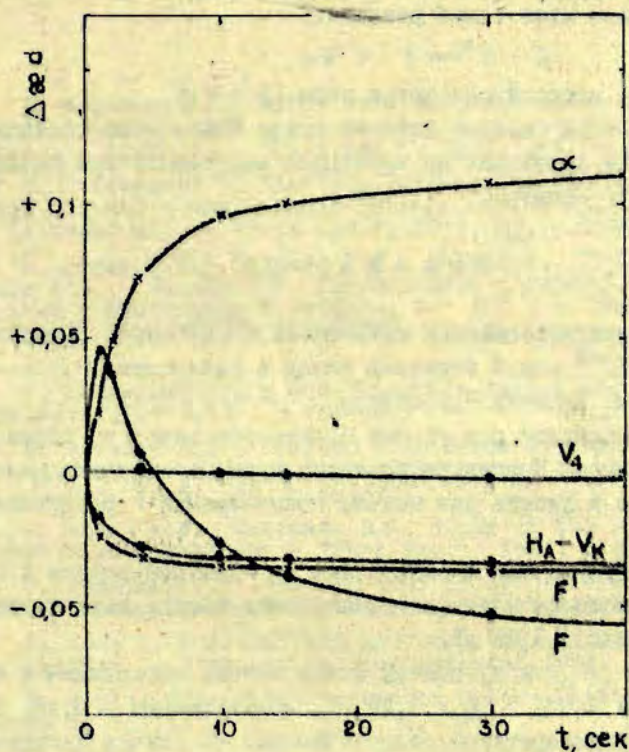
Имеются, по крайней мере, две возможности, почему электроны, оторванные светом от  $F'$ -центров, в основном рекомбинируют только с  $V_K$ -центрами:

1) положительный заряд  $\alpha$ -центров компенсирован соседними отрицательно заряженными  $I_A$ -центрами или другими дефектами;

2)  $F'$ -центры расположены в паре с  $V_K$ -центрами.

В первом случае свободные электроны, не испытывая притяжения со стороны  $\alpha$ -центров, должны преимущественно "стекается" на положительно заряженные  $V_K$ -центры. На относительно высокую степень спаренности  $\alpha$ -центров с комплементарными  $I_A$ -дефектами указывают результаты работ Джулиани [14]. Во втором случае электроны, оторванные светом от  $F'$ -центров, будут рекомбинировать со "своими"  $V_K$ -центрами.

Мы считаем последнюю возможность также весьма реальной. Тэйслер и Лушик [20] наблюдали эффективный процесс генерации  $F'$ -центров при возбуждении кристаллов  $KBr-NaBr$  в первой экситонной полосе поглощения (6,66 эВ). Процесс генерации экс-

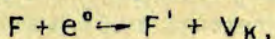


Р и с. 8. Кинетики изменения поглощения в максимумах  $F'$ ,  $H_A - V_K$ ,  $V_4$ -и  $\alpha$ -полос при 2,02, 3,06, 4,5 и 6,18 эВ, соответственно, при подсветке рентгенизованного кристалла А в  $F$ - и  $F'$ -полосах поглощения.

Поглощение для  $F'$ -полосы измеряли при 1,8 эВ. Температура рентгенизации и подсветки - 85 К. Кристаллы рентгенизован 3 часа в режиме 50 кВ, 10 мА.



тонами ( $e^{\circ}$ )  $F'$ -центров они объяснили двумя последовательными реакциями: 1)  $F + e^{\circ} \rightarrow \alpha + e^{-}$ ; 2)  $F + e^{-} \rightarrow F'$ . Не исключено, что при возбуждении щелочно-галогидных кристаллов ионизирующим излучением идет также реакция:



в результате которой создаются пары  $\{F' - V_K\}$ .

Детали этой реакции пока не ясны. Можно лишь предположить, что она протекает на некотором расстоянии при подходе экситона к  $F$ -центру.

### В ы в о д ы

1. В рентгенизованных кристаллах КВг-№ при концентрации № выше  $10^{-2}$  мол.% заметный вклад в поглощение  $N_A - V_K$ -полосы начинают вносить  $N_{AA}$ -центры.

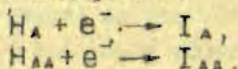
2. Термическое разрушение  $N_A$ -центров ведет к образованию  $V_K$ -центров. Концентрация таким путем созданных  $V_K$ -центров примерно в десять раз меньше концентрации разрушенных  $N_A$ -центров.

3. При термическом разрушении  $N_A$ -центров вместе с  $N_A$ -полосой поглощения исчезает неизвестная полоса поглощения с максимумом около 3,25 эВ.

4.  $N_A^{-}$ ,  $N_{AA}$ - и  $V_K$ -центры имеют полосы поглощения с максимумами при 2,97, 3,06 и 3,22 эВ, полуширинами - 0,46, 0,45 и 0,72 эВ и температурой обесцвечивания (в случае пульсирующего нагрева) при 106, 140 и 160 К, соответственно. Сила осциллятора для  $V_K$ -центров -  $0,31 \pm 0,03$ .

5. Фотоэлектроны  $F'$ -центров практически не захватываются  $\alpha$ -центрами. Возможно, в рентгенизованных кристаллах КВг  $F'$ -центры расположены преимущественно в паре с  $V_K$ -центрами.

6. Подсветка рентгенизованных кристаллов КВг-№ одновременно в  $F$ - и  $F'$ -полосах поглощения вызывает следующие фотохимические превращения дефектов:



Авторы выражают глубокую благодарность В.Э.Зирану за обсуждение результатов и Д.К.Миллеру за ценные замечания

## ЛИТЕРАТУРА

1. Delbecq C.J., Hutchinson E., Schoemaker D., Yassitis E.L., Yuster P.H. ESR and Optical-Absorption Study of the  $V_1$  Center in KCl:NaCl. - "Phys.Rev.", 1969, 17, p.1103-1119.
2. Schoemaker D. Electron-Paramagnetic-Resonance Study of the Structure and Motions of  $H_{AA}$  and  $H_{A'A}$  Centers in Na<sup>+</sup> and Li-Doped KCl. - "Phys.Rev.", 1971, 23, p.3516-3531.
3. Луцкич Ч.Б., Гиндина Р.И., Пунг Л.А., Тейслер Э.С., Эланго А.А., Янсон Н.А. Радиационное создание катионных вакансий в итевидных кристаллах  $A^I$  В<sup>VI</sup>. - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1974, 38, с.1219-1222.
4. Schoemaker D. g and Hyperfine Components of  $V_K$  Centers. - "Phys.Rev.", 1973, 7B, p.786-801.
5. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers Produced in KCl and KBr by Prolonged X-Irradiations at Low Temperatures. - "Phys.Rev.", 1965, 138, p.893-911.
6. Lunch D.W., Robinson D.A. Study of the F' Center in Several Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1968, 174, p.1050-1059.
7. Schulman J.H. Compton W.D. Color Centers in Solids. Oxford-London-New York-Paris, Pergamon Press, 1962.
8. Itoh N. Interstitial and Trapped-Hole Centers in Alkali Halides. - "Crystal Lattice Defects", 1972, 3, p.115-143.
9. Kabler M.N. Hole Centers in Halide Lattices. - "Point Defects in Solids", 1972, 1, p.327-380.
10. Delbecq C.J., Smaller B., Yuster P.H. Optical Absorption of  $Cl_2^-$  Molecule-Ions in Irradiated Potassium Chloride. - "Phys.Rev.", 1958, 111, p.1235-1240.
11. Delbecq C.J., Hayes W., Yuster P.H. Absorption Spectra of  $F_2^-$ ,  $Cl_2^-$ ,  $Br_2^-$  and  $I_2^-$  in the Alkali Halides. - "Phys. Rev.", 1961, 121, p.1043-1050.
12. Kingsley J.D. Photochemistry of the  $V_1$  Center. - "Phys. Rev.", 1961, 122, p.772-777.
13. Витол И.К., Боган Я.Р., Зирап В.Э. Дырочные центры и дырочные процессы в щелочно-галогидных кристаллах. - "Изв. АН СССР. Сер.физ.", 1967, 31, с.854-858.
14. Giuliani G. Interstitial Stabilization and Color Center Production in KBr. - "Phys.Rev.", 1970, 22, p.464-471.
15. Saidoh M., Itoh N. Interactions of Interstitial Centers with Monovalent Impurities in KBr Crystals. - "J.Phys. Soc. Jap.", 1970, 29, p.156-162.

16. Tanimura K., Okada T., Suita T. Composite Structure of the V<sub>1</sub> Band in Strongly Sodium-Doped KBr. - "Sol.State Comm.", 1973, 13, p.471-474.

17. Аболиньш О.Э., Страумен Я.Я., Миллер И.К., Плаудис А.Э., Тале И.А., Витол И.К., Гурдзимелс П.Я. Азотные криостаты. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1972, 170, с.116-137.

18. Страумен Я.Я., Пранч Е.А., Аберс А.Я., Лиепа Г.М., Тройцис А.Л. Элементы оптико-механических каналов. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1972, 170, с.178-200.

19. Keller F.J., Patten F.W. ESR Observation of Frenkel Defect Production by Post-Irradiation Electron-Hole Recombination in KCl. - "Sol.State Comm.", 1969, 7, p.1603-1605.

20. Тэйслер Э.С., Лушик Ч.Б. Распад экситонов на F- и H-центры в кристаллах KBr. - "Физ.твердого тела", 1969, 11, с.2270-2275.

В.Я.Крумины, Э.А.Бауманис

## ГЕНЕРАЦИЯ И ТЕРМИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ $V_2$ -ЦЕНТРОВ

В К Вг

В рентгенизованном кристалле КВг-№с проведены спектральные измерения релаксации оптического поглощения в районе  $V_1$ - $V_2$ -полос (3,8-5,2 эВ) при пульсирующем нагреве кристалла от 85 до 200, 300, 370 и 500 К. Выделены полосы поглощения  $V_1$ - и  $V_2$ -центров. Получена температурная зависимость эффективности аккумуляции (ЭА)  $V_2$ -центров во время рентгенизации кристалла в интервале температур 85-250 К. Обнаружено хорошее соответствие температурной зависимости ЭА  $V_2$ -центров я ранее полученной температурной зависимости ЭА F-центров. Энергии тепловой активации ЭА  $V_2$  и F-центров  $0,030 \pm 0,002$  эВ. Предполагается, что  $V_2$ -центры могут генерироваться путем двух последовательных реакций:  $H + V_{Ca}^+ V_C \rightarrow V_F$ ;  $H + V_F \rightarrow V_2$ .

Рассмотрены возможные механизмы термического разрушения  $V_2$ -центров. Наиболее вероятным является распад  $V_2 \rightarrow H + V_F$ . Рекомбинация  $V_F$ -центров с F-центрами приводит к созданию дивакансий  $V_{Ca}^+ V_C$ . Измерения термостимулированного тока деполаризации для чистого кристалла КВг показывают, что ориентированные внешним электрическим полем дивакансии  $V_{Ca}^+ V_C$  дезориентируются при  $295 \pm 5$  К.

### В в е д е н и е

В 1968 году Лушиком, Витолом и Эланго [1] была высказана гипотеза, что при безызлучательной аннигиляции анионных экситонов  $e^-$  могут генерироваться пары дефектов Френкеля (катионная вакансия  $V_C^-$  и междоузельный катион  $i_C^+$ ) в катионной подрешетке щелочно-галсидных кристаллов (ШГК). Эта идея получила дальнейшее развитие в работах [2-5]. Веским доводом в пользу генерации радиацией катионных вакансий  $V_C^-$  является недавно обнаруженное Дерябиным, Мелик-Гайказян и Захаровым [6] заметное увеличение ионной проводимости в результате воздействия рентгеновских лучей в высокосовершенных нитевидных кристаллах КС1 и КВг.

Прямыми оптическими методами или методом ЭПР невозможно обнаружить  $V_C^-$ . Дефекты  $V_C^-$  представляется возможным исследовать косвенно - оптически и методом ЭПР в составе  $V_F^-$  или  $H_F^-$ .

центров ( $V_K$ - и  $H$ -центры, связанные с катионной вакансией, соответственно [4,7]). Однако концентрация  $V_F$ -центров невысока [8], а  $H_F$ -центры в кристаллах  $KBr$  и  $KCl$  пока не идентифицированы.

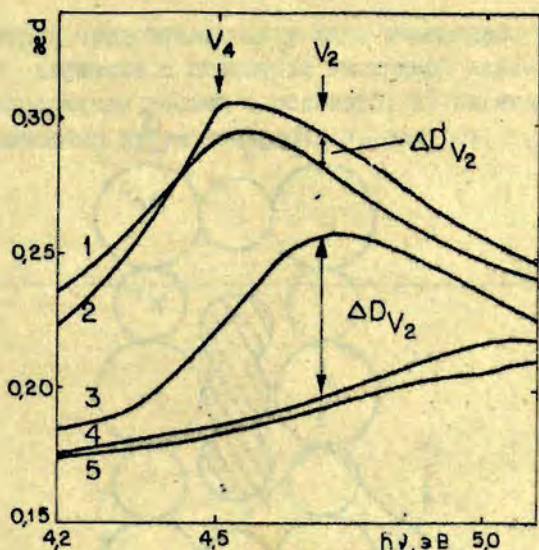
Мы полагаем, что наиболее подходящими центрами для косвенных оптических исследований генерации изолированных катионных вакансий  $V_C^-$  и дивакансий  $V_O^+ V_C^-$  в ШПК являются  $V_2$ -центры. В настоящей работе приведены некоторые результаты изучения генерации и продуктов термического разрушения  $V_2$ -центров в рентгенизованных кристаллах  $KBr$ .

### Кристаллы и методика эксперимента

Были измерены спектры поглощения образцов размер  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup> кристалла  $KBr-Na$ , выращенного по методу Стокбаргера. Концентрация  $Na$  -  $7,5 \cdot 10^{-3}$  мол.%, концентрации других примесей, доступных эмиссионному спектральному анализу, порядка  $10^{-4}$  мол.% и ниже. Установка для измерения поглощения описана в работе [8].

Полосу поглощения  $V_2$ -центров определяли по спаду поглощения в районе  $V_4$ - $V_2$ -полос (3,8-5,2 эВ) при нагревании кристалла от 300 до 370 К. На рис.1 показан пример разделения  $V_4$ - и  $V_2$ -полос поглощения для случая рентгенизации образца при температуре 95 К. Спектры в районе  $V_4$ - $V_2$ -полос поглощения при температуре 85 К измеряли после: 1) рентгенизации образца при заданной температуре; 2) нагревания образца поочередно до 200, 300, 370, 500 К.

Термостимулированные токи деполяризации (ТСТД) были измерены в образце чистого кристалла  $KBr$  фирмы Харшау, выращенного по методу Киропулоса. Методика измерений ТСТД более подробно рассмотрена в работе Блумберга и др. [9]. Температура рентгенизации 250 К была выбрана с расчетом, чтобы в кристалле после облучения имелись преимущественно  $F$ - и  $V_2$ -центры. После облучения образец прогревали до температуры разрушения  $V_2$ -центров (370 К) и потом поляризовали в течение 15 минут при 273 К электрическим полем ( $\sim 5000$  В·см<sup>-1</sup>). После этого, не снимая поляризующего напряжения, образец охлаждали до 90 К и регистрировали ТСТД со скоростью нагрева образца 0,1 град·сек<sup>-1</sup>.



Р и с. 1. Спектры поглощения  $V_4$ - и  $V_2$ -полос в рентгенизованном кристалле  $KBr-Na$  ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  мол. %).

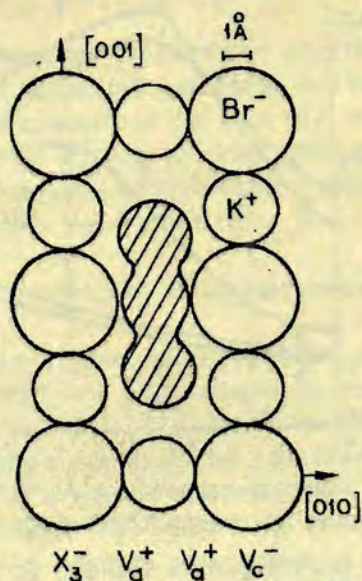
1 - после рентгенизации (50 кВ, 10 мА; 2,5 часа); 2, 3, 4, 5 - после нагревания рентгенизованного кристалла до 200, 300, 370 и 500 К, соответственно. Спектры измерены при 85 К (пульсирующий режим нагрева).  $\Delta D_{V_2}$  - изменение оптической плотности в максимуме  $V_2$ -полосы поглощения;  $\Delta D'_{V_2}$  - прирост оптической плотности в максимуме  $V_2$ -полосы после нагревания до 200 К.

#### Физические свойства и механизмы генерации $V_2$ -центров

Известно, что  $V_2$ -центры:

- 1) имеют полосы поглощения, соответствующие спектральным данным молекул галогенов  $X_2^-$  в растворе воды [4,10];
- 2) ориентированы в направлении [100] в кристалле [11];
- 3) слабо генерируются при азотной [12-14] и комнатной [15-17] температурах в совершенных кристаллах;
- 4) эффективно генерируются в случае присутствия двухвалентных примесей [4,18,19];

5) являются основными комплементарными дефектами  $F^-$ -центров в рентгенизованных нитевидных кристаллах  $KBr$  и  $KCl$  при 195 К [20]; число их увеличивается с дозой облучения



Р и с. 2. Модель  $V_2$ -центров по Луцику и др. [4] для KBr.

до значительных величин без насыщения [4];

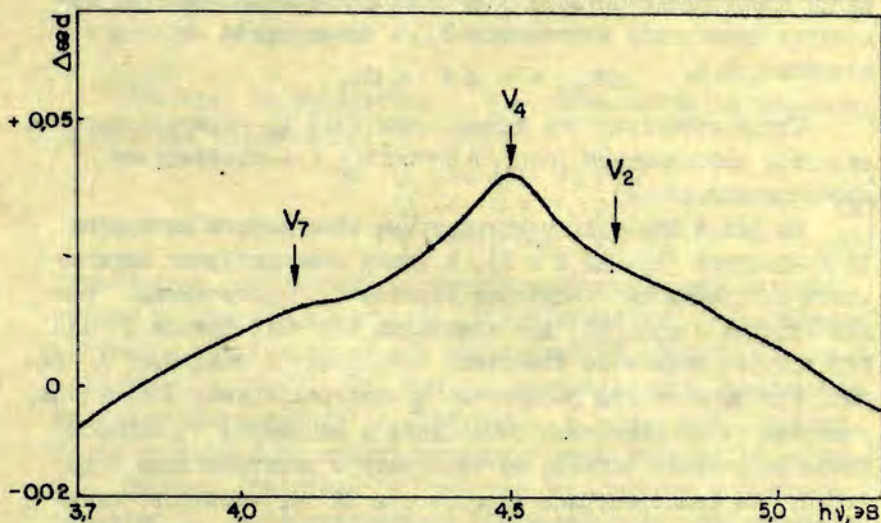
6) более эффективно генерируются при повторном облучении (после обесцвечивания рентгенизованных кристаллов KBr [4,17] и в деформированных кристаллах [21];

7) являются основными дефектами в аддитивно окрашенных (в парах галогена) кристаллах KBr [22,23].

Итак,  $V_2$ -центры - это фундаментальные дефекты кристаллической решетки. Генерации  $V_2$ -центров, как видно, могут способствовать некоторые внешние условия, создающие дефекты в катионной подрешетке или облегчающие процесс их создания во время рентгенизации.

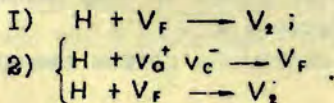
Луцик и др. предложили модель  $V_2$ -центров, согласно которой молекула галогена  $X_3^-$  размещена в двух анионных и одном катионном узлах решетки (рис.2). Эта модель наиболее полно удовлетворяет указанным свойствам  $V_2$ -центров. Механизм генера-

при  $V_2$ -центрах представляется в виде взаимодействия подвижных  $V_K$ - и  $H$ -дефектов с одиночной катионной вакансией  $v_c^-$  [3,4]. Такое предположение весьма обосновано, но не является единственно возможным путем генерации  $V_2$ -центров.



Р и с. 3. Спектр прироста оптического поглощения в районе  $V_7$ -,  $V_4$ - и  $V_2$ -полос в  $KBr-Na$  ( $7,5 \cdot 10^{-3}$  мол.%), рентгенинованном (50 кВ, 10 мА, 3 ч) при 85 К, после прогрева до 120 К.

Спектральная зависимость прироста поглощения в районе  $V_4$ - $V_2$ -полос в результате термического разрушения  $H_A$ -центров показывает (рис.3), что, наряду с известной генерацией  $V_4$ -центров, создаются также  $V_7$ - и  $V_2$ -центры. Если вышеуказанная модель  $V_2$ -центров верна, то имеются две возможности генерации  $V_2$ -центров при термическом разрушении  $H_A$ -центров:





В последнем случае возникает сложный вопрос о механизме генерации дивакансий  $v_{\sigma}^{+} v_{\sigma}^{-}$  в ШГК [24].

### Температурная зависимость эффективности аккумуляции $V_2$ -центров

Концентрация  $V_2$ -центров  $\Delta n_{V_2}$ , генерированных в кристалле при постоянной дозе облучения  $\Delta E$ , пропорциональна изменению оптической плотности  $\Delta D_{V_2}$  в максимуме  $V_2$ -полосы поглощения, т.е.  $\Delta n_{V_2} = k \cdot \Delta E \cdot \Delta D_{V_2}$ .

Тогда эффективность аккумуляции (ЭА)  $V_2$ -центров определяется соотношением  $\Delta n_{V_2} / \Delta E = k \cdot \Delta D_{V_2}$  ( $k$  - коэффициент пропорциональности).

На рис. 4 показаны температурные зависимости логарифма ЭА  $V_2$ -центров (кривые 2 и 3), а также температурная зависимость логарифма ЭА F-центров (кривая 1), полученная ранее Витолом и др. [25] для кристалла KBr-Co. Кривая 2 соответствует данным по изменению поглощения в максимуме  $V_2$ -полосы при термическом разрушении  $V_2$ -центров. Кривая 3 получена, учитывая также изменения поглощения в максимуме  $V_2$ -полосы после нагревания образца от температуры рентгенизации до 200 К. Обе температурные зависимости ЭА  $V_2$ -центров сильно расходятся ниже температуры разрушения  $H_A$ -центров ( $H$ -центр около примесного иона  $Na^{+}$ ), так как при нагревании кристалла термическое разрушение  $H_A$ -центров приводит к созданию новых  $V_2$ -центров. Следовательно, кривая 3 более точно отображает температурную зависимость ЭА  $V_2$ -центров именно во время рентгенизации кристалла. Энергии тепловой активации ЭА  $V_2$ - и F-центров одинаковы и составляют  $0,030 \pm 0,002$  эВ.

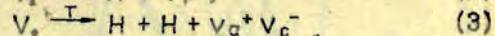
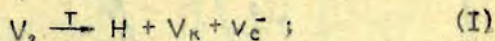
Столь хорошее соответствие ЭА  $V_2$ - и F-центров в широком интервале температур (120-170 К) указывает на то, что радиационные дефекты в катионной подрешетке генерируются одновременно с генерацией радиационных дефектов в анионной подрешетке ШГК при распаде одного и того же типа электронных возбуждений - анионных экситонов  $e^{\circ}$ .

ЭА  $V_2$ -центров снижается медленно с ростом температуры

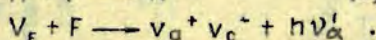
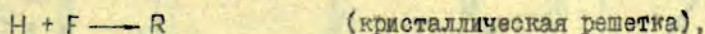
выше 175 К. Это указывает на сильно замедленное движение после делокализации тех радиационных дефектов, при взаимодействии Н-центров, с которыми генерируются  $V_2$ -центры. Такое сильно замедленное диффузионное движение, видимо, присуще  $V_F$ -центрам, которые перемещаются по кристаллической решетке как одно целое [7].

Генерация дивакансий  $V_G^+ V_C^-$  при термическом разрушении  $V_2$ -центров

Имеются, по крайней мере, три возможности термического разрушения  $V_2$ -центров:

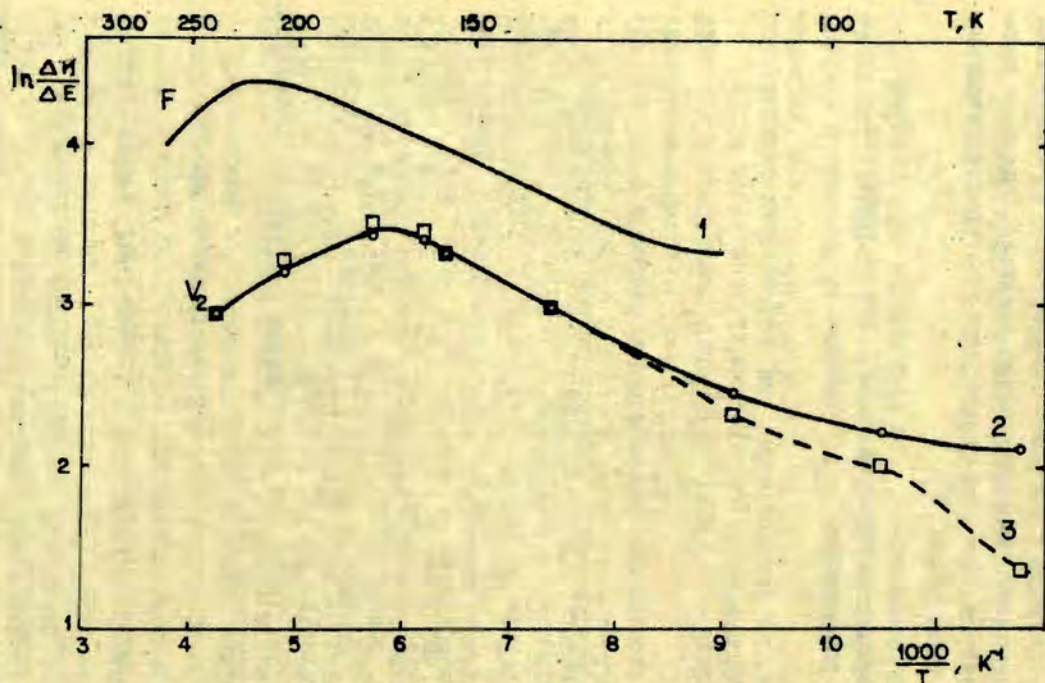


Термическое разрушение  $V_2$ -центров сопровождается сильным спадом поглощения в F-полосе [26,27] и весьма интенсивным свечением, близким по своему спектральному составу к  $\alpha$ -люминесценции [3,26,27]. Так как  $\alpha$ -люминесценция появляется во время рекомбинации  $V_K$ -центров с F-центрами, предпочтение следовало бы отдать первому случаю распада  $V_2$ -центров. Однако, обнаруженное свойство  $V_K$ -центров и катионных вакансий  $V_C$  двигаться вместе [7] показывает, что наиболее вероятным является случай распада  $V_2$ -центров на пару Н- и  $V_F$ -центров. Тогда при термическом разрушении  $V_2$ -центров протекают следующие реакции:

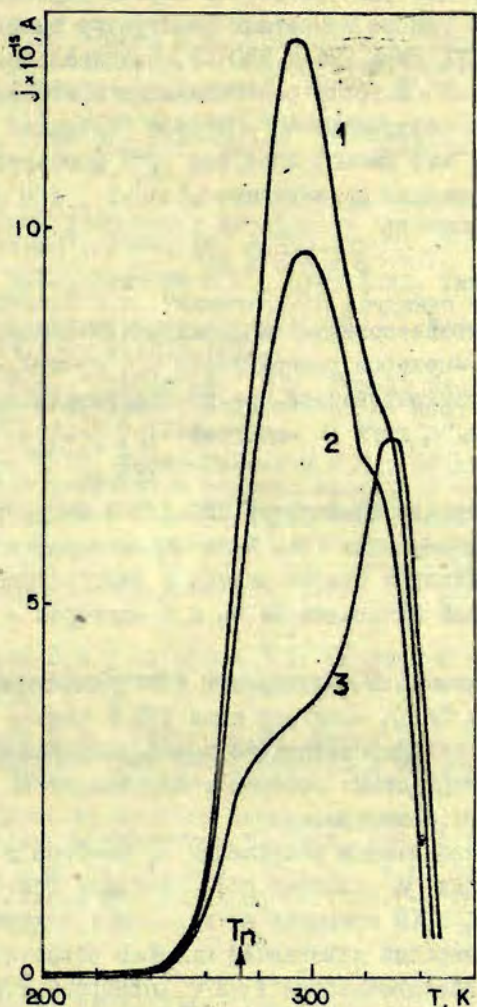


Рекомбинация  $V_F$ -центров с F-центрами, видимо, сопровождается свечением (обозначим ее  $\alpha'$ ), близким по своему спектральному составу к  $\alpha$ -люминесценции. В итоге этой рекомбинации должны генерироваться дивакансии  $V_G^+ V_C^-$ .

Мы попытались обнаружить термостимулированные токи деполаризации, соответствующие дезориентации диполей  $V_G^+ V_C^-$ . Для этого были измерены ТСТД нерентгенизованного и рентгенизованного при 250 К кристалла KBr после нагрева его до температуры



Р и с. 4. Температурные зависимости логарифма эффективности аккумуляции F-центров (кривая 1) для KBr-Ca (0,1 мол.%) в начальной стадии облучения, взятая из работы [24], и V<sub>2</sub>-центров (кривая 2 и 3), полученные на основе определения величины измерения оптической плотности  $\Delta D_{V_2}$  (рис.1) в максимуме V<sub>2</sub>-полосы поглощения (2 - без учета величины  $\Delta D'_{V_2}$ ; 3 - с учетом величины  $\Delta D'_{V_2}$ ).



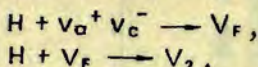
Р и с. 5. Термостимулированные токи деполяризации  
в  $\mu V$ .

1 и 2 - после следующей обработки образца: рентгенизация (50 кВ, 10 мА) 1 час и 30 мин при 250 К, соответственно; нагрев до 370 и охлаждение до 273 К; 15 минут поляризация полем  $\sim 5000$  В·см<sup>-1</sup>; охлаждение, не выключая поля, до 90 К; 3 - после тех процедур, что для кривых 1 и 2, кроме рентгенизации.

разрушения  $V_2$ -центров (рис.5). В случае нерентгенизованного кристалла в районе комнатных температур выявлено (кривая 3) два пика ТСТД (при 295 и 330 К). Значительное увеличение пика ТСТД при 295 К после рентгенизации кристалла при 250 К и термического разрушения  $V_2$ -центров позволяет высказать предположение, что именно этот пик ТСТД соответствует термической дезориентации дивакансий  $v_a^+ v_c^-$ .

### В ы в о д ы

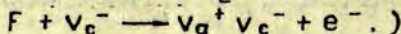
1. В рентгенизованном кристалле  $KBr-Na$  при термическом разрушении  $H_A$ -центров генерируются  $V_4^-$ ,  $V_2^-$  и  $V_7^-$ -центры.  $V_2^-$ -центры могут генерироваться при последовательном захвате дивакансиями  $v_a^+ v_c^-$  двух  $H$ -центров:



2. В интервале температур 120–170 К в кристаллах  $KBr$  эффективность аккумуляции (ЗА)  $F^-$  и  $V_2^-$ -центров в начальной стадии рентгенизации увеличивается с температурой одинаково. Энергия тепловой активации ЗА  $V_2^-$  и  $F^-$ -центров –  $0,030 \pm 0,002$  эВ.

3. Максимум ЗА  $V_2^-$ -центров в  $KBr$  достигается при  $175 \pm 5$  К. Медленный спад ЗА  $V_2^-$ -центров выше 175 К связан с замедленной диффузией генерированных во время рентгенизации  $V_F^-$ -центров, при взаимодействии которых с подвижными  $H$ -центрами генерируются  $V_2^-$ -центры.

4. При термическом разрушении  $V_2^-$ -центров в  $KBr$  могут путем рекомбинации  $V_F^-$ -центров с  $F^-$ -центрами генерироваться дивакансии  $v_a^+ v_c^-$ . (В принципе не исключена и другая возможность [29] генерации дивакансий в  $KBr$  в области первой стадии термического обесцвечивания  $F^-$  и  $V_2^-$ -центров, а именно



Дезориентация ориентированных электрическим полем дивакансий  $v_a^+ v_c^-$  в  $KBr$ , видимо, происходит при температуре  $295 \pm 5$  К.

Авторы искренне благодарны В.Е.Граверу и Г. Олексу за помощь в экспериментальной работе и В.Э.Зирапу за стимулирующие дискуссии.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лушчик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов. - "Физ.твёрдого тела", 1968, 10, с.2753-2759.
2. Лушчик Ч.Б. Элементарные механизмы создания радиационных дефектов в ионных кристаллах. - "Тр.Ин-та физ. и астрон.АН ЭССР", 1972, 39, с.81-99.
3. Янсон Н.А., Гиндина Р.И., Лушчик Ч.Б. Создание аннионных и катионных дефектов в нитевидных кристаллах KBr. - "Физ.твёрдого тела", 1974, 16, с.379-385.
4. Лушчик Ч.Б., Гиндина Р.И., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Янсон Н.А. Радиационное создание катионных вакансий в нитевидных кристаллах  $A^+B^m$ . - "Изв.АН СССР. Сер.физ.", 1974, 38, с.1219-1222.
5. Витол И.К., Грабовский В.Я. Модель диссоциации экситона на дефекты катионной подрешетки. - "Изв. АН СССР. Сер. физ.", 1974, 38, с.1225-1226.
6. Дерябин П.Е., Малик-Гайказян И.Я., Захаров В.Ф. Ионная проводимость нитевидных щелочно-галлоидных кристаллов. - "Изв.вузов СССР. Сер.физ.", 1973, 9, с.126-128.
7. Delbecq C.J., Schoemaker D., Yuster P.H. EPR and Optical-Absorption Study of BrCl<sup>-</sup> and Associated Centers in Doped KCl Crystals. - "Phys.Rev.", 1974, 99, p.1913-1920.
8. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. Структура  $H_u-V_u$ -полосы поглощения и фотохимические реакции в KBr-Na. - См.настоящий сб., с. 82-98.
9. Блумберг Я.Э., Гравер В.Е., Зирап В.Ю., Круминьш И.Я. Термостимулированные токи деполяризации в щелочно-галлоидных кристаллах. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, 193, с.163-170.
10. Hersh H.N. Spectra of Halogen Solutions and V-Bands in Alkali Halides. - "Phys.Rev.", 1957, 105, p.1410-1411.
11. Winter E.M., Wolfe D.R., Christy R.W. Dichroism of V Bands in Potassium and Rubidium Halides. - "Phys.Rev.", 1969, 186, p.949-952.
12. Faraday B.J., Compton W.D. Color Centers in KCl and KBr by Prolonged X Irradiations at Low Temperatures. - "Phys. Rev.", 1965, A138, p.893-911.
13. Comins J.D. Production of Vacancies and Other Defects in KBr at Low Temperatures. - "Phys.status solidi", 1969, 33, p.445-452.
14. Itoh N. Photochemistry of V Centers in Alkali Halides X-Rayed near 200 K. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, 27, p.197-203.
15. Christy R.W., Phelps D.H. Production of  $V_u$  in KCl by X Rays. - "Phys.Rev.", 1961, 124, p.1053-1060.

16. Zaleskiewicz T.P., Christy R.W. Optical Bleaching of V<sub>2</sub> Centers in KCl. - "Phys.Rev.", 1964, A135, p.194-199.

17. Hageseth G.T. Optical Absorption and Thermoluminescence of X-Ray-Irradiated KBr Crystals at Room Temperature. - "Phys.Rev.", 1972, B5, p.4060-4064.

18. Hayes W., Nichols C. Paramagnetic Resonance and Optical Absorption of a V Center. - "Phys.Rev.", 1960, II7, p. 993-998.

19. Иващенко П.С., Парфианович И.А., Пензяна Э.Э., Смольская Л.П., Шуралева Е.И. Примесные дырочные центры в щелочно-галогидных кристаллах. - "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1974, 38, с.1227-1229.

20. Бидтаев Б.Г. Процессы радиационного накопления F-центров в иттевидных щелочно-галогидных кристаллах при различных температурах. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Иркутск, 1974.

21. Sibley W.A. Effect of Plastic Deformation on the Production of F Centers, M Centers, and V Centers in KCl. - "Phys. Rev.", 1964, A133, p.II76-II82.

22. Mollwo E. Uber Elektronensatteleitung und Halogen-Uberschuss in Alkalihalogenidkristallen. - "Ann.der Phys.", 1937, 29, S.394-403.

23. Ishii T., Rolfe J. V-Centers in Potassium Bromide Crystals. - "Phys.Rev.", 1966, I41, p.758-767.

24. Мелик-Гайказян И.Я., Дарбиян П.Е. Накопление носителей тока в иттевидных кристаллах KBr в KCl под действием рентгеновских лучей. - "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1974, 38, с.1285-1288.

25. Витол И.К., Зирап В.Э., Круминьш В.Я., Миллер Д.К. Механизмы генерации радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Тр. межвуз.конфер.по радиац.физике. Томск, 1970, с.46-54.

26. Ынты Х.Р.-В., Малышева А.Ф. Исследование подвижных продуктов распада экситонов в KBr. - В кн.: Материалы XIX совещ.по люминесценции, вып.1. Рига, 1970, с.97-99.

27. Ынты Х.Р.-В., Лушук Ч.Б., Малышева А.Ф., Тийслер Э.С. Электронно-микроскопическое обнаружение и оптическое исследование продуктов распада экситонов в кристаллах KBr. - "Физ.твёрдого тела", 1972, 14, с.117-123.

28. Лушук Ч.Б., Лийдья Г.Г. О некоторых физических процессах, требующих учета в модели реального кристаллофосфора. - В кн.: Материалы VII совещания по люминесценции. Кристаллофосфоры. Тарту, 1959, с.101-116.

29. Зирап В.Э., Гравер В.Е., Круминьш И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполяризации в кристаллах KBr. - См.настоящий сборник, с.129-141.

П. А. Кулис

## ПАРАМЕТРЫ ТЕПЛОВОЙ ИОНИЗАЦИИ АТОМАРНЫХ ЦЕНТРОВ АКТИВАТОРА В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

Методом постоянного сигнала исследованы феноменологические параметры: частотный фактор и энергия тепловой ионизации атомарных центров активатора ( $In, Ti, Ag$ ) в кристаллах  $KBr, KCl, KJ, NaCl$ . Оценка истинного значения частотного фактора получена при следующих условиях эксперимента: интенсивное возбуждение и рекомбинация по кинетике первого порядка. Обнаружена корреляция между частотным фактором и энергией тепловой ионизации различных атомарных центров активатора в одной кристаллической матрице. Частотный фактор атомарных центров определенного типа активатора практически не зависит от выбора кристаллической матрицы.

### В в е д е н и е

Основными характеристиками центров захвата (ЦЗ), которые определяют вероятность тепловой ионизации ( $\omega$ ) ЦЗ при данной температуре ( $T$ ), являются энергия тепловой ионизации ( $E$ ) и частотный фактор ( $\omega_0$ ):

$$\omega = \omega_0 e^{-E/kT} \quad (I)$$

В настоящее время известна энергия тепловой ионизации большинства ЦЗ в разных материалах. Величина частотного фактора оценена лишь в отдельных случаях, а систематические исследования обеих тепловых характеристик ЦЗ не проведены.

Тепловая ионизация локальных состояний представляет собой результат неадиабатического взаимодействия электронной подсистемы дефекта с ионной подсистемой всего кристалла [1]. Можно ожидать, что величина  $\omega_0$  зависит как от кристаллической матрицы, так и от природы ЦЗ.

С целью выяснения закономерностей, характеризующих механизм тепловой ионизации локальных состояний, автором настоящей работы проведены систематические экспериментальные исследования величины  $\omega_0$  и  $E$  однотипных ЦЗ в гомологических рядах матриц щелочно-галогидных кристаллов.



## Методика

Известно несколько методов оценки частотного фактора и энергии тепловой ионизации [2-7]. Широкое распространение получили методы, основанные на анализе кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) [3-7], хотя в этом случае затруднена интерпретация экспериментальных данных, так как не проверяется постоянство порядка кинетики рекомбинационного процесса.

Для определения тепловых характеристик ЦЗ более выгодным представляется предложенный А.А.Гайлитисом метод постоянного сигнала [2] (ПС), который позволяет однозначно оценить порядок кинетики, эффективный частотный фактор и энергию тепловой ионизации. Сущность метода - высвечивание запасенной светосуммы при постоянном уровне рекомбинационного свечения. Экспериментально измеряется зависимость требуемой температуры образца от времени.

Теория метода ПС развита при следующих предположениях: имеется один тип центров рекомбинации ( $n^+$  - концентрация;  $\sigma^+$  - сечение рекомбинации), один или несколько типов ЦЗ ( $\nu_j$  - концентрация;  $n_j$  - концентрация заполненных ЦЗ,  $\sigma_j$  - сечение захвата) и при данной температуре эффективно ионизуется только один тип ЦЗ.

Согласно работе [2] изменение концентрации  $j$ -го типа ЦЗ при кинетике первого порядка следует уравнению

$$\frac{dn_j}{dt} = -\alpha_j \omega_0 n_j e^{-E_j/kT}, \quad (2)$$

где

$$\alpha_j = 1 - \frac{\sigma_j \nu}{\sigma^+ n^+ + \sum_{k=j}^m \sigma_k \nu_k}. \quad (3)$$

Для постоянства люминесценции необходимо, чтобы

$$n_j(T) = n_j(T_0) e^{E_j/kT}. \quad (4)$$

Решая уравнение (2) с учетом (4), при начальных условиях  $t=t_0, T=T_0$  можно получить зависимость между  $t$  и  $T$ , которая в координатах  $\ln\left[\frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)}\right]$  и  $1/kT$  имеет вид:

$$\ln\left[\frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)}\right] = \ln E_j - \ln[\alpha_j \omega_0] + \frac{E_j}{kT}. \quad (5)$$

Выражение (5) определяет прямую, угловой коэффициент которой равен  $E_j$ , отрезок по оси ординат  $\ln E_j - \ln(\alpha_j \omega_0)$ . Положение прямой (5) в данном случае, в отличие от рекомбинации по кинетике второго порядка, не зависит от выбранного уровня постоянного сигнала  $[I]$ . Это дает возможность экспериментально выявить порядок кинетики рекомбинационного процесса.

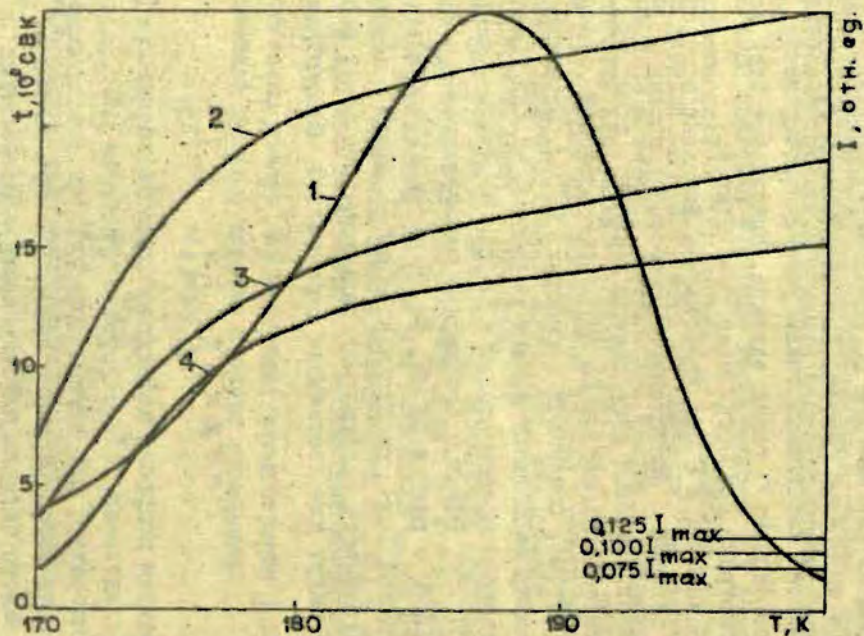
В общем случае методом ПС оценивается величина  $\alpha_j \omega_0$  — эффективный частотный фактор. Для определения истинного частотного фактора необходимы такие условия эксперимента, при которых коэффициент  $\alpha$  равен единице. Выполнение этих условий будет рассмотрено при обсуждении результатов.

Для оценки  $\omega_0$  и  $E$  был использован комплекс методов постоянного сигнала и фракционного термовывечивания [8,9]. Последний метод позволил существенно увеличить точность оценки  $E$ . Измерения проведены на автоматизированной исследовательской системе, описанной в работах [9,10]. Первичная обработка экспериментальных данных проведена на УЭМ "Днепр-1".

Исследованы монокристаллы  $KBr$ ,  $KCl$ ,  $KJ$ ,  $NaCl$ , активированные  $In$ ,  $Pl$ ,  $Ag$ . Образцы возбуждали рентгеновскими лучами трубки БСВ-2W в режиме 50 кВ, 10-15 мА через алюминиевый фильтр толщиной 1 мм; расстояние от анода лампы до образца — 90 мм. Длительность возбуждения варьировалась от 30 сек до нескольких минут для достижения вырожденной бимолекулярной кинетики.

## Результаты

Рассмотрим подробно последовательность оценки  $\omega_0$  и  $E$  на примере исследования  $Tl^0$ -центров в кристалле  $KBr$ . Для определения температур, при которых разрушаются исследуемые ЦЗ, предварительно регистрировали кривую ТСЛ при 80-450 К. Уровень постоянного сигнала интенсивности люминесценции был выбран по результатам повторного измерения пика ТСЛ исследуемых ЦЗ (кривая 1 на рис.1). Для определения порядка кинетики рекомбинационного процесса метод ПС применялся при разных уровнях постоянного сигнала. На рис.1 кривыми 2,3,4 представлены результаты измерения зависимости  $T(t)$  при следу



Р и с. 1. Термостимулированная люминесценция  $Ti^{2+}$ -центров  $KBr-Tl$  при скорости нагрева  $0,1$  град/сек ( $I$ ). Зависимость  $T(t)$  при уровне постоянного сигнала  $I = 0,075 I_{\max}$  (2);  $I = 0,100 I_{\max}$  (3);  $I = 0,125 I_{\max}$  (4).

уровнях постоянного сигнала, считая от максимальной интенсивности люминесценции в пике ТСЛ: 0,075; 0,100; 0,125. <sup>X</sup>

На рис. 2 показаны те же результаты в координатах  $\ln \left[ -\frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)} \right]$  и  $1/kT$ . Видно, что независимо от уровня постоянного сигнала кривые совпадают. Следовательно, разрушение  $\Gamma^0$ -центров после возбуждения рентгеновскими лучами следует кинетике первого порядка. Расхождение кривых в конечных стадиях эксперимента обусловлено несоблюдением условий постоянства люминесцентного сигнала при высвечивании запасенной светосуммы.

В начальных стадиях эксперимента было установлено, что при разных уровнях постоянного сигнала люминесцентный сигнал достигает заданный уровень по-разному: 1) уровень люминесценции в начальный момент времени  $t_0$  равен заданному и его нужно только поддерживать (кривая 2 на рис. 2); 2) уровень люминесценции при  $t_0$  равен заданному или несколько выше его, но для его поддержания не требуется увеличения температуры образца (кривая 1); 3) уровень люминесценции при  $t_0$  ниже заданного и для достижения его надо повысить температуру образца (кривая 3).

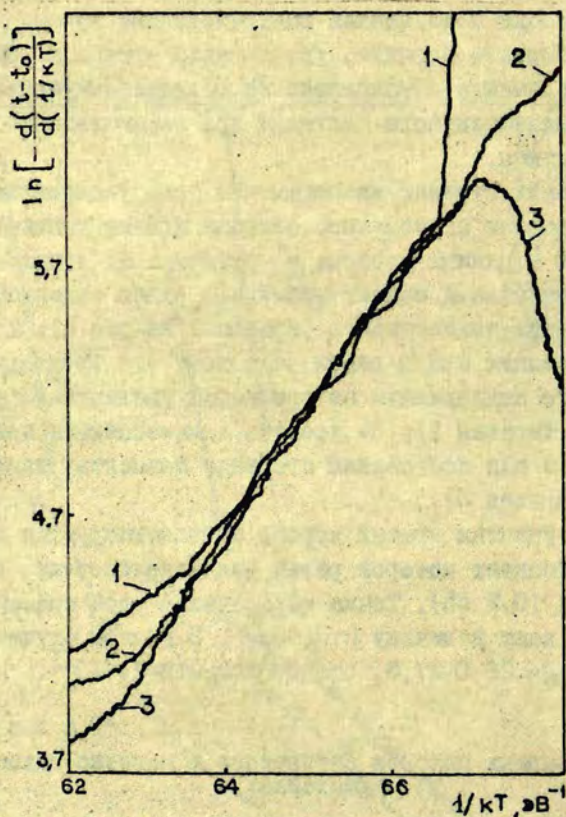
Средние участки кривых хорошо аппроксимируются прямой, угловой коэффициент которой равен величине энергии тепловой активации (0,5 эВ). Точка пересечения этой прямой с осью ординат дает величину  $\ln(\alpha\omega_0)$ . В данном случае получаем  $\ln(\alpha\omega_0) = 26,0-27,3$ , отсюда  $\alpha\omega_0 = (2-7) \cdot 10^{11}$ .

Т а б л и ц а

$\alpha\omega_0$  и  $E$  атомарных центров активатора в щелочно-галогидных кристаллах

	$\Gamma^0$		$\Gamma^1$		$\text{Ag}^0$		$\nu_0$ , сек <sup>-1</sup> [5]
	$\alpha\omega_0$ , сек <sup>-1</sup>	$E$ , эВ; $\pm 0,05$	$\alpha\omega_0$ , сек <sup>-1</sup>	$E$ , эВ; $\pm 0,05$	$\alpha\omega_0$ , сек <sup>-1</sup>	$E$ , эВ; $\pm 0,05$	
KBr	$(5-9) \cdot 10^{12}$	0,39	$(2-7) \cdot 10^{11}$	0,50	$(2-7) \cdot 10^{10}$	0,65	$3,9 \cdot 10^{12}$
KCl	$(1-5) \cdot 10^{12}$	0,60	$(3-7) \cdot 10^{11}$	0,81	$(3-8) \cdot 10^{10}$	1,00	$4,2 \cdot 10^{12}$
KJ	$(2-6) \cdot 10^{12}$	0,35	$(2-6) \cdot 10^{11}$	0,47	—	—	$3,9 \cdot 10^{12}$
NaCl	—	—	$(1-6) \cdot 10^{11}$	0,48	$(4-9) \cdot 10^{10}$	0,60	$4,9 \cdot 10^{12}$

<sup>X</sup> Целесообразно выбрать уровень постоянного сигнала, который не превышает 0,2 максимальной интенсивности пика ТСЛ, так как завышение уровня уменьшает разрешающую способность метода.



Р и с. 2. Зависимость  $\Gamma(t)$  при тепловой ионизации  $Tl^{\circ}$ -центров в  $KBr-Tl$  в координатах  $\ln \left[ -\frac{d(t-t_0)}{d(1/kT)} \right]$  и  $1/kT$ .

1 -  $I = 0,075 I_{max}$ ; 2 -  $I = 0,100 I_{max}$ ; 3 -  $I = 0,125 I_{max}$ ;  
 $E = 0,50 \pm 0,06$  эВ;  $\alpha \omega_0 = (2-7) \cdot 10^{11}$  сек $^{-1}$ .

## Обсуждение

Основная проблема при оценке истинных значений частотных факторов заключается в том, что эксперимент не дает прямых данных о численных значениях множителя  $\alpha$ . Из формулы (3) следует, что  $\alpha \ll 1$  и зависит от соотношения вероятностей повторного захвата и рекомбинации. В работе [6] показано, что в случае вырожденной бимолекулярной кинетики вероятность повторного захвата пренебрежительно мала и из данных ТСЛ можно оценить истинные значения частотного фактора.

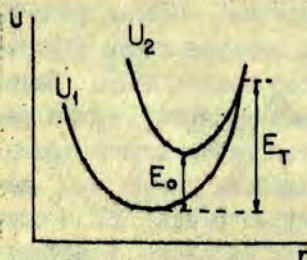
Рассмотрим кинетику тепловой ионизации атомарных центров активатора в щелочно-галогидных кристаллах. В работах [II-13] показано, что атомарным центрам активатора в случае слабого возбуждения в С-полосе активатора или слабого рентгеновского возбуждения соответствуют два пика ТСЛ. Низкотемпературный пик возникает в результате мономолекулярных рекомбинаций электронов со своими ионизованными центрами свечения и доминирует при малой дозе возбуждения. Высокотемпературный пик соответствует бимолекулярной стадии рекомбинации электронов. Он растет и становится доминирующим при увеличении дозы возбуждения. Дальнейшее увеличение дозы приводит к смещению высокотемпературного пика ТСЛ в сторону низких температур [12]. В условиях сильного возбуждения одному типу ЦЗ для электронов соответствует только один пик ТСЛ, совпадающий с пиком, обусловленным мономолекулярными рекомбинациями [II]. Такое смещение объясняется вырождением бимолекулярной кинетики рекомбинационного процесса, т.е. вероятность рекомбинации намного превышает вероятность повторных захватов. При этом  $\alpha = 1$  и экспериментально непосредственно определяется истинное значение частотного фактора. Это выполнялось во всех измерениях, результаты которых приведены в таблице.

Рассмотрим более подробно полученные значения  $\omega$  и  $E$ . Видно, что частотный фактор атомарных центров определенного активатора в пределах исследованных матриц меняется незначительно. Это наблюдается как при замене ионов щелочного

металла, так и ионов галогена кристаллической матрицы.

Сопоставляя полученные значения  $\omega_0$  и  $E$ , нетрудно заметить, что проявляется корреляция между частотным фактором и энергией тепловой ионизации ЦЗ. Если сравнить различные активаторные ЦЗ в одной кристаллической матрице, то видно, что  $\omega_0$  убывает с ростом энергии тепловой ионизации ЦЗ.

Имеются попытки сопоставлять величину  $\omega_0$  с максимальной частотой колебания кристаллической решетки ( $\nu_0$ ) (см., напр., [1, 6, 14, 15]). Предполагается, что  $\omega_0$  пропорционален частоте повторения конфигурации ионной подсистемы, при которой происходит делокализация электронов, и  $\omega_0$  в основном определяется этой частотой. Если величину  $\omega_0$  определяет  $\nu_0$ , то можно ожидать, что  $\omega_0$  будет малочувствителен к различным типам атомарных центров активатора. Более того, поскольку в исследуемых материалах  $\nu_0$  меняется мало (см. табл.), то  $\omega_0$  ожидается постоянным для всех атомарных центров активатора в различных матрицах.



Р и с. 3. Диаграмма конфигурационных кривых.

Это, однако, экспериментально не подтверждается. Частотные факторы центров различного типа сильно отличаются друг от друга. Надо полагать, что  $\omega_0$  зависит не только от максимальной частоты колебания кристаллической решетки, но и от природы самого центра захвата и от его взаимодействий с кристаллической решеткой.

Обсудим механизм тепловой ионизации ЦЗ в рамках модели конфигурационных кривых (рис. 3). Кривая  $U_1$  характеризует зависимость энергии рассмотренной системы от обобщенной координаты  $\gamma$  для случая, когда электрон захвачен ЦЗ. Кривая  $U_2$  характеризует такую зависимость, когда электрон перешел на дно зоны проводимости. Переход  $U_1 \rightarrow U_2$  при тепловой ионизации является изоэнергетическим. Величина  $E_0$  имеет смысл минимальной энергии, которой должна овладеть система, чтобы могла соблюдаться изоэнергетичность состояний при электронном переходе. Условие

изоэнергетичности сохраняется также при всех  $E > E_0$ .

Вероятность тепловой ионизации ЦЗ пропорциональна произведению вероятностей двух процессов: вероятности осуществления состояния с локализованным электроном, при котором возможен изоэнергетический переход  $-g(E)$ , и вероятности изоэнергетического перехода электрона из локального состояния в зонное  $-p(E)$ :

$$\omega \sim g(E)p(E).$$

Максимальную вероятность изоэнергетического перехода можно ожидать при высокой температуре в условиях, когда переходы осуществляются вблизи точки пересечения конфигурационных кривых  $U_1$  и  $U_2$ . Согласно [1] величина  $\omega_0$  в этом случае сравнима с максимальной частотой колебаний кристаллической решетки. При низкой температуре тепловая ионизация происходит, не достигая точки пересечения кривых, и возможна, начиная с энергии  $E_0$ . В этом случае вероятность изоэнергетического перехода меньше, и это существенно влияет на величину  $\omega_0$ , которая становится значительно меньше максимальной частоты колебаний решетки. Экспериментально определенная  $E$  больше  $E_0$ .

В пределах данной модели корреляция  $\omega_0$  и  $E$ , постоянство  $\omega_0$  для одного типа атомарных центров активатора в разных матрицах объясняется тем, что каждый тип центров имеет свои конфигурационные кривые и, следовательно, вероятность изоэнергетических переходов различна.

Модель конфигурационных кривых дает возможность произвести только качественное объяснение экспериментальных результатов.

### В ы в о д и

Методом ЦС в случае кинетики первого порядка для атомарных центров активатора при интенсивности возбуждения определяются истинные значения частотного фактора вероятности тепловой ионизации.

Частотный фактор атомарных центров активатора является характеристикой самих центров и мало зависит от выбора



кристаллической матрицы, в которой они находятся,  $\omega_0$  может быть намного меньше максимальной частоты колебаний кристаллической решетки.

Наблюдается корреляция  $\omega_0$  и энергии тепловой ионизации для атомарных центров активатора в одной кристаллической матрице - частотный фактор убывает с ростом энергии тепловой ионизации.

Величину  $\omega_0$  определяет вероятность изовнергетических переходов электронов с основного состояния ЦЗ в зонное состояние.

Автор благодарен И.А.Тале за руководство работой и полезные дискуссии.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кюри Д. Люминесценция кристаллов. М., ИЛ, 1961. 200 с.
2. Гайлитис А.А., Якобс Я.Л., Витол И.К. Новый метод исследования энергетического спектра электронных состояний в кристаллофосфорах. - "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1969, 33, с. 977-979.
3. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., "Наука", 1966. 324 с.
4. Антонов-Романовский В.В. О рекомбинационной фосфоресценции. - "Изв.АН СССР.Сер.физ.", 1946, 10, с.477-487.
5. Grossweiner L.I. A Note on the Analysis of First-Order Glow Curve. - "J.Appl.Phys.", 1953, 24, p.1306-1307.
6. Душик Ч.Б. Исследование центров захвата в щелочно-галогидных кристаллофосфорах. - "Тр.Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР", 1955, 3, с.230.
7. Chen R. On the Calculation of Activation Energies and Frequency Factors from Glow Curves. - "J.Appl.Phys.", 1969, 40, p.570-585.
8. Gobrecht H., Hofmann D.J. Spectroscopy of Traps by Fractional Glow Technique. - "J.Phys.Chem.Solids", 1966, 27, p.509-522.
9. Була В.Г., Тале И.А. Алгоритмизация измерений спектров фракционного термовысвечивания в ионных кристаллах с применением УБМ. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1973, 193, с.197-223.
10. Плаудис А.Э., Тале И.А. Научно-исследовательская система для проведения исследований комплексом люминесцентных методов. - "Учен.зап.Латв.ун-та", 1972, 170, с.66-94.

11. Лейман В.И. Мономолекулярные и бимолекулярные пики термостимулированной люминесценции донных кристаллов с электронными ловушками одного сорта. - "Физ. твердого тела", 1973, 15, с.503-508.

12. Денкс В.П., Лейман В.И. Влияние электрических полей на процессы ионизации и рекомбинации в кристаллах KCl-In. - "Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР", 1974, 42, с.109-136.

13. Савихин Ф.А., Луканцев М.Л. О мономолекулярных рекомбинациях в активированных кристаллах KCl. - "Тр. Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР", 1972, 29, с.141-161.

14. Кривоглаз М.А. Теория тепловых переходов. - "Ж. эксперим. и теор. физ.", 1953, 25, с.191-207.

15. Williams F.E., Eyring H. The Mechanism of the Luminescence of Solids. - "J.Chem.Phys.", 1947, 15, p.289-304.

## КРАЕВАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ $MgO$

Исследованы спектры люминесценции монокристаллов  $MgO$  при возбуждении электронами с энергией 25 кэВ в температурном диапазоне 90–400 К. В спектрах всех образцов, при 90 К доминирует узкая полоса с максимумом при  $7,64 \pm 0,01$  эВ, связанная с излучательной аннигиляцией свободных экситонов. Кроме того, наблюдается ряд полос люминесценции в области 7,5–5,0 эВ, обусловленных разными примесями. Интенсивность полосы с максимумом при 5,8 эВ коррелирует с концентрацией примеси  $Nd$ . Природа остальных полос люминесценции пока не выяснена.

Исследования рекомбинационного излучения в области длинноволнового края собственного поглощения полупроводников дают богатую информацию об экситонных состояниях и механизме рекомбинации через мелкие локальные уровни (см., напр., обзоры [1,2]). Аналогичных исследований краевой люминесценции в материалах с шириной запрещенной зоны больше 6–7 эВ практически нет. Это объясняется, в частности, тем, что соответствующее излучение находится в вакуумной ультрафиолетовой области спектра, эксперименты в которой связаны с некоторыми принципиальными трудностями, которые носят скорее технический и психологический характер. Подтверждением этого является развитие работ по эмиссионной спектроскопии отвердевших благородных газов (см., напр., обзор [3]), а также работа Рансимена, который наблюдал люминесценцию лейкосапфира в вакуумной ультрафиолетовой области спектра [4].

В работе Ч.Б.Луцика с сотрудниками [5] было доказано существование слабой краевой люминесценции в щелочно-галогидных кристаллах, которые характеризуются весьма эффективными процессами автолокализации экситонов и дырок, приводящим к высвечиванию основной доли энергии вдали от края собственного поглощения. Представлялось интересным прове-

ти поиск краевой люминесценции в широкозонных материалах другого типа — щелочноземельных оксидах, в которых процессы автолокализации электронных возбуждений не наблюдаются.

Объектом исследования была выбрана  $MgO$ , которая доступна в виде достаточно крупных монокристаллов, обладает положительными механическими, термическими и химическими свойствами. Детально изучены спектры отражения  $MgO$  [6,7], разными методами рассчитана ее зонная структура (см., напр., [8] и ссылки в этой работе). Экспериментальные и теоретические данные указывают на то, что первый дублет спектра собственного поглощения  $MgO$  соответствует созданию анионного экситона промежуточного радиуса, расщепление 0,026 эВ обусловлено спин-орбитальным взаимодействием дырочной компоненты экситона.

Нами исследовалась люминесценция монокристаллов  $MgO$  при возбуждении электронным лучом с энергией 25 кэВ при плотности тока  $\sim 10$  мкА·см<sup>-2</sup>. Излучение регистрировалось при помощи вакуумного монохроматора с вогнутой дифракционной решеткой ( $R = 0,5$  м;  $1200$  штр·мм<sup>-1</sup>), построенного по 70-градусной схеме Сейя-Намиока. Фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с трансформатором света из салицилата натрия работал в режиме счета фотонов.

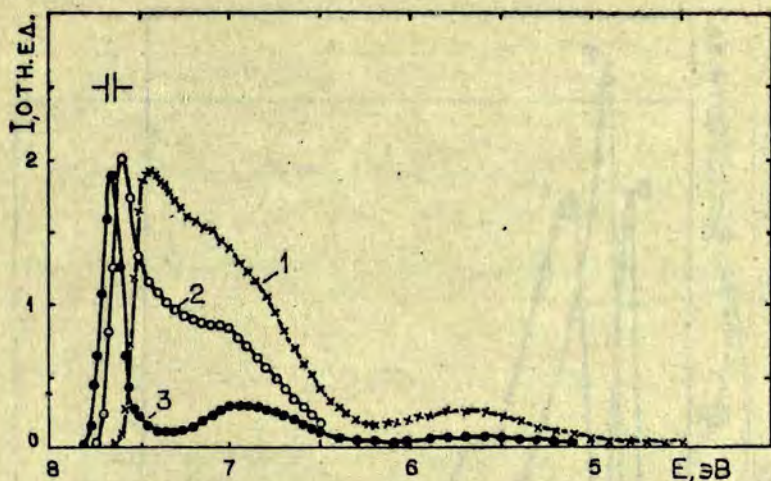
Были измерены спектры люминесценции пяти образцов монокристаллов  $MgO$  разного происхождения с различным содержанием случайных примесей. Результаты полуквантитативного спектрального анализа показывают, что во всех образцах в сравнительно больших концентрациях присутствуют примеси Al, Si, Fe, Ca и др. (см. табл.).

В спектрах люминесценции всех образцов при температуре 90 К доминирует узкая полоса на длинноволновом крае первой экситонной полосы поглощения (рис. 1, 2, 3). Ее максимум (без введения поправок на реабсорбцию и конечную спектральную ширину щели монохроматора) расположен при  $7,64 \pm 0,01$  эВ во всех образцах. Интенсивность люминесценции этой полосы приблизительно одинакова во всех кристаллах. Кроме того, наблюдаются полосы люминесценции в облас-

Т а б л и ц а

Содержание основных катионных примесей в монокристаллах MgO, вес.%  
(полуколичественный спектральный анализ)

№ образ-ца	Ba	Ca	Na	Cu	Sn	Al	Fe	Si	V	Cr
1	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$1-10^{-1}$	—	—
2	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$1-10^{-1}$	—	—
3	—	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$\leq 10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$1-10^{-1}$	—	—
4	—	$1-10^{-1}$	—	—	—	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-1}-10^{-2}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$
5	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-3}-10^{-4}$	—	$10^{-3}-10^{-4}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$10^{-2}-10^{-3}$	$1-10^{-1}$	—	—

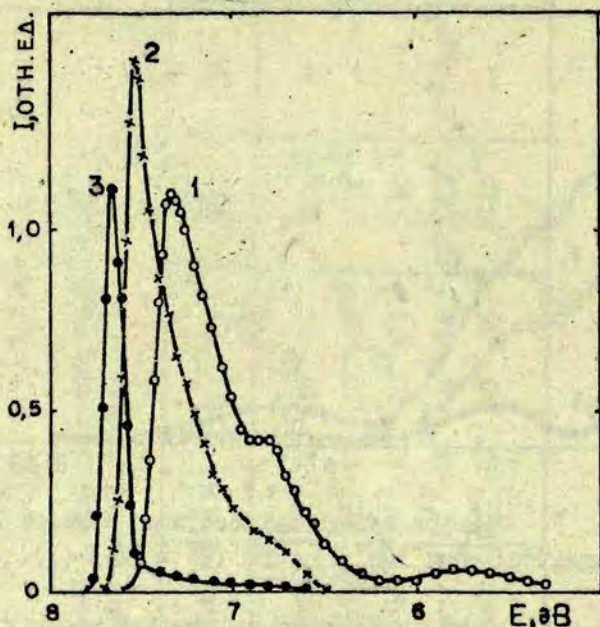


Р и с. 1. Спектры катодолуминесценции образца I монокристалла MgO при 300 (1), 200 (2) и 90 К (3).

ти спектра 7,5–5,0 эВ, интенсивность которой коррелирует с содержанием случайных примесей в кристаллах. При температуре 90 К эта люминесценция значительно слабее полосы 7,64 эВ даже в самых "грязных" кристаллах.

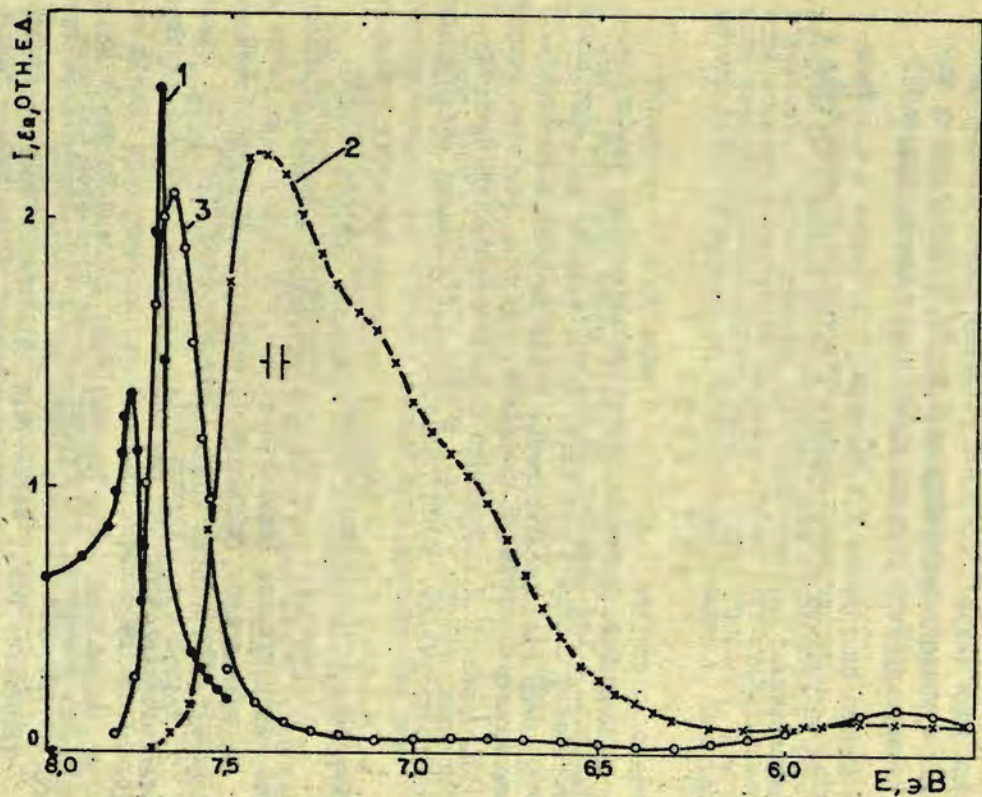
С повышением температуры положение максимума коротковолновой полосы смещается в длинноволновую сторону. В области температур 220–280 К происходит более резкое длинноволновое смещение максимума суммарной полосы излучения и заметное ее расширение. Возможно, что при этих температурах данная полоса состоит из нескольких подполос. При повышении температуры выше 300 К максимум излучения продолжает смещаться в длинноволновую сторону, наблюдается некоторое уменьшение интенсивности излучения, однако полное тушение люминесценции до температуры приблизительно 400 К не наступает (см. рис. 2).

Полученные результаты показывают, что в монокристаллах MgO, даже в тех, которые содержат значительные концентрации примесей, наблюдается излучательная аннигиляция



Р и с 2. Спектр катодолюминесценции образца 4 монокристалла  $MgO$  при 380 (1), 250 (2) и 90 К (3).

экситонов. Сдвиг максимума полосы при 7,64 эВ от первого максимума собственного поглощения на величину, значительно меньшую энергии LO фонона (89 мэВ [7]), указывает на то, что излучение обусловлено прямыми переходами нерелаксированных экситонов. Особенностью  $MgO$  по сравнению с "обычными" полупроводниками является малая эффективность излучательной рекомбинации через локальные уровни при низкой температуре. По-видимому, при этих условиях энергия первичных и вторичных электронов в конечном счете расходуется в основном на создание экситонов и в значительно меньшей степени на генерацию свободных носителей заряда. При температурах, когда начинается термическая диссоциация экситонов (энергия связи экситонов в  $MgO$   $E_b = 145 \pm 20$  мэВ [7]), основную роль начинают играть процессы рекомбинации



Р и с. 3. Спектр  $E_2$  монокристалла MgO при 77 К [9] (1) и спектры катодолуминесценции образца 5 монокристалла MgO при 300 (2) и 90 К (3).



электронов и дырок на примесных центрах. Этим можно объяснить более резкое смещение и уширение суммарной полосы люминесценции при 220-280 К.

Опытами на образцах, в которые путем диффузии были введены ионы натрия, показано усиление интенсивности излучения с максимумом в области 5,8 эВ. Природа других полос люминесценции в области 6,0-7,5 эВ пока не выяснена.

Авторы благодарят К.А.Калдера, Ч.Б.Лущика и А.Ф.Малышеву за обсуждение результатов и А.Ю.Балодиса за участие в экспериментах.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Dean P.J. Inter-impurity Recombinations in Semiconductors. - In: Progress in Solid State Chemistry. Pergamon Press, Oxford - New York, 1973, vol. 8, p. 1-126.
2. Dean P.J. Isoelectronic Traps in Semiconductors - "U.Luminescence", 1973, 2, p. 51-78.
3. Фуголь И.Я., Савченко Е.В. Спектроскопия кристаллов инертных газов. - В кн.: Физика вакуумного ультрафиолетового излучения. Киев, "Наукова думка", 1974, с. 193-226.
4. Runciman W.A. - Sapphire Luminescence under X-Ray Excitation. - "Solid State Comm.", 1968, 6, p. 537-539.
5. Куусманн И.И., Либлик П.Х., Лущик Ч.Б. Краевая люминесценция экситонов в ионных кристаллах. - "Письма в ЖЭТФ", 1975, 21, с. 161-163.
6. Whited R.C., Walker W.C. - Exciton Spectra of CaO and MgO. - "Phys.Rev.Lett.", 1969, 22, p. 1428-1430.
7. Whited R.C., Flaten C.J., Walker W.C. - Exciton Thermoreflectance of MgO and CaO. - "Solid State Comm.", 1973, 13, p. 1903-1905.
8. Pantelides S.T., Mickish D.J., Kunz A.Barry. - Electronic Structure and Properties of Magnesium Oxide. - "Phys.Rev.B: Solid State", 1974, 10, p. 5203-5212.
9. Roessler D.M., Walker W.C. Electronic Spectrum and Ultraviolet Optical Properties of Crystalline MgO. - "Phys. Rev.", 1967, 159, p. 733-738.

В.Э.Зирап, В.Е.Гравер, И.Я.Круминьш

## ВЗАИМОСВЯЗЬ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ И ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННОЙ ДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ $KBr$

Методами термостимулированной проводимости и деполяризации исследована низкотемпературная область ионной проводимости. Предполагается, что электрическая поляризация в этой области реализуется за счет образования пространственного ионного заряда. Сделан вывод о существовании ионно-электронного механизма термического разрушения F-центров.

Термическое разрушение F-центров в облученных щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК) при температурах, превышающих комнатные, характеризуется многостадийностью (см., напр., [1,2]). В ряде работ Зайтова (см., напр., [1]) была обоснована гипотеза, что многостадийное термическое разрушение F-центров обусловлено ионными процессами. Однако ионно-электронные процессы переноса и рекомбинации зарядов в низкотемпературной области ионной проводимости еще недостаточно изучены.

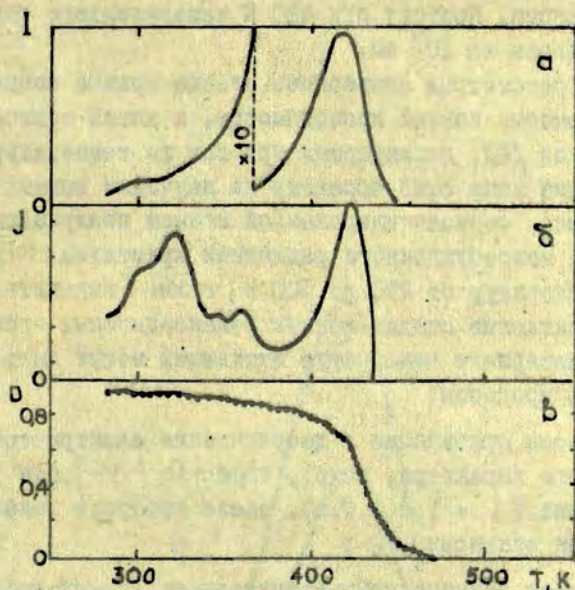
Более подробно электрическими методами исследованы процессы переноса в ЩГК при температурах ниже комнатной, а также выше 500 К. При температуре ниже комнатной методом термостимулированной деполяризации (ТСД) обнаружен ряд пиков тока, объясняемых деориентацией диполей типа двухвалентная катионная примесь-катионная вакансия [3,4]. Методом ионной проводимости относительно глубоко изучены процессы, протекающие при температурах выше 500 К [5]. При этих температурах перенос заряда осуществляется вакансиями, которые в низкотемпературной (структурно-чувствительной) области ионной проводимости делокализуются при термической диссоциации комплекса двухвалентная примесь-катионная вакансия, а в области собственной проводимости поставляются

термической генерацией новых дефектов Шоттки.

Структурно-чувствительная компонента ионной проводимости изучена слабо, видимо, отчасти из-за большого разброса результатов, вносимого неконтролируемыми примесями, отчасти из-за сильного влияния процессов электрической поляризации на общую картину ионной проводимости. Исследуя процессы поляризации и деполяризации в KCl, Буччи и др. [6] обнаружили при температурах 350–450 К три пика токов ТСД и объясняют их деориентацией неизвестных диполей, а пик ТСД при температуре выше 450 К они объясняют делокализацией объемного заряда. Подгоршак и Моран [7] недавно обнаружили в  $\text{CaF}_2$  пик тока ТСД, совпадающий с началом ионной проводимости и соответствующий термическому разрушению объемного заряда, образованного при поляризации образца теми же механизмами, что и ионная проводимость.

Принимая во внимание гипотезу о возможной важной роли ионных процессов в термическом разрушении F-центров (и, следовательно, других агрегатных и V-центров), в пользу которой говорит показанная в работах [8] корреляция кривых термообесцвечивания F-полосы, термостимулированной люминесценции и тока ТСД при температурах от 300 до 500 К (см. рис. 1), нами была предпринята попытка комплексно изучить ионную проводимость и токи ТСД в структурно-чувствительной области ионной проводимости. Исследования проведены с целью выявления отдельных стадий ионных релаксационных процессов и общих механизмов, обуславливающих возможную взаимосвязь между упомянутыми выше характеристиками.

Были изучены кристаллы фирмы "Nagahaw" размерами  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>. На обе стороны кристалла серебряной пастой наносили контакты площадью  $\sim 50$  мм<sup>2</sup>, а по периметру — заземленное охранное кольцо. Образец вмонтирован в азотный криостат, в котором во время эксперимента поддерживалось давление остаточных газов ниже  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст. Напряженность поляризующего поля на образец менялась в пределах от 90 до  $10^4$  В·см<sup>-1</sup>. Поляризацию образца осуществляли в ходе медленного охлаждения от заданной температуры поляризации  $T_p$ , если  $T_p \geq 500$  к. Если  $T_p < 500$  к, была применена 10-ми-



Р и с. 1. Термостимулированная люминесценция (а), деполаризация (б) и релаксация оптического поглощения в F-полосе (в) кристалла KBr, облученного при 280 К рентгеновскими лучами (50 кВ, 10 мА, время облучения 25 часов, напряженность поляризующего поля 500 В).

нутная выдержка в поле при заданной  $T_{\Gamma}$  с последующим медленным охлаждением, не снимая поляризующего поля. Скорость нагрева при измерении тока ТСД, а также при измерении ионной проводимости —  $0,1 \text{ К}\cdot\text{сек}^{-1}$ . Температуру контролировали медьконстантановой термопарой, термо-в.д.о. от которой подавался на вход X двухкоординатного потенциометра ЦДС-021. На вход Y поступал сигнал от электрометра VA-У-52 (производства "Vakltronik" ГДР), измеряющего ток через образец. При  $T > 450 \text{ К}$  наблюдалось отклонение от режима измерения токов, так как измерительное сопротивление электрометра  $10^{11} \text{ Ом}$  становилось соизмеримым с сопро-

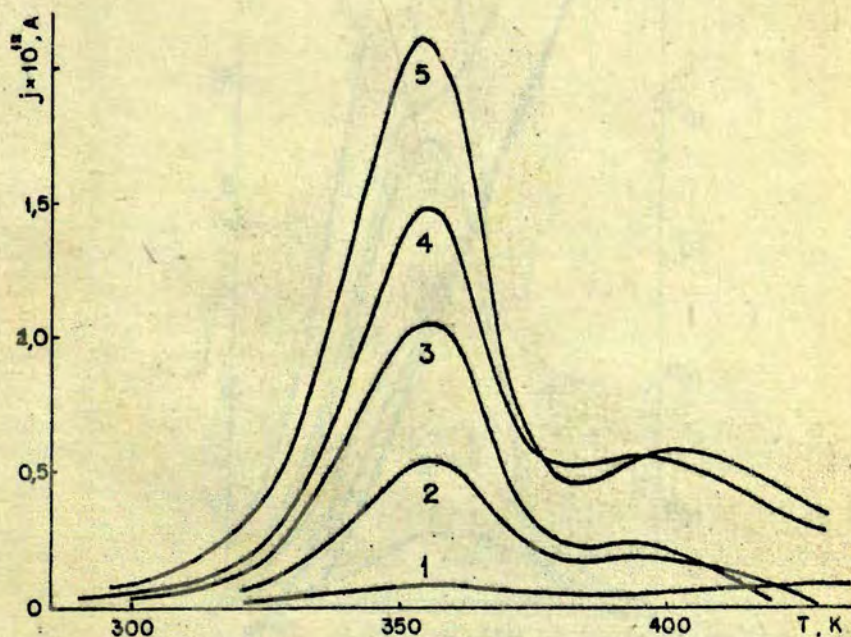
тивлением образца. Поэтому при 420 К измерительное сопротивление менялось на  $10^9$  ом.

Сначала рассмотрим экспериментальные кривые температурной зависимости ионной проводимости, а затем сравним их с кривыми токов ТСД, наблюдаемых при тех же температурах. Особое внимание нами было обращено на изучение ионных процессов переноса, термоактивированной ионной поляризации и деполяризации невозбужденного радиацией кристалла КВг в интервале температур от 290 до 500 К, чтобы выделить отдельные элементарные стадии ионных релаксационных процессов. В этом интервале температур активными могут быть следующие ионные процессы:

1) процессы ориентации и деориентации электрических диполей ионного характера, напр., типа  $\{D_i - V_C^-\}$ , где  $D_i$  - дефект  $i$  - типа ( $i = 1, 2, \dots, k$ ), около которого локализована катионная вакансия  $V_C$ ;

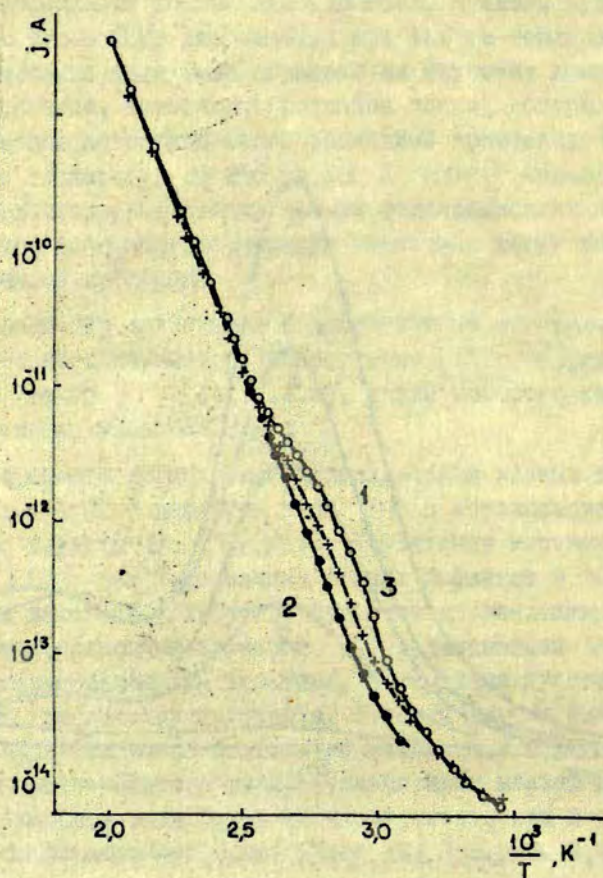
2) процессы термической делокализации ионных дефектов, напр.,  $V_C^-$  с дефектов типа  $D_i$  и перелокализация их на другие дефекты  $D_{i+1}, D_{i+2}, \dots$ . Дефектными местами локализации ( $D_i$ ) самых подвижных ионных дефектов в КВг - катионных вакансий, вероятно, являются двухвалентные катионные примеси, анионные вакансии  $V_A^+$ , дивакансии  $V_C^- V_A^+$  и более сложные ассоциаты вакансий, внутренние пустоты, поверхности, дислокации кристалла. В таком случае ближайшей задачей является выбор подходящей методики и определение энергетического спектра термоактивационных ионных процессов. Для решения этих задач по чувствительности и селективности себя оправдывает метод токов ТСД (см. рис. 2, 4, 5 и 6).

Кристалл КВг, не возбужденный радиацией, после термической поляризации во внешнем электрическом поле содержит два пика тока ТСД с температурой максимума  $T_M \approx 355-365$  К и  $T_M \approx 400-415$  К (рис. 2). Вряд ли это является случайным совпадением, что при указанных температурах в достаточно чистых и совершенных кристаллах КВг после рентгеновского возбуждения наблюдаются две основные стадии термического



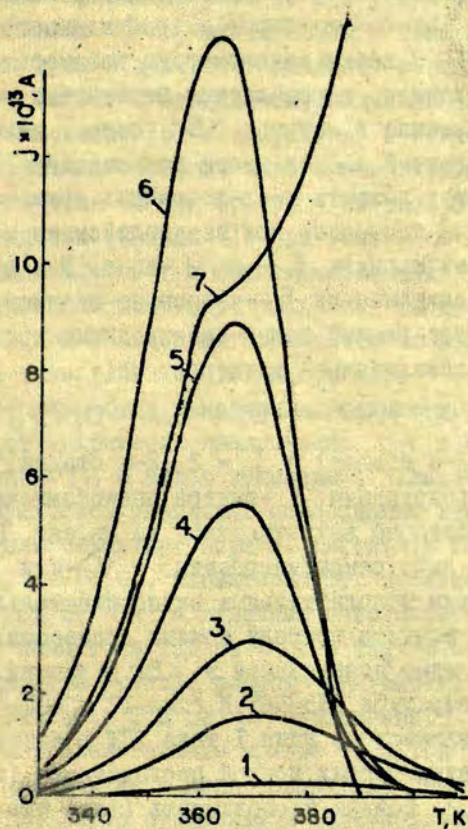
Р и с. 2. Токи ТСД кристалла  $KBr$  (термически поляризованного при охлаждении от  $T_n = 500$  К) в зависимости от напряжения поляризующего поля  $U_n$ .

1 -  $U_n = -10$  В; 2 -  $U_n = -100$  В; 3 -  $U_n = -200$  В;  
4 -  $U_n = -400$  В; 5 -  $U_n = -800$  В.



Р и с. 3. Температурная зависимость ионного тока кристалла KBr (при  $U_n = +280 \text{ В}$ ).

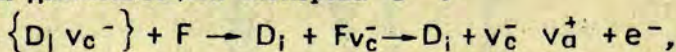
1 - при первичном нагреве; 2 - при охлаждении под полем; 3 - при повторном нагреве.



Р и с. 4. Токи ТСД термически поляризованного<sup>00</sup> (в ходе измерения ионной проводимости) кристалла  $KBr$  в зависимости от напряжения поляризующего поля.  
 1 -  $U_p = +9,8$  В; 2 -  $U_p = +50$  В, 3 -  $U_p = +90$  В;  
 4 -  $U_p = +185$  В; 5 -  $U_p = +280$  В; 6 -  $U_p = +480$  В. Кривая 7 соответствует разности кривых (1) и (3) из рис.3.



обесцвечивания F -полосы поглощения, что также сопровождается коррелирующими пиками ТСД и тока ТСД [8]. Это наводит на мысль, что термостимулированные релаксационные характеристики невозбужденного и возбужденного кристалла KBr выше 300 К имеет закономерную взаимосвязь. Эта взаимосвязь, вероятно, определяется первичными ионными процессами релаксации в матрице KBr (напр., делокализацией катионных вакансий  $V_C^-$  от места локализации  $D_i$ ), которые потом могут вызвать цепь вторичных ионно-электронных релаксационных процессов при взаимодействии ионных дефектов с центрами окраски F - и V -типа. Две основные стадии термообесцвечивания F -полосы, по-видимому, могут быть обусловлены следующими ионно-электронными процессами с последующей делокализацией электрона  $e^-$ :



где  $i = 1$  (1-я стадия) и  $i = 2$  (2-я стадия)<sup>x</sup>). В результате такого разрушения F -центра высвобожденный электрон может либо повторно захватываться на дефект  $D_i$  или другие дефекты, либо рекомбинировать с  $V_2$ -или  $V_3$ -центрами.

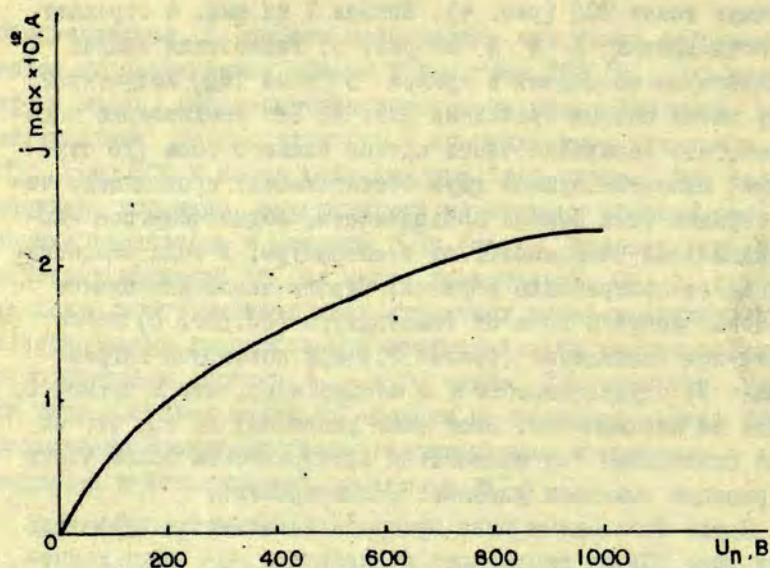
Рассмотрим дополнительные экспериментальные данные, позволяющие уточнить природу ионных процессов, обуславливающих накопление поляризации в KBr и дающих ТСД с пиками тока при температуре 355-365 К (пик I) и 400-415 К (пик II). Обнаружена взаимосвязь пика I тока ТСД с изменениями в температурной зависимости ионной проводимости (тока) около 360 К (рис. 3). Ионная проводимость (ток) при первичном нагреве KBr (кривая 1) выше по сравнению с ее величиной в ходе последующего охлаждения (кривая 2) или повторного нагрева (кривая 3) и в координатах Арениуса имеет ступеньку при  $T \approx 380$  К. При этих же температурах наблюдается

x) Хотя не исключено, что первая стадия разрушения F -центров вызвана термическим разрушением  $V_2$  -центров (см. с. 99 настоящего сборника. Круминьш В.Я., Бауманис А.А. Генерация и термическое разрушение  $V_2$  -центров в KBr).

максимум токов ТСД (рис. 4). Кривая 7 на рис. 4 отражает разность кривых 1 и 3 из рис. 3. Разностная кривая 7 до максимума совпадает с кривой 5 тока ТСД, полученной сразу после снятия кривых из рис. 3. Это убедительно показывает, что начальная часть кривой ионного тока (до ступеньки) является суммой двух составляющих: проходящего через образец тока ионной проводимости, подчиняющегося экспоненциальной зависимости от температуры, и тока смещения, создающего поляризацию образца. Строго экспоненциальное изменение ионного тока от температуры (см. рис. 3) имеем только при охлаждении (кривая 2); при повторном нагреве (кривая 3) ступенька, хотя и в меньшей мере, чем в кривой 1, но все же наблюдается. Этот факт указывает на то, что во время охлаждения под наложенным электрическим полем часть поляризации все-таки успевает релаксировать.

Кроме того, нами были измерены зависимости амплитуды пиков тока ТСД от напряжения поляризации  $U_{\Pi}$  и от температуры поляризации  $T_{\Pi}$  с целью выяснения, являются ли пики тока ТСД результатом дипольной поляризации или следствием образования объемного заряда. Дипольную поляризацию, согласно Буччи [3,6], характеризуют: независимость  $T_M$  пика тока ТСД от  $T_{\Pi}$  и линейная зависимость площади (или амплитуды) пика тока ТСД от  $U_{\Pi}$ . В случае образования объемного заряда наоборот: с ростом  $T_{\Pi}$  растет и  $T_M$ , а зависимость высоты пика ТСД от  $U_{\Pi}$  сублинейна.

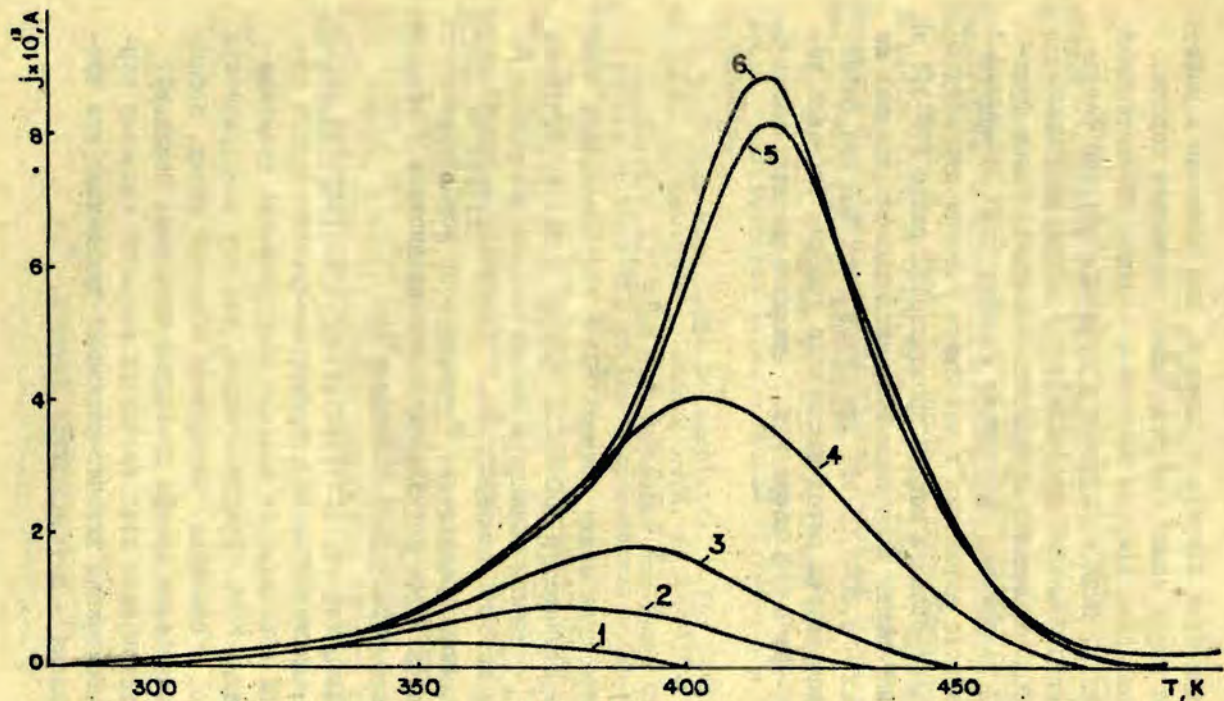
На рис. 2 и 4 представлены кривые тока ТСД чистого КВг при разных величинах и полярностях поляризующего поля. При  $U_{\Pi} \geq +185$  В (по отношению к заземленному электроду) ток ТСД (рис. 4) около  $T = 390-400$  К меняет фазу (переходит от гетерозаряда к гомозаряду). Это может быть одной из причин сдвига кривых  $T_M$  на рис. 4. При отрицательной полярности поляризующего поля (см. рис. 2) в температурной области появления гомозаряда наблюдается нормальный, быстро насыщающийся (при  $U_{\Pi} > 200$  В) гетерозарядовый пик тока ТСД. Полученная из данных рис. 2 зависимость амплитуды пика тока ТСД от  $U_{\Pi}$  (рис. 5) имеет явно выраженный



Р и с. 5. Зависимость амплитуды пика тока ТСД при 355 К ( $j_{\max}$ ) от напряжения поляризующего поля ( $U_n$ ).

сублинейный характер, свойственный накоплению объемного заряда. Для KBr также обнаружено сильное смещение  $T_M$  с изменением  $T_n$  (рис. 6). Но следует иметь в виду, что максимум кривых тока ТСД (рис. 6) содержит по крайней мере два элементарных пика, неодинаковый рост которых с повышением  $T_n$  также может быть причиной смещения  $T_M$  с ростом  $T_n$ . Пикам с  $T_M \approx 415$  К характерно наступление насыщения при  $T_n$  немного ниже  $T_M$ . Дальнейшее увеличение  $T_n$  вызывает появление более высокотемпературных пиков, но не увеличивает больше высоту пика с  $T_M \approx 415$  К. Это может быть обусловлено ограниченным числом дефектов, связанных с данным пиком.

Анализ формы кривых показывает, что пики тока ТСД симметричны, за исключением случаев перекрывания соседних пиков. Левая и правая половина полуширины пика равны. Симметричная форма пика характерна процессам, проходящим



Р и с. 6. Токи ТСД термически поляризованного КВг при разных  $T_p$ .  
 1 -  $T_p = 336$  К; 2 -  $T_p = 350$  К; 3 -  $T_p = 362$  К, 4 -  $T_p = 380$  К;  
 5 -  $T_p = 450$  К; 6 -  $T_p = 470$  К. Напряжение поляризации  $U_p = -480$  В,  
 время выдержки при данной температуре - 10 мин.

по закону кинетики второго порядка и, как показано в работе [7], это имеет место при релаксации объемного заряда.

Для выявления природы носителей заряда, ответственных за поляризацию, были определены и сравнены энергии термической активации ионной проводимости и соответствующего пика тока ТСД. Последняя определялась методом токов фракционной ТСД из наклона начального участка пика. В кристаллах КВг энергия активации в начальном участке структурно-чувствительной области ионной проводимости равна  $1,0 \pm 0,1$  эВ, а энергия активации пика тока ТСД, наблюдаемого при тех же температурах -  $0,80 \pm 0,05$  эВ. Для пиков тока ТСД при более высоких температурах метод начального участка оказался неприменимым, так как в координатах Арениуса не получалась прямая.

### З а к л ю ч е н и е

1. Корреляция между кривыми ТСЛ и ТСД кристаллов КВг в интервале температур 300-500 К говорит в пользу гипотезы Зайтова [1] о ионном характере термического разрушения F-центров при высоких температурах. Ионно-электронный механизм термического разрушения F-центров по всей вероятности осуществляется путем подхода катионной вакансии к F-центру и последующей термической ионизации его.

2. Отклонение от экспоненциальной температурной зависимости и наличие ступеньки в структурно-чувствительной области ионной проводимости вызвано электрической поляризацией кристалла КВг. Предполагается, что эту электрическую поляризацию, в основном определяет объемный заряд, возникающий в результате дрейфа свободных катионных вакансий. Возможным источником этих свободных вакансий является термическая диссоциация анионно-катионной дивакансии или комплекса вакансия - двухвалентная примесь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зайтов Ф.Н. Об устойчивости F-центров окраски в щелочно-галогенидных кристаллофосфорах. - "Тр. Ин-та физики и астрономии АН ЭССР", 1961, № 15, с. 136-148.
2. Ausin V., Alvarez Rivas J.L. Thermoluminescence and Annealing of F-Centres in KCl  $\gamma$  Irradiated at Room Temperature. - "J.Phys.C: Solid St.Phys.", 1972, 5, p. 83-96.
3. Bucci C., Fieshi R., Guidi G. Ionic Thermocurrents in Dielectrics. - "Phys.Rev.", 1966, 148, p. 816-823.  
Bucci C. Ionic Thermocurrents in Alkali Halide Crystals Containing Substitutional Beryllium Ions. - "Phys. Rev.", 1967, 164, p. 1200-1206.
4. Brun A., Dansas P., Sixon P. Study of the Reorientation of Impurity-Vacancy Complexes in KCl Containing Divalent Substitutional Ions. - "Solid St.Commun.", 1970, 8, p. 613-616.
5. Fuller R.G. Ionic Conductivity. - In: Point Defects in Solids, 1, New-York, London, 1972, p. 103-150.
6. Bucci C.A., Riva S.C. Evidence for Space Charge Polarization in Pure KCl at Low Temperatures. - "J.Phys.Chem. Solids", 1965, 26, p. 363-371.
7. Podgoršak E.B., Moran P.R. Bilinear Dynamics of a CaF<sub>2</sub> Electret. - "Phys.Rev.Lett.", 1973, 30, p. 926-929.  
Podgoršak E.B., Moran P.R. Dynamics of the Ionic Space Charge Electret State in CaF<sub>2</sub>. - "Phys.Rev.", 1973, B8, p. 3405-3416.
8. Зирап В.Э., Гравер В.Е., Круминьш И.Я. Процессы переноса и локализации зарядов и явления электрической поляризации и деполяризации в ионных кристаллах. - В кн.: Поляризация, электретный эффект, старение и пробой диэлектриков. Материалы Всесоюзной конференции "Физика диэлектриков и перспективы ее развития", т. 2. Л., 1973, с. 133.

И.В.Мурин, Б.Ф.Корнев, В.Е.Гравер

## ТИПЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ РЕЛАКСАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ ХЛОРИДА КАЛИЯ С ПРИМЕСЬЮ

Исследована термостимулированная деполяризация в системах  $KCl - Me^{2+}$ . Обсуждается зависимость преобладающего типа электрической релаксации от радиуса иона  $Me^{2+}$ .

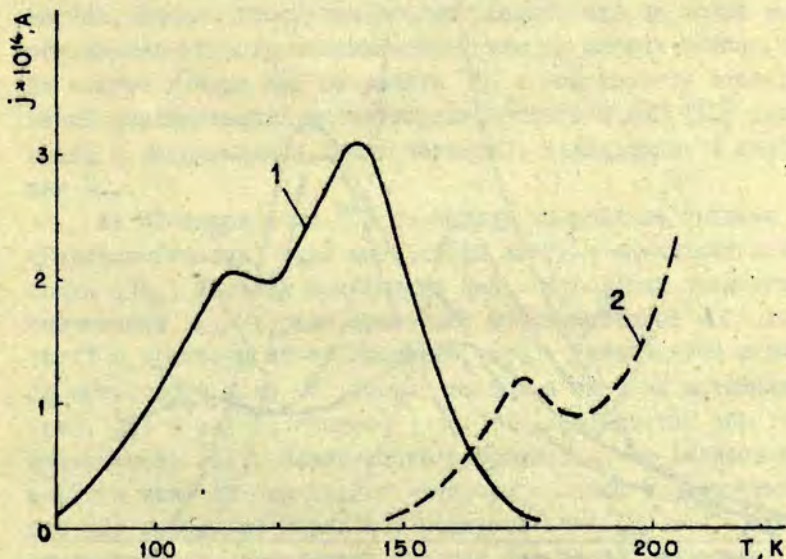
Двухвалентные катионные примеси, введенные в ионный кристалл типа  $NaCl$ , могут существовать в виде изолированных ионов, в агрегатах, в комплексах примесный ион-ассоциированная с ним катионная вакансия (П-В). Комплекс П-В образует элементарный электрический диполь, поэтому физические свойства таких комплексов могут быть изучены методами диэлектрических потерь [1-2], изотермических токов деполяризации [3] или методом термостимулированной деполяризации (ТСД) [4-6].

В данной работе обсуждаются результаты исследования методом токов ТСД реориентации комплексов П-В в монокристаллах хлорида калия с двухвалентными катионами -  $Mg^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ .

Были исследованы образцы размером  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>, содержащие двухвалентную примесь в концентрациях от  $4 \cdot 10^{-2}$  до  $4 \cdot 10^{-3}$  весовых долей. Такие концентрации необходимы для устранения процесса агрегации диполей, сильно проявляющегося при больших концентрациях примеси в кристаллах [7]. Контакты на образец нанесены серебряной пастой, и образец смонтирован в высоковакуумный криостат (давление не выше  $1 \cdot 10^{-6}$  мм рт.ст.). Поляризация образца производилась 10 минут с выдержкой под наложенным электрическим полем при температуре 273 К; затем, не снимая внешнее поле, образец медленно охлаждали до температуры 80 К. Ско-

рость нагрева образца при измерении токов ТСД -  $0,1 \text{ К}\cdot\text{сек}^{-1}$ .

В интервале температур 80-240 К в системах с  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$  обнаружено два пика тока ТСД (низкотемпературный - НТ, высокотемпературный - ВТ) и в системах с  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  - один пик. Наблюдаемый в кристаллах  $\text{KCl} - \text{Pb}^{2+}$  пик тока ТСД при температуре 208 К связан с присутствием неконтролируемой примеси  $\text{Ca}^{2+}$  (см. рис. 1 и 2).

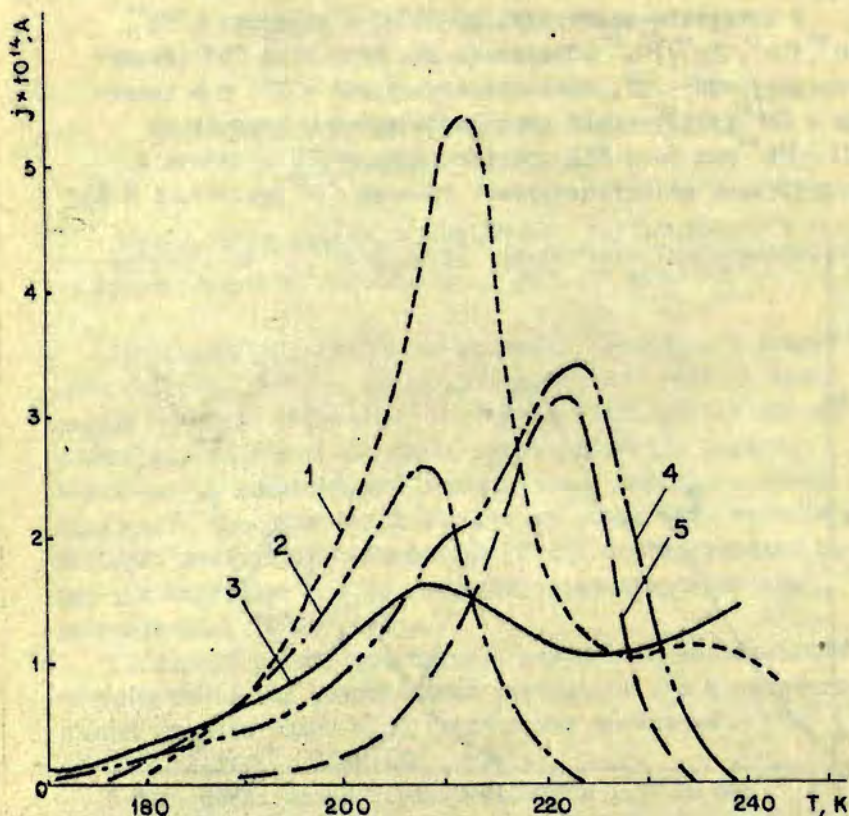


Р и с. 1. Токи термостимулированной деполяризации в системах при определенной напряженности электрического поля  $\mathcal{E}_n$ .

1 -  $\text{KCl} - \text{Mg}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 1 \cdot 10^4 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ ); 2 -  $\text{KCl} - \text{Mn}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 7,7 \cdot 10^3 \text{ В}\cdot\text{см}^{-1}$ ).

На основе результатов исследований изотермического старения образцов [8,9] сделано заключение, что НТ- и ВТ-пики не относятся к разным положениям вакансии относительно примеси в комплексе П-В. Измерения ЭПР при изотермическом старении образцов показывают, что кинетика исчезнове-





Р и с. 2. Токи термостимулированной деполяризации в системах при определенной напряженности электрического поля  $\mathcal{E}_n$ .

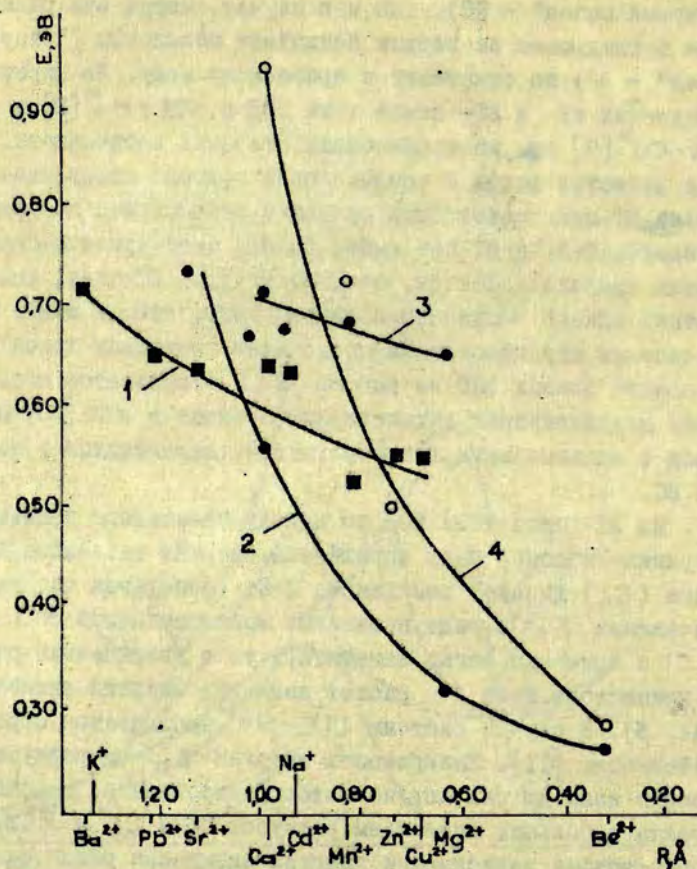
1 -  $\text{KCl} - \text{Zn}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 2 \cdot 10^7 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); 2 -  $\text{KCl} - \text{Ca}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 1 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); 3 -  $\text{KCl} - \text{Cu}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 2 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); 4 -  $\text{KCl} - \text{Pb}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 1 \cdot 10^4 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ); 5 -  $\text{KCl} - \text{Cd}^{2+}$  ( $\mathcal{E}_n = 1,5 \cdot 10^3 \text{ В} \cdot \text{см}^{-1}$ ).

ния соответствующих линий спектров одна и та же, как в случае, когда вакансия находится в первом ближайшем положении

("первый сосед" - ПС), так и в случае, когда она размещается в следующем за первым ближайшим положении ("второй сосед" - ВС) по отношению к примесному иону. Но кинетики уменьшения НТ- и ВТ- пиков тока ТСД в  $KCl - M_n^{2+}$  [8] и  $KCl - Cu^{2+}$  [9] при изотермическом старении неодинаковы. Отсюда делается вывод о неодинаковой природе пиков тока ТСД: только НТ-пик может быть связан с релаксацией диполей комплекса П-В, а ВТ-пик имеет совсем иное происхождение. Точная природа дефектов, соответствующих ВТ-пику, неизвестна, однако высказано предположение, что он может быть обусловлен агрегированным состоянием примесных ионов [8]. На основе данных ЭПР из работы [8] и результатов исследования двухвалентных активаторных центров в  $KCl$  [10] сделан вывод о максимальном числе вакансий, находящихся в положении ВС.

Из НТ-пиков тока ТСД по методу начального подъема (Герлика-Гибсона) были определены энергии активации релаксации ( $E_p$ ) диполей комплексов П-В. Располагая численными значениями  $E_p$  в ряде примесных монокристаллов  $KCl$  и  $NaCl$  с примесью легко заметить, что с увеличением радиуса примесного иона  $R$  растет величина энергии активации (рис. 3). В случае системы  $LiF - Me^{2+}$  наблюдается обратная зависимость [11]. Зависимость энергии  $E_p$  от радиуса примесного иона до сих пор не интерпретирована и, вероятно, связана с большим различием радиусов иона  $Cl^-$  и  $F^-$ . Построив график зависимости энергии активации релаксации диполей -  $E_p$  и энергии активации миграции примеси -  $E_m$  от радиуса примесного иона (см. рис. 3), можно идентифицировать преобладающий тип релаксации диполей комплекса П-В.

В случае, если  $E_p$  больше  $E_m$ , преобладающим типом релаксации является прямой обмен между положениями ВС и ПС с последующим обменом с примесным ионом (см., напр., случай  $Be^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ ). Если же энергетически менее выгоден этот процесс релаксации, то тогда превалирует процесс вращения вакансии по орбите ВС с возможным использованием позиций I и II координационных сфер [6]. В случае  $KCl - Me^{2+}$  точка пересечения кривых зависимости энергий активации  $E_p$



Р и с. 3. Зависимость энергии активации релаксации диполей  $E_p$  и энергии активации миграции примеси  $E_m$  от радиуса примесного иона  $R$  в кристаллах.

1 -  $KCl - Me^{2+}$  ( $E_p$ ); 2 -  $KCl - Me^{2+}$  ( $E_m$ );  
 3 -  $NaCl - Me^{2+}$  ( $E_p$ ); 4 -  $NaCl - Me^{2+}$  ( $E_m$ ). Значения  $E_p$   
 для систем  $NaCl - Me^{2+}$  и  $E_m$  для  $KCl - Me^{2+}$  и  $NaCl - Me^{2+}$   
 взяты из работы [12].

и  $E_m$  от радиуса примесного иона соответствует иону с  $R_{Me^{2+}}$  примерно равным  $R_{Ca^{2+}}$  (см.рис. 3), а диполи, образованные вакансией и примесным ионом с радиусом, меньшим  $R_{Ca^{2+}}$ , релаксируют с большей вероятностью по механизму прямого обмена; вероятность этого механизма постепенно увеличивается с переходом от  $Ca^{2+}$  к  $Be^{2+}$ .

В заключение необходимо указать на наблюдаемое изменение характера кривых (угла наклона и точек пересечения) с переходом от матрицы KCl к NaCl. Эти изменения, вероятно, связаны с изменениями соотношений радиусов катиона матрицы и примесного иона. При таком рассуждении сдвиг пересекающихся кривых для KCl в сторону больших радиусов выглядит естественным.

Авторы признательны В.Э.Зирапу, Д.К.Миллеру, А.Р.Силину за критические замечания при обсуждении результатов работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Dreyfus R.W., Laibowitz R.B. Anelastic and Dielectric Relaxation due to Impurity-Vacancy Complexes in NaCl Crystals. - "Phys.Rev.", 1964, 135, 5A, p. 1413-1422.
2. Jain S.C., Lal K., Mitra V. Dielectric Relaxation in Cobalt Doped Potassium Chloride Crystals. - "J.Phys.C: Solid State Phys.", 1970, 3, p. 2420-2424.
3. Dreyfus R.W. Dielectric Relaxation due to Impurity-Vacancy Complexes in NaCl Crystals. - "Phys.Rev." 1961, 121, p. 1675-1687.
4. Bucci C., Fieschi R., Guidi G. Ionic Thermocurrents in Dielectrics. - "Phys.Rev." 1966, 148, p. 816-823.
5. Müller P. Relation between Thermally Stimulated Depolarization and Conductivity. - "Phys.status solidi (a)", 1974, 23, p. 165-174.
6. Dansas P. Etude de la reorientation des complexes lacune-impureté divalente dans NaCl depe. - "J.Phys.Chem. Solids", 1971, 32, p. 2699-2710.
7. Crawford J.H., Jr. Aggregation of Divalent Metal Impurity in Alkali Halide Crystals. - "J.Phys.Chem.Solids", 1970, 31, p. 399-409.

8. Brun A., Dansas P., Beniere F. Etude de la reorientation des complexes lacune-impurete dans KCl dope par  $Mn^{2+}$ . - "J.Phys.Chem.Solids", 1974, 35, p. 249-259.

9. Муриh И.В., Корнев В.Ф., Муриh А.И. Термостимулированная деполяризация в монокристаллах  $KCl-Mn^{2+}$  и  $KCl-Cu^{12}$  "Физ.твёрдого тела", 1975, 17, 5, с. 1479-1481.

10. Зазубович С.Г., Лушкн Н.Е. Анизотропия свечения и микроструктура центров люминесценции в активированных зонных кристаллах". - "Изв. АН СССР", 1967, 31, 5, с.798-802.

11. Lay C., Berge P. Etude Par la methode des thermocourants ioniques des proprietes des dipoles lacune-impurete dans le fluorine de lithium dope. - "J.de phys.", 1967, 28, p. 821-824.

12. Hartmanova M. Ionic Transport Parameters of Alkali Halides. - "Fyz.Ces.", 1972, 22, s. 29-59.

А. Н. Родионов

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ИОНОВ  $SO_4^{2-}$  И  $Ca^{2+}$  В ВЫРАЩЕННЫХ  
ИЗ РАСПЛАВА КРИСТАЛЛАХ  $KBr$

Определены коэффициенты распределения ионов сульфата и кальция в кристаллах  $KBr$ , выращенных из расплава. Показана зависимость распределения примеси от скорости роста кристалла и от начальной концентрации примеси в расплаве. Исследуется взаимное влияние двухвалентных примесей на растворимость в твердой фазе. Растворимость ионов сульфата в кристалле повышается при наличии кальция в расплаве.

В в е д е н и е

Часто при выращивании щелочно-галогидных кристаллов из расплава приходится обращать особое внимание на получение монокристаллов с минимальным содержанием примесей. Кроме этого, для исследования физических свойств, связанных с наличием примесных дефектов, необходимо выращивать монокристаллы с контролируемым содержанием примеси. Для последней задачи желательно достижение равномерного распределения примеси по длине монокристалла, что в общем случае не наблюдается и приводит к изменению физических свойств вдоль выращенного кристалла. Неравномерность распределения примесей является существенным недостатком выращивания монокристалла из расплава методом направленной кристаллизации.

Одним из важнейших параметров, применяемых для оценки эффективности очистки или распределения примесей вдоль кристалла, является коэффициент распределения, определяемый как отношение концентрации примеси в кристалле к концентрации ее в расплаве. Для полного равновесного состояния системы кристалл-расплав равновесный коэффициент распределения может быть получен из диаграммы состояния.

Однако в реальных процессах роста полное равновесие системы не наблюдается, и на растворимость примеси в кристалле, и как следствие этого, на коэффициент распределения влияют в значительной степени условия кристаллизации: скорость роста, строение поверхности раздела кристалл-расплав, градиент температуры, его постоянство во времени и т.д. Между равновесным и эффективным коэффициентом распределения существует определенная связь [12], и, зная последний, можно оценить реальные условия кристаллизации.

В настоящей работе рассматриваются результаты исследования встраивания двухвалентных примесей  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  в монокристаллы  $\text{KBr}$  и определяются их коэффициенты распределения. Рассматривается концентрационная зависимость коэффициентов распределения  $k$  для анионов сульфата и катионов кальция в кристаллах  $\text{KBr}$ , исследуется взаимное влияние на растворимость в твердой фазе обоих сортов примесей.

Выбор данного аниона обусловлен тем, что он имеет характерный ИК-спектр поглощения в щелочно-галогенидных кристаллах, лежащий в пределах  $1000-1200 \text{ см}^{-1}$ , и имеются многочисленные данные в литературе [1-4] о его двух- и трехкратно вырожденных колебательных уровнях. Выбор двухвалентного катиона кальция в качестве второго компонента определен тем, что он чаще всего встречается в щелочно-галогенидных кристаллах в виде загрязнения и в заведомо неочищенных кристаллах его содержание достигает  $3,5 \cdot 10^{-4}$  мол. % (начальная точка кривой на рис. 6). Кроме того, ион кальция образует хорошо исследованный комплекс с ионом сульфата, который в кристалле  $\text{KBr}$  дает три полосы поглощения в ИК-области.

Спектры поглощения образцов  $\text{KBr}$  с молекулярными примесями центрами были получены на спектрофотометре UR-20.

### Э к с п е р и м е н т

Монокристаллы  $\text{KBr}$  были выращены из расплава соответствующей соли марки ос.ч. методом Киропудоса на воздухе и

в атмосфере азота. Анализируемые примеси введены в исходный материал перед расплавлением. Полученные монокристаллы, активированные примесями, имели форму були весом до 60 г.

Прозрачные кристаллы КВг с гомогенным распределением ионов сульфата и кальция были получены при концентрации этих примесей в расплаве, не превышающей 0,2 и 0,5 мол.%, соответственно. С увеличением концентрации примеси в расплаве в кристаллах начиналось осаждение второй фазы.

Образцы по длине монокристалла были приготовлены выкальванием пластин, перпендикулярных оси роста. Концентрация ионов сульфата была определена по методике, описанной в работе [5].

Интегралы поглощения образцов КВг с молекулярными примесями были рассчитаны на ЭВМ. Содержание двухвалентных катионов количественно определяли методом эмиссионного спектрального анализа.

В процессе направленной кристаллизации распределение примесей в выращенном кристалле описывается следующим выражением [12],

$$C_s = C_0 k (1 - g)^{k-1}, \quad (1)$$

где  $C_s$  - концентрация примеси в кристалле,  $C_0$  - концентрация примеси в исходном расплаве,  $k$  - эффективный коэффициент распределения,  $g$  - закристаллизовавшаяся доля расплава.

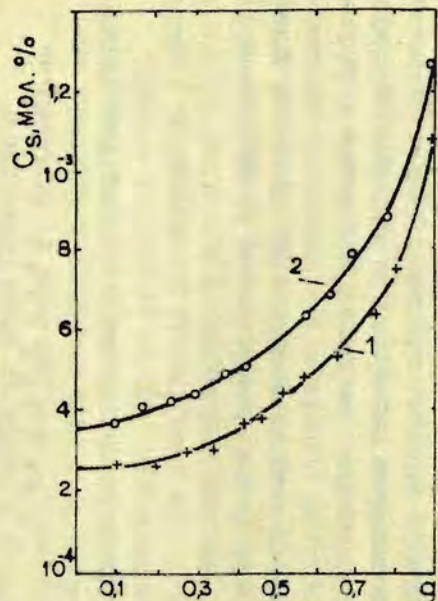
С учетом экспериментальных данных это уравнение определяет значение эффективных коэффициентов распределения ионов сульфата и кальция в кристалле КВг.

В настоящей работе коэффициенты распределения  $k$  были найдены тремя способами [6]:

1) экстрополируя экспериментальную кривую распределения до пересечения ее с осью координат и используя выражение  $C_s (g=0) = k \cdot C_0$ , т.е. значение  $k$  оценивали по концентрации примеси в начальной точке кристалла  $k_1$  [7-9];

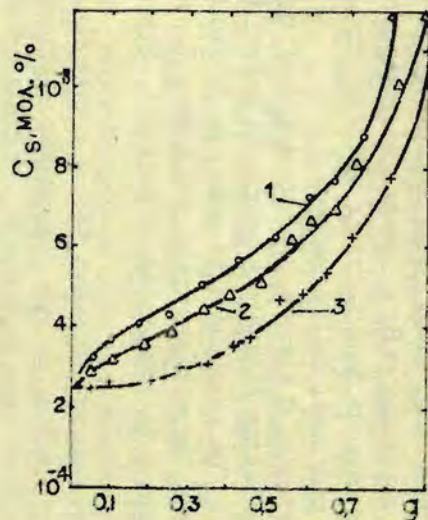
2) по графику  $\lg C_s / C_0 = f[\lg(1-g)]$ , (2) который соответствует спрямлению функции (1). В данном





Р и с. 1. Распределение примеси  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{KBr}$ .

1 - с 0,05 мол. %  $\text{K}_2\text{SO}_4$ ; 2 - с 0,05 мол. %  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и 0,005 мол. %  $\text{CaCl}_2$ . Скорость выращивания кристалла 10 мм/час.



Р и с. 2. Влияние скорости выращивания кристалла на распределение ионов  $\text{SO}_4^{2-}$  в  $\text{KBr}$ .

1 - скорость выращивания 40 мм/час; 2 - 20 мм/час; 3 - 10 мм/час.

случае  $K$  определяли по величине точки пересечения прямой (2) с координатной осью ( $K_2$ );

3) значение  $K$  находили по наклону прямой ( $K_3$ ).

## Р е з у л ь т а т ы

Обрабатывая на ЭВМ ИК-спектры поглощения образцов  $KBr$ , обусловленные присутствием различных молекулярных центров, связанных с ионом  $SO_4^{2-}$  [5], распределение ионов сульфата вдоль кристалла было изучено более точно, чем распределение ионов кальция.

На рис. 1 изображены кривые распределения примеси сульфата по длине монокристалла  $KBr$ . Кривая 1 соответствует распределению ионов сульфата в отсутствие примеси кальция в расплаве, а кривая 2 соответствует тому случаю, когда в расплав было добавлено 0,05 мол.%  $CaCl_2$ . В обоих случаях содержание ионов сульфата в расплаве составляло 0,05 мол.%. Следовательно, добавление примеси двухвалентного катиона в расплав увеличивает вхождение ионов сульфата в кристалл.

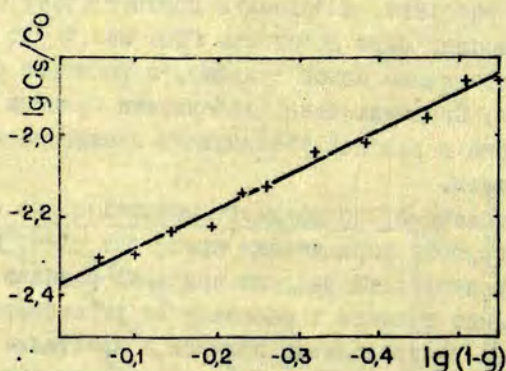
Как отмечено, коэффициент распределения может зависеть от скорости выращивания кристалла [12], когда равновесие на поверхности раздела кристалл-расплав и однородное распределение примеси в расплаве не установилось. Влияние скорости на распределение примеси в кристалле  $KBr - SO_4^{2-}$  (добавка кальция отсутствует) показана на рис. 2. Видно, что все кривые в своем продолжении пересекают ось ординат приблизительно при одной и той же величине  $C_s/C_0$ , которая дает  $K = 0,005$ , хотя форма кривых зависит от скорости роста.

Численные значения коэффициентов распределения, определенные тремя способами, для примеси сульфата в  $KBr$  с различными добавками ионов кальция приведены в таблице. Содержание примеси  $SO_4^{2-}$  в расплаве равно 0,05 мол.%.

## Т а б л и ц а

Коэффициенты распределения  $SO_4^{2-}$  в кристалле  
KBr с добавками  $Ca^{2+}$

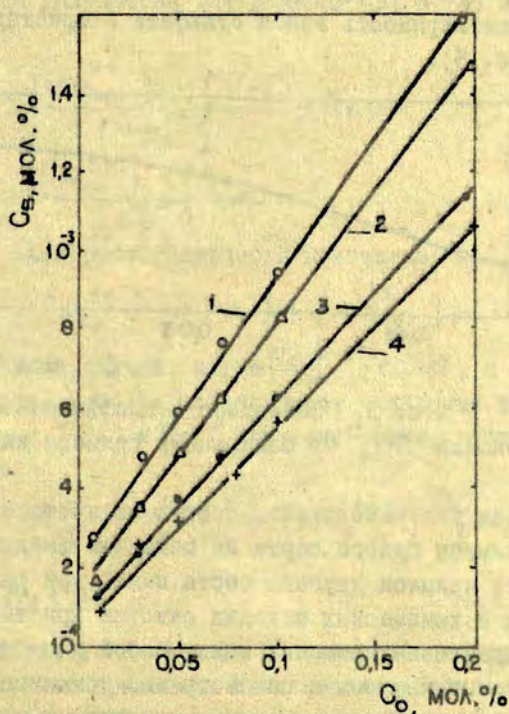
$Ca^{2+}$ , мол.%	$k_1$	$k_2$	$k_3$
—	$(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-3}$	$(4,3 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}$	$(9,2 \pm 1,0) \cdot 10^{-3}$
0,005	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$4,0 \cdot 10^{-3}$	$9,7 \cdot 10^{-3}$
0,01	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$4,6 \cdot 10^{-3}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$
0,03	$6,5 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$
0,05	$7,0 \cdot 10^{-3}$	$5,1 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-2}$



Р и с. 3. Логарифмический график уравнения нормальной кристаллизации, полученный экспериментально для KBr с 0,05 мол.%  $K_2SO_4$ .

Как видно, значение  $k_3$ , определяемое по наклону прямой (рис. 3), отличается от значения  $k_1$  и  $k_2$ . Различие между величинами  $k_1$ ,  $k_2$  и  $k_3$  объясняется, по-видимому, несоответствием между конкретными условиями роста кристаллов и моделью, принятой при выводе уравнения (I). Такое несоответствие уже подчеркивалось рядом авторов [6, 9, 13],

и были предложены простые методики описания реального распределения примесей в монокристалле.

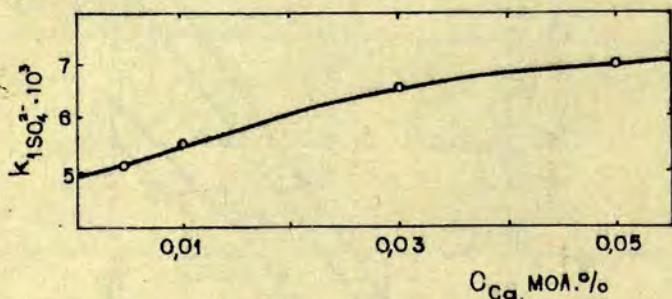


Р и с. 4. Зависимость концентрации ионов сульфата в КВг от начальной концентрации при содержании в расплаве ионов  $\text{Ca}^{2+}$ .

1 -  $\text{Ca}^{2+}$  не вводили; 2 - 0,01 мол.%  $\text{Ca}^{2+}$ ; 3 - 0,03 мол.%  $\text{Ca}^{2+}$ ; 4 - 0,05 мол.%  $\text{Ca}^{2+}$ .

На рис. 4 приведены зависимости концентрации ионов сульфата в кристалле КВг от концентрации примеси в расплаве с добавками кальция. Для построения этих кривых исследуемые образцы выбирались на одном и том же расстоянии  $g$  от начальной точки роста кристалла. Наклон прямых

возрастает при добавлении к расплаву катионной примеси. Это соответствует увеличению эффективного коэффициента распределения  $K_{f,SO_4^{2-}}$  в кристалле KBr. И, таким образом, растворимость ионов сульфата в кристалле повышается (рис. 5).

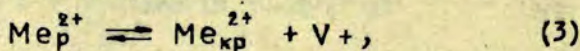


Р и с. 5. Зависимость коэффициента распределения  $SO_4^{2-}$  от содержания примеси кальция.

Как уже отмечалось, особую важность проблемы влияния примеси одного сорта на механизм внедрения и растворимость примеси другого сорта имеют при различных физических и химических методах очистки кристаллов. Эффекты взаимодействия примесей между собой и собственными дефектами кристалла можно рассмотреть, принимая во внимание состояние равновесия между кристаллом и расплавом [10], при наличии взаимодействующих примесей.

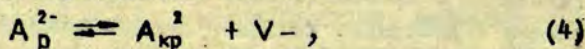
Равновесие в системе можно описать следующими уравнениями:

а) при переходе двухвалентного катиона из расплава в кристалл имеет место реакция



где  $V_+$  - катионная вакансия;

б) реакция перехода для аниона:



где  $V_-$  - анионная вакансия;

в) образование дефектов Шоттки

$$[V_+] \cdot [V_-] = K_1 \quad (5)$$

Константы равновесия для реакций (3) и (4) записываются в виде:

$$\frac{[Me_{кр}^{2+}] \cdot [V_+]}{[Me_p^{2+}]} = K_2 \quad (6)$$

и

$$\frac{[A_{кр}^{2-}] \cdot [V_-]}{[A_p^{2-}]} = K_3 \quad (7)$$

Условие электронейтральности кристалла:

$$[V_+] + [A_{кр}^{2-}] = [V_-] + [Me_{кр}^{2+}] \quad (8)$$

Рассматривая случай, когда  $[A_p^{2-}] = \text{const}$ , и принимая во внимание, что при температурах плавления кристалла концентрации  $[V_+]$  и  $[V_-]$  примерно равны, нетрудно показать, что

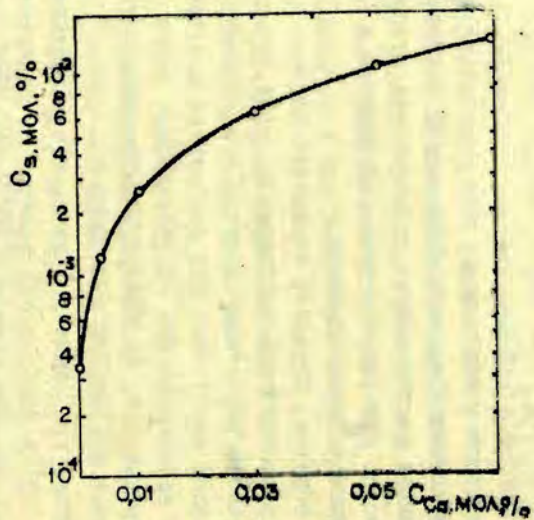
$$[A_{кр}^{2-}] \approx \left( \frac{K_2 K_3^0}{K_1} [Me_p^{2+}] \right)^{1/2} \quad (9)$$

где  $K_3^0 = K_3 [A_p^{2-}]$ .

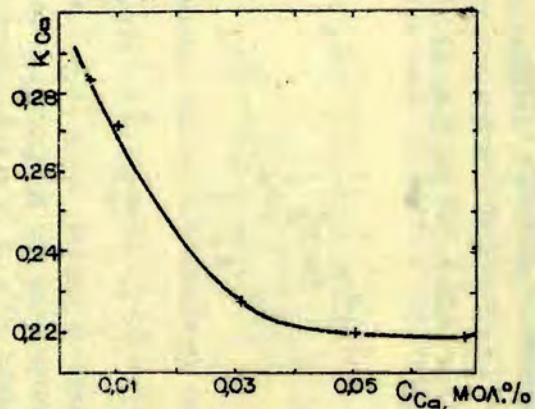
Эффект может усиливаться за счет ассоциации противоположно заряженных примесей. Компенсация зарядов вызывает увеличение растворимости в результате взаимодействия примесей. Это учитывается прибавлением к (5)–(8) уравнения равновесия ассоциации.

Таким образом, характер взаимного влияния примесей таков, что растворимость уменьшается, если примеси образуют одинаково заряженные центры, или увеличивается при образовании противоположно заряженных центров. В этом случае взаимодействие осуществляется через условие электронейтральности, из которого вытекает выражение (9), или же за счет ассоциации примесей.

В работах [7,8] было показано, что коэффициент распределения  $Ca^{2+}$  в NaCl и KCl зависит от содержания примеси. Влияние концентрации примеси в исходном расплаве



Р и с. 6. Соотношение между концентрацией кальция в кристалле и расплаве.



Р и с. 7. Зависимость коэффициента распределения кальция в КВг от начальной концентрации примеси в расплаве.

$C_0$  на растворимость ионов кальция в кристалле KBr было изучено и показано на рис. 6. Коэффициент распределения, оцененный из концентрации в начальной точке роста кристалла с помощью эмиссионного спектрального анализа, показан на рис. 7 как функция начальной концентрации кальция в расплаве.

Найденный коэффициент распределения кальция  $K_{Ca}$  в KBr имеет численное значение  $0,22 \pm 0,07$ .

Качественное объяснение изменения  $K$  для ионов кальция можно получить, принимая в рассмотрение взаимодействие двухвалентных катионов с катионными вакансиями в решетке щелочно-галогидного кристалла [7,8]. Вывод уравнения несложен и дается следующим выражением

$$K = \frac{K_1}{\sqrt{K_2 [Me_P^{2+}] + K_1}}, \quad (10)$$

где  $K_1$  и  $K_2$  - величины, определяемые уравнениями (5) и (6), соответственно.

Можно показать, что наклон кривой зависимости (10) дается выражением

$$\frac{dk}{d[Me_P^{2+}]} = -\frac{k^3}{2K_2}. \quad (11)$$

Таким образом, из (11) следует, что примеси с незначительным коэффициентом распределения  $K$  имеют вместе с тем и незначительную зависимость  $K$  от концентрации. Как можно видеть из рис. 4, зависимость коэффициента распределения ионов сульфата от начальной концентрации примеси в расплаве в пределах погрешности измерения не наблюдается. Однако в работе [11] было показано уменьшение  $K_{SO_4^{2-}}$  с ростом концентрации примеси.

В заключение можно сделать следующие выводы.

1. Изучая распределение сульфата и кальция в кристаллах KBr при выращивании методом Киропулоса, экспериментально определены значения коэффициентов распределения этих примесей.

2. Распределение примесей неудовлетворительно описывается уравнением нормальной кристаллизации (1).



3. Характер распределения примеси можно менять при изменении скорости выращивания кристалла.

4. Растворимость примеси  $SO_4^{2-}$  в KBr повышается при добавлении примеси кальция в расплав.

5. Уменьшение  $K_{CO}$  с ростом концентрации объясняется взаим. действием ионов  $CO^{2+}$  с вакансиями в кристалле и качественно подчиняется выражению  $K = K_2/\sqrt{K_2[Me_p^{2+}] + K_1}$ .

За интерес, проявленный к работе, приношу благодар-  
ность доценту А.А.Симановскому.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

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

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

3. Стеханов А.И., Максимова Т.И. Проявление локальных колебаний примесных молекулярных ионов в спектрах инфракрасного поглощения щелочно-галогенидных кристаллов. - "Физ. твердого тела", 1967, 9, 9, с. 2591-2593.

4. Закис Ю.Р., Зейкатс В.П. О миграции и захвате анионных вакансий в кристаллах KCl и KBr. - "Учен. зап. Латв. ун-та", 1973, 193, с. 187-196.

5. Закис Ю.Р., Зейкатс В.П. Методы анализа по спектрам инфракрасного поглощения. - В кн.: Методы анализа галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов высокой чистоты, ч. I. Харьков, 1971, с. 68-78.

6. Розин К.М., Крейнин О.Л., Шаскольская М.П. Анализ распределения примесей в ионных кристаллах, выращенных из расплава. - "Электронная техника. Сер.: Материалы", 1970, 14, 1, с. 89-96.

7. Андреев Г.А., Бурейко С.Ф. Распределение двухвалентных примесей при кристаллизации KCl из расплава. - "Физ. твердого тела", 1967, 9, 1, с. 79-82.

8. Ikeya M., Itoh N. and Suita T. Distribution Coefficients of Various Impurities in Alkali Halides. - "Jap. J. Appl. Phys.", 1968, 7, 8, p. 837-845.

9. Damm J.Z., Iwanicka M., Trnka J., Velicka I. Distribution of  $Pb^{2+}$  Ions in KCl Single Crystals Grown by Bridgman Method. - "Krist. und Techn.", 1973, 8, 6, p. 709-715.

10. Крегер Ф. Химия несовершенных кристаллов. М., "Мир", 1969. 654 с.

11. Андреев Г.А. Распределение примесей при кристаллизации КJ и KF. - "Кристаллография", 1968, 13, 5, с. 872-875.

12. Пфанн В. Зонная плавка. М., "Мир", 1970. 366 с.

13. Розин К.М., Крейнин О.Л., Шаскольская М.П. Расчет эффективных коэффициентов распределения примесей при выращивании монокристаллов из расплава. - "Изв. АН СССР. Неорганические материалы", 1971, 7, 7, с. 1105-1109.

## СО Д Е Р Ж А Н И Е

1.	ГАЙЛИТИС А.А. О приближениях, составляющих основу математической модели при описании кинетики туннельной рекомбинации .....	3
2.	МИЛЛЕРС Д.К., ТАЛЕ И.А., КОТОМИН Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах .....	24
3.	ГРАБОВСКИС В.Я. Температурная зависимость среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами и эффективность накопления F-центров в KJ и KBr .....	73
4.	КРУМИНЫШ В.Я., БАУМАНИС Э.А. Структура $H_A-V_K$ -полосы поглощения и фотохимические реакции в рентгенизованных кристаллах KBr-Na .....	82
5.	КРУМИНЫШ В.Я., БАУМАНИС Э.А. Генерация и термическое разрушение $V_2$ -центров в KBr ..	99
6.	КУЛИС П.А. Параметры тепловой ионизации атомарных центров активатора в щелочно-галлоидных кристаллах .....	III
7.	ВАЛБИС Я.А., РАЧКО Э.А., СПРИНГИС М.Е. Краевая люминесценция монокристаллов MgO	122
8.	ЗИРАП В.Э., ГРАВЕР В.Е., КРУМИНЫШ И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполяризации в кристаллах KBr	129

9.	МУРИН И.В., КОРНЕВ Б.Ф., ГРАВЕР В.Е. Типы электрической релаксации в кристаллах хлорида калия с примесью .....	142
10.	РОДИОНОВ А.Н. Распределение ионов $SO_4^{2-}$ и $Ca^{2+}$ в выращенных из расплава кристаллах KBr .....	149

Ученые записки, том 245

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Выпуск 4

Редактор А. Сялинь  
Технический редактор В. Полмане  
Корректор В. Полмане

Латвийский государственный университет  
Рига 1975

---

Подписано к печати 12.12.1975. ЯТ 04306. Зак. № 1374.  
Ф/б 60x84/16. Бумага №1. Физ.п.л.10,5. Уч.-и.л. 7,9  
Тираж 600 экз. Цена 79 к.

---

Отпечатано на ротационной машине, Рига-50, ул. Вейденбаума, 5  
Латвийский государственный университет им. П. Стучки

33039

LATVIJAS UNIVERSITĀTES BIBLIOTĒKA



0510066577

86

Цена 78 коп.

PT-75  
245

Учен. зап. (ЛГУ им. Петра Стучка), 1975, т. 245, I 163