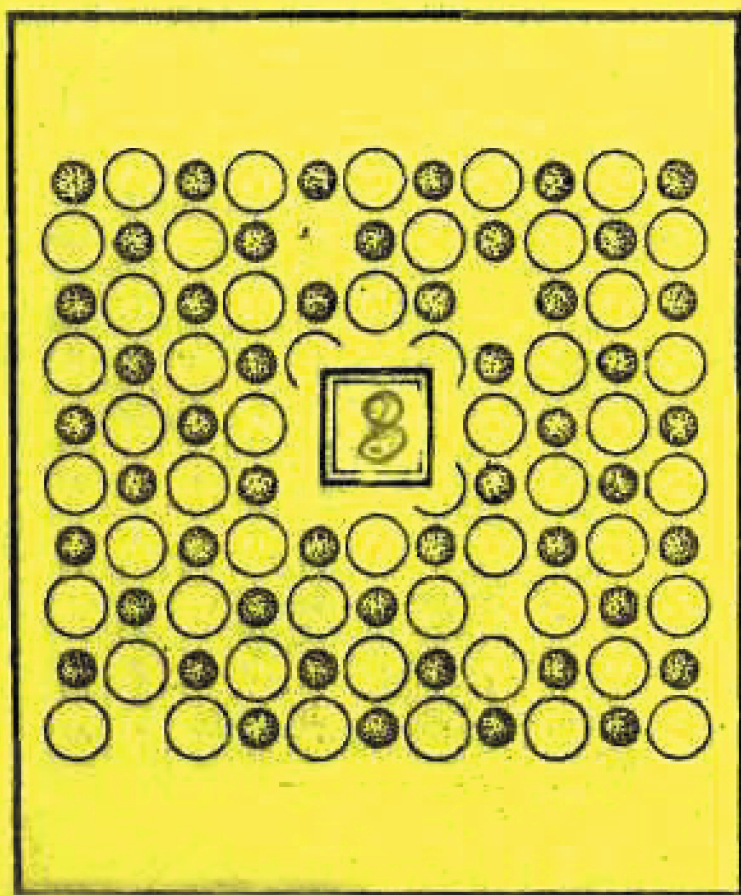


# ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



Министерство высшего и среднего специального образования  
Латвийской ССР  
Латвийский ордена Трудового Красного Знамени  
государственный университет имени Петра Стучки  
Научно-исследовательский институт физики твердого тела

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ  
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Межвузовский сборник научных трудов



Латвийский государственный университет им. П.Стучки  
Рига 1980

УДК (535+537): 548

ЭЛЕКТРОННЫЕ и ионные процессы в ионных кристаллах,  
Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: Латв.ун-т им.Петра Стуч-  
ки, 1980. - 184 с. с ил.

Сборник научных трудов (восьмой выпуск) содержит 11 статей. Приведен краткий обзор по исследованию радиационных дефектов в  $\alpha$ -лейкосапфире, рассмотрены некоторые физические проблемы создания перестраиваемых лазеров УФ-излучения. Три статьи - теоретического характера (квантомеханический расчет кристаллов  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  и F-центров; анализ кинетики рекомбинационных явлений). Обсуждаются данные экспериментального изучения туннельной люминесценции в кристаллах на основе  $\text{KCl}$  и  $\text{KBr}$  (2 статьи), рентгено- и термо-стимулированной люминесценции и проводимости  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$  (3 статьи) и экситонных процессов в галогенидах золота (1 статья). Сборник предназначен для научных работников в области физики твердого тела и люминесценции, для аспирантов и студентов старших курсов.

#### РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

И.Витол, В.Грабовскис, В.Зирап (главный редактор),  
Я.Клява (ответственный за выпуск), В.Полмане, М.Спрингис,  
И.Тале.

Э 20403-072у рез.80.1704 060 000  
М В12(II)-80

© Латвийский  
государственный  
университет  
им.П.Стучки, 1980

ИССЛЕДОВАНИЯ ТОЧЕЧНЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ  
В КРИСТАЛЛАХ ЛЕЙКОСАФИРА  
(Краткий обзор)

Я. А. Валбис, М. Е. Спрингис  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Обобщены основные результаты оптических и ЭПР-исследований точечных радиационных дефектов в кристаллах лейкосапфира. Проведена систематизация точечных дефектов по их моделям и показано, что наиболее слабо изучены центры междоузельных ионов и ионов в чужих узлах. Определены наиболее актуальные направления дальнейших исследований.

В в е д е н и е

Ввиду очень высокой твердости, термической, химической и радиационной стойкости, отработанной технологии получения крупных монокристаллов и изделий  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (корунд или лейкосапфир) является уникальным оптическим и изоляционным материалом. Особую ценность имеет его высокая радиационная стойкость: при комнатной температуре он окрашивается практически только тяжелыми частицами (протонами, нейтронами, ионами) и то значительно в меньшей степени по сравнению с другими материалами. Поэтому  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рассматривается как один из наиболее перспективных изоляторов для термоядерных реакторов, и выяснение механизма радиационного дефектообразования в этом материале представляется весьма важной проблемой. Другой причиной повышенного интереса к центрам окраски в этом материале является принципиальная возможность использования их для создания перестраиваемых лазеров.

Высокая радиационная стойкость, по-видимому, является основной причиной того, что только в самое последнее

время надежно установлена связь основных полос поглощения облученных нейтронами кристаллов с моделями центров. Однако идентифицированы только простейшие центры; значительное количество центров, выявленных чувствительным методом ЭПР, не исследовано оптическими методами. В ряде случаев предельные концентрации центров, создаваемых радиацией, меньше концентрации остаточных примесей и дорadiационных собственных дефектов в кристаллах, что затрудняет определение характера центров. По той же причине затрудняется выяснение механизма радиационного дефектообразования.

В настоящей работе обобщены основные результаты исследований радиационных дефектов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и определены наиболее актуальные направления дальнейшей работы.

#### Модели простейших радиационных дефектов и экспериментальные доказательства их достоверности

Для анализа моделей дефектов и механизма их образования и отжига необходимо знание кристаллической структуры  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В первом приближении ее можно рассматривать как плотнейшую гексагональную упаковку ионов кислорода, в которой две трети октаэдрических пустот заняты ионами алюминия. Важной особенностью структуры является наличие одной трети незанятых узлов в катионной подрешетке, а также большое различие ионных радиусов  $\text{Al}^{3+}$  и  $\text{O}^{2-}$  (0,57 и 1,40 Å соответственно).

Рассмотрение экспериментально установленных и гипотетических центров будем вести по следующей схеме:

- 1) одиночные анионные и катионные вакансии в различных зарядовых состояниях (F- и V-центры);
- 2) междоузельные анионы и катионы;
- 3) ионы в чужих узлах (атомы или ионы в несвойственных им катионных и анионных узлах);
- 4) пары и агрегаты вакансий и междоузлий.

Анионные и катионные вакансии. Благодаря работам Кроуфорда и Эванса с сотрудниками [1-3] можно считать установленным, что  $F^+$ -центры (один электрон в поле анионной вакансии) имеют основные полосы поглощения при 4,8 и 5,4 эВ, соответствующие переходам  $1A \rightarrow 1B$  и  $1A \rightarrow 2A$ , соответственно (эти состояния образуются из  $s$ - и  $p$ -состояний в кристаллическом поле с симметрией  $C_2$  [3]). Менее убедительно доказано существование перехода на высшее состояние  $2B$  в области 6,3 эВ. Обратный переход  $1B \rightarrow 1A$  соответствует полосе излучения при 3,8 эВ со временем затухания  $\tau < 7 \cdot 10^{-9}$  с (теоретическая оценка  $3,76 \cdot 10^{-9}$  с) и квантовым выходом 0,12 (по отношению к салицилату натрия) [3]. ЭПР-сигнал  $F^+$ -центра вероятнее всего представляет собой одну из компонент центральной линии [2], а сигнал из 13 линий, наблюдавшийся в кристаллах, облученных большой дозой нейтронов ( $> 10^{19}$  нейтрон·см<sup>2</sup>), и приписанный  $F^+$ -центру [4], соответствует какому-то другому центру.

Самая сильная полоса поглощения при 6,1 эВ в облученных нейтронами кристаллах связывается с  $F^-$ -центрами (два электрона в поле анионной вакансии) [2,3]. В пользу такой связи говорит то, что в аддитивно-окрашенных кристаллах эта полоса также является основной [5,6] и при облучении светом с энергией квантов 6,1 эВ образуются  $F^+$ -центры, что объясняется фотоионизацией  $F^-$ -центров при возбуждении. Фотоионизация, по-видимому, обуславливает фотостимулированную люминесценцию ряда других центров [6].

Из-за большого сечения захвата электронов анионными вакансиями  $F^{2+}$ -центры (анионные вакансии) в облученных и аддитивно-окрашенных кристаллах не обнаружены, тем не менее поиск соответствующей "α-полосы" поглощения после оптического разрушения  $F^+$ -центров является интересной задачей. В принципе нельзя исключить существования при низких температурах  $F^-$ -центров (три электрона в поле анионной вакансии), однако пока никаких доказательств этого в  $\alpha-Al_2O_3$  нет.

В кристаллах, облученных в окислительной атмосфере и облученных  $\gamma$ -квантами, методом ЭПР обнаружены  $V^{2-}$ - и  $V^{-}$ -центры (одна или две дырки соответственно, локализованные на ионах  $O^{2-}$  рядом с катионной вакансией) [7,9]. Оптическое поглощение этих центров в области 3,0 эВ соответствует переходу между расщепленными полями соседней вакансии компонентами  $p$ -состояния иона  $O^{-}$  [8,9]. Возможность создания  $V^{2-}$ - и  $V^{-}$ -центров низкоэнергетическим ионизирующим излучением свидетельствует о том, что в необлученных кристаллах существуют одиночные катионные вакансии, которые не имеют полос оптического поглощения и не парамагнитны.

В реальных кристаллах, особенно в кристаллах, выращенных методом Вернейля, присутствует определенное количество гидроксильных групп, часто располагающихся рядом с катионными вакансиями. При захвате дырок такими вакансиями образуются  $V_{OH}^{-}$ -центры, не отличающиеся по оптическим свойствам от вышеуказанных  $V^{2-}$ - и  $V^{-}$ -центров, но разрушающиеся (с освобождением дырки) при температурах ниже, чем температура разрушения  $V^{2-}$ -центров [8,9]. Дырки локализуются на ионах  $O^{2-}$  также рядом с примесными ионами, заряд которых меньше заряда замещенного ими регулярного иона  $Al^{3+}$ . Оптическое поглощение таких центров наблюдается в области 2,5 эВ [7].

Основные характеристики дефектов, содержащих вакансии, обобщены в табл. I.

Междоузельные ионы. Наличие незанятых октаэдрических пустот создает благоприятные условия для образования междоузельных центров. В кристаллах, облученных нейтронами, дополнительным  $\gamma$ -облучением при 77 К можно создать центры со спином 3/2, которые обладают аксиальной симметрией третьего порядка по оси  $C_3$ . Эти центры были идентифицированы как ионы  $O^{\dagger}$  в октаэдрических междоузлиях [10,11]. Нагревание (при  $\sim 180$  К) вызывает переход центра в другое зарядовое состояние, предположительно  $O_1^{\dagger}$ . Первые возбужденные состояния свободных ионов  $O^+$  и  $O^0$  находятся при энер-

гиях свыше 10 эВ, следовательно, в видимой области могут наблюдаться только переходы между компонентами основного состояния, расщепленного кристаллическим полем. Надежная идентификация этих переходов еще не проведена, однако полосы в области 2-4 эВ могут быть связаны с центрами такого типа.

Катионные междоузельные центры в кристаллах, облученных нейтронами, наблюдались в виде квазимолекул  $Al_2^{5+}$ , образованных междоузельным ионом  $Al_i^{2+}$  с одним соседним по оси  $C_3$  регулярным ионом  $Al^{3+}$  [4, 12]. По деталям спектров ЭПР и по термической стабильности были выделены три типа таких центров: один аксиальный (по оси  $C_3$ ) со временем жизни при 300 К несколько секунд, второй аксиальный со временем жизни при 300 К несколько дней и наклоненный к оси  $C_3$  на  $9^\circ$ , стабильный при 300 К. На основании того, что концентрация этих центров насыщается при дозах порядка  $10^{17}$  нейтрон/см<sup>2</sup> и обычно не превышает  $10^{17}$  см<sup>-3</sup>, автор, [12] делает вывод, что наблюдаемые центры связаны с некоторыми примесями. Вопрос о природе примесей, стабилизирующих центр, а также о существовании "собственных" междоузельных катионов, не стабилизированных другими дефектами, остается открытым. Основные характеристики междоузельных ионов обобщены в табл. 2.

Ионы в чужих узлах. На основании спектральных данных ЭПР было доказано существование квазимолекул  $[AlO]^{3-}$ , расположенных в двух соседних узлах анионов в плоскости (1000) [10]. Теоретический анализ показал, что такие молекулы имеют основное состояние  $^3\Sigma^-$  и, следовательно, электронный спин 1. Оптическое поглощение таких центров ожидается в области 2,2 эВ [13]. С атомарной точки зрения этот центр представляет собой катион  $Al^{3+}$ , стабилизированный в анионном узле захватом четырех дополнительных электронов. Аналогичные центры примесной природы в последнее время широко исследуются в щелочно-галогидных кристаллах (напр.,  $Sr^{2+}$  в KCl [14]).



Следует отметить, что центры  $[AlO]^{3-}$  можно рассматривать как результат взаимодействия двух дефектов донорного типа - анионной вакансии и междоузельного алюминия и, следовательно, можно ожидать их образования в процессе аддитивного окрашивания кристаллов наряду с F-центрами.

Недавно методом ЭПР были обнаружены аналогичные центры в  $MgO$  [15]. Правда, в этом случае ковалентная связь образуется между междоузельным ионом  $O_i^+$  и одним регулярным ионом  $O^{2-}$ , создавая молекулярный ион  $O_2^-$ , стабилизированный катионной вакансией.

В  $Al_2O_3$  катионные вакансии (в первом приближении) имеют такое же ближайшее окружение, как октаэдрические междоузлия (6 ионов  $O^{2-}$ ) и отличаются только тем, что не имеют центра инверсии. Поэтому можно ожидать, что свойства ионов  $O^+$ , расположенных в катионных вакансиях (симметрия  $C_3$ ), будут близки к свойствам ионов  $O_i^+$  в октаэдрических междоузлиях (симметрия  $C_{3i} = S_6$ ) (см. подраздел "Междоузельные ионы"). Данные об исследованиях таких центров пока отсутствуют.

Пары и агрегаты вакансий и междоузлий. Образование пар одноименных и разноименных вакансий (в условиях их неподвижности) должно следовать квадратичной зависимости от дозы облучения и наблюдаться при высоких дозах. Второй путь получения пар и агрегатов вакансий (разноименных, притягивающихся) - это нагревание кристаллов с вакансиями выше температур, при которых один тип вакансий становится подвижным. Центры такого типа изучены в  $MgO$  [16], однако относительно  $\alpha-Al_2O_3$  имеются лишь косвенные указания на существование этих центров после отжига кристаллов при температурах выше 1300 К [17].

На основе анализа состояния по исследованиям точечных дефектов в  $Al_2O_3$  можно сделать следующие заключения.

I. Имеются достаточно полные оптические и ЭПР-характеристики основных центров, содержащих вакансии (F-центров и V-центров).

2. Нет доказательств существования катионов в междоузельных позициях регулярной решетки.

3. Методом ЭПР показано существование стабилизированных анионной вакансией междоузельных катионов; нет непосредственных доказательств существования междоузельных ионов кислорода, стабилизированных катионными вакансиями.

4. Практически ничего не известно о более сложных (парных, тройных) центрах вакансий и междоузельных ионов.

#### О механизме накопления и отжига радиационных дефектов в $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$

Исследования зависимости количества накопленных дефектов от энергии электронов при облучении быстрыми электронами показали, что стабильные дефекты не создаются электронами с энергией меньше 0,43 МэВ [18]. Было также установлено, что при температуре жидкого азота "выживают" примерно на порядок больше дефектов, чем при комнатной температуре. Измерения поглощения при импульсном облучении электронами подпороговых энергий в свою очередь указывают на образование нестабильных дефектов с временем жизни порядка в несколько десятков наносекунд [19]. Все эти данные указывают на значительную долю нестабильных близких пар в общем балансе первичных дефектов, что приводит к более слабому накоплению, чем в других материалах. К сожалению, никаких более конкретных данных о времени жизни определенных пар в зависимости от расстояния между партнерами пока нет.

Важнейшим вопросом радиационного дефектообразования является вопрос о температурных областях подвижности или неподвижности тех или иных элементарных дефектов. Наиболее подвижными дефектами, как правило, являются междоузельные ионы. Невозможность создания облучением при комнатной температуре так называемых аксиальных пар I типа, включающих  $\text{Al}^{2+}$ , [12] свидетельствует о подвижности междоузельных катионов в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при комнатной температуре. Если верна ин-

терпретация ЭПР-сигнала со спином  $3/2$  как обусловленного собственным междоузельным  $O_i^+$ , то междоузельные  $O_i^+$  неподвижны по крайней мере до  $340$  К.

Из опытов по окислительно-восстановительным реакциям в  $Al_2O_3$  определена энергия активации миграции катионных вакансий  $80$  ккал/мол [20], а результаты опытов по отжигу радиационных дефектов [1] показывают, что катионные вакансии не участвуют в процессах отжига до  $900$  К. В свою очередь стабильность F-центров в аддитивно-окрашенных кристаллах до температур  $1600$  К показывает, что нейтральные анионные вакансии являются неподвижными до весьма высоких температур [6].

С учетом вышеизложенной информации рассмотрим результаты по термическому отжигу наведенных нейтронами дефектов. Ряд авторов измеряли релаксацию основных полос поглощения и получили постепенное спадание интенсивности полос при  $6,1$  и  $4,8$  эВ, начиная от комнатной температуры и кончая  $1000-1100$  К. Леви выделил 3 области, которые несколько отличаются для этих полос, но в основном могут быть объединены: I)  $300-650$  К, II)  $650-800$  К, III)  $800-1050$  К [2].

Приблизительно такие же области могут быть выделены в кривых релаксации интенсивности люминесценции [22], однако здесь наблюдается практически для всех полос определенный подъем перед спадом. Начиная с комнатной температуры, в полосах при  $2,2$ , и  $3,2$  эВ интенсивность возрастает, что может быть обусловлено перелокализацией междоузельных ионов с мелких центров захвата на более глубокие центры двух типов. При температуре  $\sim 600$  К начинается резкий спад интенсивности в полосе при  $2,2$  эВ с одновременным ее ростом в полосе при  $3,2$  эВ, что указывает на возможный переход междоузельных ионов с центров  $2,2$  эВ, становящихся нестабильными, на центры  $3,2$  эВ. Область температур  $650-800$  К характеризуется очень большой интенсивностью полосы при  $3,2$  эВ и сильной полосой при  $2,4$  эВ. В районе  $800$  К интенсивность этих полос падает и одновременно растет интенсивность полосы при  $3,8$  эВ, соответствующая излучению F<sup>+</sup>-центров.

В настоящее время модели центров, ответственных за излучение при 2,2; 2,4 и 3,2 эВ, не определены. Однако вышеизложенные результаты указывают на то, что в состав этих центров, вероятно, входят междоузельные ионы. Это согласуется с мнением авторов работы [6], считающих, что процесс отжига радиационных дефектов в  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  включает стадии перелокализации междоузельных ионов перед их возвратом на "свои" вакансии.

Подводя итог, сформулируем наиболее важные, на наш взгляд, области дальнейшего исследования.

1. Определение температурной области стабильности (неподвижности) изолированных  $\text{Al}_I$  в регулярной решетке. Определение температурной стабильности пар  $\nu_C\text{-Al}_I$  в зависимости от расстояния между партнерами.

2. Исследование оптических свойств квазимолекул  $\text{Al}_2^{5+}$ ; определение природы дефектов, стабилизирующих эти квазимолекулы.

3. Определение температурной стабильности кислорода в междоузельном положении, кислорода в катионной вакансии. Исследование их оптических свойств.

4. Исследование оптических свойств и термической стабильности ионов алюминия, стабилизированных анионной вакансией (квазимолекул  $[\text{AlO}]^{3-}$ ); исследование свойств этого центра в других зарядовых состояниях и участия его в рекомбинационном процессе.

5. Поиск парных вакансионных центров путем ступенчатого отжига кристаллов, облученных нейтронами.

6. Исследование центров, возмущенных примесями, имеющимися даже в неактивированных реальных кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Таблица I

Дефекты, включающие одиночные вакансии

Обозначения	ЗПР	Опт. поглощение, люминесценция, поляризация $A^*$	Условия получения	Условия наблюдения	T разруш., K	
Анионные вакансии	$V_a^{2+} \equiv F^{2+}$	$s=0$	может быть поглощ. в ВУФ			
	$V_a^{2+} \equiv F^+$	есть [2] $s=1/2$	поглощ. 4,8 эВ, $A=1,2$ 2,3 5,4 эВ, $A<0,6$ излуч. 3,75 эВ, $A=1,25$ ЗПР центр. линия [23]	нейтр. облуч. аддит. окраш. [2,6]	77 K, 300 K при возбужд. 4,8; 5,4; 6,1 эВ и рентгеном [2,3]	550 K (нейтр. облуч.) [11]
	$V_a^{2+} 2e^- \equiv F$	$s=0$	поглощ. 6,1 эВ, $A=0,96$ ионизируется [2,6]	нейтр. облуч. аддит. окраш.	77 K-1600 K	>1600 аддит. окраш. [6]
Катионные вакансии	$V_c^{3-} \equiv V^{3-}$	$s=0$	нет поглощ.			
	$V_c^{3-} e^- \equiv V^{2-}$	есть [7] $s=1/2$	поглощ. $\approx 3,05$ эВ, $A > 1$ [8,9]	отжиг в окислительной атм. + $\gamma$ -облуч. [7]	после прогрева за выж. 380 K [7]	550 [9]
	$V_c^{3-} 2e^- \equiv V^-$	есть [7] $s=1$	поглощ. 3,05 эВ, $A > 1$ [8,9]	отжиг в окислительной атм. + $\gamma$ -облуч. [7]	300 K [7]	380 [9]
$V_c^{3-} 3e^- \equiv V^0$	$s=3/2$					

Таблица 2

## Междоузельные ионы

Обозначения	$3J\bar{P}$	Спф. поглощения, комбинационная, поляризация $A^*$	Условия получения	Условия наблюдения	$T_{разруш.}$ K	
Анионы	$O_1^{2-}$	$s = 0$				
	$O_1^-$	$s = 1/2$		нестабильные или малостабильные		
	$O_1^0$	не наблюдается $s = 1 [I, II]$	поглщ. (теория) $2 \text{ эВ}$ , $A > 1 [II]$	нейтр. облуч. $340 \text{ K} [II]$		
	$O_1^+$	есть $[I, II]$ $s = 3/2 [II]$	может быть в УВ-области	нейтр. облуч. $340 \text{ K}$ , $+ \gamma$ -облуч. $77 \text{ K} [I, II]$	$77 \text{ K}$	$\approx 180 [I, II]$
Катионы	$Al_1^{2+}$	есть $[I, II]$	может быть в УВ- или ВУВ-области	нейтр. облуч. $77 \text{ K}$ , $300 \text{ K} [I, II]$	$77 \text{ K}$ , $300 \text{ K}$	
	$[Al_1, Al_2]^+$	$s = 1/2$				
	$Al_1^0$	$s = 0$	может быть в УВ- или ВУВ-области			
	$Al_1^+$	$s = 1/2$	может быть в видимой и УВ-области			

\* Поляризационное отношение поглощения  $A_{\parallel} = \mu_{\parallel} / \mu_{\perp}$  и комбинационные  $A_{\parallel} = J_1 / J_2$ , где  $\mu_{\parallel}$  и  $\mu_{\perp}$  — коэффициенты поглощения, а  $J_1$  и  $J_2$  — интенсивности комбинации с вектором E света параллельно и перпендикулярно оптической оси  $C_2$  кристалла.

ЛИТЕРАТУРА

1. Turner T.J., Crawford J.H. Nature of the 6,1 eV Band in Neutron Irradiated  $Al_2O_3$  Single Crystals. - Phys. Rev.B, 1976, vol.13, No.4, p.1735-1740.
2. Lee K.H., Crawford J.H. Electron Centers in Single Crystal  $Al_2O_3$ . - Phys.Rev.B, 1977, vol.15, No.8, p.4065-4070.
3. Evans B.D., Stapelbroek M. Optical Properties of the  $F^+$  Center in Crystalline  $Al_2O_3$ . - Phys.Rev.B, 1978, vol.18, No.12, p.7089-7098.
4. La S.Y., Bartram R.H., Cox R.T. The  $F^+$  Center in Reactor-Irradiated Aluminium Oxide. - J.Phys.Chem.Solids, 1973, vol.34, p.1079-1086.
5. Валбис Я.А., Спрингис М.Б. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ . I. Аддитивно-окрашенные кристаллы. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1977, № 5, с.51-57.
6. Lee K.H., Crawford J.H., Jr. Additive Coloration of Sapphire. - Appl.Phys.Lett., 1978, vol.33, No.4, p.273-275.
7. Cox R.T. Electron Spin Resonance Studies of Holes Trapped at  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$  and Cation Vacancies in  $Al_2O_3$ . - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.1989-1992.
8. Turner T.J., Crawford J.H., Jr. V Centers in Single Crystal  $Al_2O_3$ . - Solid State Commun., 1975, vol.17, p.167-169.
9. Lee K.H., Holmberg G.E., Crawford J.H., Jr. Optical and ESR Studies of Hole Centers in  $\gamma$ -Irradiated  $Al_2O_3$ . - Phys.status solidi,a, 1977, vol.39, No.2, p.669-674.
10. Gamble F.T., Bartram R.H., Young C.G., Gilliam O.R., Levy P.W. Electron Spin Resonances in Reactor-Irradiated Aluminium Oxide. - Phys.Rev., 1965, vol.138, No.2A, p.577-583.
11. Bartram R.H., Swenberg C.E., Fournier J.T. Theory of Trapped-Hole Centers in Aluminium Oxide. - Phys.Rev., 1965, vol.139, No.3A, p.1941-1951.
12. Cox R.T. Electron Spin Resonance Studies of Aluminium Ion Defect Pairs in Reactor-Irradiated  $Al_2O_3$ . - Phys. Lett., 1966, vol.21, No.5, p.503-504.

13. Fournier J.T., Bartram R.H. Theory of the Optical and Magnetic Properties of a Radiation-Induced Molecule-Ion in Aluminium Oxide. - J.Phys.Chem.Solids, 1968, vol.29, p.2029-2041.
14. Van Steen F., Shoemaker D. ESR Study of the  $\text{Sn}^{7+}(\text{sp}^3\text{d}^5)$  Defects in Alkali Halides. - Phys.Rev.B, 1979, vol.19, No.1, p.55-63.
15. Halliburton L.R., Kappers L.A. Radiation-Induced Oxygen Interstitials in  $\text{MgO}$ . - Solid State Commun., 1978, vol.26, No.2, p.111-114.
16. Wertz J.E., Auzins P., Weeks R.A., Silsbee R.H. Electron Spin Resonance of F Centers in Magnesium Oxide. - Phys.Rev., 1957, vol.107, p.1535-1537.
17. Antal J.J., Goland A.N. Study of Reactor-Irradiated  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . - Phys.Rev., 1958, vol.112, No.1, p.103-111.
18. Arnold G.W., Compton W.D. Threshold Energy for Lattice Displacement in  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . - Phys.Rev.Lett., 1960, vol.4, No.2, p.66-68.
19. Гриценко В.П. Воздействие сильноточных электронных пучков на монокристаллы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . - Тезисы докладов IV Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1978, с.203-204.
20. Jones T.F., Coble R.L., Mogab C.J. Defect Diffusion in Single Crystal Aluminium Oxide. - J.Amer.Ceram.Soc., 1969, vol.52, p.331-334.
21. Levy P.W. Annealing of the Defects and Colour Centres in Unirradiated and in Reactor-Irradiated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . - Disc.Farad.Soc., 1961, vol.31, p.118-129.
22. Вахидов Ш.А., Хатамов Д.Р., Янгibaев М. Некоторые оптические характеристики центров поглощения и люминесценции кристаллов корунда, наводимых реакторным излучением. - Изв.АН УзССР. Сер.физ.-мат.наук, 1976, № 4, с.65-67.
23. Galli A. The "13-Lines" E.P.R. Spectrum in Reactor-Irradiated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . - Lett.Nuovo sim., 1976, vol.17, No.7, p.250-252.

Статья поступила 5 июня 1979 года.



О НЕКОТОРЫХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОБЛЕМАХ СОЗДАНИЯ ПЕРЕСТРАИВАЕМЫХ  
ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ЛАЗЕРОВ С ИЗЛУЧЕНИЕМ В УЛЬТРАФИОЛЕТОВОЙ  
ОБЛАСТИ СПЕКТРА

Я. А. Валбис, М. Е. Спрингис  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Анализируется перспективность различных классов монокристаллических люминофоров для создания перестраиваемых лазеров с излучением в ультрафиолетовой и видимой областях спектра и оптимальные способы накачки таких лазеров. Рассмотрены механизмы перезонансного поглощения и вероятности их осуществления в зависимости от вида материала и способа накачки. Обоснована перспективность систем с изоэлектронными примесями в качестве материалов для перестраиваемых лазеров с излучением в ультрафиолетовой области спектра.

В в е д е н и е

Разработку лазеров с перестраиваемой длиной волны излучения можно оценить как один из значительных шагов вперед после создания самих лазеров. Открылись новые возможности применения лазеров в науке и технике, стимулирующие дальнейшее развитие лазерной техники.

Исторически первыми были разработаны перестраиваемые лазеры (ПЛ) на молекулах красителей в жидких растворителях (см., напр., [1]), которые сейчас выпускаются серийно во многих странах. Значительно позднее была показана возможность получения перестраиваемого излучения на возбужденных молекулах - эксимерах благородных газов [2] и на центрах окраски кристаллов галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов (см., напр., [3-5]). Генерация излучения с различной длиной волны была получена на полупроводниковых кри-

талах переменного состава при накачке узким пучком электронов (см., напр., [6]).

Твердотельные ПЛ обладают рядом преимуществ по сравнению с жидкостными, последние вообще не могут работать в коротковолновой УФ-области спектра [7]. На основе широкощелевых материалов могут быть созданы твердотельные ПЛ с излучением в УФ-области, включая вакуумную ультрафиолетовую область спектра.

Некоторые физические проблемы, актуальные при создании таких твердотельных ПЛ с коротковолновым излучением, рассматриваются в настоящей работе. Одной из основных задач является выбор или разработка новых высокоэффективных люминесцирующих материалов с широкими полосами излучения в желаемой области спектра. Так как требования к активным материалам в значительной степени определяются способом накачки, рассмотрим сначала вопрос о наиболее перспективных способах накачки твердотельных ПЛ, в частности ПЛ с ультрафиолетовым излучением.

#### Сравнение различных способов накачки твердотельных ПЛ

В отличие от жидкостных ПЛ, накачка которых осуществляется когерентным или некогерентным оптическим излучением, для накачки твердотельных ПЛ в принципе могут быть использованы также различные другие виды излучения (рентгеновское и гамма-излучение, поток электронов и др.) [8]. Ввиду низкого к.п.д. превращения электрической энергии в рентгеновское излучение [8] и неудобства работы с источниками ядерных излучений электронное облучение следует рассматривать как наиболее перспективный способ неоптической накачки.

Накачка твердотельных ПЛ оптическим излучением должна подчиняться ряду жестких требований. Во-первых, спектр излучения источника накачки должен содержать основную долю излучения в области спектра поглощения активного элемента



лазера, т.е. в области спектра более коротковолновой, чем область излучения лазера. Это требование существенно сужает возможный выбор источников накачки, особенно для лазеров с ВУФ-излучением. С другой стороны, коротковолновое излучение накачки, соответствующее области собственного поглощения активного материала, будет использоваться весьма слабо из-за значительного отражения и малой глубины проникновения в активный элемент. Следовательно, эффективно использоваться будет только излучение накачки, поглощаемое непосредственно центрами излучения.

Известные лампы накачки с коротковолновым излучением имеют широкий спектр, близкий к спектру излучения абсолютно черного тела (см., напр., [9,10]). Такие лампы хороши для накачки материалов с центрами, имеющими ряд полос поглощения и одну полосу излучения. Если же спектр поглощения содержит только одну сравнительно узкую полосу, то ламповая накачка будет малоэффективной. В таких случаях может оказаться целесообразным осуществлять накачку ИИ излучением другого лазера, хотя это также заранее определяет низкий общий к.п.д. системы. В зависимости от величины коэффициента поглощения активного элемента на длине волны излучения лазера накачки следует выбрать продольную или поперечную конфигурацию накачки.

В последнее время разработан ряд газообразных лазеров с излучением в УФ- и ВУФ-областях спектра, имеющих к.п.д. порядка нескольких процентов [11]. Такие лазеры с успехом применялись для исследования широкополосной люминесценции различных материалов [12,13], однако пока нет сообщений о получении генерации.

При накачке электронами в оптимальных условиях около 30% энергии электронов может превращаться в световое излучение [6]. Современные генераторы импульсов высокого напряжения позволяют при высоком к.п.д. создавать короткие (порядка  $10^{-8}$  с) мощные ( $10^8-10^9$  Вт) импульсы электронов для накачки ПЭ. Основным достоинством накачки электронами следует считать ее универсальность и неселективность, т.е.

Достигается одинаково эффективное возбуждение различных материалов, независимо от ширины запрещенной зоны и от наличия небольших концентраций примесей. Недостатками следует отметить сравнительно небольшую глубину проникновения электронов (десятые доли миллиметра) даже при энергиях электронов порядка несколько сотен килоэлектрон-вольт, что представляет считаться с дифракционными потерями, а также возможные побочные явления (см. ниже).

Накачка потоком электронов может обеспечить наиболее высокие объемные плотности возбуждения ( $\sim 10^{10}$  Вт. см<sup>-3</sup> и выше) в достаточно больших объемах активных элементов, что особенно важно для накачки ПЛ с излучением в УФ-области спектра [14]. Перспективность этого способа накачки широкого спектра материалов с узкими линиями излучения экспериментально доказана авторами работы [15]; ими при электронной накачке кристалла граната, активированного неодимом, получена генерация на линиях неодима с к.п.д.  $\sim 4\%$ . По мнению авторов этой работы, к.п.д. в кристаллах граната с другими активаторами может быть значительно выше. Следует отметить однако, что побочные явления, наблюдаемые при накачке электронами, в материалах с широкими полосами излучения могут значительно сильнее влиять на процесс генерации, чем в материалах с узкими линиями излучения.

#### Люминесцентные материалы для перестраиваемых лазеров с коротковолновым оптическим излучением

В принципе ПЛ могут быть созданы на любом гомогенном прозрачном материале с широкими полосами излучения, обусловленными электронно-колебательными переходами. Рассмотрим несколько подробнее вопрос о возможных центрах люминесценции и матрицах, представляющих интерес для создания ПЛ.

Электронные центры окраски, по-видимому, будут еще долгое время интересовать исследователей, особенно с учетом того, что люминесцентные свойства этих центров в ок-

сидных материалах исследованы весьма слабо. Только в щелочноземельных оксидах известны полосы излучения простейших центров окраски (см., напр., [16]), а в других простых и сложных оксидах аналогичные исследования только начинают проводиться. Особый интерес, на наш взгляд, представляют исследования таких центров в кристаллах  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [17,18] и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  - в известных лазерных матрицах.

Наряду с собственными дефектами решетки представляют весьма большой интерес различные примесные центры люминесценции. В ионных кристаллах наиболее подробно изучены примесные центры с двумя  $S$ -электронами во внешней оболочке, так называемые ртутеподобные ионы, поэтому не удивительно, что именно на этих центрах была показана возможность получения генерации [19].

В связи с обнаружением широких полос люминесценции в УФ-области спектра, обусловленных  $5d-4f$ -переходами в некоторых редкоземельных ионах [20], усилился интерес к ним как к перспективным центрам генерации для ПЛ. Оценки пороговой мощности накачки для некоторых конкретных систем дали значения, сравнительно легко достижимые известными методами [20]. Тем не менее попытка получения генерации при комнатной температуре оказалась безуспешной из-за наведенного накачкой поглощения в области излучения [13].\*

Третьим классом активаторных центров, представляющим интерес для ПЛ, являются ионы переходных элементов ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.). Люминесценция этих центров, соответствующая  $(n+1) \rightarrow nd$ -переходам в активаторных ионах, имеет сравнительно небольшую полуширину полос излучения ( $\sim 0,1$  эВ), что может облегчить получение генерации. Естественно, диапазон перестройки в этом случае будет соответственно уже.

Наиболее коротковолновое излучение в оксидных широкополосных материалах наблюдается в виде люминесценции, обусловленной излучательной аннигиляцией свободных, автолокализованных или связанных экситонов [21]. В случае доста-

---

\* О создании лазера на  $5d-4f$ -переходах ионов церия сообщается в работе [35].

точно сильного взаимодействия экситонов с колебательной подсистемой наблюдаются широкие полосы люминесценции, сдвинутые на один электрон-вольт или больше в длинноволновую сторону от экситонных полос поглощения. Эти полосы могут быть использованы для создания ПЛ, так как цикл возбуждение-излучение в них осуществляется по четырехуровневой схеме.

Люминесценцию релаксированных экситонов в широкощелевых материалах можно с высоким энергетическим выходом возбуждать потоком электронов, при этом наиболее высокий выход (порядка 30%) наблюдается в случае автолокализованных экситонов, когда центром излучения может являться любой узел решетки [22]. В последнее время вопрос об автолокализации экситонов с последующей их излучательной аннигиляцией обсуждается относительно ряда оксидных материалов:  $Y_2O_3$  [23],  $Y_3Al_5O_{12}$  [24],  $SiO_2$  [25],  $MgO$  [26] и др.

Недостатком систем с автолокализованными экситонами являются низкие энергии активации термического тушения, вследствие чего при комнатной температуре люминесценция обычно потушена. В этом аспекте преимущество имеют системы, в которых экситоны локализируются около примесных атомов или ионов. Теоретически и экспериментально на ряде систем показано, что для получения эффективной люминесценции наиболее подходящими центрами захвата экситонов являются изоэлектронные примеси (см., напр., [27,28]). Изоэлектронные примеси обладают одной особенностью, которая делает их перспективными в системах с накачкой "через зону", например, потоком электронов - изоэлектронные примеси в рекомбинационном процессе обычно являются центрами захвата носителей одного знака и не захватывают носителей противоположного знака. Следовательно рекомбинация не затягивается из-за захвата дырок на одной части центров и электронов - на другой.

В бинарных полупроводниках эффективными центрами люминесценции являются изоэлектронные анионные примеси, например, азот в  $Cu_2O$ , теллур в  $ZnS$  и считается, что изо-

электронные катионы не создают локальных уровней [29]. В щелочно-галогидных кристаллах, в которых осуществляется автолокализация дырок и анионных экситонов, изоэлектронные катионы так же как изоэлектронные анионы могут служить центрами люминесценции [30], излучение которых в некоторых случаях не тушится даже при комнатной температуре (напр., в CsI-Na [31]).

Люминесценция экситонов, локализованных на изоэлектронных примесях, практически не изучена в оксидных кристаллах, которые используются в качестве матриц для лазерных материалов. В настоящей работе на примере кристаллов  $Al_2O_3$ -Y показано, что системы такого типа могут давать люминесценцию, представляющую интерес для создания ПЛ.

Кристаллы  $Al_2O_3$  с примесью  $10^{-2}\%$   $Y_2O_3$  в шихте были выращены методом Вернейля \*. Спектры люминесценции этих кристаллов при возбуждении рентгеновскими лучами имеет полосу излучения с максимумом в области 4,0 эВ (полуширина  $\sim 0,4$  эВ), которая обусловлена примесью иттрия. Люминесценция термически тушится при температурах выше 330 К. Детальные исследования люминесценции этой системы проводятся и будут опубликованы отдельно. Предварительные результаты позволяют выдвинуть гипотезу, что наблюдаемое свечение обусловлено излучательной аннигиляцией экситона, связанного с примесью иттрия. Такое предположение основано на том, что ион  $Y^{3+}$  имеет такую же внешнюю электронную оболочку ( $p^6$ ), как ион  $Al^{3+}$ , и он, по-видимому, изоморфно замещает алюминий в регулярных узлах решетки. Правда, ионный радиус иттрия значительно превышает ионный радиус алюминия, поэтому его встраивание в решетку  $Al_2O_3$  связано со значительной деформацией решетки, что, в свою очередь, может увеличить энергию связи элементарных возбуждений на этой примеси.

Из общих соображений (см., напр., [27]) и сравнения энергий термов  $Al^{3+}$  и  $Y^{3+}$  вытекает, что ион  $Y^{3+}$  может ло-

\* Авторы благодарят И.А.Игтвиновс за предоставление кристаллов.

кализовать около себя дырку, рекомбинация электрона с которой дает связанное экситонное состояние. Учитывая, что энергия экситонов в  $Y_2O_3$  составляет только 6 эВ, [23] а в  $Al_2O_3$  - 9,1 эВ [32], образование локализованного экситонного состояния в  $Al_2O_3$ -У вполне правдоподобно.

Недавно было показано, что в ПЛ могут быть использованы неорганические матрицы, содержащие молекулы органических красителей [33]. Активными центрами могут служить также молекулярные центры (типа  $O_2^-$ ,  $S_2^-$  и др.), люминесценция которых хорошо изучена в щелочно-галогидных кристаллах. Для оценки перспективности систем такого типа для ПЛ нужны дополнительные экспериментальные исследования.

При рассмотрении механизмов люминесценции, перспективных для ПЛ, в качестве примеров уже упоминались некоторые кристаллические материалы, которые могут быть использованы в качестве матриц для изготовления активных элементов. На основе анализа совокупности параметров наиболее перспективными матрицами для ПЛ следует считать простые и сложные оксидные системы ( $Al_2O_3$ ,  $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $YAlO_3$ ,  $Y_2SiO_5$ ,  $CaWO_4$  и др.). При оптической накачке хорошими могут оказаться также галогениды, в частности фториды, элементов I, II и III группы Периодической системы химических элементов Д.И. Менделеева. Следует отметить, что широкополосная люминесценция в этих материалах исследована явно недостаточно, что затрудняет оценку перспективности их применения в ПЛ.

Наряду с монокристаллическими матрицами в ПЛ, по-видимому, могут быть использованы также стеклообразные материалы с широкими полосами излучения, обусловленными однородным уширением линий.

#### Механизмы пассивного поглощения

Рассматриваемые ПЛ работают по четырехуровневой схеме, поэтому получение инверсной заселенности "рабочих" уровней не представляется трудным. Значительно сложнее получить достаточно высокие коэффициенты усиления, превыша-



шие разного рода потери. Величина коэффициента усиления дается выражением [14]

$$\alpha = \frac{\Phi \lambda^2 n}{8\pi \tau \Delta\nu}$$

где  $\Phi$  - степень вырождения,  $\lambda$  - длина волны излучения,  $n$  - плотность инвертированных состояний,  $\tau$  - время жизни возбужденного состояния,  $\Delta\nu$  - полуширина полосы излучения. Из-за большой ширины полосы излучения коэффициенты усиления получаются значительно меньшими, чем в случае узких линий при прочих равных условиях. Коэффициент усиления квадратично уменьшается с уменьшением длины волны излучения, что обуславливает более жесткие условия получения генерации в УФ-области спектра.

Для получения низких порогов генерации необходимо свести к минимуму пассивное поглощение в спектральной области генерации. В первую очередь должна быть достигнута минимальная концентрация посторонних примесей и дефектов решетки, высокая стехиометричность материала.

Малые значения коэффициента поглощения невозбужденного материала однако не являются еще гарантией низкого порога генерации, так как под воздействием потока энергии накачки могут появляться новые полосы пассивного поглощения. При оптической накачке излучающих центров (если не имеют место эффекты ионизации центров) возможно появление полос поглощения, обусловленных переходами с верхнего "рабочего" уровня на более высокие возбужденные состояния. Именно так в работе [13] интерпретируется наведенное накачкой поглощение в кристаллах  $\text{YAl}_2\text{-Ce}$ . Следует отметить, что эта интерпретация не объясняет сильную зависимость наведенного поглощения от температуры. Не исключено, что в этом случае играет роль также усиление обусловленного  $4f-5d$ -переходами поглощения в области полосы излучения в результате локального разогрева окружения центров после фотоперехода.

Поглощение с релаксированных экситонных состояний должно быть слабым в области их излучения. Это поглощение

по природе аналогично поглощению нейтральных донорных центров, последнее имеет значительные силы осциллятора только в далекой инфракрасной области.

Если при фотовозбуждении освобождаются электроны и/или дырки, то возможно появление полос поглощения, обусловленных другими зарядовыми состояниями примесных и собственных дефектов. Эти полосы в зависимости от стабильности соответствующих центров могут быть короткоживущими или же существовать длительное время.

Ситуация наиболее сложна в случае накачки высокоэнергетическими электронами, когда к вышеупомянутым видам пассивного поглощения может присоединиться поглощение короткоживущих дефектов, возникающих в результате эффектов смещения атомов из узлов решетки. Дело в том, что приводимые в литературе пороговые энергии создания дефектов обычно относятся к созданию дефектов, стабильных при данной температуре (френкелевские пары с достаточно большим расстоянием партнеров, различные ассоциаты простейших дефектов). Однако наряду с ними создаются близкие френкелевские пары, которые быстро аннигилируют. Поглощение таких нестабильных центров хорошо изучено в щелочно-галогидных кристаллах, однако аналогичные исследования в других кристаллах только начинают появляться [34].

Для создания ШЛ с электронной накачкой детальные исследования "горячего" поглощения весьма важны, так как существует необходимость выяснить зависимость этого поглощения от энергии электронов накачки, плотности потока электронов, детально изучить кинетику его релаксации.

Зависимость "горячего" поглощения от энергии электронов накачки может наблюдаться в случае, если поглощение обусловлено близкими френкелевскими парами, созданными в результате "ударного" взаимодействия электронов с атомами вещества. Явление может тогда иметь "порог" энергии электронов, ниже которого оно не наблюдается. В этом случае максимальная плотность поглощающих центров будет вблизи поверхности материала, где электроны обладают еще значительной энергией. В противоположность этому плотность вы-

деляющейся энергии и, следовательно, степень инверсного заселения уровней будет максимальна в более глубоких слоях материала, где электрон теряет больше энергии на единицу длины трека.

Сверхлинейная зависимость поглощения от плотности потока электронов может наблюдаться в тех случаях, когда поглощение так или иначе обусловлено взаимодействием элементарных возбуждений (образование биекситонов, электронно-дырочных капель). Знание этой зависимости важно для выбора оптимальной плотности тока накачки — достаточно высокой для получения максимальных значений коэффициента усиления и достаточно низкой, чтобы не вызвать сильных эффектов поглощения.

Первые измерения кинетики спадания "горячего" поглощения в кристаллах  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  показали, что оно затухает экспоненциально с постоянной времени порядка нескольких десятков наносекунд [34]. Если время жизни верхнего "рабочего" состояния центров излучения значительно больше этого значения, пассивное поглощение может играть роль модулятора добротности, способствуя созданию больших концентраций центров в возбужденном состоянии до начала генерации.

---

### З а к л ю ч е н и е

Для создания эффективных твердотельных ПЛ с коротковолновым ультрафиолетовым излучением нужны монокристаллические или стеклообразные материалы с широкими полосами излучения и минимальными значениями коэффициентов стационарного и наводимого накачкой пассивного поглощения в области излучения. Перспективным классом таких систем представляются оксидные кристаллы с изоэлектронными примесями, в которых можно прогнозировать небольшие значения пассивного поглощения, связанного с центрами излучения. Наиболее высокий общий к.п.д. может быть получен при накачке ПЛ потоком электронов, однако при этом следует считаться с появлением значительного поглощения, наведенного накачкой, которое требует детального исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Степанов Б.Н., Рубинов А.Н., Мостовников В.А. Оптическая генерация в растворах сложных молекул. - Успехи физ.наук, 1968, т.95, № 1, с.45-74.
2. Wallace S.C.; Dreyfus R.W. Continuously Tunable Xenon Laser at 1720 Å. - Appl.Phys.Lett., 1974, vol.25, No.9, p.498-500.
3. Mollenauer L.F., Olson D.H. A Broadly Tunable cw Laser Using Color Centres. - Appl.Phys.Lett., 1974, vol.24 No.8, p.386-389.
4. Архангельская В.А., Федоров А.А., Феофилов П.П. Спонтанное и вынужденное излучение центров окраски в кристаллах  $MeF_2$ -№. - Оптика и спектроскопия, 1978, т.44, вып.2, с.409-410.
5. Гусев Ю.Л., Маренников С.И., Новожилов С.Д. Генерация когерентного, перестраиваемого по частоте излучения на F-центрах. - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 8, с.1685-1686.
6. Богданкевич О.В., Дарзек С.А., Елисеев П.Г. Полупроводниковые лазеры. М., 1976. 475 с.
7. Абакумов Г.А., Местечкин М.М., Полтавец В.Н., Симонов А.П. О коротковолновой границе генерации излучения в растворах органических соединений. - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 9, с.1975-1979.
8. Воронько Ю.К., Осико В.В., Прохоров А.М., Щербатов И.А. Некоторые вопросы спектроскопии лазерных кристаллов с ионной структурой. - Тр.ФИАН им.П.Н.Лебедева, 1972, т.60, с.3-30.
9. Степанов Б.Н., Рубинов А.Н., Мостовников В.А. Лазеры на основе органических красителей. - В кн.: Справочник по лазерам. Т.1. М., 1978, с.360-379.
10. Волкова Г.А., Пухов А.М. Импульсная аргоновая лампа ВУФ-области спектра. - Ж.прикл.спектроскопии, 1978, т.28, вып.5, с.935-937.
11. Князев И.Н., Летохов В.С. Газовые лазеры в УФ- и ВУФ-областях спектра. - В кн.: Справочник по лазерам, Т.1, М., 1978, с.197-220.
12. Михайлин В.В., Чернов С.П., Шепелев А.В. Экспериментальное исследование сред для ВУФ-лазеров с накачкой мощным рентгеновским синхротронным излучением. - Квантовая электроника, 1978, т.5, № 8, с.1759-1766.

13. Jacobs R.R., Krupke W.F., Weber M.J. Measurement of Excited-State-Absorption Loss for  $Ce^{3+}$  in  $Y_3Al_5O_{12}$  and Implications for Tunable 5d-4f Rare Earth Lasers. - Appl. Phys.Lett., 1978, vol.35, No.5, p.410-412.

14. Waynant R.W. Vacuum Ultraviolet Lasers. - В кн.: Нелинейные процессы в оптике, Новосибирск, 1973, с.9-19.

15. Воронько Д.К., Нолле Э.Л., Осико В.В., Тимошечкин М.Н. Индуцированное излучение  $Y_3Al_5O_{12}-Nd^{3+}$  при возбуждении электронным пучком. - Письма в ЖЭТФ, 1971, т.13, вып.3, с.125-128.

16. Hughes A.E., Henderson B. Colour Centers in Simple Oxides. - In: Point Defects in Solids. Vol.1, N.Y., 1972; p.381-490.

17. Валбис Я.А., Спрингис М.Е. Дефекты решетки и люминесценция монокристаллов  $\alpha-Al_2O_3$ . - Изв.АН ЛатвССР. Сер. Физ.техн.наук, 1977, № 5, с.51-57.

18. Lee K.H., Crawford J.E.Jr. Electron Centers in Single-Crystal  $Al_2O_3$ . - Phys.Rev.B:Solid State, 1977, vol.15, No.8, p.4065-4070.

19. Нагли Л.Е., Плявинь И.К. Вынужденное рекомбинационное излучение активаторных щелочно-галлоидных кристаллов. - Оптика и спектроскопия, 1978, т.44, № 1, с.138-1427.

20. Yang K.H., DeLuca J.A. VUV Fluorescence of  $Nd^{3+}$  -  $Er^{3+}$  - and  $Tm^{3+}$  -Doped Trifluorides and Tunable Coherent Sources from 1650 to 2600 Å. - Appl.Phys.Lett., 1976. vol. 29, No.8, p.400-501.

21. Валбис Я.А., Калдер К.А., Куусманн И.Л., Лушич Ч.В., Ратас А.А., Рачко Э.А., Спрингис М.Е., Тийт В.М. Краевая люминесценция экситонов в кристаллах  $MgO$  в вакуумной ультрафиолетовой области спектра. - Письма в ЖЭТФ, 1975, т.25, № 2, с.83-85.

22. Watts H.V., Reiffel L., Oestreich M.D. Scintillation Properties of Pure Alkali Halides at Low Temperatures. - In: Nuclear electronics. Vol.1., Vienna, 1962, p.3-15.

23. Кузнецов А.И., Абрамов В.Н., Роозе Н.С., Савихина Т.И. Автолокализация экситонов в  $Y_2O_3$ . - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.28, вып.10, с.652-653.

24. Роозе Н.С., Анисимов Н.А. Люминесценция  $Y_3Al_5O_{12}$ . - Оптика и спектроскопия, 1975, т.38, вып.3, с.627-629.

25. Трухин А.Н., Плаудис А.Э. Процессы возбуждения собственной люминесценции  $SiO_2$ . - Тезисы докладов 4-го всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1978, с.337-338.

26. Rachko Z.A., Valbis J.A. Luminescence of Free and Relaxed Excitons in MgO. - Phys.status solidi, b, 1979, vol.93, No.1, p.161-166.

27. Baldereschi A. Theory of Isoelectronic Traps. - J.Luminescence, 1973, vol.7, No.1, p.79-91.

28. Dean P.J. Isoelectronic Traps in Semiconductors (Experimental). - J.Luminescence, 1973, vol.7, No.1, p.51-78.

29. Fukushima T., Shionoya Sh. Luminescence of Bound Excitons in Te-Doped ZnS Crystals. - Jap.J.Appl.Phys., 1973, vol.12, No.4, p.549-554.

30. Валбис Я.А. Люминесценция связанных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах с примесями катионов первой группы. - Оптика и спектроскопия, 1966, т.21, вып.2, с.181-187.

31. Панова А.Н., Ширан Н.В. О природе центров свечения в кристаллах CsI(Na). - Оптика и спектроскопия, 1972, т.32, вып.1, с.III-III4.

32. Ильмас Э.Р., Кузнецов А.Н., Мерилоо Н.А. О поглощении лейкосапфира в УФ- и вакуумной УФ-областях спектра. - Ж.прикл.спектроскопии, 1976, т.24, вып.4, с.643-648.

33. Дульнев Г.Н., Земский В.И., Крынецкий Б.Б., Мешковский И.К., Прохоров А.М., Стельмах О.М. Твердотельный перестраиваемый лазер на микрокомпозиционном матричном материале. - Письма в ЖТФ, 1978, т.4, № 17, с.1041-1042.

34. Гриценко Б.П., Лисицын В.М. Спектры коротковолнового поглощения в оксидах алюминия и магния при импульсном облучении. - Тезисы докладов 4-го всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1978, с.51-52.

35. Ehrlich B.J., Moulton P.F., Osgood R.M., Jr. Ultra-violet Solid-State Ce:YLF Laser at 325 nm. - Optics Letters, 1979, vol.4, N 6, p.184-186.

Статья поступила 10 апреля 1979 года.

## ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ И ПЕРЕНОС ЗАРЯДОВ В NaCl ПРИ ТЕМПЕРАТУРЕ ВЫШЕ КОМНАТНОЙ

Г.П.Георгиев, В.Э.Зирап

Высший институт механизации, машиностроения  
и электрификации сельского хозяйства  
(Народная Республика Болгария)

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Комплексом методов синхронного измерения термостимулированных характеристик (тока, тока деполяризации, люминесценции и обесцвечивания F-полосы), ионной проводимости и спектров оптического поглощения изучены процессы переноса зарядов, аккумуляции и рекомбинации радиационных дефектов в NaCl в интервале температуры 290-600 К. Стадии отжига F-центров ( $T_{\text{макс}} = 328$  К) и F-центров ( $T_{\text{макс}} = 378$  К, 424 К и около 485 К) сопровождаются переносом электронов и люминесценцией. Получено, что спектр поглощения при энергии 1,8-6,0 эВ содержит только F-полосу, а традиционные  $V_2^-$  (5,5 эВ) и  $V_3^-$ -полосы (~5,9 эВ) отсутствуют. Предположено, что обнаруженная при энергии 6,4 эВ полоса поглощения обусловлена агрегатами хлора  $(Cl_2)_n^-$ , т.е.  $V_3^-$ -центрами. Получены подтверждения ионно-электронного механизма отжига F-, F<sub>2</sub>-, F<sub>3</sub>- и F<sub>4</sub>-центров при 300-550 К: при подходе катионной вакансии  $V_C^+$  к этим центрам делокализуется электрон и создается бивакансия  $V_A^+ V_C^-$  ( $T \approx 450$  К), а также одиночные вакансии  $V_A^+$ ,  $V_C^-$  ( $T > 450$  К), обесцвечиваются F- и  $V_3^-$ -полосы. Наличие градиентов эластичных сил вблизи  $V_3^-$ -центров и дислокаций может способствовать направленной диффузии  $V_A^+$ , F\* и  $V_C^-$  в сторону  $V_3^-$ -центров и дислокаций и их коррелированной рекомбинации. Это сопровождается основной стадией выделения тепла и изменением объема в процессе отжига при температуре 450-570 К.

### 1. Введение

Радиационное дефектообразование в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) своеобразно тем, что энергия возбужденной электронной подсистемы может с достаточной эффективностью передаваться ионной подсистеме и вызывать смещение

ионов или атомов, создавая при этом анионные или катионные дефекты Френкеля - вакантные узлы ( $V_a^+$ ,  $V_c^-$ ) и F-центры ( $V_a^+ e^-$ ) и комплементарные им междоузельные ионы ( $X_i^-, A_i^+$ ) и атомы ( $X_i^0$ ) [1-3]. В области температуры выше 290 К все эти неравновесные ионные возбуждения, а также электроны ( $e^-$ ) и дырки ( $e^+$ ) относительно подвижны и могут взаимодействовать между собой и/или с другими точечными, а также линейными и поверхностными дефектами. В результате этого неравновесные процессы переноса, рекомбинации и аккумуляции, как правило, становятся неэлементарными, так как включают цепь вторичных процессов. Эта неэлементарность процессов подтверждается сложной, многостадийной природой термостимулированной релаксации оптических [1-13], электрических [11, 14, 15], газэмиссионных [16], калориметрических [10], геометрических [17] и механических [18, 19] характеристик в кристаллах NaCl.

Неравновесные электронные и ионные процессы в кристаллах NaCl в области температур выше 290 К изучены в основном абсорбционными и люминесцентными методами (см., напр., [1-10, 20-27]), а также методами ионной проводимости [1, 2, 7, 11], диэлектрических потерь [15], определения знака заряда на дислокациях [14], калориметрии [10], фотоэластичного определения изменения объема кристалла [17]. Подтверждено, что эффективность аккумуляции и термическая стабильность F-центров, созданных в NaCl облучением, зависят от ряда факторов: от концентрации двухвалентных примесей [1, 4-10] и других дорадиационных дефектов, обусловленных, например, условиями и технологией синтеза, отжига и закалки кристалла [5, 22], его деформацией [4-6, 8], а также "историей" [5, 6], температурой и дозой облучения [13, 24].

Такое многообразие и изменчивость факторов, необратимые изменения в опытах являются основной причиной большого разброса энергий тепловой активации  $E_T$  и предэкспоненциального множителя  $w_0$  ШДК с реальной структурой. Например, для облученных кристаллов на основе NaCl получены



сильно отличающиеся значения этих параметров. По данным люминесцентных и абсорбционных измерений  $E_T = 1,02-1,72$  эВ,  $w_0 = 3 \cdot 10^9 - 10^{15} \text{ с}^{-1}$  [5] или даже  $E_T = 2,3$  эВ,  $w_0 = 10^{21} - 10^{22} \text{ с}^{-1}$  [9]. Из опытов по отжигу радиационно-индуцированного возрастания объема кристалла [17]  $E_T = 1,3$  эВ и  $w_0 = 10^7 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$ . Из калориметрических и абсорбционных измерений [10]  $E_T = 0,9-1,15$  эВ \*.

Отжиг дефектов [4-8] и отжиг радиационно-индуцированного возрастания объема [17] NaCl являются сильно структурно-чувствительным процессом, тем не менее отжиг в указанных стадиях протекает в основном по реакции первого порядка [5,9,10,17]. Это свидетельствует о малой вероятности повторного захвата рекомбинирующих партнеров, вероятно, из-за высокой степени пространственной корреляции радиационных дефектов, а также в случае ионно-электронного механизма отжига F-центров (см. подраздел 4.3).

Сложность отжига дефектов при температуре выше 300 К характерна также для KCl [13]; для этого кристалла методом фракционного термовысвечивания получены  $E_T = 0,75-1,4$  эВ. В этом случае отжиг F- и  $V_2$ -центров объясняется понятиями агрегации галогена и коррелированного распределения дефектов.

Следует обратить внимание на то, что перечисленные выше процессы в NaCl протекают при температурах, при которых кристалл от изолятора превращается в "неидеальный" изолятор в результате экспоненциального роста "структурно-чувствительной" компоненты ионной проводимости (делокализация  $v_c^-$ ). Миграция дефектов типа  $v_c^-$  и их взаимодействие с радиационными дефектами должны быть изучены и учтены с целью повышения однозначности интерпретации неравновесных процессов. Это подтверждается предварительными результатами по исследованию роли ионных процессов в явлениях отжига радиационных дефектов [4-8], взаимосвязи ион-

\* Значения  $E_T = 0,5$  эВ, приведенные в работе [10], по ошибке в расчетах более чем в два раза занижены.

ной проводимости [7, II] и термостимулированного тока деполяризации (ТСТД) [II] с основными стадиями термообесцвечивания и пиками термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в ШПК. Обнаружено (напр., [4, 7]), что с ростом ионной проводимости (концентрации двухвалентных примесей) в NaCl термическая стабильность (температура последней стадии термообесцвечивания) F-центров понижается.

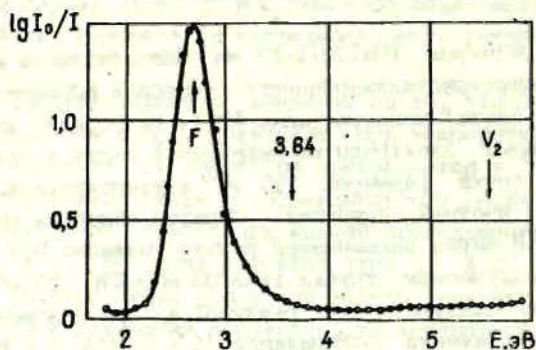
Чтобы получить более достоверную информацию о ионно-электронных процессах релаксации, нами проведены комплексные (как правило, синхронные) измерения кривых термостимулированного тока (ТСТ), ТСТД, ТСЛ и термообесцвечивания кристаллов NaCl, облученных рентгеновскими лучами при комнатной температуре. Данные свидетельствуют о том, что при температуре выше 290 К явления накопления и отжига (разрушения, делокализации и рекомбинации) радиационных дефектов в NaCl является электрически активными и могут быть определены методами ТСТ и ТСТД.

## 2. Методика эксперимента

Образцы размером  $10 \times 10 \times (1-2) \text{ мм}^3$  были выколоты из четырехкратно перекристаллизованного (методом Киропулоса в атмосфере азота) монокристалла NaCl. На образец нанесли прямоугольные электроды из серебряной пасты в виде полупрозрачной сетки размером  $7 \times 7 \text{ мм}^2$  и смонтировали в высоковакуумный азотный криостат. Образец облучали при температуре 296 К через алюминиевый фильтр толщиной 0,5 мм рентгеновским излучением трубки типа 08-BCB-2W (50 кВ, 10 мА) в одном из следующих двух режимов: а) при наложенном на образец напряжении поляризации  $U_n = 0-4000 \text{ В}$  с последующим измерением ТСТД; б) при  $U_n = 0$  с последующим измерением ТСТ. В обоих случаях регистрацию кривых ТСТД (либо ТСТ) начинали через 3-5 минут после прекращения облучения при линейном нагреве образца со скоростью  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ; при этом на двухкоординатных самопишущих устройствах ква-

зисинхронно регистрировали семейство кривых - либо ТСТД и ТСЛ (или термообесцвечивание в максимуме F-полосы поглощения), либо ТСТ и ТСЛ (или термообесцвечивание). До начала каждого цикла измерений образец нагревали примерно до 500 К.

По данным эмиссионного спектрального анализа концентрация примесей в кристаллах NaCl была (в мас.%): Ca -  $(1,6-1,7) \cdot 10^{-4}$ ; Mg -  $10^{-4}-3 \cdot 10^{-5}$ ; Cu <  $3 \cdot 10^{-5}$ ; Si -  $10^{-3}-10^{-4}$ . Предварительные измерения спектра оптического поглощения образца NaCl, облученного рентгеновскими лучами (рис. I), показали, что в области энергии фотонов от 1,8 до 6 эВ имеется только интенсивная F-полоса. Отсутствуют традиционные V-полосы с максимумами при 5,55 эВ, т.е. 223 нм ( $V_2$ -полоса) и при 3,65 эВ, т.е. 340 нм. Содержание двухвалентных примесей в исследованных образцах мало, так как из работы [26] следует, что с уменьшением концентрации кальция в NaCl интенсивность  $V_2$ -полосы понижается.



Р и с. I. Спектр возбужденного поглощения NaCl, который облучен рентгеновскими лучами 2 часа при комнатной температуре.

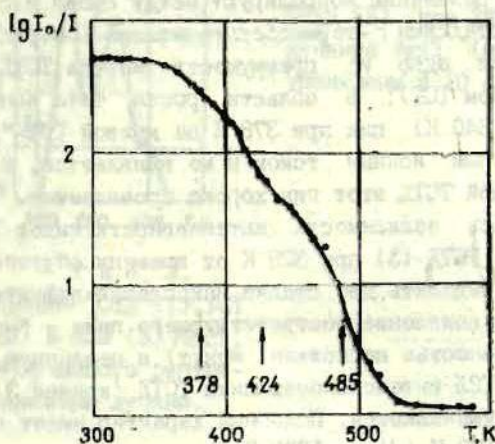
### 3. Экспериментальные результаты

Спектры рентгенолюминесценции NaCl регистрировали при 280 К, а спектры ТСЛ - при 333-336 К (данные см. в табл. I).

Т а б л и ц а I

Значения энергии в максимуме полос люминесценции NaCl

Вид люминесценции	$E_{\text{макс}}, \text{эВ}$			
Рентгенолюминесценция при 280 К	2,4	2,94	3,39	4,98
ТСЛ при 335 К	2,4	-	3,39	4,98



Р и с. 2. Кривая термического обесцвечивания в максимуме F-полосы поглощения NaCl, облученного рентгеновскими лучами 5 часов при 300 К.

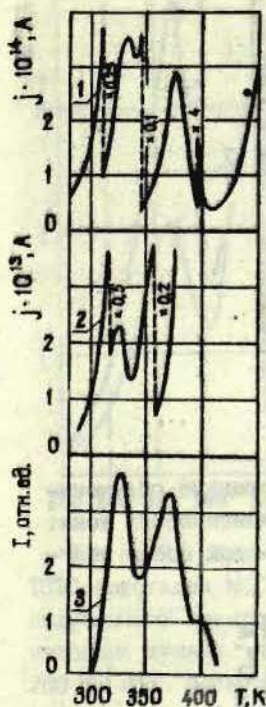
В спектре оптического поглощения (см.рис.1) отсутствуют традиционные УФ-полосы  $V_2$ -центров (5,55 эВ) и  $V$ - (3,65 эВ), а также  $V_3$ -центров (5,9 эВ). Наблюдается лишь монотонно возрастающий с энергией фотонов фон поглощения. Таким образом, если пренебрегать поглощением в области энергии выше 6 эВ, то спектр будет похож на спектр поглощения аддитивно-окрашенного NaCl с F-центрами.

Термическое обесцвечивание F-полосы (рис.2) осуществляется по крайней мере в трех основных стадиях: максимальная скорость разрушения F-центров фиксирована при 378, 424 и 485 К. F-полоса обесцвечена при температуре выше 600 К, что подтверждает субстрактивный характер спектра поглощения (см.рис.1).

Кривые ТСТД (1), ТСТ (2) и ТСЛ (3) на рис.3 в области температур от 300 до 400 К имеют два пика при 328 и 378 К, которые по положению коррелируют между собой и с соответствующими стадиями F-термообесцвечивания (см.рис.2). Здесь проявляется одно из преимуществ метода ТСТД (по сравнению с методом ТСТ): в области роста тока ионной проводимости ( $T \geq 340$  К) пик при 378 К на кривой ТСТ "замаскирован" сильным ионным током и не выявляется, в то время как на кривой ТСТД этот пик хорошо проявляется.

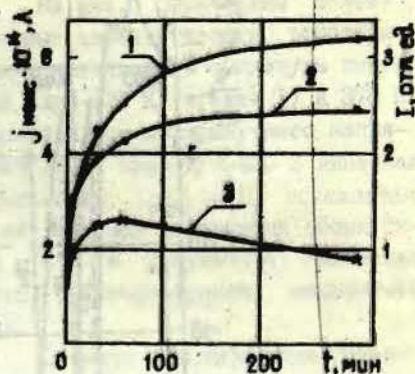
Исследовалась зависимость интенсивности пиков ТСТ (1), ТСЛ (2) и ТСТД (3) при 328 К от времени облучения (рис.4). Можно выделить две стадии накопления дефектов, ответственных за появление соответствующего пика - быструю (продолжительностью несколько минут) и медленную. В отличие от ТСТ и ТСЛ интенсивность пика ТСТД (кривая 3) в медленной стадии уменьшается. Подобный характер имеет пик ТСТД при  $T_{\max} = 378$  К ( $U_n = -1200$  В).

После облучения NaCl рентгеновскими лучами ионная проводимость в области температур выше 360 К понижается по сравнению с проводимостью необлученных кристаллов (рис.5). Лишь в области температур ниже 350 К наблюдается рост проводимости (см.пики ТСТ при  $T_{\max} \approx 328$  К и около 350 К). Последний пик, по-видимому, соответствует стадиям



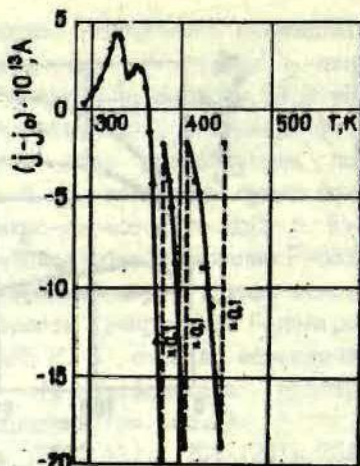
Р и с. 3.

Кривые ТСТД (1), ТСТ (2) и ТСЛ (3) NaCl, облученного рентгеновскими лучами.

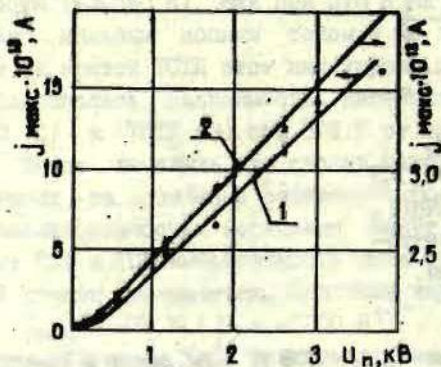


Р и с. 4. Зависимость интенсивности пиков ТСТ (1), ТСЛ (2) и ТСТД (3) при 328 К от времени облучения NaCl (ординаты кривой 3 уменьшены в 10 раз).

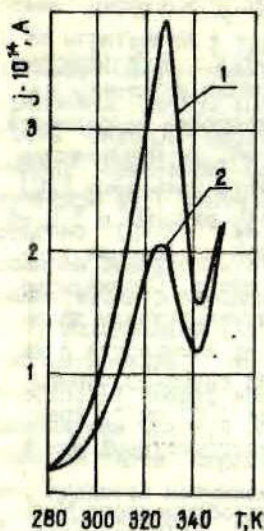
релаксации при  $T_{\text{макс}} = 378 \text{ К}$  (см. рис. 2 и рис. 3), однако сильно деформирован и смещен в низкотемпературную сторону из-за наложения эффекта радиационно-индуцированного понижения ионной проводимости при температурах выше 350 К.



Р и с. 5. Кривая ТСТ NaCl (индуцированные облучением при 290 К изменения в температурных зависимостях тока:  $j_0$  - ток до рентгеновского облучения,  $j$  - ток после облучения).



Р и с. 6. Зависимость интенсивности пиков ( $j_{\text{max}}$ ) ТСТД при 328 (кривая 1) и 378 К (кривая 2) кристалла NaCl после облучения его рентгеновскими лучами 5 минут от напряжения поляризации  $U_p$  (расстояние между электродами 1,80 мм).



Р и с. 7. Кривые ТСТД кристалла NaCl, облученного рентгеновскими лучами при 280 К под электрическим полем  $U_n = -200$  В (кривая 1); кривая 2 зарегистрирована после регистрации кривой 1 и последующего 30-минутного освещения образца в F-полосе поглощения под напряжением  $U_n = -200$  В.

На рис.6 приведены вольт-амперные характеристики деполяризации: зависимость амплитуды пиков ТСТД при 328 К (кривая 1) и 378 К (кривая 2) от поляризующего напряжения  $U_n$ . При  $U_n < 400$  В линейная зависимость  $j_{\text{макс}} \sim U_n$  искажается из-за сильной деформации обоих пиков ТСТД в результате наложения другой бесструктурной компоненты тока.

С целью идентификации природы зарядов, ответственных за первый пик ТСТД ( $T_{\text{макс}} = 328$  К), проводили следующие опыты (рис.7). Образец NaCl облучали рентгеновскими лучами под напряжением поляризации  $U_n = -200$  В при 280 К, затем в ходе линейного нагрева до 355 К регистрировали кривую ТСТД (1). После охлаждения образца при 280 К его облучали "F-светом" ( $\lambda = 462$  нм) в течение 30 минут под напряжением  $U_n = -200$  В. После такого "F-возбуждения" при последующем нагреве образца регистрировали кривую ТСТД (2). Максимумы пика ТСТД обоих кривых совпадают по температурному положению ( $T_{\text{макс}} = 328$  К).



#### 4. Обсуждение результатов

##### 4.1. Природа радиационных дефектов: F- и $V_2$ -центры.

Спектр возбужденного оптического поглощения изученных нами кристаллов NaCl (см. рис. I) имеет следующие особенности. Если ограничиться лишь интервалом энергий, не превышающим 6 эВ, то в спектрах не будут наблюдаться известные [27] V-полосы с максимумами при 3,6; 5,6 ( $V_2$ -полоса) и 5,9 эВ ( $V_3$ -полоса). Имеется бесструктурный фон поглощения, возрастающий с увеличением энергии кванта света. Специальные исследования образцов NaCl из того же монокристалла показали, что качественно спектр поглощения не изменяется даже при больших (вплоть до 20 Мрад) дозах гамма-облучения: при концентрации F-центров, превышающей  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, традиционные  $V_{2,3}$ -полосы отсутствуют, а бесструктурный фон с увеличением дозы возрастает.

Бесструктурный характер поглощения облученного NaCl при  $3,5 \text{ эВ} < E < 6 \text{ эВ}$  с подъемом в сторону больших энергий может быть результатом наложения нескольких процессов, протекающих в объеме реального кристалла при его радиолитизе. Не исключено, например, что структура и примесное состояние изученных кристаллов NaCl не способствуют заметному образованию дырочных центров, связанных с традиционными V-полосами из-за малой концентрации катионных вакансий, компенсирующих заряд двухвалентных примесей. Известно (напр., [22]), что  $V_2$ -полоса (5,6 эВ) появляется только в хорошо закаленных ШЖК и поэтому не может быть однозначной корреляции концентраций  $V_2$ - и F-центров.

Указанная специфика изученных образцов NaCl может способствовать накоплению галогенных продуктов радиолитиза в виде двумерных или трехмерных агрегатов хлора путем их стока и ассоциации на неточечных (линейных, поверхностных и объемных) дефектах реального кристалла. Не исключена также возможность образования в поле радиации путем радиационно-стимулированной и активированной ионными про-

цессами диффузии  $V_2$ -центров ( $Cl_3^- V_a^+ V_c^- V_d^+$ ) с последующей их агрегацией в виде нейтрального хлора ( $Cl_2^0$ )<sub>n</sub> [25]. Если имеет место последний механизм агрегации хлора, то по расчетам Хоббса [41] эти включения хлора в NaCl могут создать большие давления около 14 ГН/м<sup>2</sup> и локальные деформации кристалла около 22,8%. Действительно, в сильно облученном NaCl плотность дислокаций резко возрастает и достигает  $10^9$ - $10^{10}$  см<sup>-2</sup>, а накопление хлора под большим давлением вызывает его периодический выброс, вероятно, по каналам вдоль дислокаций [16].

Исследования [25] образцов NaCl (получены из того же монокристалла, что и наши образцы) показали, что в ВУФ-области спектр возбужденного поглощения имеет полосу с максимумом при 6,4 эВ, которая, вероятно, связана с поглощением света агрегатами хлора в виде ( $Cl_2^0$ )<sub>n</sub>. Они, видимо, являются истинными  $V_3$ -центрами в NaCl, модель которых соответствует вероятной модели  $V_3$ -центров ( $Br_2^0$ )<sub>n</sub> в KBr [28]. Анализ спектра возбужденного поглощения NaCl, который сильно облучен электронами при 423 К (см. рис. в [23]), привел нас к заключению, что там, так же как в нашем случае, имеется монотонный подъем бесструктурного поглощения и только при энергии 6,4 эВ намечается максимум V-полосы поглощения.

Возможно, что монотонное увеличение поглощения при росте энергии от 4 до 6 эВ (см. рис. I) вызвано рядом факторов, в частности, рэлеевским рассеянием света на агрегатах хлора и на вызванных ими градиентах механических напряжений из-за большого давления хлора, а также рассеяния света на шероховатостях поверхности кристалла (кристаллитах и т.п.), созданных облучением.

Субстративный характер окрашивания NaCl (см. рис. I) при облучении рентгеновскими лучами сомнений не вызывает. Во-первых, F-полоса (см. рис. 2) при  $T \geq 600$  К практически исчезает. Во-вторых, специальные исследования \* наших об-

\* Измерения проведены сотрудниками химического факультета ЛГУ им. П. Стучки под руководством В. Э. Тиликса.

разцов NaCl при дозе гамма-облучения 0,1 Мрад показали, что концентрация F-центров равна  $7,5 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$  (определена по формуле Смакулы) и концентрация атомарного хлора около  $(1,2 \pm 0,1) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  (определена химически для того же образца) близки. Следовательно, основная масса галогенных продуктов радиолитического разложения (хлор), которые комплементарны F-центрам, стабилизирована в объеме кристалла. Доля эмиттированного в вакуум хлора ничтожна.

4.2. F'-центры. Стадия термической релаксации при 328 К имеет электронный знак, так как позволила возбуждать пик ТСТД при 328 К путем заполнения данного локального уровня при захвате фотоэлектронов из F-центров (рис. 7, кривая 2). Не исключено, что стадия релаксации при 328 К обусловлена разрушением F'-центров. Действительно, в работе [21] показано, что при комнатной температуре F'-центры в NaCl относительно стабильны и термически разрушаются лишь в течение примерно часа. В нашем случае данный пик ТСТД не наблюдался, если кристалл, облученный рентгеновскими лучами, был оставлен в темноте при 290 К в течение 48 часов.

Несколькими методами была определена тепловая энергия активации для процесса, связанного с пиками ТСТД, ТСТ и ТСЛ при  $T_{\text{макс}} = 328 \text{ К}$  (см. табл. 2). Полученные значения энергии согласуются со значениями 0,91 эВ из работы [29] но отличаются от  $E_T = 0,48 \text{ эВ}$  [21] и  $E_T = 0,39 \text{ эВ}$  [30]. Причина этого различия  $E_T$  может быть в механизмах разрушения F'-центров. Можно предположить, что меньшие значения  $E_T = 0,4-0,5 \text{ эВ}$  соответствуют разрушению F'-центров при 300 К [21, 30] преимущественно в результате ионного процесса при дрейфе анионной вакансии на F'-центр [21], а большие  $E_T = 0,9 \text{ эВ}$  соответствуют непосредственной термической ионизации F'-центров [29]. Последний процесс преобладает при линейном нагреве образца со скоростью  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ .

В табл.2 даны значения энергии тепловой активации  $E_T$ , определенные рядом методик для пиков ТСТД и ТСЛ при  $T_{\text{макс}} = 378 \text{ К}$ . В пределах ошибок ( $\pm 0,05 \text{ эВ}$ ) значения  $E_T$ , определенные для пика ТСТД и пика ТСЛ, хорошо совпадают. Это подтверждает применимость и преимущество метода ТСТД при  $T \geq 350 \text{ К}$ , где традиционный метод ТСТ не применим из-за сильной ионной проводимости NaCl. По сравнению с первыми четырьмя методами метод Гарлика-Гибсона дает большие значения  $E_T$ .

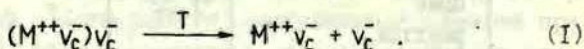
Т а б л и ц а 2

Энергии тепловой активации  $E_T$  для пиков ТСТД, ТСТ и ТСЛ с  $T_{\text{макс}} = 328$  и  $378 \text{ К}$

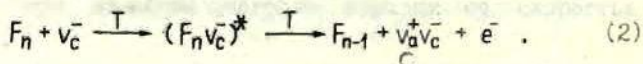
$T_{\text{макс}}, \text{К}$	Метод определения $E_T$	$E_T, \text{эВ}$		
		ТСТД	ТСТ	ТСЛ
328	Луцкий	0,67	0,64	0,67
	Halperin, Braner	0,87	0,77	0,95
	Grossweiner	0,89	0,76	0,92
	Chen	0,77	0,71	0,80
	Garlick, Gibson	больше 1 эВ		
378	Луцкий	0,87	-	0,78
	Halperin, Braner	1,17	-	1,08
	Grossweiner	1,06	-	1,03
	Chen	1,02	-	0,98
	Garlick, Gibson	> 1,0	-	-

4.3. Термический отжиг F-центров. Термообесцвечивание F-полосы поглощения NaCl (см.рис.2) протекает с максимальной скоростью при  $T_{\text{макс}} = 378, 424$  и  $485$  К и сопровождается переносом электрических зарядов (рис.3 и 5) и рекомбинационной люминесценцией (рис.3, кривая 3). Следовательно, в процессе "F-обесцвечивания" протекают электронно-дырочные процессы рекомбинации, вероятно, через зону проводимости. Об этом свидетельствуют также данные [33] по комплексному исследованию облученного рентгеновскими лучами NaCl-Tl: основные стадии "F-обесцвечивания" (при 380 и 440 К) коррелируют с пиками ТСЛ и термостимулированной электронной эмиссии (ТСЭЭ) при 380 и 450-460 К. Следовательно, в облученных кристаллах NaCl в районе  $T = 350-550$  К, где сильно увеличивается катионная проводимость, F-центры (а также их агрегатные центры типа  $F_2, F_3$  и  $F_4$  [10,17,34]) термически разрушаются (диссоциируют и/или мигрируют) с делокализацией электронов (пики ТСТД, ТСТ, ТСЛ и ТСЭЭ).

Основным диффузионно-активным равновесным ионным носителем заряда, который может взаимодействовать с F-центром и вызывать его ионизацию, является катионная вакансия [4-8,11]. Особенно чувствительными к подходу катионной вакансии могут быть  $F_n$ -центры, т.е.  $F_2^-$ ,  $F_3^-$  и  $F_4^-$  центры. При  $T > 300$  К в структурно-чувствительной области доминирует катионная проводимость (делокализация от двухвалентных примесей  $M^{++}$  и миграция вакансии  $v_c^-$ ) согласно реакции:



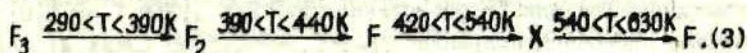
Появление подвижных  $v_c^-$  может привести к диффузионно-контролируемым процессам ионно-электронного разрушения и взаимного превращения  $F_n$ -центров ( $n = 1, 2, 3, 4$ ):



В пользу реакции (2) при термическом разрушении F-центров ( $T > 300$  К) в облученных, а также в аддитивно-окрашенных ШТК NaCl и других при  $T > 300$  К можно привести следующие экспериментальные данные.

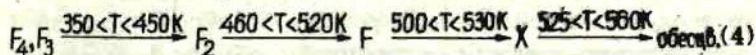
1. В стадиях термообесцвечивания F-полосы облученного рентгеновскими лучами NaCl делокализируются и эмиттируются электроны (см. рис. 3 из работы [33]).

2. В аддитивно-окрашенных ШТК KBr-K в темноте процессы термического разрушения и превращения центров окраски протекают в последовательности  $F_3 \rightarrow F_2 \rightarrow F \rightarrow X \rightarrow F$  [34] в следующих интервалах температур :



При этом в районе  $T > 270$  К электропроводность окрашенного кристалла  $\sigma_{\text{окр}}$  больше чем для неокрашенного  $\sigma_{\text{неокр}}$ , достигая максимума отношения  $\sigma_{\text{окр}} / \sigma_{\text{неокр}} \approx 80$  при  $T = 450$  К. Следовательно, в районе температур максимальной скорости превращения центров  $F \rightarrow X$  добавочно к ионной компоненте проводимости ( $\sigma_{\text{неокр}}$ ) появляется сильная компонента проводимости электронной природы, обусловленная  $F \rightarrow X$ -превращениями. Наличие в кристалле примеси Cd ( $\sim 10^{-3}$  мол.%), которая эффективно захватывает электроны, подавляет добавочную электронную проводимость ( $\sigma_{\text{окр}} / \sigma_{\text{неокр}} \ll 1$ ).

3. В облученных кристаллах NaCl термическая стабильность центров растет в последовательности  $F_4, F_3 \rightarrow F_2 \rightarrow F$  (по данным работ [10, 17, 35]), так же как в аддитивно-окрашенных ШТК. По данным работы [10] при  $\beta = 0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$  наблюдаются следующие превращения центров:



В районе температур от 400–450 К до 580 К  $F_2$ -, F-, X-полосы NaCl полностью обесцвечиваются, что вызывает появление пика выделения тепла ( $T_{\text{макс}} = 520$  К [10]), пика ТСЛ ( $T_{\text{макс}} = 526$  К [10]), радиационно-индуцированного изменения объема кристалла путем отжига (максимальная скорость

этого процесса при 525 К [17]). В необлученном NaCl в районе  $T \geq 520$  К меняется также знак дислокаций с плюса на минус [14]. Даже в NaCl, сильно облученном электронами дозой  $5 \cdot 10^3$  крад [35],  $F_2 \rightarrow F \rightarrow X$  -превращения соответствуют схеме (4), и конечная стадия обесцвечивания  $F$ -,  $X$ - и  $V$ -полос наблюдается при  $T = 510-540$  К. Энергии тепловой активации в NaCl, облученном при  $T < 330$  К разными дозами и видами облучения, для ряда явлений (оптических, электрических, механических и тепловых) в основной стадии их релаксации с  $T_{\text{макс}} = 510-530$  К (в случае нагрева со скоростью  $0,1 \text{ К} \cdot \text{с}^{-1}$ ) близки или совпадают в пределах ошибок измерения: а) для "F-обесцвечивания"  $E_T = 1,1 \pm 0,1$  эВ [10], б) для "X-обесцвечивания"  $E_T = 1,04 \pm 0,05$  эВ [36], в) для пика ТСЛ и пика выделения тепла  $E_T = 1,1 \pm 0,1$  эВ [10], г) для изменений объема при отжиге  $E_T = 1,3$  эВ [17], д) для изменений предела текучести в стадии отжига  $E_T = 1,15 \pm 0,05$  эВ [18]. Согласно нашим данным, при  $T = 350-500$  К ионная проводимость необлученного NaCl возрастает с энергией активации  $E_T = 1,1 \pm 0,1$  эВ (по данным работы [37]  $E_T = 0,96-1,24$  эВ), а в облученном рентгеновскими лучами при 290 К NaCl ионная проводимость уменьшается (по отношению к необлученному NaCl) с  $E_T = 1,1 \pm 0,1$  эВ (см. рис. 5).

Следовательно, значения энергии тепловой активации для отмеченных выше процессов близки и совпадают. Можно предположить, что для NaCl (так же как для KBr и KCl [11]) имеется тесная взаимосвязь между катионными процессами (напр., типа (1), которые в районе ассоциативной проводимости имеют  $E_T = 1,1$  эВ, и рядом процессов, протекающих при отжиге облученного кристалла ( $E_T = 1,1-1,3$  эВ), которые в случае осуществления реакции (2) будут определяться диффузионно-контролируемыми процессами (делокализация, миграция) взаимодействия катионных вакансий с  $F$ -,  $F_2$ -,  $F_3$ - и  $F_4$ -центрами.

В принципе не исключены также процессы взаимодействия катионных вакансий с  $V_2$ -центрами [12,38] и  $V_3$ -центрами, как это предполагается в случае KCl [12,38]. В результа-

те этого могут стимулироваться как процессы термической диффузии  $V_2$ -центров [38], так и процессы их диссоциации на подвижные  $V_F^-$ ,  $H_F^-$  и  $H^-$  центры и их рекомбинация с F-центрами [12].

4. При отжиге радиационных дефектов ИТК могут образоваться бивакансии  $V_a^+ V_c^-$  либо по реакции (2), либо при рекомбинации продуктов распада  $V_2$ -центров, т.е. подвижных  $V_F^-$  центров с F-центрами [12, 39]. Образование дипольных дефектов (вероятно, бивакансий) при отжиге F-центров обнаруживается в KBr в виде пика ТСТД с  $T_{\text{макс}} = 295 \text{ К}$  [39], а в KCl - по ряду эффектов: а) по возрастанию диэлектрических потерь и коррелирующему уменьшению катионной проводимости [12], б) по эффекту добавочного уменьшения катионной проводимости облученного KCl в результате последующего фотообесцвечивания F-центров [40].

Значимость подвижных катионных вакансий проявляется также в температурной зависимости фотопроводимости, стимулированной в F-полосе KBr: при  $T \geq 290 \text{ К}$  фотопроводимость растет параллельно росту ионной проводимости, что обусловлено преимущественно уменьшением вероятности повторной локализации фотоэлектрона на анионную вакансию в результате подхода к ней катионной вакансии и образования бивакансии.

Наблюдаемое в облученном NaCl (рис.5) уменьшение ионной проводимости по отношению к необлученному кристаллу, имеющее  $E_T = 1,1 \text{ эВ}$ , несомненно свидетельствует об образовании бивакансий, вероятно, по реакциям (1) и (2). Их термическая диссоциация становится заметной при  $T \approx 450-570 \text{ К}$  и сопровождается коррелирующим обесцвечиванием F-, X- и V-полос, выделением накопленной энергии в виде тепла и света, изменением объема и характеристик упрочнения кристалла в основной стадии отжига. Следовательно, эта важнейшая стадия релаксации облученного NaCl с  $T_{\text{макс}} = 520 \text{ К}$  носит характер диффузионно-контролируемого процесса: лимитирующими должны быть процессы делокали-



зации и миграции анионных вакансий (и, вероятно, возбужденных F-центров).

На возможную определяющую роль именно анионных вакансий в диффузионно-контролируемых процессах отжига в районе  $T_{\text{макс}} = 520 \text{ K}$  указано также в работах по отжигу изменений объема [17] и выделению тепла [10]. Малость предэкспоненциального множителя  $w_0 = 10^7 - 10^{11} \text{ c}^{-1}$  [17] тоже указывает на преобладающий ионный механизм релаксации. Кинетика релаксации первого порядка [10, 17], что обусловлено, по-видимому, особенностями накопления дефектов в NaCl: вокруг агрегатов хлора ( $V_3$ -центров) распределенные F-центры образуют своеобразную систему коррелирующих дефектов. Известно, что хлор в  $(\text{Cl}_2)_n$ -агрегатах может накопиться под большим давлением [16, 41] и вызвать сильные деформации вокруг агрегата (см. подразд. 4.1). Возникающие при этом градиенты эластичных сил в кристалле вблизи  $V_3$ -центров и дислокаций могут способствовать диффузии вакансий, направленной в сторону "своего"  $V_3$ -центра или дислокации. Не исключено, что по мере приближения анионной вакансии к агрегату хлора из-за давления из него эмиттируется хлор навстречу подвижной анионной вакансии или F\*-F-центру.

Следовательно, обе рекомбинирующие подсистемы - "вакансионная" ( $V_a^+, F^*, F$ ) и комплементарная ей "галогенная" - будут вести себя как коррелирующие подсистемы дефектов с двусторонней активностью. Значительная доля хлора стабильно накоплена в форме крупных агрегатов и не способна к рекомбинации, если температура недостаточно высока и диффузия анионных вакансий или F\*-центров затруднена. Например, в аддитивно-окрашенных  $\text{III K}$ , содержащих стехиометрический избыток галогена, т.е. не имеющего комплементарных анионных вакансий, первая стадия отжига V-полос (соответствующая  $T_{\text{макс}} = 520 \text{ K}$ ) отсутствует [41]. Таким образом следует, что активность именно анионных вакансий является определяющей и первичной в процессах отжига облученного NaCl в стадии с  $T_{\text{макс}} = 520 \text{ K}$ .

Энергия тепловой миграции анионной вакансии по данным работ различных авторов сильно отличается и при  $T > 300$  К оценивается в пределах от 0,77-1,0 эВ. Однако новейшие измерения [42] показывают, что энергия миграции анионной вакансии в NaCl равна  $1,24 \pm 0,05$  эВ. Следовательно, значение  $E_T = 1,3$  эВ [17] для изменений объема NaCl отжигом действительно может быть обусловлено диффузией анионных вакансий. Непосредственная диффузия F-центров при  $T > 300-600$  К в темноте не может быть эффективной, так как для этого процесса необходимы большие энергии  $1,61 \pm 0,07$  эВ [36] (для KCl, напр., по ЭПР-измерениям около 1,6 эВ). Энергия тепловой ионизации F-центра еще больше: около 1,9 эВ [43] (вернее - 2,2 эВ, если учитывать более точные данные).

4.4. Механизм ТСЛ NaCl при  $T > 300$  К. Спектры рентгенолюминесценции (при 280 К) и ТСЛ (в районе "F'-пика" около 330 К) содержат полосы излучения при 2,4; 3,39 и 4,98 эВ (табл. I). Полоса при 3,39 эВ соответствует  $\pi$ -компоненте экситонной люминесценции (при 3,4 эВ [31]), которая, согласно [31], при 300 К еще не потушена. Другие полосы (2,4 и 4,98 эВ), вероятно, соответствуют полосам излучения пертурбированных примесью экситонов при 2,35 и 4,95 эВ [31, 32].

На основе рассмотренного в подразд. 4.3 ионно-электронного механизма диссоциации F-центров и последующей диффузии анионной вакансии к  $V_3$ -центру можно ожидать "вылет" хлора из агрегата навстречу приближающейся вакансии и образование либо  $V_K$ -центра, либо H-центра. В первом случае может произойти излучательная рекомбинация квазисвободных электронов с  $V_K$ -центрами такого происхождения. Этим объясняется возникновение экситонной ( $\pi$ ) и других (4,98 и 2,4 эВ) полос люминесценции при электронно-дырочной рекомбинации (табл. I). При рекомбинации  $V_K$ - и F-центра, видимо, возникает  $\alpha$ -люминесценция [33].

4.5. Особенности поляризации. Кривые ТСТД должны быть измерены в линейной части вольт-амперных характеристик (рис.6). Причины отклонения ее от линейной в области малых поляризующих полей  $\epsilon_n = U_n/d$  ( $d$  - межэлектродное расстояние образца) не вполне ясны. Степень поляризации зависит как от  $\epsilon_n$ , так от дозы рентгеновского облучения ( $D_x = I_x \cdot t$ ). Предварительные измерения показывают, что для осуществления оптимальной поляризации образца по всему объему необходимо, чтобы отношение  $D_x/\epsilon_n < \chi_0$ , где  $\chi_0$  - значение отношения, выше которого нарушается линейность вольт-амперной характеристики.

Таким образом, ход кривых на рис.6 может быть объяснен в рамках модели "квазидипольной" поляризации ШК [II]. Предполагается, что в начальной, нелинейной части характеристики (рис.6) поле  $\epsilon_n$  недостаточно интенсивно, чтобы компенсировать локальные поля, созданные неравновесными носителями зарядов при облучении. В результате этого образуются лишь области локальной поляризации кристалла и часть "квазидиполей" оказывается, неориентированной во внешнем поле.

При выполнении условия  $D_x/\epsilon_n < \chi_0$  проекция дипольных моментов "квазидиполей", генерированных облучением, на направление поляризующего поля  $\epsilon_n$  изменяется линейно с ростом  $\epsilon_n$  и начинается линейная зависимость  $j_{\text{макс}} \sim \epsilon_n$ .

## 5. Выводы

1. Термическая релаксация облученных рентгеновскими лучами при комнатной температуре кристаллов NaCl протекает, по крайней мере, по трем основным стадиям с максимальной скоростью процессов разрушения и рекомбинации F- и  $V_2$ -центров при температурах  $T_{\text{макс}} = 378, 424$  и  $485$  К. Стадии при 378 и 485 К сопровождаются переносом зарядов в виде пиков ТСТД, которые, вероятно, имеют преимущественно электронный характер.

2. Стадия термической релаксации NaCl при  $T_{\text{макс}} = 328 \text{ K}$ , сопровождающаяся делокализацией электронов (пики ТСТД и ТСТ) и их излучательной рекомбинацией с центрами  $V_n$ -типа (пик ТСЛ), вероятно, связана с термической ионизацией  $F'$ -центров. Энергия тепловой ионизации около 0,9 эВ (см. табл.2).

3. Обнаруживается, что спектр возбужденного оптического поглощения облученного рентгеновскими или гамма-лучами NaCl при  $T = 290 \text{ K}$  в интервале энергий от 1,8 до 6,0 эВ содержит только интенсивную  $F$ -полосу, а традиционные  $V_2$ - (5,55 эВ) и  $V_3$ -полосы ( $\sim 5,9 \text{ эВ}$ ) не обнаруживаются. Предполагается, что часть галогенных продуктов радиолиза накапливается в форме агрегатов хлора  $(\text{Cl}_2^0)_n$  и вызывает поглощение света в обнаруженной нами полосе при  $E_{\text{макс}} = 6,4 \text{ эВ}$ . Эта полоса, вероятно, является истинной полосой поглощения  $V_3$ -центров NaCl. Часть продуктов радиолиза вызывает монотонный рост поглощения в интервале 1,8-6,0 эВ. В соответствии с развитым Хоббсом [41] и Цалем и сотрудниками [16] представлениями выдвигается модель  $V_3$ -центра как агрегата хлора, включенного в кристаллическую матрицу NaCl под большим давлением, в результате чего "облако" окружающих вакансионных дефектов ( $V_a^+$ ,  $F^{*-}$ ,  $F$ -центров) может находиться в градиентном поле эластичных сил (при приближении их к агрегату хлора).

4. Наличие градиентов эластичных сил вокруг  $V_3$ -центров и дислокаций может привести к направленной преимущественно в сторону  $V_3$ -центра или дислокаций диффузии вакансионных дефектов. В пользу такой интерпретации говорит то, что кинетика ряда характеристик (поглощения, выделения тепла и изменений объема) при отжиге облученного NaCl в основной стадии их релаксации при  $T_{\text{макс}} = 520 \text{ K}$  протекает по реакции первого порядка, а энергии тепловой активации этих процессов близки (1,1-1,3 эВ) и вероятно, определяется диффузионно-контролируемыми процессами миграции и рекомбина-

ции анионных вакансий ( $E_{\text{мизр}} = 1,24 \pm 0,05$  эВ [42]) и, возможно, возбужденных F-центров.

Б. Тепловая активность вакансионных дефектов F-типа ( $V_a^+$ ,  $F_n$ ,  $F^*$ -центров), наблюдаемая при  $T > 300$  К в NaCl, не может быть объяснена непосредственной диссоциацией  $F_n$ -центров ( $n = 1, 2, 3, 4$ ) и диффузией F-центра как целого, так как для этого нужны значения энергии активации около 1,6 эВ, что значительно больше значений, наблюдаемых в стадии при 520 К (1,1-1,3 эВ). Ряд опытных данных говорит в пользу ионно-электронного механизма разрушения  $F_n$ -центров при  $T > 300$  К как в аддитивно-окрашенных, так и в облученных ЩК. Особенности пространственного распределения  $F_n$ -центров относительно мест термической делокализации основных ионных носителей заряда - катионных вакансий - может быть одной из причин термического разрушения  $F_n$ -центров в последовательности  $F_4, F_3 \rightarrow F_2 \rightarrow F \rightarrow X$  (см. схему (4)). Причиной разрушения  $F_n$ -центров является подход к ним катионной вакансии с последующей термической делокализацией электрона (реакции типа (1) и (2)). Созданные при этом бивакансии определяются электрическими методами ( $T \leq 450$  К). Термическая диссоциация бивакансий проявляется, по-видимому, при  $T \geq 450$  К: "избыточные" дипольные дефекты исчезают параллельно с изменениями в ионной проводимости, обесцвечиванием, изменениями объема и предела текучести кристалла и основным пиком выделения тепла при отжиге (в интервале 450-570 К). Лимитирующим процессом здесь, по-видимому, является диффузия анионных вакансий и, возможно,  $F^*$ -центров, которые рекомбинируют с  $V_3$ -центрами и дислокационными петлями.

6. Диффузия и рекомбинация анионных вакансий с  $V_3$ -центрами может включать некоторую активность также со стороны подсистемы галогенных продуктов радиолиза: по мере приближения вакансии к агрегату

хлора термические и эластичные воздействия стимулируют эмиссию хлора в направлении вакансии. В результате локализации хлора в вакансию образуются подвижные  $V_K$ - или  $H$ -центры. Возможна их излучательная или безызлучательная рекомбинация с  $F$ -центром или анионной вакансией. Рекомбинация электронов с центрами  $V_K$ -семейства может привести к излучению экситонов ( $\pi$ -компонента при 3,39 эВ, см. табл. I) или пертурбированных экситонов (полосы около 2,4 и 4,98 эВ, см. табл. I) в ТСЛ выше комнатных температур.

7. Линейная зависимость заряда в отдельных пиках ТСТД от напряженности поляризуемого во время облучения рентгеновскими лучами  $NaCl$  электрического поля  $\epsilon_n$  наблюдается лишь при достаточно малых дозах облучения  $D_x$ , когда выполняется условие  $D_x/\epsilon_n < 80$ .

Авторы искренне благодарны Д.Е.Тиликсу и сотрудникам за проведение измерений спектров поглощения и химического определения концентрации галогена в облученных гамма-лучами кристаллах  $NaCl$ . Искренне благодарим И.Я.Круминьша за помощь в проведении экспериментов, В.Я.Круминьша, Р.И.Гиндину и Ч.Б.Лущика за обсуждение отдельных результатов эксперимента.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Лушик Ч.Б., Гиндина Р.И., Ынги Х.В., Плом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Янсон Н.А. Распад электронных возбуждений на катионные френкелевские дефекты в щелочно-галогидных кристаллах. - Тр. Ин-та физики АН ЭССР, 1975, № 43, с.7-62.

2. Мелик-Гайказян И.Я., Бьдтаев В.Г., Лазарева Н.И. Радиационные дефекты в щелочно-галогидных НК и возможности их практического использования. - В кн.: Нитевидные кристаллы и тонкие пленки, Воронеж, 1975, ч. I, с.283-299.

3. Itoh N. Formation of Lattice Defects by Ionizing Radiation in Alkali Halides. - J. de phys., 1975, Colloque C7, t.37, p.(C7-27)-(C7-37).

4. Зайтов Ф.Н. Комплексное исследование центров захвата и релаксационных процессов в КВг - фосфорах с собственными и примесными микродефектами. - Материалы 7-го Совещания по люминесценции. Тарту, 1959, с.153-163.

5. Душик Ч.В. Энергия активации и механизм термического обесцвечивания щелочно-галлоидных кристаллофосфоров. - Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1958, № 8, с.75-104.

6. Эланго М.А. Физические процессы при возбуждении щелочно-галлоидных кристаллов ионизирующими излучениями. - Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1961, № 17, с.135-147; 1962, № 21, с.215-246.

7. Тийслер Э.С., Эланго М.А. К вопросу о роли ионных процессов при создании и разрушении центров окраски в кристаллах NaCl. - Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1962, № 18, с.93-101.

8. Зайтов Ф.Н. Об устойчивости F-центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах. - Тр.Ин-та физики и астрономии АН ЭССР, 1961, № 16, с.138-148.

9. Sastry S.B.S., Viswanathan V., Ramasastry C. Thermoluminescence of X-Ray Irradiated NaCl and NaCl: Pb Crystals. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1972, vol.5, p.3552-3565.

10. Bunch J.M., Pearlstein E. Stored Energy in Irradiated Sodium Chloride. - Phys.Rev., 1969, vol.181, p.1290-1297.

11. Зирап В.Э., Гравер В.Е., Круминьш И.Я. Взаимосвязь ионной проводимости и термостимулированной деполяризации в кристаллах КВг. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.245, с.129-141.

12. Зайтов Ф.Н., Исмаилов Ш.И., Муминов Р.М., Арапов Б.А. Влияние F-освещения на термический распад радиационных центров окраски и ионную электропроводность KCl-Ag. / Тезисы докладов 4-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1978, ч.1, с.119-120;

Исмаилов Ш.И. Автореф. дис. на соиск.учен.степени канд.физ.-мат.наук. Рига, 1979, 16 с.

13. Нагорный А.А., Тале И.А. Энергия активации термического отжига F- и V<sub>2</sub>-центров в кристаллах KCl. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, вып.6, с.103-113.

14. Strumane R., De Batist R. Temperature Dependence of the Dislocation Line Charge in Sodium Chloride Single Crystals. - *Phys.status solidi*, 1964, vol.6, p.817-821.

15. Rapos M., Calderwood J.H. Dielectric Loss in NaCl Single Crystals under the Simultaneous Action of a.c. and d.c. Voltages. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1973, vol.34, p.1455-1457.

16. Цаль Н.А., Дидик Р.И., Караван Ю.В., Драган О.П. Кинетика радиоллиза щелочно-галогидных кристаллов. - Тезисы докладов 3-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1975, с.289-292;

Цаль Н.А., Дидик Р.И., Романюк Н.Н. Электронно-микроскопическое наблюдение дефектов, возникающих при радиационном разрушении щелочно-галогидных кристаллов. - Докл. АН СССР, 1979, т.244, № 3, с.574-575.

17. Merriam M.F., Wiegand D.A., Smoluchowski R. Volume Expansion and Coloration in X-Irradiated Sodium Chloride. - *J.Phys.Chem.Solids*, 1964, vol.25, p.273-292.

18. Ермаков Г.А., Надгорный Е.М. Отжиг радиационных дефектов в гамма-облученных кристаллах NaCl. - *Физ.твёрдого тела*, 1971, т.13, с.660-662.

19. Naramoto H., Ozawa K., Okada T., Suita T. Correlated Changes of Flow Stress and Optical Absorption in KBr  $\gamma$ -Rayed at LNT. - *Phys.status solidi*, a, 1974, vol.22, p.445-453.

20. Ikeya M., Itch N., Okada T., Suita T. Study of the Enhancement of X-Ray Coloration of NaCl by Divalent Impurities. - *J.Phys.Soc.Japan*, 1966, vol.21, p.1304-1309.

21. Jaque F., Agulló-López F. Anion-Vacancy Processes Occurring after Room-Temperature F-Light Bleaching or Irradiation of NaCl. - *Phys.Rev.*, B, 1970, vol.2, p.4225-4233.

22. Pascual J.L., López F.J., Jaque F., Agulló-López F. Influence of the State of Aggregation of Divalent Cation Impurities on the F-Coloring Kinetics of NaCl: - *J.de phys.*, 1976, Colloque C7, t.37, p.(C7-87)-(C7-88).

23. Hobbs L.W., Saidoh M., Orera V.M. Void Analogues in Irradiated Halides. - In: *International Conference on Defects in Insulating Crystals*. Gatlinburg, 1977, p.172-173.



24. Белова Н.С., Щуралева Е.И., Мелик-Гайказян И.Я. Исследование центров захвата дырок в щелочно-галогидных нитеридных кристаллах люминесцентными методами. - Тезисы докладов 23-й Всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.81.
25. Зирап В.Э., Зарина Г.Я., Круминьш В.Я.  $V_2$ - и  $V_3$ -центры в ШК. - Тезисы докладов 4-го Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1976, ч.1, с.121-122.
26. Voszka R., Watterlich A. Study of V-Centres Stable at Room Temperature in NaCl(Ca) Crystals. - Acta Phys. Hung., 1969, vol.27, p.277-287.
27. Гек Ф. Окрашивание и люминесценция кристаллов NaCl и NaCl-Ag при облучении электронами. - В кн.: Центры окраски. М., 1958, с.188-204.
28. Нурахметов Т.Н. Автореф. дис. на соиск. учен. степени канд. физ.-мат. наук. Тарту, 1978.
29. Scaramelli P. F' and M. Traps in Alkali Halides Studied by Means of Photostimulated Thermoluminescence. - Nuovo Cimento, 1966, vol.45B, p.119-131.
30. Pick H. Über den Einfluss der Temperatur auf die Erregung von Farbsentren. - Ann. der Phys., 1938, Bd.31, S.365-376.
31. Townsend P.D., Mahjoobi A., Michael A.J., Saidoh M. Exciton Luminescence from NaCl. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.4203-4211.
32. Ikeya M. Recombination Luminescence in Alkali Halides Doped with Divalent Cations: ( $V_2$ +e)-Type Emission. Phys. status solidi, b, 1975, vol.69, p.275-284.
33. Белкинд А.И., Календарев Р.И., Бердичевская Г.Д. Комплексное исследование неизотермических релаксационных процессов в щелочно-галогидных кристаллофосфорах твердого тела, 1966, т.8, № 9, с.2532-2535.
34. Jain S.C., Jain V.K. Optical and Electrical Studies of Colloidal and F-Aggregate Centers in Highly Pure KBr Crystals. - Phys. Rev., 1969, vol.181, № 3, p.1312-1318.
35. Озерский В.Я., Кристансон Я.Ж. Исследование превращения и отжига центров окраски в облученных кристаллах NaCl. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1974, № 3, с. 17-19.

36. Калнинь Ю.Х., Озерский В.Я. Энергия активации процесса термического разрушения X-центров в щелочно-галлоидных кристаллах. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1979, № 2, с.39-42.
37. Meseeki A., Vozzka R., Berkes L., Földvari I. Thermodynamical Parameters of Point Defects in NaCl (Ca). - Phys.status solidi, a, 1975, vol.30, p.К87-К89.
38. Нагорный А.А. Термический отжиг F-, V<sub>2</sub>-, V<sub>3</sub>-центров в кристалле KCl. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн. наук, 1979, № 6, с.38-44.
39. Круминьш В.Я., Бауманис Э.А. Генерация и термическое разрушение V<sub>2</sub>-центров в KBr. - Учен.зая.Латв.ун-та, 1975, т.245, с.99-110.
40. Куракина Э.П. Повторное накопление радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах. - Автореф.дис. на соиск.учен.степени канд.физ.-мат.наук. Томск, 1971. 21 с.
41. Hobbs L.W. Point Defect Stabilization in Ionic Crystals at High Defect Concentrations. - J.de phys. Colloque C7, 1976, t.37, p.(C7-3)-(C7-26).
42. Cook J.S., Dryden J.S. The Enthalpy of Migration of Anion Vacancies in Sodium Chloride. - J.Phys.C: Solid State Phys., 1979, vol.12, p.4207-4215.
43. Schulman J.H., Compton W.D. Color Centers in Solids. Pergamon Press. Oxford; London; New York; Paris, 1962, p.368.

Статья поступила 25 октября 1979 года.

## КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ КРИСТАЛЛОВ $\text{NaF}$ , $\text{NaCl}$ И F-ЦЕНТРОВ В ОБЪЕМЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ

Е.А.Котомин<sup>Ж</sup>, А.Л.Шлюгер<sup>ЖЖ</sup>, А.Н.Ермошкин<sup>ЖЖЖ</sup>, Д.Р.Дзелмо<sup>ЖЖ</sup>

Ж НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки  
ЖЖ Химический факультет ЛГУ им.Петра Стучки  
ЖЖЖ Ленинградский государственный университет им.А.А.Жданова

Полуэмпирическими квантовохимическими методами рассчитана электронная структура совершенных кристаллов  $\text{NaF}$ ,  $\text{NaCl}$  и их поверхности, а также F-центра в объеме и на поверхности этих кристаллов. Расчеты выполнены в рамках моделей молекулярного кластера и расширенной элементарной ячейки, используя методы полного пренебрежения дифференциального перекрытия и Малликена-Риденберга. Обсуждаются результаты расчета методом полного пренебрежения дифференциального перекрытия с использованием разных параметризаций. Расчет совершенного кристалла показывает, что ширина запрещенной и р-зон галогена воспроизводится лучше в модели расширенной элементарной ячейки, чем молекулярного кластера. Реалистичное распределение спиновой плотности и положения локального уровня F-центра в объеме относительно зон совершенного кристалла получено только после расширения линейной комбинации атомных орбиталей базиса введением дополнительной волновой функции, центрированной на анионной вакансии. Обсуждается выбор параметров этой функции. Используемая методика может быть полезной также при расчетах сольватированных электронов и центров, содержащих вакансии ( $V_F$  и др.). В расчете поверхности получено отщепление уровней от обеих зон совершенного кристалла, близкое в разных моделях. Расчет F-центров на поверхности с параметрами, калиброванными по расчету объемного F-центра, дал весьма разумные результаты.

### В в е д е н и е

Для изучения электронной структуры сложных (неточечных) дефектов в кристаллах (поверхность кристалла, агрегаты дефектов, молекулярные примеси) широко применяются мо-

лекулярные модели дефектов (модель молекулярного кластера (МК) [1], модель расширенной элементарной ячейки (РЭЯ) [2]). В отличие от традиционных методов расчета дефектов твердого тела [3] эти модели позволяют в рамках одной вычислительной схемы рассмотреть совершенный кристалл и кристалл с дефектом, что необходимо для оценки положения локальных уровней дефекта относительно зон совершенного кристалла. Последняя характеристика все еще часто недооценивается при теоретическом изучении дефектов в кристаллах (в основном посвященном только расчету энергии оптического перехода) и является определяющей для эффективности многих процессов (напр., захват электрона и ионизация локальных центров, туннельная рекомбинация дефектов, хемиллюминесценция при растворении кристалла).

Характерным свойством молекулярных моделей дефектов является необходимость рассмотрения объекта, содержащего большое (порядка нескольких десятков) число электронов, принадлежащих атомам, окружающим дефект. Поэтому, как правило, молекулярные модели рассматриваются в рамках тех или иных полуэмпирических квантовохимических методов. Накопленный опыт изучения дефектов в кристаллах с использованием полуэмпирических методов показывает целесообразность модификации системы параметров, учитывающей специфику кристалла [4,5].

В настоящей работе на примере хорошо изученных объектов (кристаллы NaF, NaCl и F-центры в их объеме) проводится сопоставление двух молекулярных моделей (МК и РЭЯ) в рамках двух существенно различных полуэмпирических методов - метода Малликена-Риденберга (МР) [6] и метода полного пренебрежения дифференциальным перекрытием (ППДП) [7, с.87-124; [8], с.34-43) с использованием различных параметризаций последнего метода. При расчете молекул (в основном органических) методом ППДП традиционно применяется система параметров, предложенная в работе [6]. Применение этих параметров при расчете ионной системы (как молекулы, так и кристалла) критиковалось многими авторами [4,5,9,10].

В недавней работе [10] предложена новая параметризация метода для щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Параметры  $\beta, \xi$  подгонялись соответственно под энергии диссоциации и равновесные расстояния гомоядерных двухатомных молекул ( $Me_2, X_2$ ), а значения  $U_{\mu\mu}$  - под величину дипольного момента молекулы  $MeX$ . Значения полученных параметров приведены в примечании к табл. I. Используемая в [10], с. 73 программа метода ПЦДП отличается от нашей, поэтому мы приводим свои результаты, полученные с этой параметризацией.) Полученные параметры используются для расчета электронной структуры поверхности совершенных кристаллов и F-центров на поверхности.

## I. Совершенные кристаллы

Электронная структура совершенных кристаллов  $NaF, NaCl$  рассматривалась нами в методе ПЦДП с использованием системы параметров [7, с. 87-124] и [10], с. 73]. Кристалл моделировался кластером  $Na_8X_8$ , построенным аналогично [II] и помещенным в поле точечных ионов остатка кристалла. Такой кластер является нейтральным, поэтому выбор числа электронов однозначен и не зависит от предполагаемых зарядов ионов [II].

Эти же объекты были рассмотрены методом МР в рамках моделей МК и РЭЯ. В РЭЯ использовался объект, полученный трансляцией примитивной ячейки  $Na_1X_1$  по трем векторам трансляции  $(a, a, 0), (a, 0, a), (0, a, a)$ ,  $a$  - межатомное расстояние. Эта ячейка передает состояния для зоны проводимости и границ валентной  $p$ -зоны (см. [5]). Используемые в расчете атомные функции и потенциалы ионизации выбраны аналогично [6].

В табл. I приведены результаты расчета в обоих кристаллах ширины валентных  $s$ -зон ( $E_V^s$ ),  $p$ -зон ( $E_V^p$ ), энергий в ее середине ( $E_m^p$ ), ширины запрещенных зон ( $\Delta E_g$ ) и абсолютных значений эффективных зарядов атомов ( $|q|$ ).

Т а б л и ц а I

Результаты расчета характеристик совершенных кристаллов  
NaCl, NaF (в эВ)

Характеристика	ШЦЦП		МК		МР		Эксп. [14]
	8	II*	МК	РЭЯ			
$E_V^S$	1,68	1,80		0,62	1,03		-
$E_V^P$	0,55	0,40		1,64	3,03		4,9
$E_m^P$	-6,1	-7,6		-13,11	-13,39		-11,9
$\Delta E_g$	5,85	9,6		8,78	10,13		11,6
$q$	0,87	0,94		0,84	0,86		0,91 [15]
$E_V^S$	1,34	0,713	2,52	0,87	2,0		-
$E_V^P$	0,61	0,46	1,1	2,80	5,45		4,1
$E_m^P$	-8,85	-9,68	-10,2	-11,8	-11,78		-10,5
$\Delta E_g$	6,33	9,14	7,2	8,6	10,91		8,5
$q$	0,91	0,97	0,90	0,67	0,7		0,76 [16]

Примечания.\* Параметры [II]:  $\xi_{Cl} = 2,033$ ;  $\beta_{Cl} = -14,146$ ;  $\xi_{Na} = 1,05$ ;  $\beta_{Na} = -0,99$ ; остальные по [7].

\*\* Параметры  $\xi_{Na} = 1,05$ ; остальные из [7].  
Из значения полученной ширины запрещенной зоны вычтены значения поляризационных поправок для валентной зоны  $\Delta_p$  и зоны проводимости  $\Delta_n$  ( $\Delta_p[NaF] = 1,5$ ;  $\Delta_p[NaCl] = 1,5$ ;  $\Delta_n[NaF] = 2,1$ ;  $\Delta_n[NaCl] = 2,5$  эВ [13]). Из значения энергии середины валентной p-зоны вычтена поправка  $\Delta_p$ .

Для сопоставления с экспериментальными данными в расчете учтены поляризационные поправки для зон, взятые из работы [12] (см. примечание к табл. I).

Сравнение результатов расчета зон кристаллов NaF, NaCl с двумя выбранными параметризациями ШЦЦП показывает, что предложенная в [10] новая параметризация несущественно улучшает расчетные характеристики совершенного кристалла. По сравнению с экспериментом [13] положение энергетических уровней завышено. Полученная ширина запрещенной зоны отличается от экспериментальной (иногда существенно). Можно

показать, что намного лучшие результаты могут быть получены комбинацией параметров [7] и [10] (см. табл. I).

Ширина валентной  $p$ -зоны весьма занижена и оказывается меньше ширины  $s$ -зоны, что противоречит многочисленным зонным расчетам ШК. Подобная тенденция характерна и для других параметризаций [5]. Приведенная в [10] величина  $\Delta E_g$  (без поляризационных поправок) близка к нашей, тогда как ширина  $p$ -зоны много больше. Некоторая неоднозначность определения ширины зон и различие наших и полученных в [10] результатов связано со свойственными для МК поверхностными состояниями. Полученные в [10] эффективные заряды ( $\approx 0,6$ ) также заметно меньше наших и экспериментальных [14]. Расчет методом МР для той же модели приводит, в отличие от ШК, к заниженным значениям энергии зон и ширины запрещенной зоны. Ширина валентной  $p$ -зоны также оказывается меньше экспериментальной. (Заметим, что заниженная ширина  $p$ -зоны характерна для модели МК, например,  $E_g^0 = 3,03$  эВ для  $\text{NaF}$  в РЭЯ.)

В модели РЭЯ полученные ширины зон лучше согласуются с экспериментальными, но абсолютные значения энергии также занижены. В обеих моделях, основанных на МР полученные ширины  $p$ -зон существенно больше  $s$ -зон. Эффективные заряды во всех расчетах близки к экспериментальной оценке [14].

## 2. F-центр в объеме

Недавние полумпирические расчеты F-центра методом МР в ШК и  $\text{MgO}$  [11, 15], не предполагающие заранее распределения плотности неспаренного электрона и симметрии локального состояния (в отличие от расчетов в рамках точечной решетки [3]), показали существование основного и возбужденного локальных состояний F-центра правильной симметрии с энергией оптического поглощения, близкой к экспери-

ментальной. Таким образом, эти характеристики F-центра определяются только свойствами кристалла (в отличие от примесных атомов). Однако, положение уровня энергии основного состояния F-центра относительно зон совершенного кристалла передается плохо, а доля избыточного электронного заряда в пределах первой сферы вокруг вакансии незначительна, что противоречит экспериментальным данным.

Для корректного воспроизведения указанных свойств рационально в базис ввести дополнительную функцию, центрированную на анионной вакансии. Такой расчет совмещает достоинства традиционного вариационного метода расчета дефектов [3] и возможности учета неточности окружения дефекта, присущего молекулярным методам. Недавно такой расчет впервые был проведен [16], однако авторы не приводят положение уровня в запрещенной зоне и значение спиновой плотности. Поэтому нами предпринят расчет F-центра в объеме кристаллов с включением центрированной функции в базис и без такового.

В модели МК F-центр представляется в виде анионной вакансии, окруженной тремя сферами ионов, учитываемых явно (в рамках квазимолекулы) и остатком кристалла, представляемым в виде точечных ионов с зарядами, полученными при расчете совершенного кристалла. Модель РЭЯ соответствует бесконечному кристаллу с периодически расположенными дефектами, размер РЭЯ (расстояние между ближайшими дефектами) определяется малостью ширины дефектной зоны. Нами была выбрана РЭЯ  $\text{Na}_{27}\text{X}_{26}\text{Va}$  с периодом трансляции дефекта  $3a\sqrt{2}$ .

Для определения положения уровня дефекта в запрещенной зоне совершенного кристалла применялась процедура совмещения глубоких s-зон кластеров с дефектами и без него, описанная в [11].

Для введения центрированной функции необходимо задать несколько параметров. В методе МР это потенциал ионизации, а в ПЦП -  $\beta_F, U_{\mu\mu}^F, \xi_F$ . В [16] параметр  $U_{\mu\mu}^F$  подгонялся, чтобы получить согласие с энергией оптического



поглощения F-центра,  $\xi_F$  соответствует модели точечной решетки и равно 0,587 а.е.,  $\beta_F = -2U_{\mu\mu}^{Me} - \beta^{Me}$ .

По нашему мнению, целесообразно выбрать эти параметры иначе. Рассматривая  $U_{\mu\mu}^F < \mu | -\Delta/2 + V_F | \mu >$  (где  $|\mu\rangle$  - АО, центрированная на вакансии) как параметр, мы можем записать

$$U_{\mu\mu}^F < \mu | -\Delta/2 | \mu > = \xi_F^2/2,$$

так как  $V_F = 0$  для вакансии. Оценки показывают, что величина  $\xi_F$ , полученная в рамках точечной решетки, завышена; нами получено значение  $\xi_F$  с учетом неточности ионов окружения МК и перераспределения заряда избыточного электрона, которое оказывается в NaCl равным 0,543 а.е., что хорошо согласуется со значением 0,521, полученным в работе [17] (ср. с 0,64 а.е. для точечного потенциала [10]). Таким образом, параметры  $U_{\mu\mu}^F$  и  $\xi_F$  для центрированной функции  $|\mu\rangle$  могут быть определены достаточно однозначно, а один оставшийся свободный параметр  $\beta_F$  можно варьировать, добиваясь хорошего воспроизведения спиновой плотности электрона F-центра на ближайших сферах, известной по данным ЭПР [3] (изменение  $\beta_F$  приводит также к изменению положения уровня F-центра). Однако оказывается, что величина  $\beta_F$ , в отличие от  $\xi_F$  и  $U_{\mu\mu}^F$ , очень сильно зависит от параметризации, использованной в расчетах идеального кристалла. Так, предположение о слабой связи избыточного электрона с атомами кластера, неявно использованное в [10, 16] и соответствующее малым значениям  $\beta_F$  (напр., - 2,5 эВ в расчетах F-центра в NaCl [10] или +0,8 эВ для KCl в [16]), приводит к сильно заниженным значениям спиновой плотности. На катyonных первой сферы и анионах второй сферы в NaCl ( $c\xi_F = 0,543$  и  $\beta_F = -0,5$  и параметрами для атомов кластера по [10]) получаются значения 0,0073 и 0,0017 соответственно, в то время как экспериментально определены значения 0,0528 и 0,028 [3]. При этом значение одноэлектронной энергии для избыточного электрона неплохо согласуется с экспериментом. Варьирование  $\beta_F$  при предположении о слабой связи ( $\beta_F = (+2) - (-1,5)$  эВ, параметризация ионов кластера по [10] не приводит к существенному улучшению указанных характеристик F-центра.

Хорошее согласие с экспериментальными значениями спиновой плотности и положения уровня F-центра относительно середины валентной p-зоны получено нами при использовании достоинств обеих схем параметризации [7,10]. Например, для NaCl были использованы параметры  $\xi_{Na}$  и  $\xi_{Cl}$  из [10], а параметры  $\beta_{Na}$ ,  $\beta_{Cl}$ ,  $U_{\mu\mu}^{Na}$ ,  $U_{\mu\mu}^{Cl}$  - из [7]. При этом значения спиновой плотности оставили соответственно для первой и второй сферы 0,0667 и 0,0306, что в рамках использованного метода ПЦД можно считать хорошо согласующимся с экспериментом и может служить указанием на сильную связь избыточного электрона с окружением (величины  $\beta_F$  и  $\beta_A$  входят в  $\beta_{\mu\nu}$  аддитивно). Заметим, что эти же параметры дают лучшие, чем в [7,10], результаты для совершенного кристалла.

В табл.2 приведены расстояния от основного состояния F-центра до зон совершенного кристалла (с учетом поляризационных поправок). Видно, что без включения центрированной функции положение основного состояния в обоих методах завышено. Включение же центрированной функции приводит к гораздо лучшему согласию с экспериментальными данными (последние оценивались, исходя из энергий оптической ионизации дефекта и ширины запрещенной зоны). Учет неточности окружения F-центра приводит к заметному повышению энергии основного состояния ( $\approx 2,5$  эВ) по сравнению с моделью жесткой точечной решетки [3], что значительно улучшает согласие с экспериментом.

При расчете электронной структуры кристалла с F-центром методом МР параметры были выбраны по аналогии с параметрами для метода ПЦД. Показатель экспоненты для центрированной на вакансии функции F-центра был взят соответствующим модели точечной решетки: в кристалле NaF 0,46 и в кристалле NaCl 0,387. В качестве потенциала ионизации была взята кинетическая энергия электрона, захваченного вакансией. (Эта величина для кристалла NaF составляет 2,879 эВ и для NaCl - 2,037 эВ.) Приведенные в табл.2 значения обнаруживают удовлетворительное согласие с экспери-

Т а б л и ц а 2

Результаты расчета основного состояния F-центра относительно зон совершенных кристаллов NaF, NaCl соответственно

Характеристика	МК		ШДП		MP <sup>ж</sup>		Эксп.	
					МК	РЭЯ		
	I	II	I	II	I			
$E_m^F$	6,28	8,9			6,95	8,8	3,9	7,6 [13]
$E_c^F$	3,5	0,9			1,84	0	7,3	6,5
$ P_{\mu\mu}^\alpha $	0,87	0,120						
с.п.к.	0,0279	0,120						0,0906 [3]
с.п.а.	0,005	0,067						0,0230
	I	II	III					
$E_m^F$	7,0	8,5	4,2	7,5	II, I	5,96	7,4	
$E_c^F$	2,38	0,88	3,52	2,5	-1,04	4,95	3,1	[13]
$ P_{\mu\mu}^\alpha $	0,98	-	0,28					
с.п.к.	0,0073	0,156	0,0657					0,0528 [3]
с.п.а.	0,0017	0,005	0,0305					0,0286

Примечания. I - с включением центрированной функции в базис, II - без включения. В обоих случаях  $\xi_{Na}$ ,  $\beta_{Na}$  взято из [10], остальные - из [7], III - с центрированной функцией (параметры см. в тексте). с.п.к. (а) - спиновая плотность на катионах (анионах).  $E_m^F$  - расстояние уровня F-центра от середины валентной зоны.  $E_c^F$  - расстояние уровня F-центра от дна зоны проводимости.

Метод MP не позволяет достоверно оценить распределение спиновой плотности.

ментом в тех случаях, когда рассматривался объект с центрированной функцией. Результаты для кластеров без центрированной функции (в особенности положение основного уровня F-центра) убедительно демонстрирует необходимость

Из сравнения с расчетами метода ШДП видно также, что использование  $\xi_r$ , учитывающей электронную структуру окружения F-центра, дает существенно лучшие результаты.

включения центрированной функции при изучении электронной структуры F-центров и, по-видимому, всех центров, включающих вакансии.

### 3. Расчеты электронной структуры поверхности кристалла $\text{NaF}$

В модели МК поверхность (001) кристалла моделировалась кластером  $\text{Na}_8 \text{X}_8$  со структурой, описанной в разделе I. Различие заключалось в поле окружения, которое моделировало расположение ионов в поверхностном слое и в трех слоях под поверхностью. Постоянные Маделунга для четырех слоев составляют соответственно 1,6813; 1,7553; 1,7476 и 1,7476, т.е. поле точечных ионов окружения для атомов в третьем слое под поверхностью (001) практически уже не отличается от поля в узле объема кристалла. Расчеты показывают также, что учет дальнейших членов в разложении поля точечных ионов кристалла вблизи узла решетки в ряд по мультиполям не приводит к заметным изменениям в диагональных матричных элементах фокиана. В расчетах объема использованы два варианта вычисления поля точечных зарядов кристалла в узле, принадлежащем кластеру.

В первом случае учитывалось возможное отличие зарядов на атомах, принадлежащих различным плоскостям, параллельным поверхности кристалла. В этом случае можно показать, что поле всего кристалла в катионном узле на поверхности имеет вид

$$\alpha_0 V_S = 1,6085 Q_0 + 0,07382 Q_1 - 0,007818 Q_2 + 0,007044 Q_3,$$

где  $Q_{0,1-3}$  - заряды на атомах, соответственно, на поверхности и 1-м, 2-м и 3-м слоях под поверхностью кристалла. (Заряды  $Q$  самосогласовывались в процессе расчета.)

Во втором случае поле в узле, принадлежащем кластеру, бралось в виде  $M_i Q/\alpha_0$ , где  $M_i$  - постоянная Маделунга  $i$ -й

Т а б л и ц а 3

Величина максимального отщепления (в эВ) уровней  $W$  и ширина  $s$ -,  $p$ -зон  $\Delta$  в NaF

Параметр	М о д е л ь М К				Модель РЭЯ	
	Метод ППДП, поле кристалла по I способу		Метод МР, поле кристалла по II способу			
	$p$ -зона	$s$ -зона	$p$ -зона	$s$ -зона	$p$ -зона	$s$ -зона
$W$	0,28	0,37	1,37	1,1	0,64	0,9
$\Delta$	0,12	0,10	0,13	2,8	0,65	-

плоскости (см. выше);  $Q$  - самосогласованный заряд на атоме, полученный в расчетах электронной структуры бесконечного NaF.

Сопоставление одноэлектронных энергий (МО) кластеров, моделирующих совершенный кристалл и поверхность, показывает, что происходит отщепление двух групп уровней - от вершины валентной зоны и дна зоны проводимости. Первые из них, шесть дырочных уровней, образованы в основном  $2p-AO$  двух поверхностных галогенов, соответствующие  $AO$  атомов других плоскостей вносят лишь небольшой вклад ( $\approx 30\%$ ). Два электронных уровня имеют аналогичную природу. Результаты расчетов приведены в табл.3. (Наблюдается существенная зависимость сходимости в расчетах по методу ППДП от точности первого приближения при построении фокиана.)

Полученные выше результаты хорошо согласуются с результатами работы [18, с.87], где была рассмотрена простая электростатическая модель образования поверхностных состояний различных классов соединений.

Для изучения поверхностных состояний в модели РЭЯ поверхность (001) моделировалась бесконечной в двух направлениях пластиной, состоящей из 5 слоев. РЭЯ включала 40 атомов:  $(Na_4 F_4)_5$  и была построена двухкратным растяже-

нием примитивной ячейки  $(Na, X_1)_5$  в двух направлениях. Такая ГЭЯ передает точки  $\Gamma$ ,  $X$  и  $M$  в обычной классификации состояний в зоне Бриллюэна, соответствующей плоской квадратичной решетке. Учет состояний в этих точках позволяет удовлетворительно аппроксимировать электронную плотность; растяжение примитивной ячейки вчетверо в двух направлениях приводит к очень незначительному изменению энергий в точках  $\Gamma$ ,  $X$  и  $M$ , т.е. в случае ионных систем и поверхности  $(001)$  включение 5 слоев уже достаточно для изучения свойств полубесконечного кристалла.

Как и в модели МК, в РЭЯ также воспроизводится отщепление электронных и дырочных состояний от зоны проводимости и валентной зоны соответственно. Однако как величина отщепления, так и структура поверхностных уровней в двух моделях различна.

В точке  $\Gamma$  отщепление от валентной  $p$ -зоны составляет 0,34 эВ, в точке  $X$  ( $2\pi/a_0(1,0)$ ) - 0,46 эВ, а в точке  $M$  ( $2\pi/a_0(1/2, 1/2)$ ) - 0,64 эВ. Ширина поверхностной дырочной зоны составляет 0,65 эВ. Отщепление от дна зоны проводимости в точке  $\Gamma$  составляет 0,9 эВ.

Оказывается также, что по структуре МО дырочные состояния являются, в отличие от ШДП - МК, чисто поверхностными, в электронные же состояния вклад поверхностных АО является преимущественным ( $\approx 70\%$ ). Полученные в модели РЭЯ результаты находятся в качественном согласии с расчетом поверхностных состояний в кристалле KCl методом функций Грина [19]. Сопоставление результатов моделей МК и РЭЯ затруднено неопределенностью значения волнового вектора в модели МК. Распределения электронной плотности, полученные в рамках обеих моделей, хорошо согласуются: отличие зарядов атомов в различных плоскостях невелико (0,01-0,02 е.), в обеих моделях наблюдается некоторое накопление отрицательного заряда в поверхностной плоскости. Сопоставление результатов, полученных в разных моделях, показывает, что первый способ расчёта поля точечных зарядов кристалла на узле, принадлежащем кластеру, приводит к более реальным результатам.

4. Расчеты  $F_3$ -центров на поверхности NaF

Расчеты  $F_3$ -центров на поверхности кристалла NaF проведены по методике, изложенной в разделе 2 для объемных дефектов в рамках моделей МК и РЭЯ. Учет поля точечных зарядов ионов, не включенных в кластер, проводился аналогично тому, как это сделано в расчетах электронной структуры поверхности кристаллов (раздел 3). В рамках модели МК  $F_3$ -центр на поверхности моделировался кластером, содержащим 26 атомов и АО, центрированной на анионной вакансии на поверхности кристалла. Сопоставление результатов расчета  $F_3$ -центров показывает правильную тенденцию изменения положения основного уровня  $F_3$ -центра при переходе от объема к поверхности. Так, в расчете методом ПЦП уровень  $F_3$ -центра поднимается на 1,8 эВ, при этом распределение спиновой плотности существенно не меняется.

В методе МР указанная тенденция также передается: смещение уровня  $F_3$ -центра составляет 1,4 эВ.

В модели РЭЯ  $F_3$ -центр представляется ячейкой  $\text{Na}_{46}\text{F}_{38}\text{V}_{12}$ . Такая ячейка содержит 5 слоев кристалла и обеспечивает значительное расстояние между дефектами  $4a_0$ , т.е. 18,92 а.е. Смещение уровней  $F_3$ -центра составляет 1,9 эВ, что хорошо согласуется с результатами кластерных расчетов. Это согласие косвенным образом подтверждает, что в кристалле, построенном из указанных РЭЯ, вакансии настолько удалены, что практически не взаимодействуют.

## Выводы

I. Применение центрированной функции необходимо при расчете структуры дефектов, содержащих вакансии, а также гидратированного электрона в растворе. При этом показатель экспоненты функции следует выбрать с учетом неточности окружения дефекта.

2. Требуется более совершенная параметризация метода ПШП. С целью получения характеристик только дефектов, возможно, следует калибровать параметры метода не под двухатомные молекулы (как в [7,10]), а непосредственно под характеристики совершенного кристалла с последующим использованием этих параметров при расчете дефекта.

3. Сопоставление результатов расчета поверхностных состояний в рамках моделей МК и РЭЯ затруднено из-за неопределенности значения волнового вектора в модели МК.

4. Сравнение расчета совершенного кристалла в рамках моделей МК и РЭЯ показывает, что во второй модели ширина валентной зоны вследствие учета трансляционной симметрии кристалла существенно больше. С другой стороны, расчет заряженных дефектов (напр.,  $V_K$ -центров) в рамках модели РЭЯ невозможен. Поэтому представляется целесообразным их расчет в модели МК, но с предварительной калибровкой параметров по РЭЯ.

Авторы благодарны докт. физ.-мат. наук Р.А. Эварестову за стимулирующее обсуждение работ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Bramanti D., Mancini M., Ranfagni R. Molecular-Orbital Model for KCl:Ti. - Phys. Rev. B: Solid State, 1971, vol.3, p.3670-3675.

2. Добротворский А.М., Эварестов Р.А. Теоретическое рассмотрение электронной структуры кристаллов с дефектами на основе метода молекулярных орбиталей. - Вестник ЛГУ, 1972, № 22, с.45-51.

3. Петрашень М.И., Абаренков И.В., Березин А.А., Эварестов Р.А. Применение схемы Хартри-Фока для расчета электронных центров в ионных кристаллах. - В кн.: Проблемы теоретической физики. Вып. I. Л., 1973, с.208-263.

4. Jennison D.R. Use of the CNDO MO Method to Calculation of Point Defects in Crystalline Solids. - Ph.D. Thesis, Rensselaer Polyt. Inst. N.Y., 1974.



5. Evarestov R.A., Lovchikov V.A. LUC Calculations of Solids in the CNDO Approximation. - *Phys.status solidi*, b, 1977, vol.79, No.2, p.743-751.

6. Дяткина М.Е., Розенберг Е.Л. Строение молекул и химическая связь. Т.2. М., 1974. 134 с.

Evarestov R.A., Ermoshkin A.N. LUC Calculations of the Band Structure of Ionic Crystals Using MR Approximation. - *Phys.status solidi*, b, 1978, vol.86, p.47-54.

7. Pople J.A., Beveridge D.L. Approximate Molecular Orbital Theory. - N.Y., 1970. 350 p.

8. Губанов В.А., Жуков В.П., Литинский А.О. Полуэмпирические методы молекулярных орбиталей в квантовой химии. М., 1976. 243 с.

9. Head J., Mitchell K., Williams M. Some Comments on the Parametrization of the CNDO Method for LiF. - *Mol.Phys.*, 1975, vol.29, No.6, p.1929-1932.

10. Jain U. Radiation Damage and Defect Agregation in Alkali Halides. - AERE Technical Preprint 693, Harwell, 1977, 150 p.

11. Ermoshkin A.N., Kotomin E.A., Evarestov R.A. Molecular Cluster Approach to Magnesium and Calcium Oxide Crystals. - *Phys.status solidi*, b, 1975, vol.72, No.2, p.787-794; 1976, vol.73, p.81-88.

12. Du Prê F., Hutner R.A., Rittner E.S. Concerning the Work of Polarization in Ionic Crystals of the NaCl Type. - *J.Chem.Phys.*, 1950, vol.18, No.3, p.379-380.

13. Poole R.T., Liesegang J., Leckey R.C.G., Jenkin J.G. Electronic Band Structure of the Alkali Halides I. Experimental Parameters. - *Phys.Rev.B: Solid State*, 1975, vol.11, No.12, p.5179-5190.

14. Бацанов С.С. Система электроотрицательностей и эффективные заряды атомов в кристаллических соединениях. - *Ж.неорганической химии*, 1975, т.20, вып.10, с.2595-2600.

15. Эварестов Р.А., Ермошкин А.Н. К расчету энергий оптических переходов в кристаллах с дефектами на основе самосогласованных расчетов молекулярных моделей. - *Оптика и спектроскопия*, 1976, т.40, вып.3, с.610-613.

16. Itoh N., Stoneham A.M., Barker A.H. The Initial Production of Defects in Alkali Halides. - *J.Phys.C:Solid State Phys.*, 1977, vol.10, p.4197-4209.

17. Березин А.А. Полуэмпирическая модель в теории радиационного распада возбужденного F-центра. - Вестник ЛГУ, 1970, № 4, с.38-46.

18. Дэвисон С., Левин Дж. Поверхностные (таммовские) состояния. М., 1973. 230 с.

19. Завт Г.С., Сако Т.Я. Поверхностные состояния ионного кристалла KCl. - Физ. твердого тела, 1972, т.14 с.2897-2905.

Статья поступила 19 марта 1979 года.

СЛУЧАЙНЫЕ ПОКРЫТИЯ И АНАЛИЗ КИНЕТИКИ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ  
ЯВЛЕНИЙ С УЧЕТОМ МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНОСТИ БЕЗ ОГРАНИЧЕНИЙ,  
НАЛАГАЕМЫХ МАКРОКИНЕТИЧЕСКИМ ПРИВЛИЖЕНИЕМ

А.А.Гайлитис  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Методы и терминология геометрических вероятностей (случайных множеств) применяются для вывода кинетических уравнений, описывающих моно- и бимолекулярные рекомбинационные процессы, а также их суперпозиции с произвольными весами.

Получено общее уравнение, описывающее кинетику рекомбинации дефектов (или частиц), например, типов А и В при начальном пуассоновском распределении А и В в объеме кристалла. Функциональный вид уравнения не зависит от типа рекомбинационного взаимодействия А и В.

Получено также общее уравнение, учитывающее моно- и бимолекулярность кинетики; оно содержит член, учитывающий отличие распределения расстояний между генетическими А и В от распределения расстояния между А и В, принадлежащим разным генетическим парам.

Учитывая, что последняя модель - простейшая модель неравновероятного распределения А и В, можно полагать: при всех других неравновероятных распределениях А и В кинетические уравнения будут еще более сложными.

Выполнены оценки параметров, определяющих действительную скорость рекомбинации А и В в начальных стадиях кинетики рекомбинационных явлений.

## В в е д е н и е

Зависимость кинетики рекомбинации свободных носителей с локализуемыми от их начального распределения в объеме кристалла проанализирована в работе [1], не содержащей теории кинетики туннельной рекомбинации. Схема возбужденного фосфора ([1], рис.47) - основа для построения модели, в которой скорость рекомбинации частиц (или дефек-

тов) типа А и В определяется скоростью поступления подвижных частиц (напр., В) в часть объема, которая является объединением сфер рекомбинации, описанных вокруг частиц типа А.

С более абстрактной точки зрения скопления выпуклых тел, хаотически распределенных в пространстве, рассматривались в математике [2], а также при анализе процессов накопления радиационных дефектов в кристаллах [3-5]; использование стандартных методов теории вероятностей [6-8] в таких случаях оказалось недостаточным.

В теории кинетики туннельной рекомбинации последовательное применение вероятностных методов начато в [9], однако при этом была рассмотрена только простейшая модель равновероятного распределения А и В по объему. В [9], а также в общей теории [1] и в других работах осталось невыясненным, что при переходе от простейшей модели к более сложным должно быть изменено: функциональный вид уравнений, параметры или даже вся существующая математическая теория должна быть другой, способной объяснить целый ряд проблем.

В [10,11] было установлено, что многие недостатки существующей теории устраняются только последовательным применением вероятностного подхода, т.е. теории [12,13].

Цель настоящей работы следующая. Исходя из предположения, что аналогично уравнениям бимолекулярной, смешанной и мономолекулярной кинетики туннельной рекомбинации существуют уравнения, пригодные в более общей ситуации, привести по возможности более строгие доказательства последних. Можно полагать, что такой подход позволит обобщить и расширить класс обратных задач, по сравнению с рассмотренными в [14].

Основные уравнения кинетики туннельной рекомбинации в терминологии покрытий

Переведем известные результаты в новую терминологию с целью их обобщения в следующих разделах работы.

Пусть задано распределение заполненных состояний  $A$  в хаотической смеси  $B$  при  $N_A \ll N_B$ ; тогда вероятность выживания фиксированного  $A$  к моменту  $t$ , усредненная по окружению  $[9, 10]$ , имеет вид

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B \bar{V}(t)}, \quad (1)$$

где  $\bar{V}(t) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-W(r)t}) 4\pi r^2 dr = \frac{4}{3} \pi r_0^3 \ln^3(W_0 t) -$  (1a)

некоторый фиктивный объем, "покрываемый" неподвижной  $A$  за время  $t$ . При анализе случая произвольных соотношений  $N_A(t)$  и  $N_B(t)$  в  $[10, 11]$  получена формула

$$\langle \bar{Q}_I(t) \rangle = e^{-\int_0^t N_{I'}(t') \frac{d\bar{V}}{dt'} dt'}, \quad (2)$$

где  $(I, I') = (A, B)$ , равносильная уравнению бимолекулярной кинетики рекомбинации  $A$  и  $B$

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = \frac{dN_B(t)}{dt} = -N_A(t)N_B(t) \frac{d\bar{V}}{dt}. \quad (3)$$

Подобные уравнения с иным обозначением коэффициента при  $N_A(t)N_B(t)$  получены и в случае других типов рекомбинационного взаимодействия [1]. Независимо от интерпретации коэффициента в частных случаях видно, что он является производной некоторого объема по времени в случае любого типа рекомбинационного взаимодействия  $A$  и  $B$ . В [10] при рассмотрении рекомбинации хаотической смеси генетических пар  $AB$  при заданной плотности  $\gamma = 1/P_{AB}$  - функции  $p(r)$  - получено более общее уравнение

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = \frac{dN_B(t)}{dt} = -N_A(t)N_B(t) \frac{d\bar{V}}{dt} - N_A(0) e^{-2 \int_0^t (N_A(t') - 1) \frac{d\bar{V}}{dt'} dt'} \left[ \frac{d\bar{V}}{dt} \frac{d\bar{V}}{dt} \right] (4)$$

где  $\frac{d\psi}{dt} = \int_0^{\infty} p(r) e^{-W(r)t} W(r) dr$  - функция, которую обычно называют средней скоростью мономолекулярной рекомбинации. При определенных в [10] условиях из (4) получается обычное кинетическое уравнение, описывающее мономолекулярную туннельную рекомбинацию пар АВ :

$$\frac{dN_{AB}}{dt} = -N_{AB}(0) \frac{d\psi}{dt} = -N_{AB}(0) \int_0^{\infty} p(r) e^{-W(r)t} W(r) dr, \quad (5)$$

которое подробнее рассмотрено в работах [10, 15].

В следующих разделах рассмотрим вывод соотношений типа (1-5), не задаваясь определенным, фиксированным типом рекомбинационного взаимодействия фиксированных систем частиц типа А и В, а также не фиксируя характер движения частиц А при неподвижных В.

Вместо  $\frac{d}{dt} \tilde{V}(t)$  и  $\frac{d\psi}{dt}$  будут введены функции, утончение которых необходимо только при фиксировании типа рекомбинационного взаимодействия А и В.

### Средние от покрытий и основные соотношения бимолекулярной кинетики рекомбинации хаотической смеси А и В при их произвольном рекомбинационном взаимодействии

Для определенности положим, что В фиксированы, но А совершают движение по путям  $g \in \mathcal{G}$  (не обязательно диффузионного типа!). Вероятность выживания А, двигающегося по  $g_j$  есть

$$Q_{Ag_j}(t) = e^{-N_B V g_j(t)}, \quad (6)$$

где  $V g_j$  - объем, покрытый эффективной областью взаимодействия А и В.

Пусть возможен только дискретный набор путей  $g_1, \dots, g_n$ , тогда

$$\langle Q_A(t) \rangle = \sum_{j=1}^n e^{-N_B V g_j(t)} p_j\{g_j, t\}, \quad (7)$$

где  $P_j\{g_j, t\}$  - вероятность реализации пути  $g_j$ ;  $\sum_{j=1}^r P_j = 1$ .  
 Переходя к несчетному множеству путей  $g$ , получим, что

$$\langle Q_A(t) \rangle = \int_{\mathcal{G}} e^{-N_B V_g(t)} D\{g(t)\}, \quad (8)$$

где  $D\{g(t)\}$  - дифференциальный элемент вероятностной меры в  $\mathcal{G}$ , зависящий от характера движения  $A$ . Легко заметить, что при  $N_B = \text{const}$ ,  $N_A \ll N_B$

$N_A(t) = N_A(0) \langle Q_A(t) \rangle$ , но в общем случае следует доказать соотношение, внешне аналогичное (2).  
 Определив среднее

$$\langle V(t) \rangle \stackrel{\text{def}}{=} \int_{\mathcal{G}} V_g(t) D\{g(t)\}, \quad (9)$$

заметим, что полезно ввести чисто формальную величину  $\hat{V}_{AB}(t)$ , определяемую при помощи

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B \hat{V}_{AB}(t)} \int_{\mathcal{G}} e^{-N_B V_g(t)} D\{g(t)\}. \quad (10)$$

Очевидно, что  $\langle Q_A(t) \rangle > e^{-N_B \langle V(t) \rangle}$ , и что в силу неравенства  $\hat{V}_{AB}(t) < \langle V(t) \rangle$  и соотношение

$$\hat{V}_{AB}(t) = -\frac{1}{N_B} \ln \int_{\mathcal{G}} e^{-N_B V_g(t)} D\{g(t)\} = \frac{1}{N_B} \ln \left( \frac{1}{\langle Q_A(t) \rangle} \right).$$

Ясно, что в (10), переходя от интегрирования по мере в  $\mathcal{G}$  к интегрированию по мере в множестве значений  $V_g$

$$\langle Q_A(t) \rangle = \int_0^{\infty} e^{-N_B V_g(t)} d\mathcal{G}\{V_g(t)\}. \quad (11)$$

В случае, когда  $V(t)$  в множестве своих значений распределен в окрестности  $\langle V(t) \rangle$  с дисперсией  $d^2 = N_B^{-2}$ ,

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B \langle V(t) \rangle};$$

тогда среднее от функции может быть заменено функцией от среднего. Кроме того, из (10) видно, что при  $t \rightarrow 0$  всегда  $\hat{V}(t) \rightarrow \langle V(t) \rangle$ , а также всегда выполнено соотношение

$$\langle Q_A(t) \rangle = 1 - (1 - e^{-N_B V g_0}) \int_{\mathcal{G}'} D\{g(t)\}, \quad (12)$$

где  $\mathcal{G}' = \mathcal{E}\{g(t) : Vg(t) \geq Vg_0(t)\}$ .

Плотность распределения  $V(t)$  в множестве своих значений в настоящее время неизвестна. Предполагая ее симметричной относительно  $\langle V(t) \rangle$ , получим, что

$$\langle Q_A(t) \rangle \leq \frac{1}{2} + \frac{1}{2} e^{-N_B \langle V(t) \rangle}, \quad (13)$$

$$e^{-N_B \langle V(t) \rangle} \leq \langle Q_A(t) \rangle \leq \frac{1}{2} (1 + e^{-N_B \langle V(t) \rangle}). \quad (13a)$$

Вопросы оценки  $\hat{V}(t)$  по среднему покрытию  $\langle V(t) \rangle$  более подробно рассматривать не будем; в [II] показано, что  $\hat{V}(t)$  оценивается из опытных данных. При построении общей теории можно положить  $\hat{V}(t)$  известным. Тогда при  $N_A \ll N_B$  в силе

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B \hat{V}(t)}, \quad (14)$$

а при  $N_B \ll N_A$  в силе  $\langle Q_B(t) \rangle = e^{-N_A \hat{V}(t)}$ . (15)

Основной задачей является обобщение уравнения (3) на случай произвольного соотношения  $N_A(t)$ ,  $N_B(t)$ . Используя основные идеи из [10], рассмотрим вероятность выживания A и B в их хаотической смеси, когда  $N_A$  и  $N_B$  не остаются постоянными именно из-за рекомбинации.

При выводе общих соотношений достаточно просто полагать, что взят наугад выбранный элемент (напр., частица типа A) в хаотической смеси противоположных, концентрации которых меняется по закону  $N_B(t)$ , при этом не уточняя причины изменения.



Разделим  $(0, t)$  на  $n$  частей  $\Delta t = \frac{t}{n}$  и положим  $\bar{J}_{n+1}(t)$  событие: "А не рекомбинировала ни с одной частицей из  $N_B(t)$  за  $(0, t)$ "; но  $\bar{J}(t_j)$  - событие: "А не рекомбинировала ни с одной частицей В из числа  $\left| \frac{dN_B}{dt} \Delta t \right|$  за время  $t_j$ ". Тогда, согласно [7-9],

$$P\{\bar{J}_{n+1} \cap (\bigcap_{j=1}^n \bar{J}_j)\} = e^{-N_B(t)\hat{V}(t)} \prod_{j=1}^n e^{\frac{dN_B}{dt} \hat{V}(t_j) \Delta t}, \quad (16)$$

и, переходя к пределу,

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B(t)\hat{V}(t)} \lim_{n \rightarrow \infty} \prod_{j=1}^n \{f(t_j')\}^{\frac{t}{n}},$$

где  $f(t_j') = e^{\frac{dN_B}{dt} \hat{V}(t_j')}$ .

Учитывая, что по общей теории  $\mathcal{P}$  - интегрирования [16]

$$\lim_{\substack{n \rightarrow \infty \\ \text{sup} \Delta t_j \rightarrow 0}} \prod_{j=1}^n \{f(t_j)\}^{\Delta t_j} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^t f(t) dt,$$

где  $\int_0^t f(t) dt = e^{\int_0^t \ln f(t) dt}$ ,

поэтому

$$\langle Q_A(t) \rangle = e^{-N_B(t)\hat{V}(t)} e^{\int_0^t \frac{dN_B}{dt'} \hat{V}(t') dt'} = e^{-\int_0^t N_B(t') \frac{d\hat{V}}{dt'} dt'}. \quad (17)$$

Подобное соотношение, но действительное только при туннельной рекомбинации А и В, менее строгим способом доказано в [10]. Из (17), а также из получаемого из (17) заменой в нем

А и В -  $\langle Q_B(t) \rangle = e^{-\int_0^t N_A(t') \frac{d\hat{V}}{dt'} dt'}$  (18)

следует, что

$$\frac{d\hat{V}}{dt} = \frac{1}{N_B(t) \langle Q_A(t) \rangle} \frac{d}{dt} \langle Q_A(t) \rangle = \frac{1}{N_A(t) \langle Q_B(t) \rangle} \frac{d}{dt} \langle Q_B(t) \rangle,$$

оттуда следует обычное уравнение

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dN_B}{dt} = -N_A(t)N_B(t) \frac{d\hat{V}}{dt} \quad (19)$$

Из (19) легко получить, что при  $N_A(0) = N_B(0) = N(0)$  для больших времен, когда  $N(0)\hat{V}(t) \gg 1$ , влияние  $N(0)$  становится ничтожным и для больших  $t$  всегда  $N(t) \approx [\hat{V}(t)]^{-1}$ . В следующем разделе будут приведены доказательства того, что (19) действительно при простейшем отклонении распределения А и В от равновероятного.

### Средние от покрытий и вывод основных уравнений кинетики с учетом моно- и бимолекулярности

Рассмотрим хаотическую смесь генетических пар АВ, если плотность распределения расстояний  $r = |\vec{r}_{AB}|$  задана функцией  $p(r)$ . Общие характеристики модели, считая А и В неподвижными, приведены в [10] и повторно поясняться не будут.

Учитывая движение частиц типа А, оказывается, что следить за перемешиванием пар нет необходимости - для построения общей теории достаточно ввести вероятность  $W_{AB}(r, t)$  того, что пара АВ, элементы которой при  $t = 0$  были на расстоянии  $r$ , не рекомбинировала мономолекулярно при условии, что А и В пары сохранились, несмотря на возможность их рекомбинации также по остальным путям.

Обозначим

$$P_{AB}(r, t) = 1 - W_{AB}(r, t). \quad (20)$$

Элементы всех пар АВ, расположенные в начальный момент времени  $t$  на расстоянии  $r = |\vec{r}_{AB}|$  друг от друга, при всех  $t > 0$  располагаются на расстояниях  $r \pm r$ .

Важно то, что для построения теории нет необходимости следить за перемешиванием пар; достаточно ввести вероятность  $W_{AB}(r, t)$  (20), вообще не уточняя тип рекомбинационного взаимодействия А и В.

Подобно результатам [10], используя общую теорию [7,9], получим, что вероятность того, что генетическая пара АВ, элементы которой при  $t = 0$  расположены на расстоянии  $r$ , сохранилась к моменту  $t$ ,

$$P\{t_{AB} > t\} = W_{AB}(r,t) e^{-\int_0^t (N_A(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} e^{-\int_0^t (N_B(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'}, \quad (21)$$

и из числа  $\eta(r,0) dr = N_0 p(r) dr$  элементов сохранились

$$\eta(r,0) W_{AB}(r,t) dr e^{-\int_0^t (N_B(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} e^{-\int_0^t (N_A(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} \quad (22)$$

Ясно, что тогда  $\left[ \frac{d}{dt} \eta(r,t) \right] dr = -\eta(r,0) dr e^{-\int_0^t (N_A(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'}$

$$\times e^{-\int_0^t (N_B(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} \left\{ \frac{\partial P_{AB}(r,t)}{\partial t} + (1-P_{AB}(r,t)) [N_A(t) + N_B(t) - 2] \frac{d\hat{v}}{dt} \right\}. \quad (23)$$

Скорость образования одиночных элементов пар - частиц типа А (или В) равна  $\frac{dN_1}{dt}$  - скорости рекомбинации В (или А), входящих в генетические пары АВ, с А (или В), принадлежащими другим парам, или являющимися одиночными, но

$$\frac{dN_1}{dt} = (N(t)-1) \frac{d\hat{v}}{dt} e^{-2 \int_0^t (N(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} \int_0^\infty \eta(r,0) (1-P_{AB}(r,t)) dr. \quad (24)$$

Далее положим, что  $N_A(t) = N_B(t) = N(t)$ . Интегрируя (23), получим, что

$$\int_0^\infty \frac{d}{dt} \eta(r,t) dr = e^{-2 \int_0^t (N(t')-1) \frac{d\hat{v}}{dt'} dt'} \left\{ \eta(r,0) \frac{\partial P_{AB}}{\partial t} dr + \right. \quad (25)$$

$$\left. + 2(N(t)-1) \frac{d\hat{v}}{dt} \int_0^\infty \eta(r,0) (1-P_{AB}(r,t)) dr \right\}.$$

Но, учитывая образование и распад одиночек,

$$\frac{dN_1}{dt} = -N(t)N_1(t)\frac{d\vartheta}{dt} + (N(t)-1)\frac{d\vartheta}{dt} e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \int_0^\infty n(r,0)W_{AB}(r,t) dr. \quad (26)$$

Общее число состояний (напр., типа А) к моменту  $t$

$$N(t) = N_1(t) + e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \int_0^\infty n(r,0)W_{AB}(r,t) dr. \quad (27)$$

Дифференцируя (27) и учитывая (25), (26) и (27), получим выражение, показывающее частные вклады в скорость изменения  $N(t)$  от состояний, входящих в пары либо являющихся одиночными:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dt} = & -(N_1(t))^2 \frac{d\vartheta}{dt} - \left( e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \int_0^\infty n(r,0)W_{AB}(r,t) dr \right)^2 \frac{d\vartheta}{dt} \\ & - 2N_1(t) \left( e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \int_0^\infty n(r,0)W_{AB}(r,t) dr \right) \frac{d\vartheta}{dt} - e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \int_0^\infty n(r,0) \frac{\partial P_{AB}}{\partial t} dr. \end{aligned} \quad (28)$$

В (28) первые три члена учитывают бимолекулярный распад одиночек с одиночками, элементов А одних пар с элементами В других, одиночных элементов обоих типов с сохранившимся противоположными элементами пар, и последний - мономолекулярный распад пар АВ.

Учитывая (26) и (27), формулу (28) короче можно записать так:

$$\begin{aligned} \frac{dN(t)}{dt} = & -N^2(t) \frac{d\vartheta}{dt} - \\ & - N(0) e^{-2\int_0^t (N(t')-1)\frac{d\vartheta}{dt'} dt'} \left[ \int_0^\infty p(r) \frac{\partial P_{AB}}{\partial t} dr - \frac{d\vartheta}{dt} \int_0^\infty p(r) W_{AB}(r,t) dr \right]. \end{aligned} \quad (29)$$

Данное выражение описывает общий случай - кинетику распада хаотической смеси генетических пар, не выделяя какой-то один тип рекомбинационного взаимодействия, но выделяя отсутствие каких-либо других корреляций, кроме заданных при  $p(r)$  в пределах пары.

В конкретных моделях остается определить  $\frac{\partial}{\partial t} P_{AB}(r,t), \vartheta(t)$ . Легко заметить, что в случае туннельной рекомбинации из (29), учитывая, что

$$\frac{\partial}{\partial t} P_{AB}(r,t) = w(r) e^{-w(r)t}; \quad \hat{V}(t) = \varphi(t) = \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) 4\pi r^2 dr,$$

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N^2(t) \frac{d\varphi}{dt} - N(0) e^{-2 \int_0^t (N(t)-1) \frac{d\varphi}{dt} dt} \left[ \frac{d\psi}{dt} - \frac{d\varphi}{dt} + \psi(t) \frac{d\varphi}{dt} \right]. \quad (29a)$$

Практически важно, что  $\frac{d\psi}{dt} \gg \frac{d\varphi}{dt}$  и  $\psi(t) < 1$ ; тогда членом  $\psi(t) \frac{d\varphi}{dt}$  в (29a) можно пренебречь и из (29a) следует формула (23) в работе [10].

Легко показать, что при хаотическом распределении A относительно B "своей" пары из (29) следует (19) и из (29a) следует (3). Условие исчезновения мономолекулярности, согласно (29), есть

$$-\frac{d}{dt} \overbrace{(1 - P_{AB}(r,t))} = \overbrace{(1 - P_{AB}(r,t))} \frac{d\hat{V}}{dt},$$

но тогда  $-\hat{V}(t) = \ln W_{AB} + C$ ,

что возможно, только, если усреднение проводится по плотности  $\rho(r) = \frac{U\pi r^2}{V}$  в объеме  $V = 1 \text{ см}^3$ . Это равносильно хаотическому распределению A относительно B "своей" пары.

Вид управляющего уравнения, согласованного с (29), неизвестен.

Важно, что (19) и (29) получены в рамках самых общих представлений, соотношения не ограничены конкретным типом рекомбинационного взаимодействия. Из (29) в пределе малых  $N(t)$ , полностью пренебрегая бимолекулярной рекомбинацией A и B, принадлежащих разным генетическим парам, получим обобщенное уравнение мономолекулярной рекомбинации

$$\frac{dN_{AB}(t)}{dt} = N_{AB}(0) \int_0^{\infty} \rho(r) \frac{d}{dt} (1 - P_{AB}(r,t)) dr, \quad (30)$$

где  $1 - P_{AB}(r,t)$  просто вероятность того, что пара не прорекомбинировала мономолекулярно к моменту  $t$ . Ясно, что именно (29) и (30) составляет основу для постановки обратных задач типа оценки  $\eta(r,0) = N(0) \rho(r)$  по кинетике.

Общее решение уравнения (30) имеет вид

$$N_{AB}(t) = N_{AB}(0) \left\{ 1 - \int_0^t \int_0^{\infty} p(r) \frac{\partial P_{AB}(r,t')}{\partial t'} dr dt' \right\}.$$

Пределные случаи макрокинетического приближения  
и начальные принципы оценки покрытий

Не ставя целью сформулировать связь, например, теории диффузионно-контролируемых реакций [17-21] с рассматриваемым подходом, отметим хорошо известные положения, что описание реальных процессов, имеющих в своей основе механизм типа случайного блуждания, имеет ограниченную область применимости во времени. При средней частоте перескоков подвижной частицы для времен  $t \in (0, \bar{v}^{-1})$  [22] вообще нельзя пользоваться макрокинетическим уравнением диффузии

$$\frac{\partial n(r,t)}{\partial t} = D \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial n(r,t)}{\partial r} \right),$$

решением которого при  $n(r,0) = N_0 \delta(r-r')$  является

$$n(r,t) = p(r,t) N_0 = N_0 (4\pi Dt)^{-3/2} e^{-\frac{(r-r')^2}{4Dt}}.$$

Согласно теории рекомбинационных явлений [1, 17-21],  $n(r,t)$  не имеет смысла при рассмотрении областей, в пределах которых вероятность встречи хотя бы одной частицы мала (напр., сферы радиуса  $R_0 \ll \bar{l}_0$ , где  $\bar{l}_0$  - средняя длина перескока диффундирующей частицы). Выражение скорости диффузионно-контролируемой бимолекулярной кинетики рекомбинации А и В при их хаотическом начальном распределении [17-18] имеет вид

$$P(t) = 4\pi DR_0 \left[ 1 + \frac{R_0}{\sqrt{\pi Dt}} \right]. \quad (31)$$

При  $t < \frac{l^2}{\pi D}$  формула (31) становится неточной: переходной член обусловлен экстраполяцией макрокинетического подхода, использующего дифференциальные уравнения, на область малых времен, в пределах которой, несмотря на бесконечный градиент  $n(r, t)$  в области поверхности сферы рекомбинации, диффузия собственно не началась и необходимо учесть дискретность событий - изменения положений частиц во времени. Полагая, например,  $t = 10^{-6} \frac{l^2}{\pi D}$ , согласно (31) получим скорость рекомбинации, завышенную в  $10^3$  раз по отношению к действительной.

С приближением  $(t, \bar{l}_0)$  к области  $(0, \bar{l}_0^{-1}) \times (0, R_0)$  в  $R^2$  диффузионные представления становятся недействительными: невозможно дать точное определение, начиная с какого числа перескоков, например, частицы типа А процесс ее хаотического блуждания можно считать диффузией. Еще более сложная модель, в рамках которой термоактивированные перескоки подвижной частицы завершаются туннелированием: диффузию можно "сделать" настолько медленной, что описание ее в рамках макрокинетического приближения невозможно.

При хаотическом блуждании частицы А и при условии  $D = l_0^2 \bar{v} / 6 \cdot \text{const}$  вероятность найти в  $(0, t)$   $k$  - изменений ее положения [7]

$$p(k, t) = \frac{(\bar{v} t)^k}{k!} e^{-\bar{v} t},$$

и из (8)

$$\langle Q_A(t) \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} p(k, t) \int_{\mathcal{G}_k} e^{-N_A V g_k(t)} D\{g_k(t)\}, \quad (32)$$

где  $\mathcal{G}_k$  - подпространство  $\mathcal{G}$ , содержащее все траектории с  $k$  изменениями положений частиц. Из (10) видно, что для малых  $t$  всегда  $\bar{v}(t) \approx \langle v(t) \rangle$ , но тогда, используя только несколько первых членов ряда

$$\langle v(t) \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} p(k, t) \int_{\mathcal{G}_k} v g_k D\{g_k(t)\} \quad (33)$$

легко оценить предел

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dV}{dt} = \lim_{t \rightarrow 0} p(t),$$

и показать, что он получается конечным.

В более сложной модели, объединяющей, например, модели туннелирования и диффузии (в приближении в котором за диффузионные траектории считаются все, входящие в  $U_k$  при  $k \neq I$ ).

$$\langle V(t) \rangle = e^{-\bar{v}t} \bar{v}(t) + (1 - e^{-\bar{v}t}) \langle V(t) \rangle_{\text{дифф}},$$

где  $\bar{v}(t)$  определяется по (Ia), но  $\langle V(t) \rangle_{\text{дифф}}$ , не полученный в настоящее время прямым расчетом, из (3I) имеет вид

$$\langle V(t) \rangle_{\text{дифф}} = \int_0^t p(t') dt' = 4\pi D R_0 t + 6\pi R_0^2 \sqrt{Dt}.$$

Возвращаясь к (33), например, в случае диффузионно-контролируемой рекомбинации, когда  $\bar{t} \gg R_0$  и макрокинетическое приближение неприменимо, для малых  $t$  ограничимся  $k = 0$  и  $k = I$ . Полагая, что  $R_0$  - окрестности всех  $A$  при  $t = 0$  пусты,

$$\bar{v}(t) = \frac{4}{3} \pi R_0^3 P(1, t),$$

и поэтому  $\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dV}{dt} = 8\pi R_0^3 \frac{P}{\bar{t}} < \infty$ .

В обратном случае, когда  $\bar{t}_0 \ll R_0$  и диффузионное приближение неприменимо только в силу  $t \ll \bar{v}^{-1}$ , получим, что

$$\begin{aligned} \bar{v}(t) &= P(1, t) \mu \{ (X_1, U X_2) \setminus X_1 \} = \\ &= P(1, t) \left[ \pi R_0^2 \bar{t}_0 - \frac{1}{12} \pi \bar{t}_0^3 \right], \end{aligned} \quad (34)$$

где  $X_1$  - множество точек, входящих в  $R_0$  - окрестность неподвижного  $A$  при  $t = 0$ ,  $X_2$  - множество точек, входящих в  $R_0$  - окрестность точки, расположенной на расстоянии  $\bar{t}_0$  от исходной. Из (34) получим, что

$$\lim_{t \rightarrow 0} \frac{dV}{dt} = 6\pi D \left( \frac{R_0^2}{\bar{t}_0} - \bar{t}_0 \right). \quad (35)$$



Этих примеров достаточно, чтобы показать возможности геометрических вероятностей не только для вывода общих соотношений типа (19), (29), (30), но и для оценки параметров теории. Определение  $\langle V(t) \rangle$  методами теории покрытий сложно, поскольку зависимость формы случайных множеств от времени вносит в теорию новые черты, требующие ее дальнейшего развития.

Методом, аналогичным приведенному в [9], можно показать, что вместо соотношения (9)

$$\langle V(t) \rangle = \int V_g(t) D\{g(t)\}$$

следует использовать другое:

$$\langle V(t) \rangle = \int_{R^3} \langle P\{x, y, z \in X\} \rangle dx dy dz, \quad (36)$$

$$\text{где } \langle P\{x, y, z \in X\} \rangle = \int I(x, y, z, X_g) D\{g\} -$$

- средняя вероятность того, что точка  $x, y, z$  оказывается покрытой хотя бы одним случайным множеством  $X_g$  - множеством точек, покрываемых, например, сферой рекомбинации при ее движении по  $g \in \mathcal{G}$ ; по определению

$$I(x, y, z, X) \stackrel{\text{def}}{=} \begin{cases} 1 & x, y, z \in X_g, \\ 0 & x, y, z \notin X_g. \end{cases}$$

### Выводы

1. С использованием терминологии средних от покрытий и вероятностных методов выведены общие соотношения бимолекулярной и смешанной кинетики, не выделяя типа рекомбинационного взаимодействия систем частиц А и В.

2. В терминологии геометрических вероятностей описываются все предельные случаи макрокинетического подхода - модели, не допускающие использования функций, определенных во всем пространстве  $R^3$  (модели) и для всех времен  $t$ .

3. Вероятностные методы, примененные для определения параметров теории, приводят к ряду сложных задач теории случайных множеств.

4. Для успешного решения подобных задач может потребоваться не только более подробное изучение, но и дальнейшее развитие теории геометрических вероятностей [12,13]: зависимость формы случайных множеств (покрытий) от времени  $t$  вносит новые черты в теорию.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 324 с.

2. Mack C. On Clumps Formed, when Convex Laminae or Bodies are Placed at Random in Two or Three Dimensions. - Proc.Camb.Phil.Soc., 1956, vol.52, p.246-250.

3. Nagasaka K., Narita S. Effect of Impurity Interaction upon Ionization Energy of Donors Electrons in Germanium. - J.Phys.Soc.Japan, 1973, vol.35, No.3, p.797-805.

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

5. Hermann F., Pinard P. The Simulation of a Model of Saturation of Alkali Halide Crystals with F Centers. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, p.2649-2652.

6. Ламперти Дж. Вероятность. М., 1973. 184 с.

7. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.1. М., 1967. 458 с.

8. Феллер В. Введение в теорию вероятностей и ее приложения. Т.2. М., 1967. 752 с.

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

10. Гайлитис А.А. Обобщение двух моделей, описывающих кинетику туннелирования электронов между локализованными состояниями в кристаллах с учетом моно- и бимолекулярности. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига 1979, с.21-38.

11. Гайлитис А.А. Распределение генетических пар дефектов в ионных кристаллах и описание явлений захвата дефектов в терминологии геометрических вероятностей. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1979, с.39-52.

12. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности. М., 1972. 192 с.

13. Матерон Ж. Случайные множества и интегральная геометрия. М., 1978. 318 с.

14. Гайлитис А.А. О некоторых соотношениях феноменологической теории кинетики люминесценции и их обобщении. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, с.3-20.

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

16. Lee L.L. Continuum Calculus and Feynman's Path Integrals. - J.Math.Phys., 1976, vol.17, No.11, p.1988-1997.

17. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. - Phys.Rev., 1957, vol.107, No.2, p.463-470.

18. Steinberg I.Z., Katchalski E. Theoretical Analysis of the Role of Diffusion in Chemical Reactions, Fluorescence Quenching, and Nonradiative Energy Transfer. J.Chem.Phys., 1968, vol.48, No.6, p.2404-2410.

19. Abel G.C., Mozumder A. Application of Diffusion Model for Recombination of Isolated Pairs in Condensed Media. - J.Chem.Phys., 1972, vol.56, No.2, p.4079-4085.

20. Kalnin Y.H., Pirogov P.V. On Rate Equations in the Theory of Diffusion-Controlled Reactions. - Phys.status solidi, b, 1977, vol.84, No.54, p.521-527.

21. Schroeder K. Diffusion in Crystals with Traps: a Simple Phenomenological Model. - Z.Phys.B., 1976, B.25, S.91-95.

22. Тодес О.М. Кинетика флуктуаций и определение кинетических коэффициентов. - Докл.АН СССР, 1969, т.189, № 3, с.521-524.

## КИНЕТИКА ЗАТУХАНИЯ ТУННЕЛЬНОЙ РЕКОМБИНАЦИИ В ГЕНЕТИЧЕСКИХ ПАРАХ И КОЛИЧЕСТВЕННАЯ ОЦЕНКА ЭФФЕКТА ЗАПОМИНАНИЯ ДЛИТЕЛЬНОСТИ ВОЗБУЖДЕНИЯ

У.К.Кандерс  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Анализ кинетики затухания туннельной рекомбинации в генетических парах электронных и дырочных центров проведен с применением параметра  $\alpha(t) = -d \ln I / d \ln t$ . Показано, что между эмпирически определенным  $\alpha(t)$  и микромеханизмом туннельной рекомбинации существует тесная связь. Проведен анализ  $\alpha(t)$  при экспоненциальном пространственном распределении партнеров изолированных генетических пар в случаях  $0 < \alpha(\infty) < 2$ . Сравнением значений  $\alpha(t)$  "реальной" кинетики и соответствующего ей Беккерелевского асимптотического аналога согласно критерию  $\xi_{\alpha}(t)$  количественно оценен эффект запоминания длительности возбуждения.

### В в е д е н и е

Кинетика туннельной рекомбинации (ТР) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК), стеклах, щелочных льдах и других материалах рассматривается в рамках двух математических моделей, взаимоисключающих друг друга. Одна из моделей [1-4] предполагает, что при рождении электронных и дырочных центров отсутствует какая-либо пространственная корреляция, и их размещение является случайным процессом. В результате образуется хаотическое (стохастическое) распределение рекомбинирующих партнеров. Вторая модель [4-6] описывает ТР в изолированных генетических парах, в пользу которой говорят особенности механизма генерации и накопления электронных и дырочных центров. Так, накопление радиационных дефектов определяется вторичными реакциями, на протекание которых влияют такие факторы, как кулоновское и электронно-фононное

взаимодействие, присутствие ловушек электронов и дырок, обеспечивающие пространственную корреляцию соответствующих центров. Если факторы, обуславливающие корреляцию, действуют достаточно эффективно, то локализация электронов и дырок осуществляется близко к месту их рождения. При невысокой концентрации дефектов генетические пары электронных и дырочных центров не перекрываются и ТР осуществляется преимущественно между партнерами генетических пар.

Применение модели изолированных генетических пар в случае чистых и активированных ШК оправдывается хорошим согласием теоретических расчетов с реально измеренными кривыми затухания и дозными характеристиками туннельной люминесценции (ТЛ) [6-10].

Кинетика затухания ТЛ характеризуется более пологим начальным участком, который обусловлен ТР, происходящей во время возбуждения: чем больше длительность возбуждения, тем дальше простирается пологий участок. Это своеобразное запоминание длительности возбуждения; из-за такого эффекта кинетика затухания ТЛ в двойных логарифмических координатах спрямляется только при больших временах затухания  $t$  по сравнению с длительностью возбуждения  $t_B$ . В литературе встречаются сообщения [8,11] о том, что наблюдаемый процесс затухания ТЛ подчиняется закону Беккереля [5]

$$I_B(t) = I(0)(1 + bt)^{-\alpha'} \quad (1)$$

где  $I$  - интенсивность ТЛ;  $\alpha'$ ,  $b$  - постоянные. Обычно под этим утверждением понимается лишь то, что кинетика затухания ТЛ при  $t \gg t_B$  удовлетворительно аппроксимируется гиперболическим законом,  $I \sim t^{-\alpha'}$  [10].

Цель настоящей работы - дать количественную оценку эффекта запоминания длительности возбуждения и отклонений "реальной" кинетики затухания от беккерелевского асимптотического аналога типа  $I \sim t^{-\alpha'}$  в рамках модели изолированных генетических пар.

Параметр  $\alpha(t)$  и критерий  $\xi_\alpha(t)$  для сравнения произвольных кривых затухания ТЛ

Кинетика затухания ТЛ, согласно [4,5,12], после однократного прямоугольного импульса возбуждения длительностью  $t_0$  описывается выражением

$$I_T(t) = kJr_0 \int_{t_0}^{\infty} p(r) \tau^{-1} [1 - \exp(-\frac{t_0}{\tau})] \exp(-\frac{t}{\tau}) d\tau, \quad (2)$$

где  $\tau \stackrel{\text{def}}{=} \omega^{-1} = \tau_0 \exp(\frac{r}{r_0}); \quad (3)$

$k, r_0, \tau_0$  - постоянные;  $\tau$  - среднее время жизни генетической пары, партнеры которой расположены на расстоянии  $r$ ;  $J$  - интенсивность возбуждения;  $p(r)$  - конфигурационный фактор, который является плотностью вероятности того, что при создании генетической пары соответствующие электронный и дырочный центры будут удалены на расстоянии  $r$ . При подходящем выборе  $p(r)$  выражение (2) хорошо аппроксимирует экспериментально наблюдаемые кривые затухания ТЛ ( $I_T(t)$  при любом  $t$ ) таких пар, как  $\{F-V_K\}$ ,  $\{Tl^0-V_K\}$ ,  $\{Ag^0-V_K\}$  и др. в чистых и активированных ЦПК [6-8]. Здесь  $Tl^0$  и  $Ag^0$  - это атомарные центры таллия и серебра, а  $V_K$  - автолокализованная дырка.

Непосредственное сравнение кривых затухания затруднительно, потому что отсутствует удобный критерий выбора одной из рассматриваемых кривых в качестве эталонной. Для этой цели будем пользоваться параметром  $\alpha(t)$  [11],\*

$$\alpha(t) = - \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta I/I}{\Delta t/t} = - \frac{d \ln I}{d \ln t}, \quad (4)$$

характеризующим скорость затухания относительной интенсивности в относительное время. Таким образом, каждая кривая затухания ТЛ как будто сравнивается сама с собой.

---

\* Кандерс У.К., Мелдере И.Ф. Аккумуляция туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения в КС1 и КВг активированных таллием и серебром. См. наст. сб., с. 105.

Подстановка выражения (2) в определение (4) приводит к общей формуле:

$$\alpha_T(t) = t \frac{\int_{\tau_0}^{\infty} p(r) \tau^{-2} [1 - \exp(-\frac{t\theta}{\tau})] \exp(-\frac{t}{\tau}) d\tau}{\int_{\tau_0}^{\infty} p(r) \tau^{-1} [1 - \exp(-\frac{t\theta}{\tau})] \exp(-\frac{t}{\tau}) dr} \quad (5)$$

Учитывая то, что подынтегральное выражение в (2) описывает пространственное распределение генетических пар  $n^*(r, t)$ , деленной на  $\tau(r)$  [12], путем несложных преобразований из (5) получаем важное соотношение

$$\frac{d(t)}{t} = \left\langle \frac{1}{\tau(r)} \right\rangle_t = \langle w(r) \rangle_t, \quad (6)$$

где

$$\langle w(r) \rangle_t = \frac{\int_0^{\infty} w(r) n^*(r, t) w(r) dr}{\int_0^{\infty} n^*(r, t) w(r) dr} \quad (7)$$

и

$$n^*(r, t) = \kappa J p(r) \tau(r) [1 - \exp(-\frac{t\theta}{\tau(r)})] \exp(-\frac{t}{\tau(r)}). \quad (8)$$

В (7) мы заменили переменную интегрирования  $\tau$  из (5) на  $r$ . Зависящая от времени вероятность ТР  $\langle w(r) \rangle_t$  является усредненным по всему ансамблю генетических пар значением локальной вероятности ТР  $w(r)$ . Удельный вес далеких пар в пространственном распределении со временем увеличивается, поэтому величина  $\langle w(r) \rangle_t$  убывает при возрастании  $t$ . Для описания кинетики ТР применяется эффективный радиус ТР  $R_{3\phi\phi}$ , который в нашем случае определяется выражением

$$\langle w(r) \rangle_t \stackrel{\text{def}}{=} w_0 \exp\left(-\frac{R_{3\phi\phi}}{r_0}\right), \quad (9)$$

откуда при учете в (9) соотношения (6) получаем

$$R_{3\phi\phi}(t) \stackrel{\text{def}}{=} r_0 \ln \frac{w_0 t}{\alpha(t)}. \quad (10)$$

Таким образом, соотношения (6) и (10) устанавливает связь между эмпирически определенным параметром  $\alpha(t)$  и микромеха-

низмом ТР, придавая этим параметру  $\alpha(t)$  четкий физический смысл. Если  $\alpha_1(t)$  и  $\alpha_2(t)$  значения параметра  $\alpha(t)$ , соответствующие двум сравниваемым кривым затухания ТЛ, совпадают, то, согласно определению (4), эти кривые могут различаться лишь постоянным множителем. Следовательно, в обоих случаях ТЛ затухает по одному и тому же закону. Таким образом, для количественной оценки различий законов затухания ТЛ, соответственно, для двух произвольных кривых затухания ТЛ целесообразно ввести критерий вида:

$$\varepsilon_{\alpha}(t) = 2 \frac{|\alpha_1(t) - \alpha_2(t)|}{\alpha_1(t) + \alpha_2(t)} \quad (II)$$

Для количественной оценки эффекта запоминания длительности возбуждения, согласно критерию (II), мы должны сравнить между собой две кривые затухания ТЛ типа (2), полученные при различных длительностях возбуждения. В этой связи удобно одну из них выбрать при очень кратковременном возбуждении. Рассмотрим асимптотический аналог кинетики (2):

$$I_0(t) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{t_B \rightarrow 0} I_T(t); \quad (Jt_B = D = \text{const}). \quad (I2)$$

Подстановкой (2) в (I2) получаем

$$I_0(t) = KD \int_0^{\infty} p(\tau) \tau^{-2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau \quad (I3)$$

и соответствующий  $\alpha_0(t)$  имеет вид

$$\alpha_0(t) = t \frac{\int_0^{\infty} p(\tau) \tau^{-3} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau}{\int_0^{\infty} p(\tau) \tau^{-2} \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) d\tau} \quad (I4)$$

Кинетика (I3) не запоминает длительность возбуждения, так как мгновенность возбуждения удовлетворяет требованию  $t_B/\tau \ll 1$  при любом  $\tau$  и во время возбуждения распад генетических пар из-за ТР не происходит. Далее будет показано, что в случае экспоненциального конфигурационного фактора кинетика (I3)



является оптимальной беккерелевской аппроксимацией в смысле  $\Gamma \sim t^{-\alpha}$  "реальной" кинетики затухания ТЛ (2). Дальнейший анализ временной зависимости  $\alpha_T(t)$  и  $\alpha_0(t)$  и связанного с ними критерия  $\mathcal{E}_\alpha(t)$ , согласно (5), (II) и (I4), возможен лишь при представлении  $p(r)$  в явном виде.

### Экспоненциальное распределение генетических пар

Для характеристики кривых затухания ТЛ чистых и активированных ШГК широко пользуются асимптотическим значением параметра  $\alpha(t)$  (см., напр., [5, II]):

$$\alpha(\infty) \stackrel{\text{def}}{=} \lim_{t \rightarrow \infty} \alpha(t) \quad (I5)$$

которое при  $t \gg t_B$  определяется по формуле (4), заменяя соответствующие дифференциалы конечными разностями. Обнаружено, что  $\alpha(\infty)$  принимает значение в пределах от 0,6 до 1,6, но чаще всего колеблется около единицы [II]. В этой связи целесообразно рассматривать конфигурационный фактор следующих типов:

$$p(r) = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right), \text{ если } \alpha(\infty) > 1; \quad (I6a)$$

$$p(r) = \frac{1}{R_0} = \text{const}, \text{ если } \alpha(\infty) = 1; \quad (I6б)$$

$$p(r) = \frac{1}{R_0} \exp\left(\frac{r}{R_0}\right), \text{ если } \alpha(\infty) < 1, \quad (I6в)$$

где  $R_0$  - постоянная. Кроме того, выражение (2) при подстановке (I6a, б, в) вместо  $p(r)$  хорошо описывает также начальную стадию экспериментально полученных кривых затухания ТЛ [7, 8]. Конфигурационный фактор (I6a) получен теоретически в частном случае, когда после прямолинейного пробега электрон захватывается ловушкой недалеко от ионизированного центра [I4]. В (I6a)  $R_0 = \langle r \rangle$  является средним по ансамблю расстоянием между партнерами генетических пар. Хорошее совпадением кинетики (2) с экспериментальными результатами дает и примене-

ние  $\rho(r)$  в виде (I6б, в). Конфигурационный фактор (I6в) является искусственно построенным и применяется впервые. Подстановка  $\rho(r)$ , выраженного в виде (I6а, б, в), в общую формулу (5) и замена соответствующих переменных интегрирования приводит во всех трех случаях к единому выражению

$$\alpha_T(t) = \frac{\int_0^{w_0 t} x^\beta [1 - \exp(-\frac{x}{t'})] \exp(-x) dx}{\int_0^{w_0 t} x^{\beta-1} [1 - \exp(-\frac{x}{t'})] \exp(-x) dx}, \quad (17)$$

где  $|\beta| = \frac{r_0}{R_0}$ ,  $x = t/\tau$ ,  $t' = t/t_B$ .

Значения  $\beta > 0$ ,  $\beta = 0$  и  $\beta < 0$  имеют место для  $\rho(r)$  соответственно в виде (I6а), (I6б) и (I6в). Далее при анализе выражения (I7) рассмотрим лишь случай, когда  $|\beta| < 1$ , ибо допущение  $|\beta| \geq 1$  привело бы к  $r_0 \geq R_0$ , что, например, при  $\rho(r)$  в виде (I6а) не имеет физического смысла. Нетрудно установить, что  $\alpha_T(t)$ , согласно (I7), монотонно возрастает во всем интервале  $t \in (0, \infty)$ . Интерес представляют предельные значения параметра  $\alpha_T(t)$  при  $t = 0$  и  $t \rightarrow \infty$ . Расшифровав неопределенности типа  $\frac{0}{0}$ , получим, что при любом конечном  $w_0$  имеют место равенства

$$\lim_{t \rightarrow 0} \alpha_T(t) = \alpha(0) = 0 \quad (18)$$

и

$$\alpha(\infty) = 1 + \beta. \quad (19)$$

Аналитическое изучение  $\alpha_T(t)$  в виде (I7) значительно упрощается при  $w_0 \rightarrow \infty$ . Оказывается, что это приближение совсем негрубое, так как подстановка  $w_0 = \infty$  в (I7) приводит к тем же предельным значениям (I8) и (I9), за исключением случая  $\beta > 0$  и  $t \rightarrow 0$ . В окрестности нуля  $\alpha_T(t)$  при конечном  $w_0$  и  $w_0 = \infty$  имеет различные значения, ибо

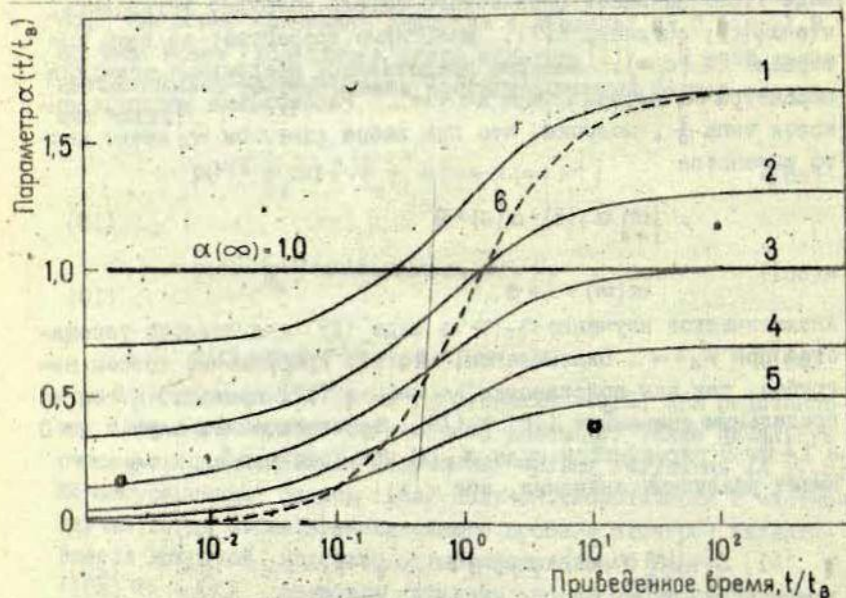
$$\lim_{t \rightarrow 0} \alpha_T(t) = \beta, \quad (\beta > 0, w_0 = \infty). \quad (20)$$

В качестве условия применимости перехода  $w_0 \rightarrow \infty$  можно использовать неравенство типа

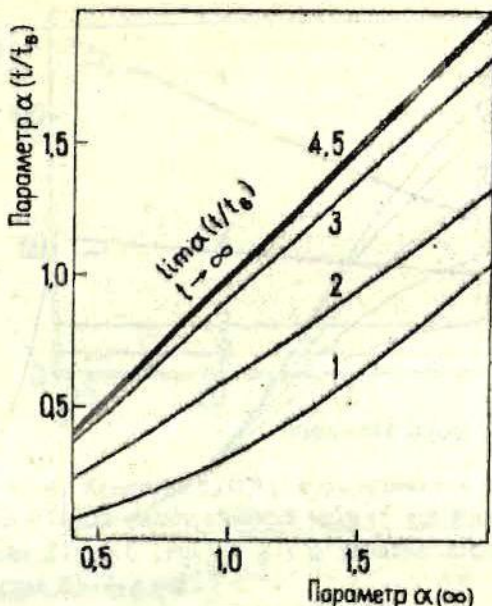
$$\Gamma(\beta+1) [1 - (\frac{t}{t+t_B})^{\beta+1}] \gg \int_{w_0 t}^{\infty} x^\beta [1 - \exp(-\frac{x}{t'})] \exp(-x) dx, \quad (21).$$

что всегда выполняется, если  $w_0 t \gg 1$  и  $w_0 t_B \gg 1$ . По данным работ [3,15,16]  $w_0 = 10^6 - 10^{19} \text{ с}^{-1}$ . Поэтому условие (21) выполняется уже при весьма коротких временах. В этой связи отметим, что параметр  $\alpha_T(t)$ , согласно (17), с точностью до экспоненциально малых слагаемых типа  $(w_0 t)^B \exp(-w_0 t)$  явно не содержит ни  $t$ , ни  $t_B$ , а зависит лишь от приведенного времени  $t'$  независимо от величины  $\alpha(\infty)$ . Таким образом,  $\alpha_T(t/t_B)$  является неким инвариантом, не зависящим от дозы возбуждения. Это одно из важнейших свойств параметра  $\alpha_T(t')$ , которое можно принять за критерий ТР в изолированных генетических парах.

Результаты численного анализа временной зависимости параметра  $\alpha_T(t)$ , согласно (17), при различных значениях  $\alpha(\infty)$  представлены на рис.1. Из кривых  $\alpha(t/t_B)$  видно, что при



Р и с. 1. Параметр  $\alpha(t/t_B)$  в случае экспоненциального пространственного распределения партнеров генетических пар. при  $\alpha(\infty) = 1,7$  (кривая 1);  $\alpha(\infty) = 1,3$  (кривая 2);  $\alpha(\infty) = 1$  (кривая 3);  $\alpha(\infty) = 0,7$  (кривая 4) и  $\alpha(\infty) = 0,5$  (кривая 5). Кривая (6) - это  $\alpha_B(t/t_B)$  согласно закону Беккереля.  $w_0 = 10^9 \text{ с}^{-1}$ .



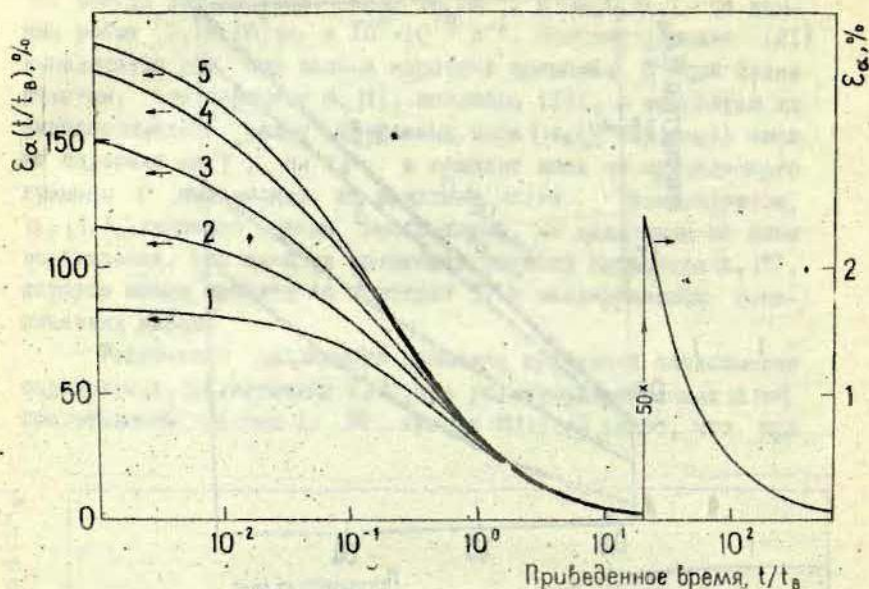
Р и с. 2. Параметр  $\alpha_T(t/t_B)$  в зависимости от предельного значения  $\alpha(\infty)$  в фиксированный момент времени  $t_0/t_B$ , равный 0,05 (кривая 1); 0,5 (кривая 2); 5 (кривая 3); 50 (кривая 4) и 500 (кривая 5).  $\omega_0 = 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

$t' > 100 \alpha_T(t) \approx \alpha(\infty)$  и соответствующие кривые затухания ТЛ удовлетворительно аппроксимируется законом  $I \sim t^{-\alpha(\infty)}$  на практике  $\alpha(\infty)$  заменяется значением  $\alpha_T(t)$  при  $t \gg t_B$ . На рис.2 показано отличие определенного таким образом от его истинного значения (19).

Коротко рассмотрим свойства параметра  $\alpha_0(t)$  при подстановке формулы (16а,б,в) в (14). В результате получаем

$$\alpha_0(t) = (1+\beta) - \frac{(w_0 t)^{\beta+1} \exp(-w_0 t)}{\int_0^{w_0 t} x^\beta \exp(-x) dx} \quad (22)$$

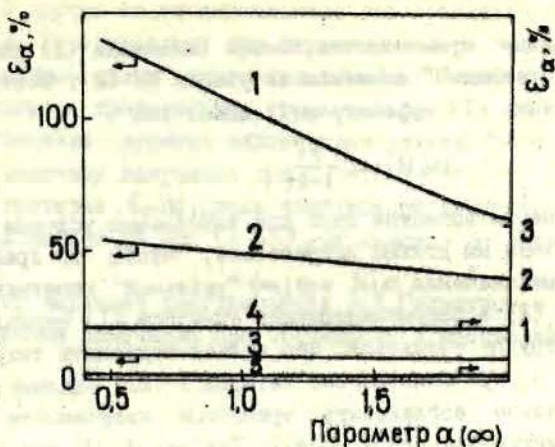
Из (22) следует, что  $\alpha_0(t)$  также монотонно возрастает и его предельные значения совпадают с (18) и (19):  $\alpha(\infty) = 0$  и



Р и с. 3. Критерий  $E_{\alpha}(t/t_0)$  в случае экспоненциального пространственного распределения партнеров генетических пар при  $\alpha(\infty) = 1,7$  (кривая 1);  $\alpha(\infty) = 1,3$  (кривая 2);  $\alpha(\infty) = 1$  (кривая 3);  $\alpha(\infty) = 0,7$  (кривая 4) и  $\alpha(\infty) = 0,5$  (кривая 5).  $w_0 = 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

$\alpha(\infty) = 1 + \beta$ . Кроме того, при  $w_0 t \gg 1$   $\alpha_0(t)$  с точностью до экспоненциально малого слагаемого  $(w_0 t)^{\beta+1} \exp(-w_0 t)$  не зависит от времени. Подстановка  $w_0 = \infty$  в (22) при любом  $t$  приводит к  $\alpha_0(t) \equiv 1 + \beta$ .

Количественная оценка эффекта запоминания длительности возбуждения заключается в подстановке  $\alpha_T(t)$  и  $\alpha_0(t)$  в (II) в качестве  $\alpha_1(t)$  и  $\alpha_2(t)$ . Результаты численного интегрирования приведены на рис.3;  $E_{\alpha}(t/t_0)$  показан при тех же значениях  $\alpha(\infty)$ , как  $\alpha_T(t/t_0)$  на рис.1. Следует отметить, что  $E_{\alpha}(t/t_0)$  при  $t > t_0$  мало зависит от величины  $\alpha(\infty)$ . Зависимость критерия  $E_{\alpha}(t/t_0)$  от  $\alpha(\infty)$  в некоторые фиксированные моменты времени представлена на рис.4. Встречающиеся в литературе



Р и с. 4. Критерий  $E_{\alpha}(t/t_0)$  в зависимости от предельного значения  $\alpha(\infty)$  в фиксированный момент времени  $t_0/t_0$ , равный 0,05 (кривая 1); 0,5 (кривая 2); 5 (кривая 3); 50 (кривая 4) и 500 (кривая 5).  $\omega_0 = 10^9 \text{ с}^{-1}$ .

оценки начального участка кинетики затухания ТЛ  $t < 3-4 t_0$  (когда мы должны считаться с ТР во время возбуждения) явно занижены [17]. Так, если  $\alpha_T(t)$  при  $t = 4 t_0$  интерпретируется как  $\alpha_0(t)$  в тот же момент времени, то относительная погрешность, согласно критерию  $E_{\alpha}(t)$ , составляет около 11%. При детектировании тонких изменений параметра  $\alpha_T(t)$  с точностью не меньше 1% мы должны учитывать эффект запоминания длительности возбуждения вплоть до  $t \leq 50 t_0$  независимо от значения  $\alpha(\infty)$ . Почти то же самое можно сказать о величине  $I(t) \cdot t$ , которая обычно интерпретируется как начальное пространственное распределение  $n^*_{t_0}(r; 0)$  (8), где  $r' = r_0 \ln \omega_0 t$  5. Однако с помощью  $I(t) \cdot t$  оценивается также конфигурационный фактор. Из расчетов следует, что относительная погрешность представления  $p(r') \sim I(t) \cdot t$  при  $\beta = 0$  и  $t = 4 t_0$  еще довольно большая - 11,3%, а меньше 1% она становится также при  $t > 50 t_0$ .

Оценим применимость закона Беккереля (I) для аппроксимации "реальной" кинетики затухания ТЛ (2). Соответствующий кинетике (I) параметр  $\alpha(t)$  имеет вид

$$\alpha_B(t) = \alpha' \frac{bt}{1+bt} \quad (23)$$

Аппроксимация возможна лишь при выполнении условия  $\alpha_B(t) \sim \alpha_T(t)$ . В этой связи мы должны потребовать, чтобы по крайней мере предельные значения  $\alpha(0)$  и  $\alpha(\infty)$  "реальной" кинетики затухания ТЛ (2) и аппроксимирующей кинетики (I) совпали, т.е.  $\alpha' = 1 + \beta$ . Нетрудно убедиться, что нельзя подыскать такую постоянную  $b > 0$ , при подстановке которой в (23) удалось бы удовлетворительно согласовать временные зависимости  $\alpha_T(t)$  и  $\alpha_B(t)$  в интервале  $t \in (0, 100t_B)$ . Так как  $\alpha_T(t)$  при  $\omega_0 t \gg 1$  зависит лишь от приведенного времени  $t'$ , то дальнейшая "оптимизация" выражения (23) требует положить  $b \sim t_B^{-1}$ . Соответствующая временная зависимость  $\alpha_B(t)$  с учетом  $\alpha' = 1 + \beta$  и  $b = t_B^{-1}$  приведена на рис. 1 для сравнения с  $\alpha_T(t)$ . Таким образом, мы показали, что с помощью одной лишь постоянной  $b$  нельзя удовлетворительно учесть эффект запоминания длительности возбуждения "реальной" кинетики. Если под законом Беккереля понимать также его асимптотический аналог  $I \sim t^{-\alpha'}$ , то  $\mathcal{E}_\alpha(t)$  можно использовать в качестве критерия применимости беккерелевской аппроксимации в случае реально наблюдаемых кривых затухания ТЛ.

### В ы в о д ы

1. Предложен и применен критерий  $\mathcal{E}_\alpha(t)$  для сравнения кинетики двух произвольных кривых затухания ТЛ.

2. Применение конфигурационного фактора в виде  $\rho(r) = (1/R_0) \exp(-\frac{\beta \cdot r}{r_0})$  при  $|\beta| < 1$  позволяет аппроксимировать кривые затухания ТЛ предельными значениями  $\alpha(\infty)$  от 0 до 2.

3. В случае экспоненциального пространственного распределения генетических пар параметр  $\alpha(t)$  с точностью до экспоненциально малых слагаемых типа  $(w_0 t)^p \exp(-w_0 t)$  явно зависит лишь от приведенного времени  $t/t_B$ .

4. Влияние эффекта запоминания (длительности возбуждения на кинетику затухания при  $\rho(r) = (1/R_0)^p \exp(-\frac{\rho \cdot r}{r_0})$  и  $|\rho| < 1$ , согласно критерию  $\xi_\alpha(t)$ , после возбуждения длительностью  $t_B$  становится меньше 1% при  $t > 50 t_B$  независимо от величины  $\alpha(\infty)$ .

Автор выражает благодарность А.А.Гайлитису и Д.К.Миллеру за ценные замечания при обсуждении в работе затронутых проблем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Галанин М.Д. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов. - Ж.эксп.и твор.физ., 1955, т.28, № 4, с.485-495.
2. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электрона в твердых телах. - Физ.твердого тела, 1974, т.16, № 9, с.2572-2577.
3. Замараев К.И., Хайрутдинов Р.Ф. Туннельный перенос электрона на большие расстояния в химических реакциях. - Успехи химии, 1978, т.47, вып.6, с.992-1017.
4. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.42-58.
5. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных электронно-дырочных центров по расстоянию между их компонентами. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, с.16-30.
6. Гайлитис А.А. Зависимость кинетики туннельной люминесценции от взаимного распределения электронных и дырочных центров. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1973, т.193, с.17-23.
7. Тале И.А., Гайлитис А.А. Изучение диффузии и туннельной рекомбинации возбуждений в кристаллофосфорах автоматизированными неизотермическими методами. - Изв.АН СССР, Сер.физ., 1971, т.35, № 7, с.1336-1339.



8. Гайлитис А.А., Тале И.А. Кинетика туннельной люминесценции изолированных пар электронно-дырочных центров. - В кн.: Материалы XIX совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Рига, 1970, ч.1, с.64-67.

9. Riehl N. Neue Ergebnisse über Elektronentraps und "Tunnel-Nachleuchten" in ZnS. - Festkörperprobleme, 1968, Bd.8, S.232-253.

10. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1974, vol.9, No.10, p.4497-4505.

11. Грабовские В.Я., Витол И.К., Кангро А.Р. Влияние примесей на кинетику парциальных светосумм. - Тезисы докладов 23-й всесоюзной конференции по люминесценции. Кишинев, 1976, с.69.

12. Кандерс У.К. Роль туннельной люминесценции при определении пространственного распределения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1976, т.254, с.57-75.

13. Грабовские В.Я. Температурная зависимость среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами и эффективность накопления F-центров в KJ и KBg. - Учен.зап. Латв.ун-та, 1975, т.245, с.73-81.

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

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

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

17. Гайлитис А.А. Некоторые вопросы феноменологической теории, моделирования и управления экспериментами в области рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1972. 19 с.

Статья поступила 14 мая 1979 года.

# АККУМУЛЯЦИЯ ТУННЕЛЬНОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ДОЗЫ ВОЗБУЖДЕНИЯ В КСІ И КВг, АКТИВИРОВАННЫХ ТАЛЛИЕМ И СЕРЕБРОМ

У.К.Кандерс, И.Ф.Мелдере  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Для определения малых изменений пространственного распределения пар  $\{Tl^0 - V_K\}$  и  $\{Ag^0 - V_K\}$  в активированных таллием и серебром кристаллах КСІ и КВг применен параметр  $\alpha(t) = -d \ln J / d \ln t$ . Обсуждена разрешающая способность по времени двух способов определения параметра  $\alpha(t)$  соответственно в координатах  $(\log_{10} t, \log J)$  и  $(t, J)$ .

Рассмотрены некоторые особенности методики определения эффективности накопления туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения. Введены понятия одинаковых и эквивалентных доз и обсуждено их значение в процессах накопления туннельной люминесценции. Показаны информационные возможности применения временной зависимости параметра  $\alpha(t)$  при установлении математической модели кинетики туннельной рекомбинации. Эффективность накопления туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения позволяет сделать окончательный выбор между туннельной рекомбинацией в изолированных или взаимодействующих парах радиационных дефектов. В исследовании зависимости туннельной люминесценции пар  $\{Tl^0 - V_K\}$  и  $\{Ag^0 - V_K\}$  от дозы рентгеновского возбуждения обнаружено, что конфигурационный фактор  $r$  (туннельных пар) зависит от дозы возбуждения.

## 1. В в е д е н и е

В активированных Tl и Ag щелочно-галлоидных кристаллах (ЩК) туннелирование слабо связанных электронов с электронных центров на пространственно удаленные дырочные центры сопровождается туннельной люминесценцией (ТЛ) [1-3], спектрально-кинетические свойства которой определяются вероятностью туннельной рекомбинации и пространственным расположением электронных и дырочных центров [4-8]. В большинстве случаев за наблюдаемую ТЛ ответственны туннельные

пары, в которых  $F^-$ ,  $Tl^0$  - и  $Ag^0$ -центры представляют собой донорные состояния, а в роли акцепторов выступают  $V_K^-$ ,  $V_{KA}^-$ ,  $Tl^{2+}$  - и  $Ag^{2+}$  -центры. Спектрально-кинетические свойства ТЛ таких пар как  $\{Tl^0 - V_K\}$ ,  $\{Ag^0 - V_K\}$ ,  $\{Ag^0 - V_{KA}\}$ ,  $\{Tl^0 - Tl^{2+}\}$  и  $\{Ag^0 - Ag^{2+}\}$  подробно исследованы авторами работ [1-3, 9-12]. Но пока почти не изучена зависимость интенсивности туннельной люминесценции от дозы возбуждения в ШГК, активированных  $Tl$  и  $Ag$ .

В настоящей работе представлены результаты исследования свойств аккумуляции ТЛ пар типа  $\{A^0 - V_K\}$  ( $A^0 - Tl^0$  или  $Ag^0$ ) в зависимости от дозы возбуждения. Согласно поставленной задаче, были изучены особенности ТЛ в зависимости от интенсивности и длительности возбуждения. Кривые затухания ТЛ, измеренные после рентгеновского облучения образцов одинаковыми дозами, различаются. В связи с этим следовало выяснить, насколько одинаковые дозы, но с отличающимися интенсивностями и длительностями возбуждения, эквивалентны в процессах аккумуляции ТЛ. Знание зависимости интенсивности ТЛ от дозы возбуждения позволяет оценить применимость той или иной математической модели пространственного распределения электронных и дырочных центров при анализе экспериментальных кривых затухания ТЛ.

Кинетика затухания ТЛ в литературе рассматривается в рамках двух математических моделей: а) модели изолированных пар [13] и б) модели сложного рекомбинационного взаимодействия. Модель б) реализуется, в частности, при таком пространственном расположении электронных и дырочных центров, когда отсутствует какая-либо корреляция между ними, следовательно их нельзя разделить на изолированные пары [4, 5, 6]. Если накопление электронных и дырочных центров прямо пропорционально дозе облучения, то интенсивность ТЛ в случае модели а) также возрастает пропорционально дозе облучения. Однако при тех же условиях в случае модели б) интенсивность ТЛ в зависимости от дозы возбуждения подчиняется более сложному функциональному закону.

## 2. Кинетика затухания ТЛ при различных дозах возбуждения

2.1. Пространственное распределение дефектов и параметр  $\alpha(t)$ . Как известно, путем измерения оптических характеристик (напр., спектров поглощения, кривых термостимулированной люминесценции) можно определить концентрацию центров окраски. Однако при изучении процессов накопления радиационных дефектов в зависимости от дозы облучения не менее важен вопрос об их пространственном распределении. Установление функциональной связи между пространственным распределением туннельно-рекомбинирующих дефектов и кинетикой затухания ТЛ в общем случае является сложной задачей [4,8,14]. Решение обратной задачи - оценка пространственного распределения из кинетики затухания ТЛ не всегда удается, особенно в тех случаях, когда трудно выбрать математическую модель, в рамках которой рассматриваются экспериментальные кривые затухания ТЛ.

Из феноменологической теории, развитой Витолом, Гайлитисом и др. [4,13,15,16], следует, что в случае модели изолированных пар из кинетики затухания ТЛ можно определить пространственное распределение  $n^*(r,t)$ , а также конфигурационный фактор  $p(r)$  [17] радиационных дефектов, образующих туннельные пары. Здесь величина  $n^*(r,t)$  равна числу таких туннельных пар в текущий момент времени  $t$  в единичном объеме, партнеры которых удалены на расстоянии  $r$ .  $p(r)$  представляет собой вероятность того, что при создании туннельной пары соответствующие партнеры будут удалены на расстоянии  $r$ . Согласно [13], имеют место сравнительно простые соотношения

$$J(t) \cdot t \sim n_{t_0}^*(r', 0) \quad (1)$$

и  $r' = r_0 \ln w_0 t$ ,  
 где  $n_{t_0}^*(r, 0)$  - начальное пространственное распределение туннельных пар;  $t_0$  - длительность возбуждения;  $r'$  - расстояние между партнерами туннельных пар, вклад которых,

вносимый из-за туннельной рекомбинации в ТЛ в текущий момент времени, наибольший;  $\Gamma_0, \omega_0$  - феноменологические постоянные;  $t$  - время, отсчитанное с момента выключения возбуждения;  $J(t)$  - интенсивность ТЛ. Так как в ряде случаев при  $t \gg 3-4 t_0$  закон затухания ТЛ можно сравнительно точно представить в виде  $J(t) \sim t^{-\alpha}$  [13, 17-21], то

$$n_{t_0}^*(r', 0) \sim t^{-\alpha}, \quad (2)$$

где  $\alpha$  - величина, почти постоянная в пределах одного-двух порядков по времени. Из (2) следует очевидная связь между  $n_{t_0}^*(r', 0)$  и параметром  $\alpha$ . Так, при  $\alpha > 1$  мы имеем пространственное распределение, в котором близких пар больше, чем далеких; при  $\alpha < 1$  создается противоположная ситуация. При  $\alpha = 1$  имеет место равновероятное распределение. Таким образом, в некоторых частных случаях параметр  $\alpha$  имеет четкую интерпретацию, связанную с пространственным распределением туннельных пар.

Аппроксимация  $J(t) \sim t^{-\alpha}$  становится весьма грубой, если кинетика затухания ТЛ наблюдается в широком (4-7 порядков) интервале времени [5]. Отсюда следует, что использование закона Беккереля или его асимптотического аналога [13] для обобщения параметра  $\alpha(t)$  на случай произвольной кинетики затухания ТЛ затруднительно. Для произвольной кинетики затухания ТЛ, следуя работе [20], введем определение

$$\alpha(t) \stackrel{\text{def}}{=} - \frac{d \ln J(t)}{d \ln t} \quad (3)$$

Из формулы (3) следует, что вместо аппроксимации  $J(t) \sim t^{-\alpha}$  получается следующая зависимость

$$J(t) = J(0) \exp \left( - \int_0^t \frac{\alpha(t')}{t'} dt' \right). \quad (4)$$

Подстановка (4) в (1) при  $\alpha(t) = \text{const}$  дает совпадающий с формулой (2) результат. Следует заметить, что интерпретация параметра  $\alpha(t)$ , определенного выражением (3), непосредственно зависит от математической модели, в рамках которой рассматривается кинетика туннельной рекомбинации. Так как

параметр  $\alpha(t)$  и в общем случае имеет тесную связь с пространственным распределением радиационных дефектов, мы используем его как основную характеристику кривых затухания ТЛ, наблюдаемой после возбуждения образцов в разных режимах.

Определение параметра  $\alpha(t)$  по формуле (3) таит в себе некоторую "опасность". Обычно параметр  $\alpha(t)$  вычисляется способом графического или численного дифференцирования кривых затухания ТЛ в двухлогарифмических координатах. Однако такой подход приводит к тому, что фактически мы вычисляем некоторое усредненное значение параметра  $\alpha(t)$

$$\alpha(t) = \frac{1}{2T} \int_{t-T}^{t+T} \alpha(t') dt', \quad (5)$$

где  $T$  - полупериод усреднения. Так как кинетика ТЛ представлена в координатах  $(\lg t, \lg J)$ , то период усреднения экспоненциально возрастает со временем. Из (5) следует, что в этом случае трудно обнаружить быстрые изменения параметра  $\alpha(t)$ , ибо разрешающая способность по времени такого метода определения параметра  $\alpha(t)$  экспоненциально падает.

Для тщательного анализа временной зависимости параметра  $\alpha(t)$  мы предлагаем использовать формулу (3) в "развернутом" виде

$$\alpha(t) = - \frac{t}{J(t)} \cdot \frac{dJ(t)}{dt}, \quad (6)$$

которая, например, при графическом дифференцировании кинетики затухания ТЛ в координатах  $(t, J)$  позволяет чувствительнее определить параметр  $\alpha(t)$ . Кроме того, период усреднения при всех  $t$  остается постоянным и может быть выбран весьма коротким, что определяется отношением сигнал/шум экспериментальной кривой затухания ТЛ. При анализе кривых затухания ТЛ по формуле (6) легче обнаружить такие малые изменения параметра  $\alpha(t)$ , как волнообразность кинетики или малые изменения конфигурационного фактора.

## 2.2. Одинаковые и эквивалентные дозы возбуждения ТЛ.

Изучение эффективности аккумуляции (накопления) ТЛ в зависимости от дозы возбуждения ( $\Sigma\text{ТЛ}(D)$ ) сводится к измерению интенсивности ТЛ в некоторый момент времени  $t_0$  после прекращения возбуждения при различных дозах облучения образца. Введем определения

$$D \stackrel{\text{def}}{=} J \cdot t_0 \quad (7)$$

и

$$\Sigma\text{ТЛ}(D) \stackrel{\text{def}}{=} J(t_0, D),$$

где  $J$  - интенсивность возбуждения. По определению две дозы  $D$  и  $D'$  являются одинаковыми, если

$$J t_0 = J' t'_0 \quad (8)$$

При исследовании  $\Sigma\text{ТЛ}(D)$  в широком диапазоне доз рентгеновского возбуждения нам пришлось изменять длительность  $t_0$  и интенсивность  $J$  возбуждения в пределах двух-трех порядков. Возникает вопрос, насколько одинаковые, но с отличающимися длительностями и интенсивностями возбуждения дозы эквивалентны в процессах накопления ТЛ. За критерий эквивалентности одинаковых доз можно взять однозначность зависимости  $J(t_0, D)$ , для обеспечения которой выполняется равенство

$$J(t_0, D) = J(t'_0, D'), \quad (9)$$

если только  $D = D'$  (также при  $J \neq J'$ ). Далее такие одинаковые дозы, для которых выполняется равенство (9), назовем эквивалентными в процессах накопления ТЛ. Причинами неэквивалентности одинаковых доз может служить ряд факторов: отличающаяся эффективность создания и выщелачивания дефектов в зависимости от интенсивности возбуждения, разрушение дефектов из-за туннельной рекомбинации во время возбуждения и некоторые концентрационные эффекты. Туннельная рекомбинация во время возбуждения снижает крутизну кинетики затухания ТЛ. В [22] показано, что длительность возбуждения существенно влияет на начальную стадию  $t < 3-4 t_0$  кинетики затухания ТЛ, поэтому возбуждение необходимо осуществлять по возможности кратковременными импульсами. Для того,

чтобы устранить возможную неоднозначность зависимости  $J(t_0, D)$ , должны быть обеспечены такие условия возбуждения и измерения, при которых можно было бы выделить общий интервал времени для всего семейства кривых затухания ТЛ  $J(t, D_1)$ ,  $J(t, D_2)$ , ..., полученных при различных дозах возбуждения, в котором соблюдается закон эквивалентности доз (9). Кроме того, в каждом конкретном случае следует выяснить, влияет ли выбор момента времени  $t_0$  измерения интенсивности ТЛ на функциональный закон ЭАТЛ(D).

2.3. Выбор момента времени. В текущий момент времени  $t$  наибольший вклад в ТЛ дают те туннельные пары, для которых правомерно соотношение

$$w(r)t \approx 1, \quad (10)$$

где  $w(r) = w_0 \exp(-r/r_0)$  - вероятность туннельной рекомбинации [23]. Отсюда следует, что из всего ансамбля туннельных пар в момент времени  $t_0$  прорекомбинируют лишь те пары, партнеры которых находятся на расстоянии  $r = r_0 \ln w_0 t_0$ . Таким образом, любые изменения пространственного распределения в окрестности  $r = r_0 \ln w_0 t_0$  должны сказываться на интенсивности ТЛ при  $t = t_0$ . Если при возрастании дозы возбуждения пространственное распределение в окрестностях произвольных  $r_1 = r_0 \ln w_0 t_1$  и  $r_2 = r_0 \ln w_0 t_2$  изменяется по-разному, то различаются также функциональные законы  $J(t_1, D)$  и  $J(t_2, D)$ .

Для пояснения изложенного рассмотрим в рамках модели изолированных пар два характерных случая, когда а) конфигурационный фактор с дозой не меняется и б) конфигурационный фактор при возрастании дозы изменяется в пользу близких пар. Напомним, что  $n_{t_0}^*(r, 0)$  связано с  $p(r)$  соотношением

$$n_{t_0}^*(r, 0) = k \int p(r) \frac{1 - \exp(-w(r)t_0)}{w(r)}, \quad (11)$$

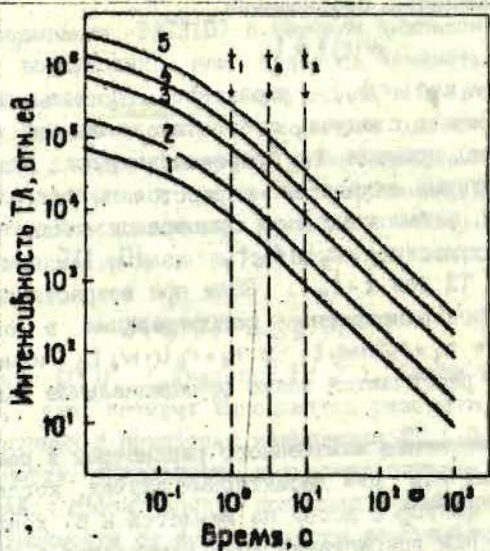


где  $K$  - коэффициент пропорциональности [17]. Для более инерционных фракций ТЛ, когда выполняется условие  $w(r)t_0 \ll 1$ , мы имеем

$$n_{t_0}^*(r, 0) \approx K D p(r). \quad (12)$$

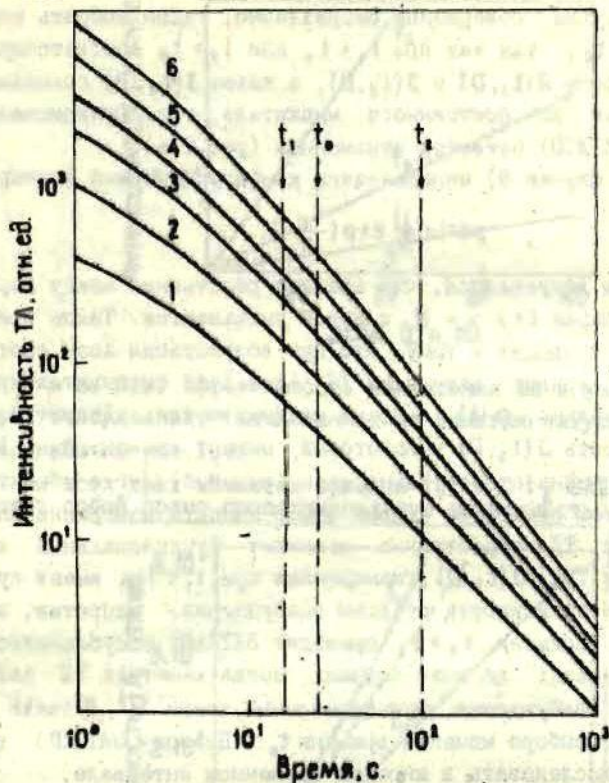
Предполагается, что в обоих случаях выполняется закон эквивалентности доз (9), причем доза облучения меняется путем увеличения интенсивности при постоянной длительности возбуждения  $t_0 = 5$  с.

В случае а) для семейства соответствующих кривых затухания ТЛ (рис. 1, а) выбран  $p(r) = \text{const}$ . Кроме того, предположено, что в некоторой точке  $t_0 = 3$  с имеет место соотношение  $J(t_0, D) \sim D$  (рис. 2, а). Нетрудно убедиться, что в



Р и с. 1, а. Семейство теоретических кривых затухания ТЛ, полученных при различных дозах возбуждения  $D$ ; параметр  $\alpha(t)$  не зависит от дозы возбуждения.

1 -  $D = 1,0$  отн. ед.; 2 -  $D = 2,5$  отн. ед.; 3 -  $D = 10$  отн. ед.; 4 -  $D = 20$  отн. ед.; 5 -  $D = 40$  отн. ед.;  $\alpha_1(\infty) = \alpha_2(\infty) = \dots = \alpha_5(\infty) = 1,0$ .



Р и с. 1, б. Семейство теоретических кривых затухания ТЛ, полученных при различных дозах возбуждения; параметр  $\alpha(t)$  возрастает с увеличением дозы возбуждения  $D$ .

1 -  $D = 1,0$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,01$ ; 2 -  $D = 2,0$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,10$ ; 3 -  $D = 3,5$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,17$ ; 4 -  $D = 4,8$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,22$ ; 5 -  $D = 7,0$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,27$ ; 6 -  $D = 10$  отн. ед.;  $\alpha(\infty) = 1,30$ .

этом случае совершенно безразлично, каким выбрать момент времени  $t_0$ , так как при  $t_1 < t_0$  или  $t_2 > t_0$  соответствующие зависимости  $J(t_1, D)$  и  $J(t_2, D)$ , а также  $J(t_0, D)$  совпадают с точностью до постоянного множителя, т.е. функциональный закон ЭАТЛ(D) остается неизменным (рис.2,а).

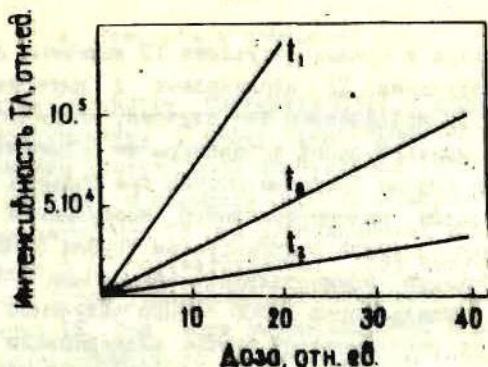
В случае б) используется конфигурационный фактор [24]

$$\rho(r) = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right). \quad (13)$$

При этом допускается, что среднее расстояние между партиями в парах  $\langle r \rangle = R_0$  с дозой уменьшается. Такое предположение приводит к тому, что при возрастании дозы соответствующие кривые затухания ТЛ (рис.1,б) становятся круче, следовательно,  $\alpha(t)$  с дозой увеличивается. Допустим, что зависимость  $J(t_0, D)$  в некоторый момент времени  $t_0 = 100$  с также линейна относительно дозы (рис.2,б). Легко убедиться, что в этом семействе кривых выбор момента измерения интенсивности ТЛ существенно изменяет функциональный закон ЭАТЛ(D). Так,  $J(t_1, D)$ , измеренная при  $t_1 < t_0$ , имеет суперлинейную зависимость от дозы возбуждения. Напротив, выбор момента времени  $t_2 > t_0$  приводит ЭАТЛ(D) к сублинейности. Отсюда вывод: во всех случаях, когда кинетика ТЛ зависит от дозы возбуждения, функциональный закон  $J(t_0, D)$  также зависит от выбора момента времени  $t_0$ . Поэтому ЭАТЛ(D) необходимо исследовать в широком временном интервале.

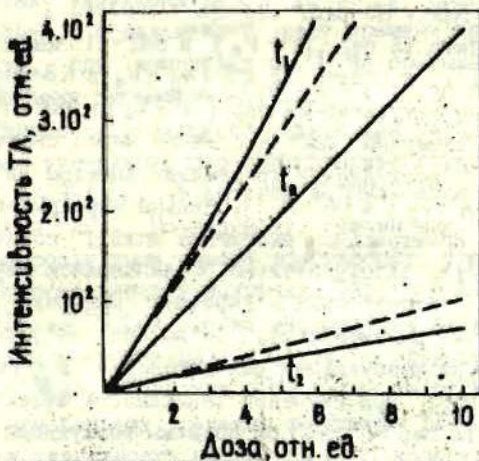
### 3. Объекты исследования и методика эксперимента

Монокристаллы KCl-Tl и KBr-Ag выращены методом Киропулоса из расплава. По данным эмиссионного спектрального анализа концентрация Tl в KCl-Tl составляла 0,07 мол.% и Ag в KBr-Ag - 0,004 мол.%. Кроме активатора, кристаллы KBr-Ag содержали также около 0,08 мол.% примеси Na. Образцы представляли собой параллелепипеды размером  $8 \times 8 \times 1$  мм<sup>3</sup>.



Р и с. 2, а. Эффективность накопления ТЛ в зависимости от дозы возбуждения, вычисленная из кинетик затухания ТЛ, приведенных на рис. 1, а.

Во всех трех моментах времени  $t_0$ ,  $t_1$ ,  $t_2$   $\Delta\text{ATL}(D)$  представляет собой прямо пропорциональную зависимость.



Р и с. 2, б. Эффективность накопления ТЛ в зависимости от дозы возбуждения, вычисленная из кинетик затухания ТЛ, приведенных на рис. 1, б.

Параметр  $\alpha(t)$  зависит от дозы;  $\Delta\text{ATL}(D)$ , определенная в момент времени  $t_0$ , увеличивается прямо пропорционально дозе; при  $t_1$  и  $t_2$   $\Delta\text{ATL}(D)$  показывает соответственно сверхлинейную зависимость и насыщение процесса накопления ТЛ.

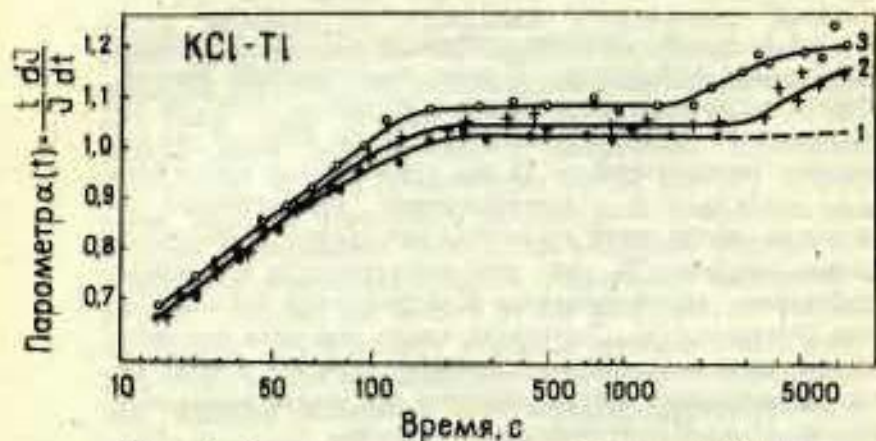
Спектры и кривые затухания ТЛ измерены при 80 К. Кинетика затухания ТЛ исследована в интервале времени 1-8000 с, за исключением тех случаев, когда порог чувствительности измерительной аппаратуры не позволял регистрировать очень слабые световые потоки при больших временах затухания после малоинтенсивного возбуждения. Источником возбуждения служила рентгеновская трубка ЕСВВ-У. Возбуждение образцов осуществлялось одиночными П-образными импульсами длительностью 1-300 с. При облучении образцов напряжение на рентгеновской трубке поддерживали постоянным - 50 кВ. Анодный ток менялся от 0,3 до 30 мА. Так как интенсивность рентгеновского излучения пропорциональна анодному току, то это позволило менять интенсивность возбуждения образцов в пределах двух порядков. Дозиметрические оценки показали, что "дозной единице" 1 мА·с при наших условиях возбуждения соответствовало в случае КС1 40 рад, а в случае КВг - 80 рад.

Спектр ТЛ пар  $\{Ti^0 - V_K\}$  в КС1-Т1 имеет максимум при 3,0 эВ [1], а спектр ТЛ пар  $\{Ag^0 - V_K\}$  в КВг-Аг - при 2,3 эВ [3]. Кривые затухания ТЛ пар  $\{Ti^0 - V_K\}$  в КС1-Т1 и пар  $\{Ag^0 - V_K\}$  в КВг-Аг измерены соответственно через светофильтры УЮ-Г и ЮС-18. В исследуемых кристаллах спектры ТЛ таких пар, как  $\{F - V_K\}$ ,  $\{A^0 - V_K\}$  и  $\{A^0 - A^{2+}\}$ , сильно перекрываются [11, 24, 25], поэтому спектральное выделение полос, соответствующих ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$ , затруднительно. Отличаясь термической стабильностью электронных и дырочных центров, участвующих в туннельной рекомбинации, позволяет выбрать оптимальную температуру возбуждения для выделения ТЛ определенным туннельных пар. При изучении зависимости эффективности аккумуляции ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$  от дозы мы возбуждали образцы при 100 К. Однородность доз в наших экспериментах контролировалась по площади под пиками термостимулированной люминесценции  $A^0$ - и  $V_K$ -центров.

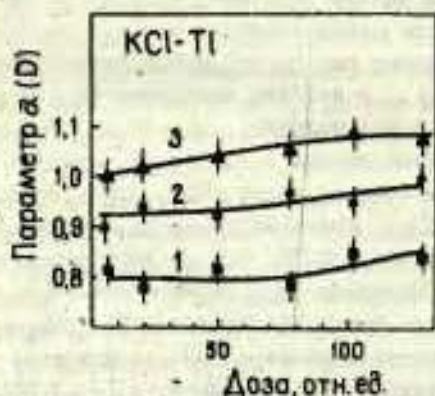
## 4. Результаты измерений

4.1. Дозные свойства параметра  $\alpha(t)$  при постоянной длительности возбуждения. С целью предотвращения влияния эффекта запоминания длительности возбуждения (ЭЗДВ) на закономерности ЭАТЛ(D) и параметр  $\alpha(t)$  мы измеряли два семейства кривых затухания ТЛ при длительностях возбуждения  $t_{g1} = 3$  с и  $t_{g2} = 5$  с соответственно. Дозу облучения образцов мы меняли путем увеличения интенсивности возбуждения. Кривые затухания ТЛ при всех интенсивностях возбуждения приближенно аппроксимируются асимптотическим аналогом закона Беккереля [13]. Тщательный анализ изменений параметра  $\alpha(t)$  во временном интервале 3-6000 с (рис.3) показал некоторые отличия от теории, развитой для модели изолированных пар [4,22,26]. Коротко рассмотрим их.

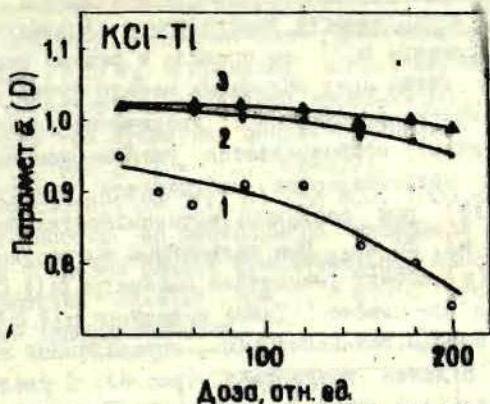
Измерения показывают (см.рис.3), что параметр  $\alpha(t)$  в начальной стадии затухания ТЛ ( $t < 10-30 t_g$ ) сравнительно быстро возрастает, а дальнейший рост времени приводит к появлению плато, где изменения  $\alpha(t)$  не превышают 2-4%. Быстрое возрастание параметра  $\alpha(t)$  при  $t < 10-30 t_g$  обусловлено ЭЗДВ. Однако встречающиеся оценки для распределения коррелированных туннельных пар предполагают гораздо меньший участок -  $t < 3-4 t_g$ , в котором запоминается длительность возбуждения [22]. По-видимому, изменения параметра  $\alpha(t)$ , вызванные различными дозами возбуждения, требуют более глубокого теоретического изучения. Так, при длительных временах ( $t > 100-1000 t_g$ ) снова наблюдается сравнительно быстрое возрастание параметра  $\alpha(t)$ , что по всей вероятности не связано с ЭЗДВ. Величина  $\alpha(t)$  также имеет тенденцию к увеличению при больших временах затухания ТЛ. Описанная выше временная зависимость параметра  $\alpha(t)$  качественно сохраняется при всех интенсивностях возбуждения ( $J=0,3-30$  мА). Обнаружено, что увеличение интенсивности (дозы) возбуждения приводит к возрастанию параметра  $\alpha(t, D)$  (см.рис.3,4).



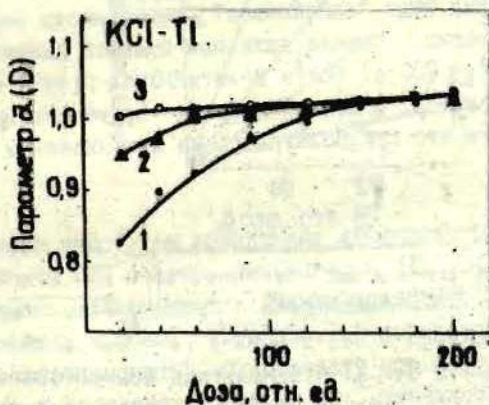
Р и с. 3. Временная зависимость параметра  $\alpha(t)$  при различных дозах возбуждения  $D$ . Длительность возбуждения  $t$  во всех случаях постоянная, т.е. 5 с. 1 -  $D = 20$  мА·с; 2 -  $D = 78$  мА·с; 3 -  $D = 130$  мА·с.



Р и с. 4. Зависимость параметра  $\alpha(D)$  от дозы при постоянной длительности возбуждения  $t_g = 5$  с. Кривые 1, 2 и 3 получены при измерении параметра  $\alpha(t, D)$  40 с, 100 с и 1000 с после прекращения возбуждения соответственно.



Р и с. 5. Зависимость параметра  $\bar{\alpha}(D)$  от дозы при постоянной интенсивности возбуждения  $J = 2$  мА. Кривые 1, 2 и 3 получены при измерении параметра  $\alpha(t, D)$  100 с, 300 с и 1000 с после прекращения возбуждения соответственно.



Р и с. 6. Зависимость параметра  $\bar{\alpha}(D)$  от дозы при постоянной интенсивности возбуждения  $J = 2$  мА. Кривые 1, 2 и 3 получены при измерении параметра  $\bar{\alpha}(t, D)$  в те моменты времени, в которые приведенное время  $t'$  постоянное:  $t'_1 = 5$ ;  $t'_2 = 10$ ;  $t'_3 = 20$ .

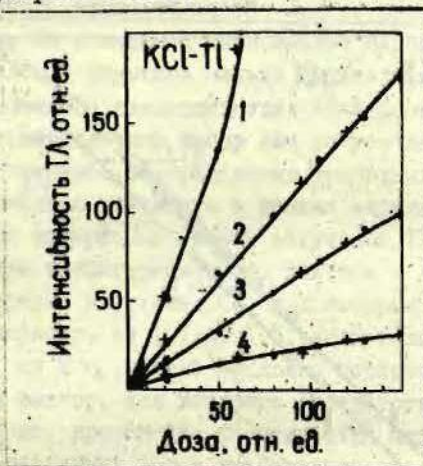


4.2. Свойства параметра  $\alpha(t)$  в зависимости от дозы при постоянной интенсивности возбуждения. Аналогичные исследования параметра  $\alpha(t)$  мы провели в режиме постоянной интенсивности, когда дозу облучения меняли путем варьирования длительности возбуждения. Увеличение длительности возбуждения (дозы) сопровождается уменьшением параметра  $\alpha(t, D)$ . Такая закономерность наблюдалась вплоть до  $t = 7-10 t_0$  (рис.5) при различных интенсивностях возбуждения - 2 мА, 10 мА, 20 мА. При дальнейшем возрастании времени ( $t > 7-10 t_0$ ) эффект уменьшения параметра  $\alpha(t, D)$  с дозой проявляется все слабее. Такое поведение  $\alpha(t, D)$  несомненно связано с ЭЗДВ, так как  $\alpha(t, D)$ , определенный при одинаковых  $t/t_0$ , с дозой возрастает (рис.6). С увеличением дозы возбуждения ( $t_0$ ) кривые затухания ТЛ в двухлогарифмических координатах относительно быстрее спрямляются (уже при  $t > 10 t_0$ ) по сравнению с тем, что наблюдалось в серии измерений при постоянной длительности возбуждения. Из изложенного следует, что кинетика затухания ТЛ при больших дозах возбуждения хуже "запоминает" длительность возбуждения, чем г. и малых. Однако даже при большой длительности возбуждения ( $t_0 \approx 200$  с) более пологий спад кривой затухания ТЛ простирается в более широком временном интервале ( $\sim 7-8 t_0$ ), чем это предполагалось из приближенных оценок в [22].

4.3. Эквивалентность одинаковых доз. Для построения характеристик  $J(t_0, D)$  в диапазоне доз  $D < 200$  мА·с мы использовали те семейства кривых затухания ТЛ, которые обсуждались в подразделах 4.1. и 4.2. Так как одни и те же дозы были получены при отличающихся интенсивностях и длительностях возбуждения, то мы могли убедиться в действии закона эквивалентности доз (9). Значения  $J(t_0, D)$ , полученные при одинаковых дозах, совпадают не при всех  $t$ , ибо кривые затухания ТЛ даже при одинаковых дозах значительно отличаются в начальной стадии ( $t < 10-30 t_0$ ) и зависят по крайней мере от длительности возбуждения. Наибольшие отли-

чия значений параметра  $\alpha(t, D)$ , измеренного при одинаковых дозах, составили 9-11% (см. рис. 4, 5, 6), за исключением некоторых значений, которые были явно занижены из-за ЭЗДВ. Однако при  $t > 10 t_0$  в пределах ошибок эксперимента равенство (9) выполняется, совпадение значений  $J(t_0, D), J(t_0, D') \dots$  наблюдалось тем лучше, чем меньше отличались значения  $\alpha(t_0, D), \alpha(t_0, D'), \dots$ , где  $D \neq D' = \dots$  (рис. 7).

Характеристики  $J(t_0, D)$  при 500, 1000 и 2000 с совпадают с точностью до постоянного множителя и представляют собой в пределах ошибок функциональный закон  $J(t_0, D) \sim D$ . Характеристика ЭАТЛ(D) при  $t_0 = 200$  с проявляет слабую тенденцию суперлинейности.

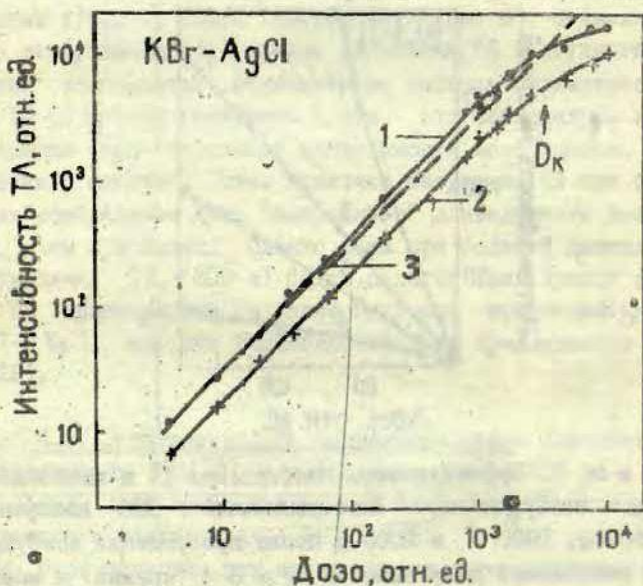


Р и с. 7. Эффективность накопления ТЛ в зависимости от дозы возбуждения. Интенсивность ТЛ измерена 200 с, 500 с, 1000 с и 2000 с после прекращения возбуждения при постоянной длительности  $t_0 = 5$  с (кружки) и постоянной интенсивности  $I = 2$  мА (крестики).

**4.4. ЭАТЛ(D) в широком диапазоне доз.** Исследуя аккумуляцию ТЛ в широком диапазоне доз, мы старались выбрать в семействе соответствующих кривых затухания ТЛ такой интервал времени для измерения ЭАТЛ(D), в котором лучше всего выполнялось соотношение (9). В области небольших доз характеристика ЭАТЛ(D) проявляет слабую суперлинейность (рис.8), ибо функциональный закон ЭАТЛ(D) имеет вид

$$J(t_0, D) \sim D^\gamma, \quad (14)$$

где  $\gamma = 1,04 \pm 0,02$ . Последовательно увеличивая дозу облучения, параметр  $\gamma$  уменьшается и, превысив некоторую критическую дозу  $D_K$ , становится меньше единицы. Длительность



Р и с. 8. Эффективность накопления ТЛ в зависимости от дозы возбуждения в широком диапазоне доз. Интенсивность ТЛ измерена 1000 с (1) и 2000 с (2) после прекращения возбуждения; 3 - теоретическая кривая  $J(t_0, D) \sim D$ .

возбуждения при дозах  $D > 2000$  мА с мѣнялась в пределах от 100 до 300 с, поэтому не исключена возможность, что значения  $J(t_0, D)$  занижены из-за ЭЗДВ. Однако дополнительная проверка показала, что после учета ЭЗДВ все-таки имеет место неравенство  $\gamma < 1$ . Так как при малых дозах  $\gamma = 1$  (см. рис. 7), то параметр  $\gamma$  при возрастании дозы увеличивается и проходит через максимум.

## 5. Обсуждение результатов

5.1. Выбор математической модели пространственного распределения. По временной зависимости параметра  $\alpha(t)$  одной индивидуальной кинетики нельзя судить о модели туннельно-рекомбинационного взаимодействия электронных и дырочных центров. Соответствующий выбор или искусственное построение пространственного распределения туннельных пар  $n^*(r, t)$  позволяет формально описывать в рамках модели изолированных пар любые нами измеренные кривые затухания ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$ . Так, при выборе конфигурационного фактора в виде (13) можно получить кривые затухания ТЛ, для которых значения  $\alpha(\infty)$  изменяются, например, от 1,1 до 1,5, если величину  $R_0$  уменьшить от  $10 \Gamma_0$  до  $2 \Gamma_0$ . Также несложно построить такой конфигурационный фактор, для которого соответствующий  $\alpha(\infty) < 1$ . Однако изучение временной зависимости параметра  $\alpha(t)$  и ЭАТЛ(D) при различных дозах возбуждения вносит значительную определенность в выборе математической модели пространственного распределения.

В предельном случае модели изолированных пар, когда туннельная рекомбинация осуществляется лишь в изолированных генетических парах, параметр  $\alpha(t/t_0)$  действительно является неким инвариантом, не зависящим от дозы возбуждения. Кроме того, характеристика ЭАТЛ(D) с учетом ЭЗДВ представляет собой функциональный закон  $J(t_0, D) \sim D$  при любом  $t_0$ . В случае сложного туннельно-рекомбинационного взаимодействия теоретические расчеты дают другую зависимость  $\alpha(t, D)$

и  $J(t_0, D)$  от дозы по сравнению с вышерассмотренными. При реализации пуассоновского распределения партнеров кинетика затухания ТЛ имеет вид [4]

$$J(t) \approx \frac{n^2(0) 4\pi r_0^3}{[1+n(0) \frac{4}{3}\pi r_0^3 \ln^3 w_0 t]^2} \cdot \frac{\ln^2 w_0 t}{t}, \quad (15)$$

откуда следует, что

$$\alpha(t) = 1 - \frac{2}{\ln w_0 t} + \frac{2 n(0) 4\pi r_0^3 \ln^2 w_0 t}{1+n(0) \frac{4}{3}\pi r_0^3 \ln^3 w_0 t}, \quad (16)$$

где  $n(0)$  - средняя концентрация электронных центров. Так как обычно  $n(0) \sim D$ , то при малых дозах облучения из (15) и (16) получаем

$$J(t_0, D) \sim D^2 \quad (17)$$

и

$$\alpha(t_0, D) \sim \kappa_1 D + \kappa_2, \quad (18)$$

где  $\kappa_1, \kappa_2$  - некоторые постоянные при фиксированном времени.

Характеристика ЭАТЛ(D) пар  $\{A^0 - V_K\}$  в KCl-Tl и KBr-Ag представляют собой зависимость  $J(t_0, D) \sim D^\gamma$  (см. рис. 7, 8), где  $\gamma$  мало отличается от единицы. Параметр  $\alpha(t)$  в районе плато (см. рис. 3) зависит от дозы возбуждения гораздо слабее, чем это предполагает формула (18). Эти результаты мы считаем довольно веским доводом в пользу того, что в наших образцах с большой вероятностью реализуется модель изолированных пар, согласно которой туннельная рекомбинация осуществляется преимущественно в генетических парах.

5.2. Временная зависимость параметра  $\alpha(t)$  в случае ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$ . Теоретические расчеты параметра  $\alpha(t)$  в рамках модели изолированных пар (см. наст. сб. с. 91) дают хорошее согласие с экспериментально наблюдаемой временной зависимостью  $\alpha(t)$  (см. рис. 3) при  $t \leq 500 t_g$ . После установившегося плато из экспоненциального пространственного распределения типа (13) не следовало ожидать повторного быстрого

возрастания параметра  $\alpha(t)$ . Для формального объяснения этого феномена в рамках модели изолированных пар мы должны допустить, что пространственное распределение, начиная с некоторого  $t \approx t_0 \ln w_0 / 500 t_0$ , с расстоянием убывает быстрее экспоненты. Однако трудно представить себе физические процессы, обуславливающие реализацию такого пространственного распределения туннельных пар. Предположение о резком спаде в пространственном распределении, по-видимому, неверно также из-за того, что повторное быстрое возрастание  $\alpha(t)$  с увеличением дозы возбуждения начинается уже при меньших временах затухания ТЛ. Таким образом, мы считаем, что поведение параметра  $\alpha(t)$  в широком временном интервале не укладывается в рамки модели изолированных пар. Предполагается, что обнаруженный повторный подъем параметра  $\alpha(t)$  вызван переходом от туннельной рекомбинации в изолированных парах на случай туннельной рекомбинации, когда со сравнительной вероятностью электронный центр может потерять свой электрон ввиду рекомбинации с несколькими дырочными центрами (см. также [4,5]).

5.3. Свойства параметра  $\alpha(t_0, D)$  в зависимости от дозы в случае ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$ . Параметр  $\alpha(t, D)$  при увеличении дозы возрастает (см. рис. 4,6). Этот эффект более отчетливо выражен в районе плато при больших  $t$ , когда доза увеличивается путем изменения интенсивности возбуждения (см. рис. 3,4). После учета ЭЗДВ аналогичная тенденция наблюдается также с увеличением длительности возбуждения при постоянной интенсивности (см. рис. 6). Такие свойства параметра  $\alpha(t_0, D)$ , с одной стороны, не согласуются с представлением изолированных генетических пар, а, с другой стороны,  $\alpha(t_0, D)$  возрастает с дозой гораздо слабее, чем это предполагает стохастическое распределение партнеров (18). Таким образом мы приходим к выводу, что на самом деле реализуется некая промежуточная модель, где наряду с генетическими парами туннельная рекомбинация осуществляется также в статистических парах, которые в начальной стадии затухания ТЛ

( $t \leq 500 t_g$ ) являются изолированными. Таким образом, наблюдаемое возрастание  $\alpha(t_0, D)$  с увеличением дозы объясняется в рамках модели изолированных пар. При этом необходимо учитывать дозовую зависимость конфигурационного фактора, порождаемую статистическими туннельными парами.

5.4. Механизмы создания туннельных пар. Процессы образования и распада туннельных пар или более сложных комплексов взаимодействующих электронных и дырочных центров весьма сложны и далеко еще не изучены. В рамках модели изолированных пар создание туннельных пар, электронный и дырочный центры которых удалены на расстоянии  $r$ , описывается  $p(r)$ . В этой связи рассмотрим два механизма - генетический и статистический, формирующие  $p(r)$  в каждом конкретном случае. Туннельная пара называется генетической [13,20], если она образовалась путем захвата или самозахвата продуктов распада одного элементарного электронного возбуждения и к тому же осталась изолированной. В активированных  $\Gamma$  и  $Ag$  ШК существуют весьма благоприятные условия для реализации генетического механизма создания туннельных пар. Во время рентгеновского возбуждения после распада первичных электронных возбуждений образуются электронно-дырочные пары, дальнейший распад которых приводит к созданию  $A^0$ - и  $V_K$ -центров. Сравнительно высокие концентрации активатора ( $[A^+] \sim 0,01-1$  мол.%) обеспечивают эффективный захват электронов недалеко от места рождения. При низких температурах свободный пробег зонной дырки из-за самозахвата получается более коротким, чем для свободного электрона. В результате образуются близкие генетические туннельные пары. В этом случае пространственное распределение туннельных пар действительно не зависит от дозы возбуждения и конфигурационный фактор является некой характеристикой матрицы, не зависящей от условий возбуждения.

Многочисленные экспериментальные данные, однако, показывают (напр., [1,9,10,25]), что большая часть созданных  $A^0$ - и  $V_K$ -центров не образует туннельных пар и остается в

решетке как изолированные дефекты. Повышая дозу возбуждения, концентрация этих изолированных  $A^0$ - и  $V_K$ -центров все более возрастает и постепенно растут также их возможности взаимодействовать между собой. В конце концов этот процесс приводит к образованию статистических  $\{A^0 - V_K\}$  пар, более близкие из которых опять оказываются изолированными [4,27]. Эффективность статистического механизма генерации туннельных пар непосредственно зависит от концентрации (дозы облучения)  $A^0$  - и  $V_K$ -центров. Именно вклад статистических близких пар изменяет характер конфигурационного фактора и может вызвать как увеличение параметра  $\alpha(t,D)$ , так и появление сверхлинейной зависимости ЗАТЛ(D).

При очень больших дозах возбуждения, когда концентрация  $A^0$  - и  $V_K$ -центров велика, заметно увеличивается вероятность образования агрегатов одноименных дефектов [28-30]. Создание, например,  $A^0$ -центра в скоплении  $V_K$ -центров образует очень близкую туннельную пару, которая распадается уже во время возбуждения или сразу же после прекращения возбуждения. Определение таких малоинерционных фракций ТЛ ( $\tau < 1$  с) не проводилось, поэтому наблюдение затухания ТЛ только в интервале времен 1-8000 с не содержит информации о создании кратковременноживущих туннельных пар и в этом случае может привести к сублинейности ЗАТЛ(D) (см.рис.8).

Таким образом, мы считаем, что представление о генетическом и статистическом механизмах генерации туннельных пар  $\{A^0 - V_K\}$  дает возможность качественно объяснить те изменения параметра  $\alpha(t,D)$ , которые возникают при исследовании накопления ТЛ пар  $\{A^0 - V_K\}$  в зависимости от доз.

Учитывая всю световую сумму, испускаемую также при распаде кратковременноживущих туннельных пар, мы получили бы еще более точное представление о процессах накопления ТЛ.



### З а к л ю ч е н и е

1. Определение параметра  $\alpha(t) = -d \ln J / dt$  способом графического или численного дифференцирования в координатной системе  $(t, J)$  повышает временную разрешающую способность этого метода по сравнению с определением параметра в координатах  $(\lg t, \lg J)$ .

2. Соблюдение закона эквивалентности доз заключается в требовании однозначности определения эффективности аккумуляции туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения. При одинаковых дозах  $D = D' (J \neq J')$  должно выполняться соотношение  $J(t_0, D) = J(t_0, D')$ , что гарантирует эквивалентность одинаковых доз в процессах аккумуляции туннельной люминесценции.

3. Если параметр  $\alpha(t)$  меняется в зависимости от дозы возбуждения, то функциональный закон ЭАТЛ( $D$ ) зависит от выбора момента времени  $t_0$  измерения интенсивности ТЛ. В частных случаях в зависимости от выбора  $t_0$  можно получить как суперлинейную, так сублинейную характеристики  $J(t_0, D)$ .

4. Кривые затухания ТЛ пар  $\{Tl^0 - V_K\}$  в KCl-Tl и  $\{Ag^0 - V_K\}$  в KBr-Ag имеют следующие свойства:

а) параметр  $\alpha(t, D)$  экспериментальных кривых затухания ТЛ возрастает при увеличении дозы возбуждения;

б) более пологий участок в начальной стадии затухания ТЛ, за который главным образом ответственен эффект запоминания длительности возбуждения, зависит также от дозы возбуждения. При увеличении дозы этот участок сокращается;

в) временная зависимость параметра  $\alpha(t)$  кривых затухания ТЛ после установившегося плато при  $t > 500 t_0$  имеет весьма резкий подъем, что не следует из модели изолированных пар. Предполагается, что этот эффект связан с переходом от туннельной рекомбинации в парах к туннельной рекомбинации в более сложных агрегатах электронных и дырочных центров;

г) при последовательном увеличении дозы возбуждения характеристики  $J(t_0, D)$  проходят стадии прямой пропорциональности и слабой суперлинейности ( $\gamma = 1,04 \pm 0,02$ ) соот-

ответственно. Начиная с некоторой критической дозы, процесс аккумуляции ТЛ замедляется, что приводит к сублинейной зависимости  $J(t_s, D)$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Trapping and Annihilation of Electrons and Positive Holes in KCl-TCl. - Phys.Rev., 1966, vol.151, p.599-609.
2. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1969, № 3, с.57-62.
3. Боган Я.Р., Витоля И.К. Исследования дырочных процессов и их роли в радиационных явлениях в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Труды межвузовской конференции по радиационной физике. Томск, 1970, с.120-124.
4. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.42-58.
5. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak W.H. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - Phys.Rev., 1965, vol.140, No.1A, p.202-220.
6. Гайлитис А.А. Вероятность спонтанного излучательного перехода электрона между пространственно разделенными локализованными состояниями. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.26-41.
7. Шлюгер А.Л., Котомин Е.А. Квантовохимические оценки вероятности туннельной рекомбинации близких F-,M-центров. В кн.: Четвертое всесоюзное совещание по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Тезисы докладов. Саласпилс, 1978, с.345-346.
8. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Земараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций переноса электронов в твердых телах. - Физ.твердого тела, 1974, т.16, № 9, с.2572-2577.
9. Delbecq C.J., Toyozawa Y., Yuster P.H. Tunneling Recombination of Trapped Electrons and Holes in KCl:AgCl and KCl:TlCl. - Phys.Rev.B: Solid State, 1974, vol.9, p.4497-4505.

10. Delbecq C.J., Dexter D.L., Yuster P.H. Tunneling Recombination Luminescence Between  $Ag^0$  and  $Ag^{++}$  in  $KCl-AgCl$ . - Phys.Rev.B: Solid State, 1978, vol.18, p.4765-4774.

11. Боганс Я.Р., Валбис Я.А. и др. Туннельная люминесценция чистых и активированных  $Tl$  и  $Ag$  щелочно-галогидных кристаллов. - Изв.АН СССР.Сер.физ., 1973, т.37, с.741-746.

12. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К. Туннельная люминесценция кристаллов  $KCl-Tl$  и  $NaCl-Ag$ . - Учен.зап.Латв.ун-та, 1973, т.193, с.4-16.

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

14. Галанин М.Д. К вопросу о влиянии концентрации на люминесценцию растворов. - Ж.эксперим.и теор.физ., 1955, т.28, № 4, с.485-495.

15. Витол И.К. Метод парциальных светосумм для оценки расстояния миграции  $e^-$ ,  $V_k$ ,  $H^+$  дефектов от места их рождения. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ.и техн.наук, 1973, № 4, с.119.

16. Витол И.К. Механизм фотодиссоциации и излучательной рекомбинации дефектов в твердой матрице  $Al_2O_3$ . Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора физико-математических наук. Тарту, 1975. 32 с.

17. Кандерс У.К. Роль туннельной люминесценции при определении пространственного расположения дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1976, т.254, с.57-75.

18. Riehl N. Neue Ergebnisse über Elektronentraps und "Tunnel-Nachleuten" in  $ZnS$ . - Festkörper Probleme, 1968, Bd.8, S.232-253.

19. Боганс Я.Р., Кандерс У.К., Лейнерте-Нейланде И.Ф. Кинетика фотостимулированной туннельной люминесценции в кристаллах  $KCl-Tl$ ,  $NaCl-Ag$ . - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1973, № 4, с.120.

20. Грабовскис В.Я. Температурная зависимость среднего расстояния между генетическими радиационными дефектами и эффективность накопления F-центров в  $KJ$  и  $KBr$ . - Учен.зап. Латв.ун-та, 1975, т.245, с.73-81.

21. Аболтынь Д.Э., Боканс Я.Я., Витол И.К., Грабовскис В.Я., Гринфелдс А.У., Кангро А.Р., Толстой М.Н. - Тезисы докладов XXV совещания по люминесценции (кристаллофосфоры), 20-23 сент. 1978 г. Львов, 1978, с.70.

22. Гайлитис А.А. Некоторые вопросы феноменологической теории, моделирования и управления экспериментами в области рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1972, 20 с.

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

24. Боган Я.Р., Знак и кинетика рекомбинационной люминесценции щелочно-галлоидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969, 20 с.

25. Боганс Я.Р., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Кандерс У.К. Процессы генерации и разрушения пар в щелочно-галлоидных кристаллах. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1973, т.193, с.138-150.

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

27. Nagasaka K., Marita S. Effect of Impurity Interaction upon Ionization Energy of Donor-Electrons in Germanium. - J.Phys.Soc.Japan, vol.35, p.797-805.

28. Миллерс Д.К. Исследование роли туннельной рекомбинации в процессах накопления радиационных дефектов в ЦТК. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1975. 18 с.

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

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

Статья поступила 22 января 1979 года.

## ТУННЕЛЬНАЯ ЛУМИНЕСЦЕНЦИЯ KCl

Д.Э.Аболтынь, И.К.Витол, А.У.Гринфелдс  
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Исследованы спектры туннельной люминесценции реактивированного KCl в интервале температур 4,2-120 К. Изучено влияние оптической стимуляции на спектр туннельной люминесценции. Предполагается, что туннельная люминесценция KCl в данном температурном интервале обусловлена спонтанными переходами электронов F-центров на  $V_K$ -центры в паре {F- $V_K$ }.

## В в е д е н и е

Известно [1-3], что в неактивированных щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) после возбуждения рентгеновским излучением наблюдается температурно-независимое послесвечение, так называемая туннельная люминесценция (ТЛ). Затухание ТЛ происходит согласно гиперболическому закону Беккереля [3].

Важным вопросом является установление состава пар дефектов, которые ответственны за ТЛ. В ряде работ (напр., [2,4]) в качестве одной из таких пар предлагается пара {F- $V_K$ }. Экспериментальное наблюдение предполагаемой {F- $V_K$ }-полосы ТЛ для большинства ЩГК затруднительно по нескольким причинам. Одной из причин является воздействие на эту полосу реабсорбции F-центров [3]. Так, например, максимум полосы 2,3 эВ поглощения F-центров в KCl [5] практически совпадает с предполагаемым максимумом {F- $V_K$ }-полосы ТЛ в KCl [3]. Кроме того, при низких температурах (< 77 К) наблюдается послесвечение возбужденного образца, связанное с электронными переходами на возбужденное состояние акцепто-

ра, которое по спектральному составу совпадает с излучением  $T$ -экситона в процессе рекомбинационной люминесценции [6]. Положение максимума полосы спектра этого послесвечения также совпадает с положением максимума  $\{F-V_K\}$ -полосы ТЛ в КСl. Однако предполагается, что последняя является результатом электронных переходов между основными уровнями дефектов [7]. Нельзя исключить возможность влияния свечения, связанного с  $\alpha$ - и  $I$ -центрами [8-10], которое также затрудняет получение  $\{F-V_K\}$ -полосы в чистом виде, поскольку максимум последней близок к максимумам вышеупомянутых полос.

Таким образом, оказывается, что данные разных авторов по местонахождению максимума  $\{F-V_K\}$ -полосы ТЛ в КСl противоречивы (напр., максимум  $\{F-V_K\}$ -полосы при 2,6 эВ [2] и при 2,3 эВ [3]).

Авторы настоящей работы поставили задачу исследовать спектр ТЛ неактивированного КСl при энергиях от 1,5 до 3 эВ с целью определения более точной формы и параметров ожидаемой  $\{F-V_K\}$ -полосы и выявления возможного механизма туннелирования.

### Методика эксперимента

Кристаллы КСl выращены в Институте физики АН Эстонской ССР по методу зонной плавки [II]. Содержание примесей Na и Br было меньше  $10^{-6}$ , а двухвалентных металлов и  $OH^-$  меньше  $10^{-8}$  молярных долей [II].

Образцы ( $10 \times 6 \times 0,5$  мм<sup>3</sup>) помещали в гелиевый иммерсионный криостат. Спектральные характеристики снимали при помощи решеточного светосильного монохроматора МДР-2 и фотоелектронного умножителя ФЭУ-106. При получении спектров учитывали изменение чувствительности и дисперсии измерительного тракта.

Для возбуждения образцов использовали рентгеновскую трубку с вольфрамовым антикатодом (напряжение 50 кВ, а для

получения разных доз облучения ток меняли от 0,1 до 18 мА и бериллиевым фильтром толщиной 0,5 мм. Температуру определяли угольным сопротивлением фирмы "SPEER" (4,2-120 К) и свинцовым сопротивлением (20-300 К).

Чтобы исключить влияние реабсорбции F-центров, а также свечения, связанного с  $\alpha$ - и I-центрами, на спектры рентгенолюминесценции и ТЛ, образец облучали малыми дозами рентгеновского излучения.

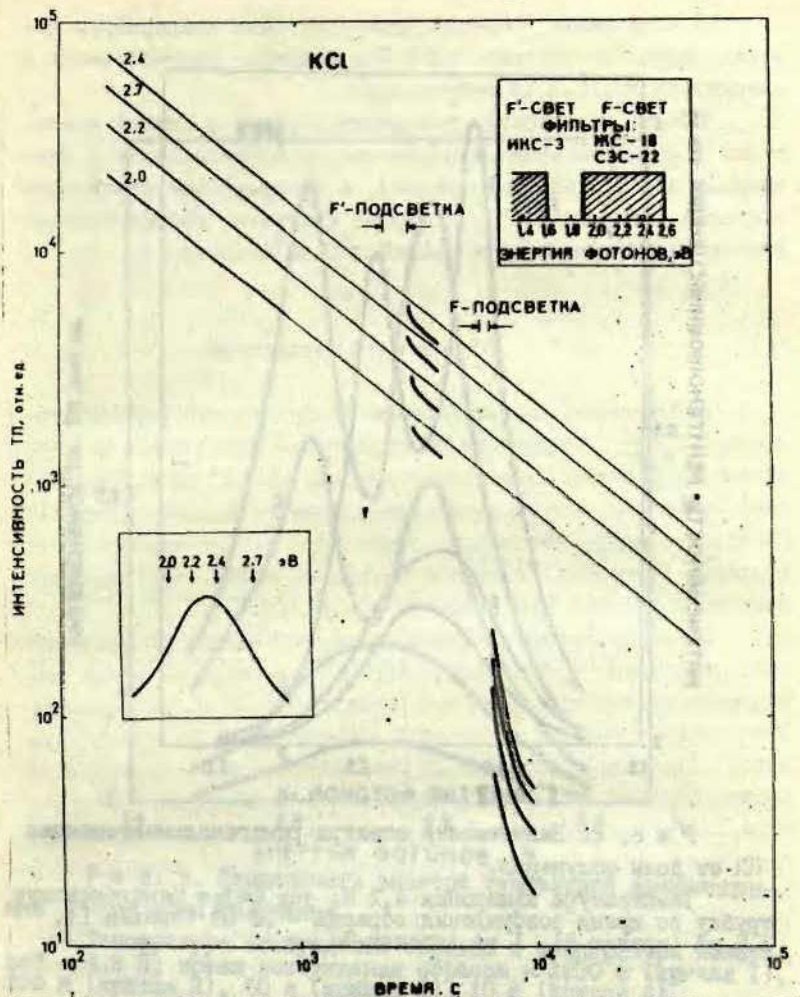
Для оптической стимуляции использовали осветитель ОИ-24. Подсветку производили в полосах, выделенных с помощью соответствующих фильтров (рис.1, справа вверх). Измерения после стимуляции проводили в четырех точках полосы спектра (рис.1, слева вниз). Влияние стимуляции определяли по изменению кинетики затухания в разных точках полосы ТЛ с максимумом при 2,3 эВ (рис.1, средняя часть).

### Результаты измерений

Во время рентгенооблучения KCl при температуре 4,2 К наблюдали рентгенолюминесценцию (РЛ) образца. Спектр РЛ при малых дозах облучения состоял из одной полосы с максимумом при 2,3 эВ и полушириной 0,54 эВ (рис.2, кривая 3). С увеличением дозы облучения полоса РЛ искажалась (рис.2, кривые 1,2).

После включения возбуждающего излучения наблюдали послесвечение образца. Спектр послесвечения состоял из одной полосы с максимумом при 2,3 эВ и полушириной 0,7 эВ (рис.3, кривая 4). С повышением дозы облучения полоса искажалась (рис.3, кривые 1-3).

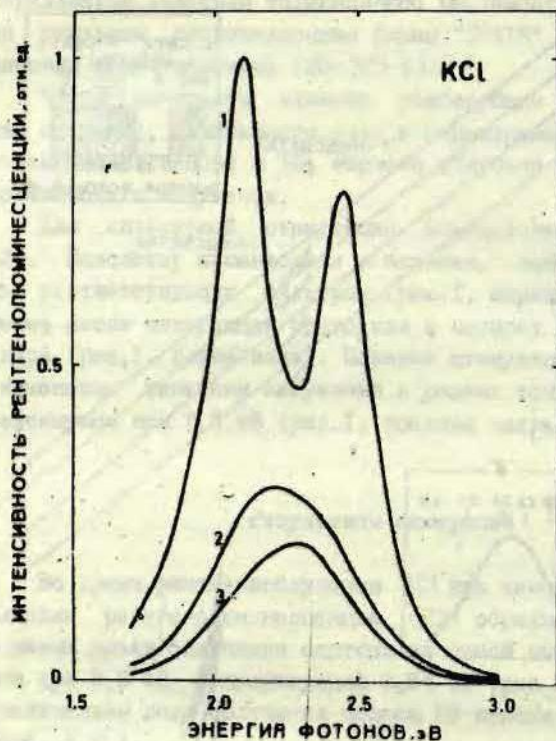
В температурном интервале от 4,2 до 120 К послесвечение возбужденного при 120 К образца в разных точках спектра температурно-независима (рис.4). Кинетика затухания этого послесвечения хорошо описывается гиперболическим законом Беккереля -  $I(t) = \frac{I(0)}{(1+bt)^\alpha}$ . Коэффициент  $\alpha = 1 \pm 0,05$ .



Р и с. 1. Влияние оптической стимуляции на кинетику затухания туннельной люминесценции KCl.

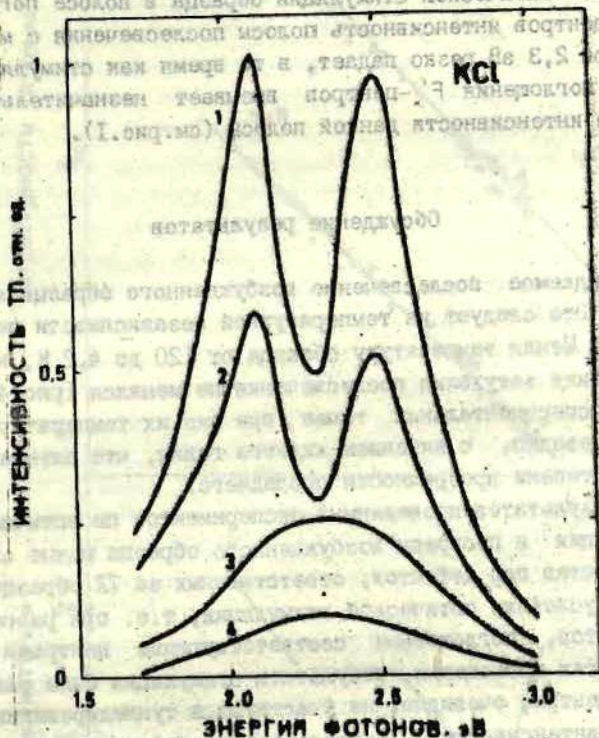
Температура возбуждения образца 4,2 К; температура измерений 4,2 К, время возбуждения образца 20 мин.





Р и с. 2. Зависимость спектра рентгенолюминесценции KCl от дозы облучения.

Температура измерения 4,2 К; ток  $3 \times 10^{-5}$  А из рентгеновской трубки во время возбуждения образца - 10 мА (кривая 1), 3,5 мА (кривая 2), 1 мА (кривая 3).



Р и с. 3. Зависимость спектра туннельной люминесценции KCl от дозы облучения.

Температура возбуждения образца и температура измерений - 4,2 К; время возбуждения образца - 1200 с (кривая 1), 300 с (кривая 2), 60 с (кривая 3), 10 с (кривая 4).

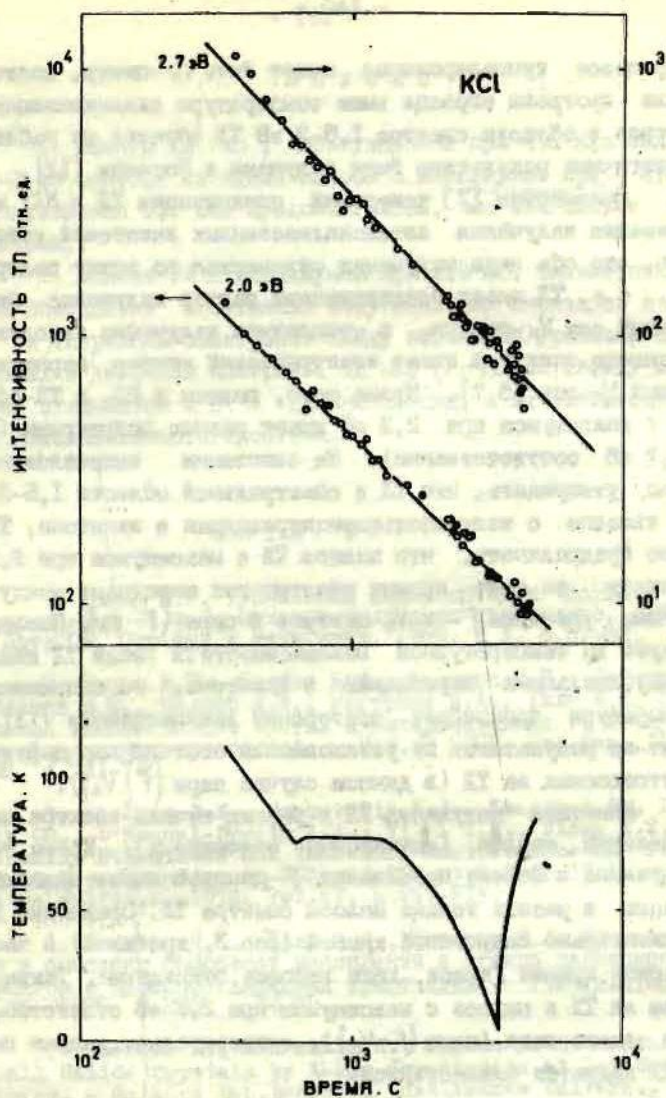
В облученном образце, прогретом выше температуры де-локализации  $V_K$ -центров (200 K), полоса послесвечения с максимумом при 2,3 эВ отсутствует.

После оптической стимуляции образца в полосе поглощения F-центров интенсивность полосы послесвечения с максимумом при 2,3 эВ резко падает, в то время как стимуляция в полосе поглощения F'-центров вызывает незначительное уменьшение интенсивности данной полосы (см. рис.1).

### Обсуждение результатов

Наблюдаемое послесвечение возбужденного образца является ТЛ. Это следует из температурной независимости послесвечения. Меняя температуру образца от 120 до 4,2 K, наклон кинетики затухания послесвечения не менялся (рис.4). Разброс экспериментальных точек при низ их температурах связан, очевидно, с кипением жидкого гелия, что вызывает изменение степени прозрачности последнего.

Из результатов проведенных экспериментов по оптической стимуляции и прогреву возбужденного образца можно определить состав пар дефектов, ответственных за ТЛ образца. При равных условиях оптической стимуляции, т.е. при равном числе квантов, поглощенных соответствующими центрами в разных полосах поглощения, результаты стимуляции были разными. F'-центры, очевидно, не участвуют в туннелировании, поскольку интенсивность ТЛ после оптической стимуляции в полосе поглощения F'-центров уменьшается незначительно (примерно на 5%). Это уменьшение может быть вызвано комбинацией акцепторных центров и электронов с F'-центров. Резкое уменьшение (около двух порядков) интенсивности ТЛ после оптической стимуляции в полосе поглощения F-центров можно объяснить тем, что F-центры участвуют в процессе туннелирования. Таким образом кажется возможным, что электронным центром в ТЛ является F-центр. Акцепторным центром



Р и с. 4. Зависимость интенсивности туннельной люминесценции KCl от температуры и времени возбуждения.

Температура возбуждения образца - 140 К; время возбуждения образца - 20 мин.

в процессе туннелирования может быть  $V_K$ -центр, поскольку после прогрева образца выше температуры делокализации  $V_K$ -центров в области спектра 1,5-3 эВ ТЛ образца не наблюдали. Аналогичные результаты были получены и Боганом [12].

Сравнением [7] измерений поляризации ТЛ в КС1 и поляризации излучения автолокализованных экситонов установлено, что оба вида излучения отличаются по знаку поляризации, т.е. ТЛ имеет электрический вектор излучения, параллельный оси  $V_K$ -центра, а триплетное излучение автолокализованного экситона имеет электрический вектор, перпендикулярный  $V_K$ -оси [6,7]. Кроме того, полосы в РЛ- и ТЛ-спектрах с максимумом при 2,3 эВ имеют разные полуширины (0,54 и 0,7 эВ соответственно). На основании вышесказанного можно утверждать, что ТЛ в спектральной области 1,5-3 эВ не связана с излучательными переходами в экситоне. Также можно предполагать, что полоса ТЛ с максимумом при 2,3 эВ возникает за счет прямых электронных переходов между основными уровнями F- и  $V_K$ -центров в паре {F- $V_K$ }. Последнее следует из температурной независимости ТЛ (если ТЛ связана с излучательными переходами в экситоне, то с понижением температуры произойдет возгорание люминесценции [13]), а также из результатов по установлению состава пар дефектов, ответственных за ТЛ (в данном случае пары {F- $V_K$ }).

Кинетика затухания ТЛ в разных точках спектра имеет одинаковый наклон (одинаковые значения  $\alpha$ ). Кроме того, стимуляция в полосе поглощения F-центров имеет одинаковое влияние в разных точках полосы спектра ТЛ. Сравнение экспериментально полученной кривой (рис.3, кривая 4) с теоретической кривой Гаусса дает хорошее совпадение. Таким образом за ТЛ в полосе с максимумом при 2,3 эВ ответственна пара одного вида (пары {F- $V_K$ }), следовательно данная полоса ТЛ является элементарной.

## Выводы

1. Спектр ТЛ КСl, возбужденный при 4,2 К, в области 1,5-3 эВ состоит из одной полосы с максимумом при 2,3 эВ и полушириной 0,7 эВ. Предполагается, что эта полоса элементарна.

2. Полоса ТЛ с максимумом при 2,3 эВ, видимо, появляется вследствие спонтанных излучательных переходов в паре  $\{F-V_K\}$  (переходы электронов между основными уровнями электронных и дырочных центров). ТЛ пар  $\{F-V_K\}$  по своему механизму отличается и от  $\alpha$ -люминесценции, и от люминесценции автолокализованного экситона.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Тl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, № 3, с.57-62.
2. Боган Я.Р., Валдис Я.А., Кандерс У.К., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Тl и Ag щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1973, т.35, с.741-746.
3. Aboltin D.E., Grabovskis V.J., Kangro A.R., Lushchik Ch., O'Connell-Bronin A.A., Vitol I.K., Zirap V.E. Thermally Stimulated and Tunneling Luminescence and Frenkel Defect Recombination in KCl and KBr at 4,2 to 77 K. - Phys. status solidi, a, 1978, vol.47, p.667-675.
4. Миллерс Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1975, т.245, с.24-72.
5. Ikezawa M., Shirahata K., Kojima T. Coloration of Alkali Halide Crystals by X-Ray Irradiation at Low Temperatures. - Science Rep. Research Inst. Tohoku Univers., 1969, vol.52, p.45-58.
6. Kabler M.E. Low-Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals. - Phys. Rev., 1964, vol.136, p.1296-1302.

7. Грабовский В.Я., Кангро А.Р., Витол И.К. Наведенная поляризация туннельной люминесценции в кристаллах KBr и KCl. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах, 6, Рига, 1977, с.73-81.

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

9. Ikezawa M. The Luminescence Induced by Illumination in the  $T$  Band in KBr and KCl. - Science Rep. Research Inst., Tohoku Univers., 1969, vol.52, p.129-134.

10. Takahashi M., Saidoh M., Itoh N. Optical Absorption and Luminescence of I Centers in KBr. - Phys.status solidi, b, 1963, vol.57, p.749-756.

11. Гиндина Р.И., Плом Л.А., Маароос А.А., Пылдусар Д.В. Центры окраски в кристаллах KCl повышенной чистоты. - Ж.прикл.спектроскопии, 1977, т.27, вып.3, с.520.

12. Боган Я.Р. Знак и кинетика рекомбинационной люминесценции щелочно-галогидных кристаллов. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Рига, 1969. 21 с.

13. Ikezawa M., Kojima T. Luminescence of Alkali Halide Crystals Induced by UV-Light at Low Temperature. - J. Phys.Soc.Japan, 1969, vol.27, p.1551-1563.

Статья поступила 31 января 1979 года.

## РЕНТГЕНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ KCl ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 500-750 К

Л.Г. Григорьева, Д.К. Миллерс  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им. Петра Стучки

Изучена рентгенолюминесценция кристалла KCl повышенной чистоты. Проведено сравнение фотолюминесценции и рентгенолюминесценции монокристаллов KCl-Cu и KCl при температурах 500-750 К. Показано, что рентгенолюминесценция KCl повышенной чистоты при температурах 600-750 К обусловлена рекомбинацией собственных радиационных дефектов. Зависимость интенсивности рентгенолюминесценции от температуры объясняется температурной зависимостью коэффициента диффузии радиационных дефектов и термическим тушением люминесценции.

### В в е д е н и е

Исследование активированных щелочно-галогидных кристаллов показало, что имеет место различие в температурных зависимостях интенсивностей люминесценции при фотовозбуждении в области активаторного поглощения и люминесценции при возбуждении рентгеновскими лучами [1-3]. Так, внутрицентровая люминесценция  $Cu^+$  в KCl-Cu при возбуждении в активаторных полосах поглощения тушится в температурном районе 600-700 К [1,4]. При возбуждении KCl-Cu рентгеновскими лучами наблюдается рост интенсивности люминесценции, совпадающей по спектральному составу с активаторной. Такое изменение рентгенолюминесценции происходит в районе температур 600-720 К [1], т.е. там, где активаторная фотолюминесценция (ФЛ) практически потушена. Различия температурных зависимостей интенсивностей ФЛ и рентгенолюминесценции (РЛ) нельзя объяснить присутствием в KCl-Cu активаторных



центров нескольких типов, так как в спектрах возбуждения ФЛ не обнаружены соответствующие полосы возбуждения.

Подобные различия в температурных зависимостях интенсивностей ФЛ и РЛ отмечены при исследовании щелочно-галлоидных кристаллов, активированных европием [2,3,6].

Сходное поведение РЛ в кристаллах с различными активаторами позволяет предположить, что в области температур 550-750 К РЛ обусловлена матрицей кристалла, а не активатором. Для объяснения такого явления в настоящее время недостаточно экспериментальных фактов, поэтому нами было проведено исследование РЛ кристаллов KCl повышенной чистоты при высоких температурах и тщательное сопоставление этой люминесценции с активаторной ФЛ кристалла KCl-Cu.

#### Методика исследований

Были исследованы образцы монокристаллов KCl-Cu и KCl повышенной чистоты. Кристаллы KCl-Cu выращены методом Киропулоса в воздухе. По данным спектрального анализа, содержание Cu в этих кристаллах  $10^{-2}$  мол.%. Кристаллы KCl повышенной чистоты выращены в Институте физики Академии наук Эстонской ССР методом многократной зонной перекристаллизации. Содержание примесей в этих кристаллах указано в работе [6].

Образцы крепили на держателе из нержавеющей стали. Во время нагрева, охлаждения и проведения люминесцентных исследований образцы находились в вакууме. Температуру измеряли медьконстантановой термопарой, вклеенной в образец. ФЛ измеряли на закаленных от  $\sim 700$  К образцах.

Регистрация спектров люминесценции проведена через монохроматор SPM-I с кварцевой оптикой и фотоэлектронным множителем ФЭУ-39А. В спектрах люминесценции никакие коррекции на дисперсию монохроматора и чувствительность фотоэлектронного множителя не вводили.

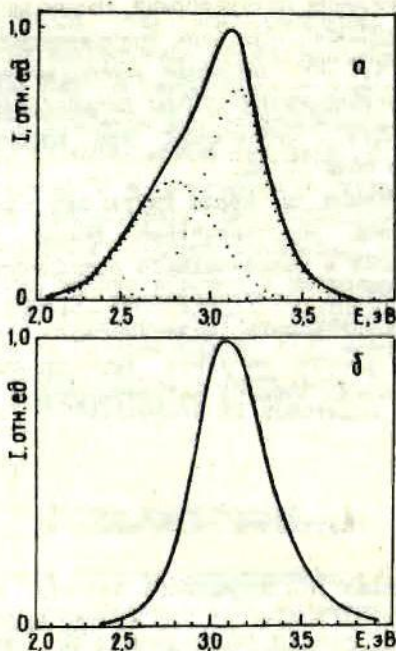
Фотовозбуждение активаторной люминесценции осуществляли лампой ДДС-400, при этом возбуждающий свет с длиной волн 262 нм (4,7 эВ) выделяли монохроматором SPM-2. Для возбуждения рентгеновскими лучами использовали рентгеновскую трубку БСВ2-W, работающую при анодном напряжении 50 кВ и анодном токе 10 мА.

Ход затухания РЛ после импульсного возбуждения исследуемого образца рентгеновскими лучами регистрировали при помощи ФЭУ-39А и запоминающего осциллографа С8-13. Импульсное возбуждение рентгеновскими лучами проводили при помощи быстродействующего механического затвора. Время спада заднего фронта импульса возбуждения не превышало  $2 \cdot 10^{-3}$  с. Постоянная времени регистрирующего тракта не более  $4 \cdot 10^{-4}$  с.

### Результаты экспериментов

При облучении KCl повышенной чистоты рентгеновскими лучами наблюдали РЛ вплоть до 750 К. При температуре 500 К спектр РЛ состоит не менее чем из двух полос с максимумами при 2,8 и 3,1 эВ (рис. 1, а). С повышением температуры интенсивность длинноволновой люминесценции уменьшается и в температурном районе от 580 до 750 К в спектре РЛ имеется одна, возможно, сложная полоса с максимумом при  $\sim 3,1$  эВ (рис. 1, б). Температурная зависимость положений максимума и полуширины РЛ KCl повышенной чистоты представлены на рис. 2. При возбуждении KCl повышенной чистоты фотонами в области энергии 3,8-6,0 эВ заметной люминесценции в области 3,1 эВ обнаружить не удалось. Выше 600 К при возбуждении фотонами с энергией 10,2 эВ (в области переходов зона - зона) наблюдается люминесценция, сходная по спектральному составу с РЛ при этих температурах.

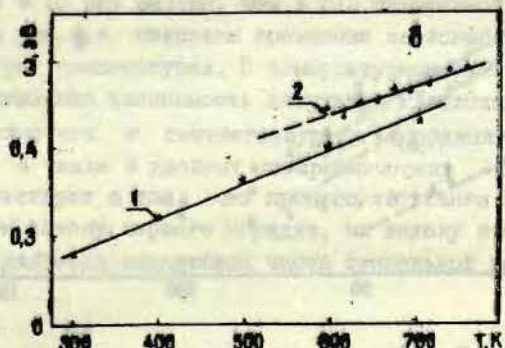
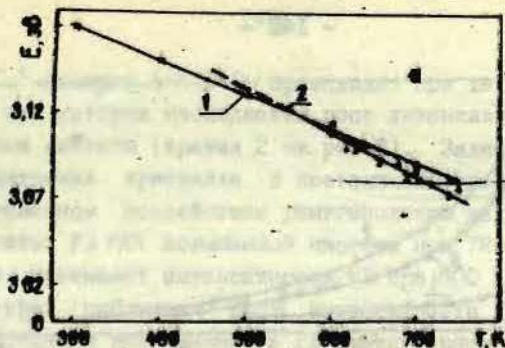
Спектр ФЛ  $\text{Cu}^+$  в KCl-Cu (возбуждение фотонами с энергией 4,7 эВ) при 300 К состоит из одной полосы с максимумом при 3,17 эВ и полушириной 0,28 эВ. В пределах точности



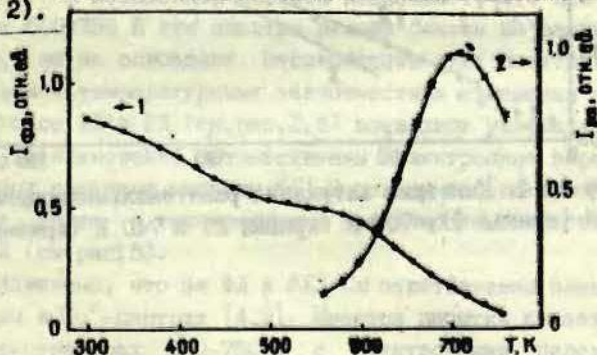
Р и с. 1. Спектры рентгенолюминесценции KCl повышенной чистоты при температуре 500 (а) и 700 К (б).

проведенного эксперимента положение максимума и полуширина этой полосы совпадают с данными работ [4,7,8]. С повышением температуры положение максимума ФЛ KCl-Cu сдвигается в длинноволновую область и увеличивается полуширина полосы. При 700 К фотолюминесценция KCl-Cu имеет максимум при 3,09 эВ и полуширину 0,43 эВ, а полуширина РЛ KCl повышенной чистоты при этой температуре составляет 0,46 эВ (см. рис.2). Различие в полуширинах упомянутых полос люминесценции обнаруживается главным образом за счет их несовпадения в коротковолновой области.

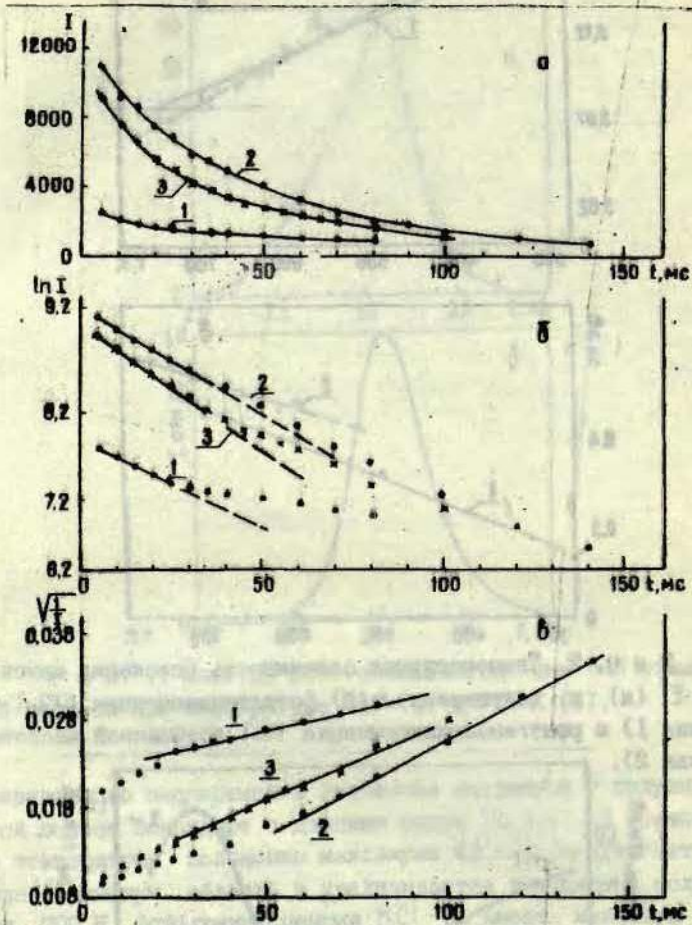
Зависимость интенсивности ФЛ от температуры изображена на рис.3 (кривая I) и находится в удовлетворительном согласии с результатами, приведенными в работе [1]. Туше-



Р и с. 2. Температурная зависимость положения максимума  $E$  (а) и полуширины  $\omega$  (б) фотолуминесценции  $KCl-Cu$  (кривая 1) и рентгенолуминесценции  $KCl$  повышенной чистоты (кривая 2).



Р и с. 3. Зависимость интенсивности фотолуминесценции  $I_{ФЛ}$   $KCl-Cu$  (кривая 1) и рентгенолуминесценции  $I_{рл}$   $KCl$  (кривая 2) от температуры.



Р и с. 4. Кинетика затухания рентгенолюминесценции KCl при 650 К (кривая 1), 700 К (кривая 2) и 740 К (кривая 3).

ние ФЛ  $\text{Cu}^+$ -центров в  $\text{KCl-Cu}$  происходит при тех же температурах, при которых наблюдается рост интенсивности РЛ  $\text{KCl}$  повышенной чистоты (кривая 2 на рис.3). Зависимость снята при охлаждении кристалла с постоянной скоростью и при кратковременном воздействии рентгеновским излучением. Интенсивность РЛ  $\text{KCl}$  повышенной чистоты при 720 К более чем в 10 раз превышает интенсивность РЛ при 600 К. При тех же температурах наблюдали рост интенсивности РЛ кристаллов  $\text{KCl-Cu}$ , однако интенсивность РЛ в этих кристаллах приблизительно в 10 раз меньше, чем в  $\text{KCl}$  повышенной чистоты.

На рис.4,а показаны временные зависимости затухания РЛ при трех температурах. В температурном районе от 600 до 700 К временная зависимость затухания РЛ сложная. Неспрямление кинетики в соответствующих координатах (см.рис. 4,б,в), а также в двойных логарифмических координатах свидетельствует о том, что процесс затухания РЛ не подчиняется ни закону первого порядка, ни закону второго порядка и не является следствием чисто туннельной рекомбинации.

### Обсуждение результатов

Сопоставление спектров ФЛ кристаллов  $\text{KCl-Cu}$  со спектрами РЛ  $\text{KCl}$  повышенной чистоты показывает, что при температурах 600-750 К эти спектры весьма близки по своим параметрам, но не совпадают. Несовпадение этих спектров, подтверждаемое температурными зависимостями изменения полуширины полос ФЛ и РЛ (см.рис.2,б) позволяют утверждать, что за их возникновение ответственны электронные переходы в различных системах матрицы  $\text{KCl}$ . В пользу такого утверждения говорят также и температурные зависимости интенсивностей ФЛ и РЛ (см.рис.3).

Известно, что за ФЛ в  $\text{KCl-Cu}$  ответственны электронные переходы в  $\text{Cu}^+$ -центрах [4,9]. Имеются попытки связать и РЛ при температурах 600-750 К с электронными переходами в центрах, содержащих ион (или атом) меди [1]. Однако, причины различных температурных зависимостей интенсивности ФЛ и РЛ при этом остаются неясными.

Отсутствие заметной люминесценции в области 3,1 эВ при фотовозбуждении KCl повышенной чистоты в области 3,8-6,0 эВ и наличие при возбуждении фотонами с энергией 10,2 эВ ФЛ, совпадающей по своим свойствам (спектральному составу, температурной зависимости интенсивности) с РЛ, говорит о том, что за исследуемую люминесценцию ответственны электронные переходы в дефектах, возникающих при воздействии ионизирующего излучения на матрицу KCl. В пользу предположения о том, что РЛ KCl повышенной чистоты при 600-750 К не является активаторной люминесценцией, могут быть приведены еще следующие аргументы: а) содержание примесей в кристаллах KCl повышенной чистоты ничтожно; б) в активированных кристаллах KCl-Cu РЛ при 600-750 К слабее, чем в KCl повышенной чистоты; в) в пиках термовысвечивания KCl в районе температуры 400 К, возникновение которых связывается с рекомбинацией радиационных дефектов основного вещества [10,11], присутствует полоса излучения с максимумом при 3,1 эВ. В высокотемпературных пиках термовысвечивания (~520 К) эта полоса становится преобладающей \*.

Сопоставление всех рассмотренных фактов позволяет предполагать, что РЛ при 600-750 К в KCl возникает вследствие рекомбинации радиационных дефектов собственного вещества. Так как последний максимум термовысвечивания в KCl обнаружен при ~570 К \*, то, очевидно, выше этой температуры локализация по крайней мере одного вида радиационных дефектов (либо дырочных, либо электронных) невозможна. В то же время их создание радиацией возможно, о чем свидетельствуют эксперименты по импульсному облучению KCl [12]. Таким образом, в исследуемом температурном районе в рекомбинационном процессе участвуют подвижные радиационные дефекты. Рост интенсивности РЛ при температурах 600-720 К в этом случае объясняется температурной зависимостью коэффициента диффузии. Уменьшение интенсивности РЛ при темпера-

---

\* Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Термостимулированная люминесценция KCl при температурах 300-600 К. См. наст. сб., с. 153.

туре выше 720 К, вероятно, обусловлено термическим тушением люминесценции. Высокотемпературная РЛ возможна в тех щелочно-галогидных кристаллах, в которых термическое тушение люминесценции начинается при такой температуре, которая много выше температуры делокализации радиационных дефектов.

Сложная кинетика затухания люминесценции (см. рис. 4) указывает на то, что рекомбинация не ограничивается диффузией одного определенного дефекта. Не исключено, что в рекомбинации участвует целый набор дефектов с отличающимися коэффициентами диффузии. В этом случае следует предполагать, что либо рекомбинация всех радиационных дефектов заканчивается одинаково (так как в спектре РЛ имеется одна полоса), либо полоса люминесценции является элементарной.

#### В ы в о д ы

1. Рентгенолюминесценция кристалла КСl повышенной чистоты при 600-750 К обусловлена рекомбинацией радиационных дефектов собственного вещества.

2. Рост интенсивности рентгенолюминесценции при температурах 600-710 К обусловлен температурной зависимостью коэффициента диффузии подвижных дефектов, а высокотемпературный спад интенсивности рентгенолюминесценции, вероятно, связан с термическим тушением.

3. В рекомбинационном процессе, порождающем люминесценцию при температурах 600-750 К, могут участвовать радиационные дефекты нескольких типов.



## ЛИТЕРАТУРА

1. Бабин П.А., Поletaева Е.В., Каткова Е.И., Воропаев С.Ф. О высокотемпературной рентгенолюминесценции фосфоров  $KCl-Cu$  и  $NaCl-Cu$ . - В кн.: 7-я Уральская конференция по спектроскопии. Вып.3. 1971, с.64-66.
2. Шуралева Е.И., Ивахненко П.С. Высокотемпературная рентгенолюминесценция щелочно-галогидных кристаллов, активированных  $Eu^{2+}$ . - Материалы 19-го Совещания по люминесценции (кристаллофосфоры). Рига, 1970, с.204-206.
3. Шуралева Е.И., Парфианович И.А., Ивахненко П.С. Температурная зависимость флуоресцентной и рентгенолюминесценции щелочно-галогидных кристаллов, активированных  $Eu^{2+}$ . - В кн.: 7-я Уральская конференция по спектроскопии. Вып.3. 1971, с.11-12.
4. Oggioni R., Scaramelli P. Optical Absorption and Photoluminescence of Cu-Doped Alkali Halide Crystals. - Phys.status solidi, 1965, vol.9, p.411-421.
5. Парфианович И.А., Шуралева Е.И., Ивахненко П.С. К вопросу о преобразовании энергии рентгеновских лучей в щелочно-галогидных кристаллах, активированных европием. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1967, т.31, № 5, с.832-834.
6. Плом Л.А. Радиационное окрашивание и термостимулированная люминесценция кристаллов  $KCl$  повышенной чистоты. - Тр.Ин-та физики АН ЭССР, 1975, № 43, с.81-89.
7. Осьминин В.С. Люминесценция  $Cu^0$ -центров в  $KCl$ . - Оптика и спектроскопия, 1975, т.39, вып.5, с.984-985.
8. Шурак С.З., Сенчуков Ф.Д. Влияние пластической деформации на спектры F-стимулированной люминесценции окрашенных ионных кристаллов. - Физ.твердого тела, 1971, т.13, № 1, с.304-305.
9. Квц М.А., Гинсбург К.Е. Спектральные характеристики и электронно-колебательные переходы в центрах типа  $NaCl-Cu$  и  $KCl-Cu$ . - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1967, т.31, № 5, с.803-804.
10. Seretlo I.R. Annealing of Defects Produced by Room Temperature Irradiation in Nominally Pure  $KCl$  Crystals (I). - Phys.status solidi, a, 1972, vol.10, p.639-650.
11. Гиндина Р.И., Плом Л.А., Маароос А.А., Пыллусаар Д.В. Центры окраски в кристаллах  $KCl$  повышенной чистоты. - Ж.прикл.спектроскопии, 1977, т.27, № 3, с.520-527.
12. Бауманис Э.А., Плаудис А.Э., Аболиньш Я.Я., Миллерс Д.К. Накопление и разрушение F-центров в  $KCl$  и  $KBr$ . - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Рига, 1977, с.90-102.

Статья поступила 13 октября 1978 года.

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КСІ ПРИ ТЕМПЕРАТУРАХ 300-600 К

Л.Г.Григорьева, Д.К.Миллерс  
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

Исследована термостимулированная люминесценция и ее спектральный состав в кристаллах КСІ повышенной чистоты в температурном районе от 300 до 600 К. Обнаружено, что создание устойчивых радиационных дефектов возможно вплоть до температуры 570 К. Спектры термостимулированной люминесценции состоят из двух основных полос с максимумами при 2,8 и 3,1 эВ. В спектрах присутствует также слабая полоса при 2,3 эВ. Обсуждаются возможные механизмы высокотемпературного отжига собственных радиационных дефектов.

### В в е д е н и е

Исследованию термической устойчивости и процессов отжига радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах посвящено много работ. Несмотря на это механизмы процессов, происходящих при рекомбинации собственных радиационных дефектов выше 300 К, до конца не выяснены. Доказано, что в температурном районе от 4 до 300 К процесс отжига F-центров имеет несколько стадий, сопровождается термостимулированной люминесценцией (ТСЛ) и обусловлен либо делокализацией, либо разрушением дырочных центров. Возбуждение при комнатной температуре ведет к накоплению различных устойчивых радиационных дефектов (F-, M-,  $V_2^-$ ,  $V_3^-$  и других центров). По данным работ [1,2], пик ТСЛ в области ~400 К в кристаллах КСІ повышенной чистоты обусловлен разрушением фундаментальных дырочных центров окраски ( $V_2^-$  и  $V_3^-$ ), так как в этом температурном районе исчезает поглощение при 5,3-5,4 эВ. Механизм рекомбинационной люминесценции, воз-

никающей при отжиге радиационных дефектов в районе 400 К, в настоящее время не известен. Согласно литературным данным [3], спектр ТСЛ в районе 400 К имеет максимум при 2,8 эВ, что совпадает по спектральному составу с  $\alpha$ -флуоресценцией, наблюдаемой при возбуждении в  $\alpha$ -полосе поглощения и обусловленной аннигиляцией экситоноподобного возбуждения вблизи анионной вакансии [4]. Такая же люминесценция возникает при фотовозбуждении КСl в области междузонных переходов и обусловлена рекомбинацией дырок с электронами F-центров [5]. В процессе рекомбинации  $V_K$ - и F-центров наблюдается туннельная люминесценция с максимумом при 2,3 эВ и полушириной  $\sim 0,4$  эВ [6].

Выше 450 К в отожженных перед возбуждением кристаллах КСl повышенной чистоты также наблюдается пик ТСЛ [3,7], который ряд авторов связывает с деформационными эффектами [8,9]. ТСЛ в этом же температурном районе наблюдается и в нитевидных кристаллах КСl после возбуждения большими дозами [9].

Данное исследование проведено с целью выяснения закономерностей отжига радиационных дефектов, создаваемых возбуждением кристаллов КСl повышенной чистоты при температурах выше 300 К.

#### Методика исследований

Монокристаллы КСl повышенной чистоты выращены методом многократной зонной плавки в Институте физики Академии наук Эстонской ССР. Содержание примесей в этих кристаллах, согласно [1], не превышает  $10^{-6}$  молярных долей.

Для возбуждения образцов рентгеновскими лучами использовали трубку ВСВ2-W в режиме 50 кВ и 10 мА. Образцы толщиной  $\sim 0,5$  мм крепили на держателе из нержавеющей стали. Во время возбуждения, проведения люминесцентных исследований и отжига образцы находились в вакууме. Температуру измеряли медьконстантановой термопарой, расположенной на поверхности держателя образца.

Отжиг радиационных дефектов и регистрации соответствующей ТСЛ проводили при скорости нагрева 0,2 град/с от 80 до 600 К. Перед каждым новым облучением образец отжигали до 800К.

Спектры ТСЛ регистрировали при помощи фотоэлектронного умножителя ФЭУ-39А через монохроматор СРМ-1 с кварцевой призмой. Коррекцию на чувствительность фотоэлектронного умножителя и дисперсию монохроматора не вводили.

Изотермическое затухание свечения в отдельных пиках ТСЛ измерено для интегрального свечения. При этом линейный рост температуры прекращали по достижении заранее заданного значения температуры, затем осуществляли режим термостатирования образца. В режиме термостатирования температуру поддерживали с точностью  $\pm 0,2$  К.

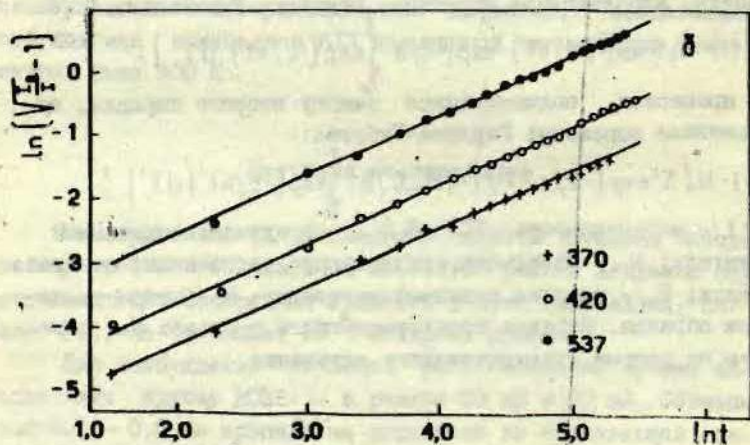
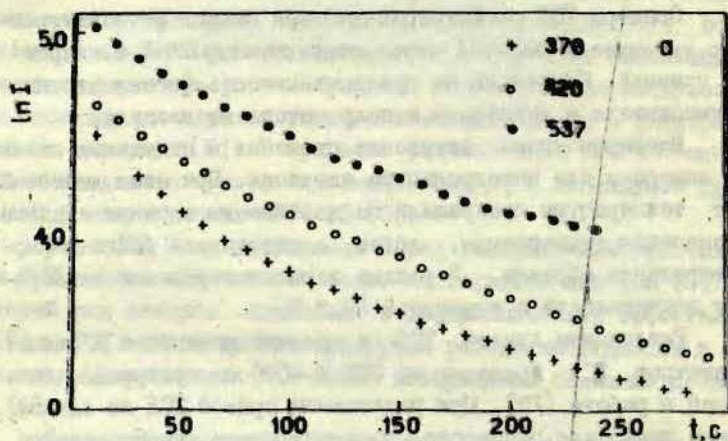
Разложение кривой ТСЛ на элементарные пики и расчет параметров ТСЛ проведен на ЭВМ М-6000 по программе, описанной в работе [10]. При разложении кривой ТСЛ на элементарные пики для процессов, подчиняющихся закону первого порядка, использовали выражение Рандалла-Уэлкинса:

$$I(t) = N_0 S \cdot \exp(-E/kT) \cdot \exp[-S/V \cdot \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') \cdot dT'].$$

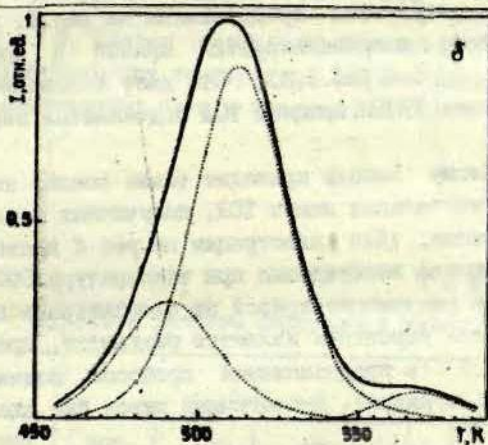
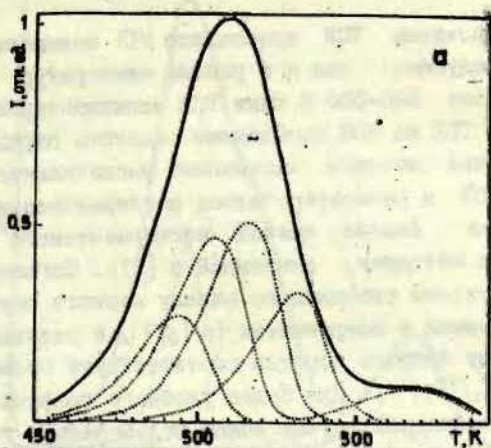
Для процессов, подчиняющихся закону второго порядка, использовали выражение Гарлика-Гибсона:

$$I(t) = N_0^2 S' \exp(-E/kT) \left[ 1 + (N_0 S'/V) \int_{T_0}^T \exp(-E/kT') dT' \right]^{-2}.$$

где  $I$  - интенсивность ТСЛ;  $S, S'$  - предэкспоненциальный множитель;  $N_0$  - начальная концентрация заполненных центров захвата;  $E$  - энергия тепловой активации;  $V$  - скорость нагрева образца. Порядок соответствующего процесса был определен по данным изотермического затухания.



Р и с. I. Временная зависимость изотермического затухания термостимулированной люминесценции.



Р и с. 2. Кривая термостимулированной люминесценции КС1, облученного при температуре 500 К.

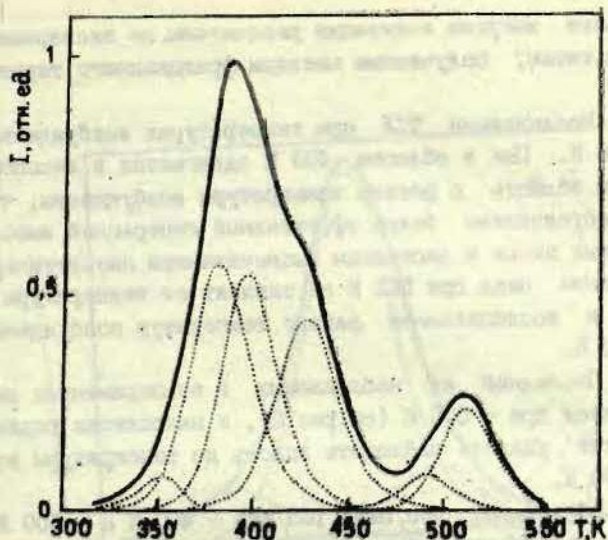
а - разложение на элементарные пики в предположении процесса, подчиняющегося закону первого порядка; б - разложение на элементарные пики в предположении процесса, подчиняющегося закону второго порядка.

## Результаты экспериментов

Исследование ТСЛ кристаллов KCl повышенной чистоты показало следующее: как и в районе температур 300-450 К, так и в районе 500-550 К пики ТСЛ неэлементарны. При расчете кривой ТСЛ на ЭВМ необходимо задавать порядок процесса. Для этого методом частичного высвечивания выделялся один пик ТСЛ и регистрировалось изотермическое затухание люминесценции. Анализ кривой изотермического затухания проведен по методике, описанной в [II]. Согласно этой методике, затуханию свечения по закону первого порядка соответствует прямая в координатах  $\ln I_0/I$ , а затуханию свечения по закону второго порядка соответствует прямая в координатах  $(\sqrt{I_0/I}-1)$ . Для более удобного графического изображения в последнем случае можно пользоваться также двойными логарифмическими координатами  $\ln(\sqrt{I_0/I}-1)$ . Экспериментальные результаты представлены на рис.1. Затухание свечения хорошо аппроксимируется прямой в координатах  $\ln(\sqrt{I_0/I}-1)$  (см.рис.1,б). Это дает основание предположить, что выше 370 К процесс ТСЛ подчиняется закону второго порядка.

К подобному выводу приводит также анализ теоретических и экспериментальных пиков ТСЛ, полученных после частичного высвечивания. Для иллюстрации на рис.2 приведены кривые ТСЛ KCl после возбуждения при температуре 500 К. Пунктиром показано разложение кривой на элементарные пики с помощью ЭВМ. Более вероятным является результат, представленный на рис.2,б (в предположении процесса, подчиняющегося закону второго порядка). Аналогичный вывод был сделан в работе [3].

На рис.3 показана кривая ТСЛ KCl (возбуждение при 300 К) и ее разложение на элементарные пики. В таблице приведены результаты расчета параметров пиков ТСЛ. Полученные значения энергии активации находятся в удовлетворительном согласии с данными работы [3], а также работы [12], где



Р и с. 3. Кривая термостимулированной люминесценции KCl, облученного при температуре 300 К и разложение (пунктир) на элементарные пики с помощью ЭВМ.

Т а б л и ц а

Результаты расчета параметров пиков ТСЛ

Параметры							
$T_{\text{пик}}, \text{К}$	355	385	400	430	490	512	570
$E, \text{эВ}$	0,94	1,2	1,32	1,4	2,1	2,32	2,49
$S, \text{с}^{-1}$	$4 \cdot 10^{11}$	-	-	-	-	-	-
$S', \text{с}^{-1}$	-	$1 \cdot 10^{14}$	$9 \cdot 10^{15}$	$4 \cdot 10^{16}$	$6 \cdot 10^{19}$	$1,7 \cdot 10^{21}$	$3 \cdot 10^{20}$



значения энергии активации рассчитаны по экспериментальным результатам, полученным методом фракционного термовысвечивания.

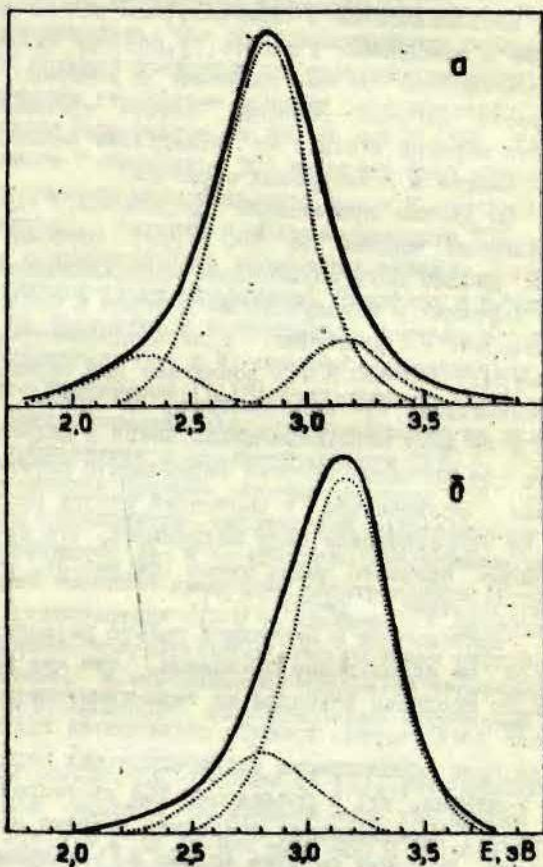
Исследована ТСЛ при температурах возбуждения от 300 до 600 К. Пик в области 400 К сдвигается в высокотемпературную область с ростом температуры возбуждения, что может быть обусловлено более эффективной генерацией высокотемпературных пиков и частичным высвечиванием низкотемпературных. Положение пика при 510 К не зависит от температуры возбуждения в исследованном районе температур возбуждения от 80 до 550 К.

Последний из наблюдаемых в экспериментах пиков ТСЛ находится при  $\sim 570$  К (см. рис. 2), и накопление радиационных дефектов удалось наблюдать вплоть до температуры возбуждения 570 К.

Обнаружено, что пики ТСЛ при  $\sim 400$  К и  $\sim 500$  К различаются по спектральному составу. При 400 К преобладающей является полоса при 2,8 эВ с полушириной  $\sim 0,5$  эВ (рис. 1, а). В спектре наблюдаются также полосы с максимумами при 2,3 и 3,1 эВ. При повышении температуры относительная интенсивность полосы с максимумом при 3,1 эВ возрастает. Спектр ТСЛ при 510 К (рис. 4, б) состоит из двух полос с максимумами при 2,8 и 3,1 эВ (не исключено также присутствие слабой полосы с максимумом при 2,3 эВ). Преобладающей является коротковолновая люминесценция. Принимая во внимание данные\*, показывающие, что существует высокотемпературная рентгенолюминесценция с максимумом при 3,14 эВ и полушириной 0,42 эВ при температуре 520 К, проведено разложение спектра ТСЛ. Оказалось, что полоса с максимумом при 2,8 эВ имеет полуширину  $\sim 0,5$  эВ.

---

\* Григорьева Л.Г., Миллерс Д.К. Рентгенолюминесценция монокристаллов KCl при температурах 500-700 К. См. наст. сб., с. 153.



Р и с. 4. Спектры термостимулированной люминесценции KCl при температурах 390 К (а) и 510 К (б).

### Обсуждение результатов

В данном исследовании положение пиков ТСЛ и соотношение интенсивностей в температурном районе от 80 до 450 К сходные с описанными в работе [1], поэтому исключаются отклонения, возможные из-за различия в условиях эксперимента (скорость нагрева образца, способ крепления термодпары, толщина образца и т.п.) ил вследствие различного содержания примесей в исследуемых образцах.

По данным оптического поглощения, F-центры являются устойчивыми вплоть до 500 К [2]. Поэтому ТСЛ от 300 до 500 К должна быть обусловлена делокализацией или разрушением дырочных и междоузельных центров с последующей их рекомбинацией с F-центрами. Если предположить, что при температурах 370-480 К ТСЛ возникает при термической делокализации только  $V_2$ - и  $V_3$ -центров, то кривая ТСЛ должна состоять из двух перекрывающихся пиков и должны были бы иметь место два значения энергии термической активации процессов. Однако, проведенное в настоящей работе разложение кривой ТСЛ на теоретические пики показывает, что происходит перекрывание большего числа пиков (см.рис.3). Это согласуется с результатами работ [3,7].

Проведенное в настоящей работе разложение может оказаться не единственно возможным, так как при определении порядка процесса исходили из газо-кинетической теории. Согласно этой теории, процесс подчиняется закону второго порядка, если концентрации рекомбинирующих партнеров сравнимы. Учитывая, что в разложении ТСЛ на теоретические кривые имеется 7 составляющих, последнее условие исключает рекомбинацию дырочных центров только с F-центрами. Однако подчеркнем, что, во-первых, в разложении ТСЛ на теоретические составляющие амплитуда каждого последующего максимума, за исключением одного, меньше предыдущих; следовательно, процессы, протекающие по закону второго порядка не исключены; во-вторых, формально затухание свечения по закону второго порядка возможно при перекрывании большого числа неразли-

чиных процессов, протекающих по закону первого порядка (математически последнее означает, что сумма многих экспонент в специальном случае может быть аппроксимирована гиперболой).

В обоих случаях количество теоретических пиков больше двух. Следует отметить, что экспериментальные результаты, полученные методом фракционного термовысвечивания, показывают постепенное увеличение энергии термической активации в температурном районе от 320 до 420 К [12]. Таким образом, разрушение F-центров и ТСЛ не может быть обусловлено только термической делокализацией  $V_2$ - и  $V_3$ -центров.

Одна из причин, ведущих к неэлементарности ТСЛ, может заключаться в существовании нескольких типов  $V_2$ - и  $V_3$ -центров, отличающихся своим окружением. Различие в ближайшем окружении не проявляется в оптическом поглощении, так как спектр поглощения  $V_2$ - и  $V_3$ -центров определяется их квазимолекулярной структурой [1, 13]. Отличающееся окружение центров может быть причиной различных температур их делокализации, что проявляется в неэлементарности ТСЛ.

Вторая возможная причина неэлементарности ТСЛ - это близкое значение температур термической делокализации и термического разрушения  $V_2$ - и  $V_3$ -центров. При термическом разрушении центров возможно изменение спектрального состава ТСЛ, так как рекомбинация  $V_2$ - и  $V_3$ -центров с F-центрами может сопровождаться излучательными электронными переходами в одной системе, а рекомбинация продуктов термически разрушенных  $V_2$ - и  $V_3$ -центров - излучательными переходами в другой системе.

В настоящей работе, в отличие от [3], установлено, что в спектре ТСЛ имеются по крайней мере две полосы с максимумами при 2,8 и 3,1 эВ и что выше 450 К преобладающим является излучение в полосе 3,1 эВ.

Изменения спектра ТСЛ нельзя рассматривать как убедительное доказательство реализации второй возможности, так как такое же изменение спектра может быть обусловлено изменением относительного вклада в рекомбинации  $V_2$ - и  $V_3$ -

центров. Но полоса с максимумом при 3,1 эВ наблюдается в спектре ТСЛ выше 500 К, т.е. при тех температурах, при которых устойчивые  $V_2$ - и  $V_3$ -центры ни кем не обнаружены. Следовательно, более вероятной является вторая возможность - термическая делокализация  $V_2$ - ,  $V_3$  -центров и их термическое разрушение при более высокой температуре. Наблюдаемая в спектре ТСЛ полоса при 2,8 эВ не является полосой  $\alpha$ -люминесценции, так как полуширина пика в спектре ТСЛ значительно отличается от полуширины  $\alpha$ -люминесценции ( $\sim 0,8$  эВ при 80 К [4]). Таким образом, процесс, порождающий люминесценцию с максимумом при 2,8 эВ с полушириной  $\sim 0,5$  эВ, обусловлен рекомбинацией дырочных центров с F-центрами. В [14] эту люминесценцию связывают с рекомбинацией электронов с  $V_2$ -центрами. Слабое излучение при 2,3 эВ, возможно, обусловлено рекомбинацией  $V_K$ - и F-центров ( $V_K$ -центр может являться одним из продуктов термического разрушения  $V_2$ - и  $V_3$ -центров).

В температурном районе 470-550 К ТСЛ вызвана термической делокализацией или разрушением в настоящее время неизвестных нам дырочных и/или междоузельных центров и их последующей рекомбинацией с F-центрами, о чем свидетельствует наличие еще одного более высокотемпературного пика ТСЛ ( $\sim 570$  К). Процессы, происходящие при температуре выше 470 К, могут существенно отличаться от процессов при более низких температурах, так как в этом температурном районе имеет место значительный рост энергии активации (см. таблицу, а также результаты работы [12]). Кроме того, в температурном районе 450-470 К существенно меняется спектральный состав ТСЛ.

Самый высокотемпературный (570 К) пик ТСЛ может быть вызван как делокализацией или разрушением созданных радиацией дырочных центров, так и разрушением или диффузией F-центров. Возникновение пика ТСЛ при 570 К может быть также обусловлено разрушением радиационных дефектов при их взаимодействии с термически генерируемыми дефектами кристаллической решетки, что приводит к существенному отличию

рекомбинационных процессов при 570 К от низкотемпературных рекомбинационных процессов. Наличие достаточного количества подвижных термически генерируемых дефектов, которые могут взаимодействовать с радиационными дефектами, подтверждает следующее. При температуре  $\sim 570$  К электропроводность кристаллов КС1 повышенной чистоты переходит в область собственной проводимости [1]. Концентрация термодинамически равновесных вакансий при этой температуре по данным [15] составляет  $\sim 10^{-4}$  молярных долей. Возможность участия термически генерируемых дефектов в разрушении радиационных дефектов выше 550 К показана в [16].

Отсутствие более высокотемпературных пиков ТСЛ в КС1 (нами такие не обнаружены до 800К) позволяет утверждать, что выше 570 К нет условий локализации по крайней мере центров одного типа (дырочных или электронных). Поэтому невозможно накопление устойчивых радиационных дефектов: созданные радиацией дефекты должны рекомбинировать между собой.

Рассмотренные в данной работе процессы отжига радиационных дефектов связаны с фундаментальными явлениями дефектообразования и поэтому могут проявляться и в других щелочно-галогидных кристаллах.

## Выводы

1. ТСЛ КС1 повышенной чистоты в температурном районе 370-480 К состоит из перекрывающихся пиков, что может быть обусловлено различными температурами термической дelokализации и термического разрушения сложных дырочных центров (типа  $V_2^-$  и  $V_3^-$ ).

2. Процессы, приводящие к ТСЛ выше 350 К, протекают по закону второго порядка.

3. Спектр ТСЛ выше комнатной температуры состоит из двух основных полос с максимумами при 2,8 и 3,1 эВ. С повышением температуры растет доля вклада в ТСЛ коротковолновой люминесценции.

4. Последней из наблюдаемых в экспериментах пик ТСЛ расположен при 570 К, и накопление радиационных дефектов в кристаллах КСl повышенной чистоты возможно вплоть до температуры 570 К.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Гиндина Р.И., Пломм Л.А., Маароос А.А., Пыллусар Ю.В. Центры окраски в кристаллах КСl повышенной чистоты. - Ж.прикл.спектроскопии, 1977, т.27, вып.3, с.520-527.
2. Seretlo I.R. Annealing of Defects Produced by Room Temperature Irradiation in Nominally Pure KCl Crystals (I). - Phys.status solidi, a, 1972, vol.10, p.639-650.
3. Ausin V., Alvarez Rivas I.L. Thermoluminescence and Annealing of F-Centers in KCl Irradiated at Room Temperature. - J.Phys.C.: Solid State Phys., 1972, vol.5, p.82-96.
4. Fujita I. Fluorescence of  $\alpha$  Centers in Alkali Halides. - Science of Light, 1962, vol.11, No.3, p.142-156.
5. Timusk T., Martienssen W. Recombination Luminescence in Alkali Halides. - Phys.Rev, 1962, vol.128, No.4, p.1656-1663.
6. Grabovskis V.J., Vitols I.K. Tunneling Recombination Luminescence in KBr and KCl. - Enlarged Abstracts. 1978 International Conference of Luminescence, Paris, 1978, p.382-383.
7. Gartia R.K., Ratnam V.V., Mathur B.K. Thermoluminescence Studies of Trapping Centers in KCl. - Indian J.Phys., 1976, vol.50, p.1009-1017.
8. Jain S.C., Mehendry P.C. Evidence of Different Types of Centers from Thermoluminescence Studies in X-Irradiated Alkali Halides. I. Highly Pure KCl Crystals. - Phys.Rev., 1965, vol.140, No.3A, p.A957-A971.

9. Белова Н.С., Шуралева Е.И. Радиационно-индуцированные деформационные эффекты в нитевидных щелочно-галогидных кристаллах. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции "Радиационные эффекты в твердых телах". Ашхабад, 1977, с.96-97.
10. Глефеке Х., Кузьмин Д.Я., Назарова А.Н. Диалоговая система Рига-Росток для анализа кривых типа термостимулированной люминесценции. - В кн.: Кибернетизация научного эксперимента. 8. Рига, 1978, с.3-12.
11. Nanto H., Inabe K., Yamazaki H., Takauchi N. Isothermal Decay of Thermoluminescence in MgO Single Crystals. - J. Phys. Chem. Solids, 1975, vol.36, No.5, p.477-478.
12. Нагорный А.А., Тале И.А. Энергия активации термического отжига F- и V<sub>2</sub>-центров в кристаллах KCl. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 6. Рига, 1977, с.103-113.
13. Hersh H.N. Spectra of Halogen Solutions and V Bands in Alkali Halides. - Phys. Rev., 1957, vol.105, p.1410-1411.
14. Katz I., Chenfoux B., Kristianpoller N. Thermal Annealing of I-Ray-Induced Defects in Sr-Doped KCl Crystals. - Phys. status solidi (a), 1972, vol.12, p.307-315.
15. Зейкатс В.П., Радионов А.Н., Круминьш И.Я. Ионная проводимость кристаллов KCl с примесью сульфат-ионов. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 6. Рига, 1977, с.114-126.
16. Бауманис Э.А., Плаудис А.Э., Аболиньш Я.Я., Миллерс Д.К. Накопление и разрушение F-центров в KCl и KBr. - В кн.: Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. 6. Рига, 1977, с.90-102.

Статья поступила 17 октября 1978 года.



О ВОЗМОЖНОСТИ  
СОСУЩЕСТВОВАНИЯ СВОБОДНЫХ И АВТОЛОКАЛИЗОВАННЫХ ЭКСИТОНОВ  
В ГАЛОГЕНИДАХ ЗОЛУТА

Т. Н. Силукова  
Кабаровский политехнический институт

В области температур 4,2-160 К с высоким разрешением исследована люминесценция собственных электронных возбуждений (экситонов) в хлориде и бромиде золота. Проведено детальное сравнение спектральных характеристик этих систем с галогенидами серебра. Обсуждается возможность сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в галогенидах золота.

В в е д е н и е

В работах [1,2] было экспериментально доказано сосуществование свободных (СЭ) и автолокализованных (АЭ) экситонов в щелочно-галогенидных кристаллах (ЩГК), возможность которого обсуждалась в работах [3,4]. Для этих кристаллов, как известно (см., напр., обзор [5]), характерны относительно большая ширина экситонных зон и достаточно сильное экситон-фононное взаимодействие. Наблюдается эффект ослабления экситон-фононного взаимодействия для свободных экситонов по сравнению с локализованными вследствие увеличения пространственных размеров экситонного волнового пакета. В результате этого квазиимпульс свободных экситонов является "хорошим" квантовым числом [1,2].

Принципиальный интерес представляет выяснение микроскопического механизма автолокализации. Изучение этого явления на кристаллах, обладающих различными электронными конфигурациями, способствует выяснению общих закономерностей явления автолокализации.

В галогенидах меди, серебра и золота внешней валентную оболочку составляют  $np^6$ -электроны аниона и  $np^{10}$ -электроны катиона. Этим объясняется специфичность данных соединений, их значительная гомеополарность, усиление ковалентности связи по сравнению с ШГК. Наиболее изученными из этих соединений являются галогениды серебра и меди. Изучению оптических характеристик моногалогенидов золота посвящены работы [6,7].

В галогенидах меди и серебра имеется только СЭ. Лишь в хлориде серебра при исследовании собственной люминесценции было предположено [8] и доказано методом ЭПР [9] явление автолокализации экситонов. Детальное изучение этого эффекта [8-10] с привлечением данных об автолокализации дырок в  $AgCl$  [11-12] показало, что автолокализация экситонов в хлориде серебра определяется образованием  $Ag^{2+}$ -иона, в поле которого находится электрон. Причиной автолокализации дырок при низких температурах служит эффект Яна-Теллера, сильно проявляющийся в системах с вырожденным  $d$ -состоянием [9].

При рекомбинации электронов с автолокализованными дырками в хлориде серебра при 4,2 К возникает широкополосное свечение с максимумом при 2,5 эВ, которое обусловлено АЭ [8]. В спектре катодолуминесценции при температуре 67 К было обнаружено свечение в области 5,1; 3,21 и 3,14 эВ [13]. Люминесценция в области 5,1 эВ приписывалась излучению свободных прямых экситонов ( $E_M^{\text{экс}} = 5,17$  эВ), тогда как свечение при 3,21 и 3,14 эВ, интенсивность которого в максимуме превосходит интенсивность люминесценции АЭ почти в два раза, связывалось со свечением непрямых катионных экситонов. Отметим, что в бромиде серебра имеется только люминесценция высокоподвижных СЭ [14-18].

Для более детального сравнения собственных электронных возбуждений в галогенидах серебра и золота нами было проведено измерение спектров люминесценции экситонов в кристаллах хлорида серебра в интервале температур от 4,2 до 78 К на высокочувствительной установке со счетом фото-

нов. Использовались кристаллы  $\text{AgCl}^*$ , выращенные по методике, описанной в работе [19]. При 4,2 К в спектре свечения  $\text{AgCl}$  доминирует широкая полоса с максимумом 2,5 эВ, приписываемая АЭ [18], спектр возбуждения которой охватывает всю область собственного поглощения.

С ростом температуры от 4,2 К интенсивность излучения АЭ падает и к 78 К она уменьшается приблизительно на два порядка. Найденная по формуле Мотта [20] энергия активации процесса тушения составляет  $\sim 26$  мэВ. Эта величина близка к энергии связи непрямого экситона  $\sim 20$  мэВ [21], что позволяет сделать вывод об аннигиляции экситона путем его термической диссоциации.

В области прямых межзонных переходов (3,0-3,2 эВ) регистрируется слабое свечение, состоящее из ряда перекрывающихся полос, интенсивность которых в  $10^3$  раз меньше интенсивности в максимуме полосы излучения АЭ. Интерпретация этого свечения затруднительна.

В менее совершенных кристаллах при температуре 4,2 К было обнаружено широкополосное свечение с максимумом 3,12 эВ, интенсивность которого в два раза больше интенсивности свечения АЭ. С повышением температуры максимум этой полосы смещается в коротковолновую область. Полоса при этом остается широкой, становится структурированной с двумя максимумами 3,21 и 3,16 эВ, но интенсивность ее практически не изменяется. Характер температурного поведения этой люминесценции, значительная полуширина ее полос ( $\Delta H = 0,21$  при 4,2 К) не позволяют связать это свечение с аннигиляцией СЭ. По-видимому, это люминесценция экситонов, захваченных какими-то дефектами кристалла.

Таким образом, в кристаллах  $\text{AgCl}$  и  $\text{AgBr}$  создаются различные электронные возбуждения: в  $\text{AgCl}$  до настоящего времени обнаружены самозахваченные дырки и самозахваченные

\* Авторы выражают искреннюю благодарность профессору, доктору физ.-мат. наук В.М.Белоусу за предоставленные кристаллы.

неподвижные экситоны, а в  $\text{AgBr}$  - высокоподвижные дырки и высокоподвижные СЭ.

Галогениды золота  $\text{AuCl}$  и  $\text{AuBr}$  являются ионными кристаллами с узкой зоной запрещенных энергий ( $E_g$ ). Как будет показано ниже, значение ширины запрещенной зоны в  $\text{AuCl}$  составляет  $\sim 2,7$  эВ. По величине  $E_g$  эти соединения сравнимы с кристаллами  $\text{AgCl}$ , где, однако, экситон-фононное взаимодействие слабое и как следствие этого отсутствует явление автолокализации. С другой стороны, по строению электронных оболочек  $\text{AuCl}$  и  $\text{AuBr}$  являются аналогами хлорида серебра, где осуществляется автолокализация электронных возбуждений. Представляет принципиальный интерес исследование собственных электронных возбуждений в галогенидах золота. Нами изучены спектры поглощения, люминесценции и возбуждения галогенидов золота, их температурная зависимость, проведено детальное сравнение спектральных характеристик этих систем с галогенидами серебра.

#### Объекты исследования и экспериментальная установка

Исследуемые образцы получались в виде пленок моногалогенидов золота. Опробовано несколько различных методов получения образцов, в частности катодное распыление, всасывание между диэлектрическими подложками, газотранспортная реакция и т.д. и выбран метод прямого галогенирования подложек. Проведенные исследования показали, что именно этот метод обеспечивает наибольшую чистоту и хорошую воспроизводимость получаемых образцов.

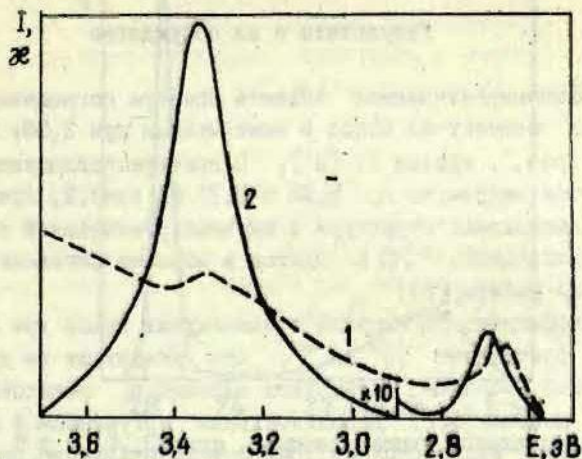
Для получения пленок, пригодных для абсорбционных измерений, на очищенную подложку из синтетического плавленого или кристаллического кварца предварительно в вакууме ( $10^{-4}$  тор) наносился полупрозрачный слой золота толщиной  $\sim 0,1-0,15$  мкм. Для напыления в качестве металлических подложек использовалось золото марки ос.ч. квалификации А2 (99,99% Au) и А4 (99,999% Au). Исходные реагенты

для получения хлора и брома имели марку ос.ч. Осушенный и очищенный хлор получался по методике [22].

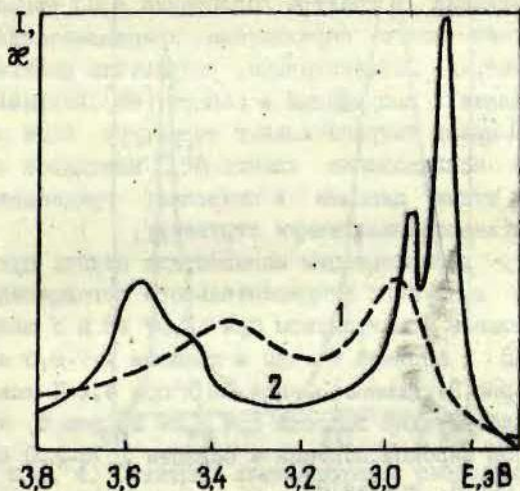
В токе хлора при 453 К на металлической подложке и при 433 К на кварце образовался в изолированной системе трихлорид золота [23,24]. Затем в атмосфере инертного газа (аргон или гелий) хлорное золото при температуре 493 К для пленки на металлической подложке и при 463 К для пленки на кварце диссоциировало на монохлорид золота и свободный хлор [24].

Пленки трибромиды золота образовывались в ходе бромирования золотой пластинки или напыленного на кварц золота в герметически запаиванной и предварительно откаченной ампуле при температуре 293 К [24]. Монобромид золота получался путем прогрева пластинки с пленкой  $AuBr_3$  при температуре 378 К в течение 20-30 минут. Термостабилизация в ходе синтеза осуществлялась с точностью  $\pm 1$  К. Зарядка в криостат производилась в герметическом боксе с осушенной атмосферой. Исследования под микроскопом, сопоставление данных рентгеноструктурного анализа с данными имеющимися в литературе [25-27], и изучение люминесцентных характеристик три- (см. [28,29]) и моногалогенидов золота показали, что при строгом соблюдении вышеуказанной технологии получают индивидуальные стехиометрические фазы моногалогенидов золота с хорошей воспроизводимостью результатов.

Спектры поглощения пленок измерялись на спектрофотометре СФ-16, оснащенном азотным криостатом. Изучение спектров люминесценции и возбуждения образцов проводилось на высокочувствительной системе счета фотонов с охлаждаемым фотозлектронным умножителем ФЭУ-106 с использованием гелиевого иммерсионного криостата [30]. Источниками возбуждения люминесценции служили ксеноновая лампа ДКСЭЛ-1000-1, дейтериевая ДДС-400 или водородная лампы. В ряде экспериментов использовался азотный лазер ЛН-2Г. Для выделения возбуждающего света и люминесценции использовались скрещенные двойные монохроматоры ДМР-4.



Р и с. 1. Спектры поглощения (1) и возбуждения (2) ( $E_{св} = 2,0$  эВ) монохлорида золота при 78 К.



Р и с. 2. Спектры поглощения (1) при 78 К и возбуждения (2) при 4,2 К ( $E_{св} = 1,88$  эВ) монобромиде золота.

## Результаты и их обсуждение

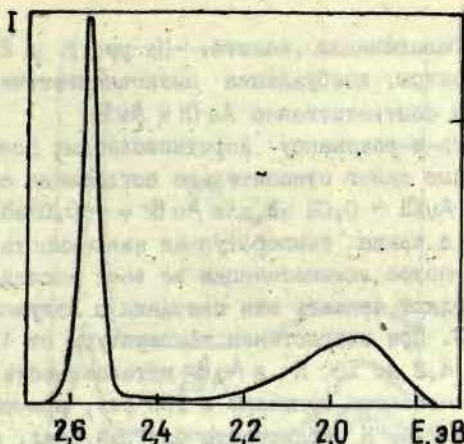
Низкоэнергетическая область спектра поглощения AuCl при 78 К состоит из полос с максимумами при 3,38; 2,68 и 2,65 эВ (рис.1, кривая 1) [31]. В спектре поглощения AuBr наблюдаются максимумы при 3,35 и 2,97 эВ (рис.2, кривая 1) [29]. Наблюдаемая структура в низкоэнергетической области спектра поглощения AuCl не годится в хорошем согласии с результатами работы [6].

Коэффициент поглощения в максимумах полос при 2,65 и 2,68 эВ составляет  $10^5 \text{ см}^{-1}$ , что указывает на прямой и разрешенный характер экситонных переходов, ответственных за эти полосы [32]. Дополнительным аргументом в пользу этого служит аппроксимация края фундаментального поглощения формулами Эллиота [33]. Найденная таким образом ширина запрещенной зоны  $E_g$  составляет  $\sim 2,68$  эВ [34].

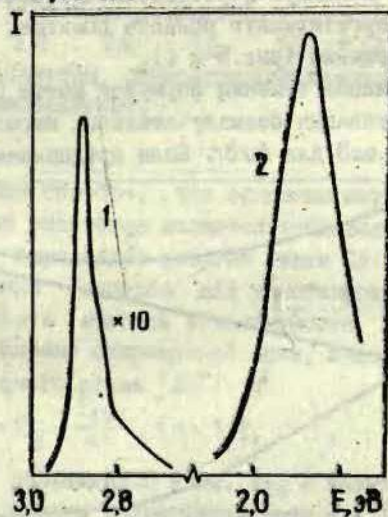
Наблюдаемая в спектре поглощения AuCl тонкая структура вероятнее всего обусловлена кристаллическим полем низкой симметрии. Действительно, результаты рентгеноструктурного анализа, полученные в работе [26], показывают, что пленки AuCl имеют тетрагональную структуру. Наши рентгеноструктурные исследования пленок AuCl находятся в хорошем согласии с этими данными и позволяют предположить, что пленки AuBr имеют аналогичную структуру.

Спектр люминесценции монохлорида золота при 4,2 К и возбуждении в глубине фундаментального поглощения состоит из узкой полосы с максимумом при 2,57 эВ и с полушириной  $\Delta H = 42$  мэВ и шириной полосы в области 1,7-2,0 эВ,  $\Delta H = 0,27$  эВ (рис.3). Люминесценция AuBr при 4,2 К также представлена слабой узкой полосой при 2,89 эВ (рис.4, кривая 1) и интенсивной широкой полосой в области 1,75-2,0 эВ,  $\Delta H = 0,28$  эВ (рис.4, кривая 2).

Спектры возбуждения наблюдаемых полос свечения охватывают только область собственного поглощения, не имеют селективных максимумов в области прозрачности, что позволяет связать наблюдаемую люминесценцию с собственным све-



Р и с. 3. Спектр люминесценции монохлорида золота при 4,2 К.  $E_g = 3,36$  эВ.



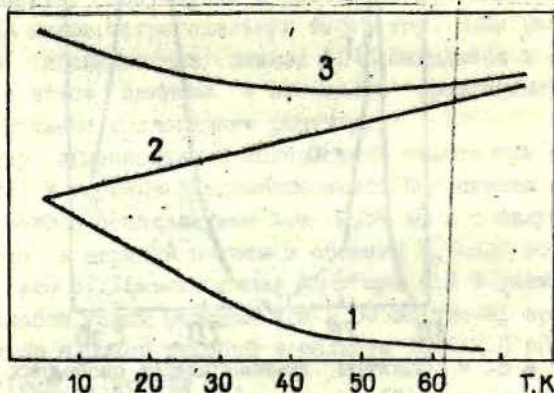
Р и с. 4. Спектры люминесценции свободных (1) и автолокализованных (2) экситонов в монобромиде золота при 4,2 К.  $E_g = 2,98$  эВ.



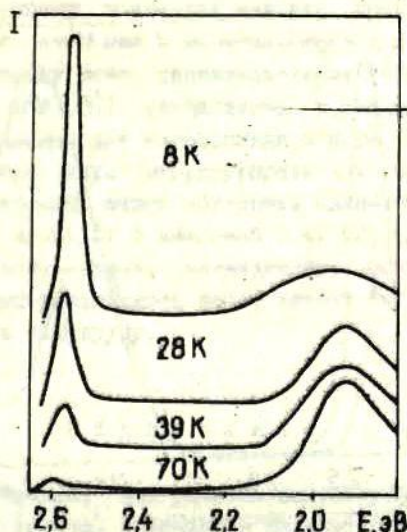
чением моногалогенидов золота. На рис. 1 и 2 (кривые 2) приведены спектры возбуждения низкоэнергетических полос люминесценции соответственно AuCl и AuBr.

Близость к резонансу коротковолновых полос люминесценции (стоксов сдвиг относительно поглощения при 78 К составляет для AuCl  $\sim 0,02$  эВ, для AuBr  $\sim 0,05$  эВ), их малая полуширина, а также температурная зависимость (см. ниже), наличие этих полос люминесценции во всех исследованных образцах позволяют связать эти свечения с излучательной аннигиляцией СЭ. При возрастании температуры от 4,2 до 160 К в AuCl и от 4,2 до 130 К в AuBr интенсивность этой люминесценции уменьшается примерно в 100 раз, причем в области температур 4,2–40 К наблюдается быстрый спад, а при дальнейшем повышении температуры наступает более медленная тушение. При этом максимум коротковолнового свечения сдвигается в высокоэнергетическую область спектра, как и фундаментальное поглощение (рис. 5 и 6).

Аппроксимация тушения формулой Мотта [20] дает величину энергии активации безызлучательных переходов  $\sim 43$  мэВ, для AuCl и  $\sim 53$  мэВ для AuBr. Если предположить, по анало-



Р и с. 5. Зависимость от температуры интегральной энергии люминесценции свободных (1) и автолокализованных (2) экситонов и их суммарного значения (3) в монохлориде золота.



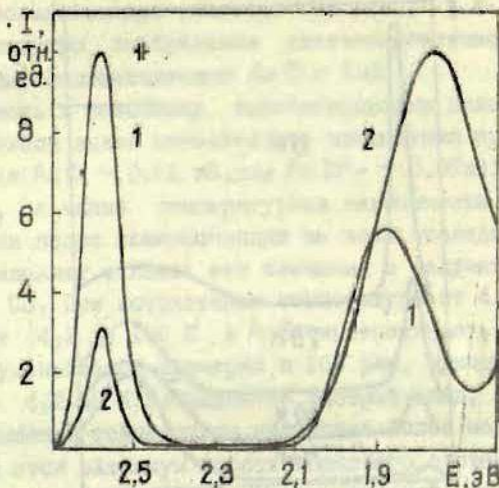
Р и с. 6. Спектры люминесценции монохлорида золота при различных температурах.

гии с галогенидами серебра, что основным механизмом тушения люминесценции экситонов является тепловая диссоциация, то эта энергия определяет энергию связи  $E_{св}$ . Это разумная величина постоянной Ридберга для моногалогенидов золота, имеющих значительную степень ковалентности. Учитывая это, можно оценить ширину запрещенной зоны, исходя из формулы для водородоподобного атома [35]:

$$h\nu = E_g - \frac{E_{св}}{n^2}, \quad (n = 1, 2, \dots),$$

где  $E_g$  - ширина запрещенной зоны,  $E_{св}$  - энергия связи экситона. Значение ширины запрещенной зоны для  $AuCl$  составило  $\sim 2,7$  эВ.

Стоксов сдвиг широких полос люминесценции относительно поглощения составляет  $0,08$  эВ для  $AuCl$  и  $0,97$  эВ для  $AuBr$ . Это свечение также хорошо воспроизводится, не зависит



Р и с. 7. Спектры люминесценции AuCl (1) и AuCl-Cd (2) при 78 К. Возбуждение лазером ЛГИ-21,  $\lambda_{\text{в}} = 337,1$  нм.

от способа приготовления пленок и наблюдалось нами на всех образцах. Создание большого числа катионных вакансий в монохлориде золота путем введения кадмия (0,1 мол.%) приводит к значительному возрастанию интенсивности длинноволнового края этой полосы и смещению ее максимума на 0,07 эВ (рис.7).

С повышением температуры интенсивность низкоэнергетической люминесценции возрастает в 20-50 раз, достигая максимума при 160 К в AuCl и 130 К в AuBr, при дальнейшем росте температуры свечения гасится (см.рис.5 и 6). Энергия активации безызлучательных переходов этого свечения составляет  $\sim 86$  мэВ для AuCl и  $\sim 73$  мэВ для AuBr. Сравнение характера тушения люминесценции СЭ и разгорания низкоэнергетического свечения при повышении температуры показывает, что температурное поведение обоих свечений антибатно (см. рис.5).

Эти аргументы позволяют сделать предположение, что широкополосное свечение в моногалогенидах золота обусловлено АЭ. В пользу этого свидетельствует также характерное для АЭ (ср. с ШК [5]) расщепление в спектра возбуждения этой люминесценции для монобромида золота (см. рис. 2, кривая 2). Наличие двух структурированных полос в спектре возбуждения вероятно можно объяснить спин-орбитальным расщеплением для ионов Br с энергией 0,47 эВ, а структура каждой из полос обусловлена, по-видимому, низкой симметрией кристалла. Как указывалось выше, пленки AuCl и AuBr имеют тетрагональную структуру.

### З а к л ю ч е н и е

Таким образом, нам удалось синтезировать пленки моногалогенидов золота, установить индивидуальность получаемой фазы, добиться хорошей воспроизводимости и информативности изготавливаемых образцов. Исследования спектров поглощения, возбуждения, люминесценции, температурного поведения различных полос свечения позволяют предположить, что в галогенидах золота могут, по-видимому, существовать два типа экситонных состояний - свободное и автолокализованное, которые разделены энергетическим барьером. Не исключено, по аналогии с данными ЭПР для хлорида серебра [9], что релаксация экситона в этих системах определяется локализацией их дырочного компонента на ионе  $Au^+$ .

В заключение автор выражает искреннюю благодарность Ч.Б.Лушику за полезные дискуссии и постоянный интерес к работе, В.Г.Плеханову, под чьим руководством была выполнена данная работа, П.А.Бабину за постановку задачи, А.А.О'Коннелль-Броннгу за помощь при проведении эксперимента.

ЛИТЕРАТУРА

1. Длеханов В.Г., О'Коннель-Бронин А.А. Экспериментальное проявление поляризационного взаимодействия экситонов с фононами в широкощелевом диэлектрике NaI. - Письма в ЖЭТФ, 1978, т.27, с.30.
2. Nishimura H., Ohigashi C., Tanaka Y., Miyazaki H., Tomura M. L. Shapes of Luminescences Due to Free Excitons in KI. - In: Enlarged Abstracts, Paris, 1978, p.135-136.
3. Рашба Э.И. Теория сильного взаимодействия электронных возбуждений с колебаниями решетки в молекулярных кристаллах. - Оптика и спектроскопия, 1957, т.2, с.73-98.
4. Lushchik Ch., Liidja G., Lushchik N., Vassilchenko E., Kalder K., Kink R., Soovik T. Luminescence of Crystals Molecules and Solutions, Ed. Williams F., Plenum Press, N. Y., 1967, p.162.
5. Куусман И.Л., Лийдья Г.Г., Лушчик Ч.Б. Люминесценция свободных и автолокализованных экситонов в ионных кристаллах. - Тр.Ин-та физ.АН СССР, 1976, № 46, с.5-121.
6. Schwab C., Martin J., Sieskind M., Nikitine S. Proprietes Optiques de AuCl aux Basses Temperatures. - Compt. Rend. Acad. Sc. France. Ser. B, 1967, vol.264, p.1739-1742.
7. Кривенко П.И. Спектральные исследования щелочно-галогенидных солей, активированных неустойчивыми ионами (In, Cu, Au). - Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд. физ.-мат. наук. Киев, 1967.
8. Marquard C., Williams R., Kabler M. Hole Self-Trapping and Recombination Luminescence in AgCl at Low Temperatures. - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.2285-2288.
9. Murayama K., Morigaki K., Sakuragi S., Kanzaki H. Optical Detection of ESR of the Excited States in Silver Halides. - J. Luminescence, 1976, vol.12-13, p.309-314.
10. Hayes W., Owen I.B., Walker P.J. Optically-Detected ESR of Excitons in AgCl, AgCl:Br and AgBr. - J. Phys. C: Solid State Phys., 1977, vol.10, p.1751-1759.
11. Höhne M., Stasiw M. ESR Detection of Self-Trapped Holes in AgCl. - Phys. status solidi, 1968, vol.28, p.247-253.
12. Kanzaki H., Sakuragi S. Transient Optical Absorption of Localized Holes in Silver Halides. - Solid State Commun., 1971, vol.9, p.1667-1670.

13. Куусман И.Л., Луцик Ч.Б. Собственная люминесценция ионных кристаллов с автолокализующимися экситонами. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40, с.1785-1789.
14. Vacek K., Ringeissen J. Luminescence of Pure and Doped Crystals of AgCl an Low Temperatures. - J.Phys.Rad., 1961, vol.22, p.519-526.
15. Козырева Е.Б., Мейкляр П.В. Спектры люминесценции галогенидов серебра при  $T = 4,2$  К. - Оптика и спектроскопия, 1976, т.23, с.421-424.
16. Kanzaki H., Sakuragi S. Optical Absorption and Luminescence of Excitons in Silver Halides Containing Isoelectronic Impurities. Part I. AgBr:Cl. - J.Phys.Soc.Japan, 1969, vol.27, p.109-125.
17. Kanzaki H., Sakuragi S. Optical Absorption and Luminescence of Excitons in Silver Halides Containing Isoelectronic Impurities. Part.II. AgBr:Cl<sup>-</sup> and AgBr. - J. Phys.Soc.Japan, 1970, vol.29, p.924-935.
18. Osten W., Weber J., Schaack G. Resonant Raman Scattering at the Indirect Exciton in Silver Bromide. - Solid State Commun., 1974, vol.15, p.1561-1565.
19. Белоус В.М., Барда Н.Г., Долбинова Э.А., Куусман И.Л., Луцик Ч.Б., Роозе Н.С. Электронные возбуждения, люминесценция и создание скрытого изображения в галогенидах серебра. - Ж.научн.и прикл.фотогр.и кинематогр., 1978, № 6, с.460-472.
20. Мотт Н., Герни Р. Электронные процессы в ионных кристаллах. М., 1951, 219 с.
21. Fowler W.B. Dependence of Silver Halide Energy Bands on Lattice Constant and Halogen. - Phys.status solidi, b, 1972, vol.52, p.591-599.
22. Карякин Д.В., Ангелов И.И. Чистые химические вещества. М., 1874. 407 с.
23. Рипан Р., Четяну М. Неорганическая химия. Т.2. М., 1972, 764 с.
24. Бусев А.И., Иванов В.М. Аналитическая химия элементов. М., 1973. 263 с.
25. Capella L., Schwab C. Donnees Crystallographiques sur le Chlorure d'or Monovalent. - Compt.Rend.Acad.Sc.France. 1965, vol.260, p.4337-4339.

26. Janssen B.M.W., Folmer J.C.W., Wiegers G.A. The Preparation and Crystal Structure of Gold Monochlorid, AuCl. - J.Less-Com.Met., 1974, vol.38, p.71-76.

27. Jagodzinski H. Die Kristallstruktur des AuI. - Z.Kristallographie, 1959, Bd.112, S.80-87.

28. Силукова Т.Н., Бабин П.А., Воропаев С.Ф., Ужанцев В.А. Люминесценция хлоридов золота. - В кн.: Физика конденсированного состояния вещества. Хабаровск, 1978, с. 20-26.

29. Бабин П.А., Воропаев С.Ф., Силукова Т.Н., Троилин В.И. Спектрально-люминесцентные свойства бромидов золота. - Ж.прикл.спектроскопии, 1977, т.26, с.860-863.

30. Плеханов В.Г., О'Коннель-Бронин А.А., Ветенкова Т.А. Особенности экситон-фононного взаимодействия и анизотропия экситонов в кубических кристаллах  $\text{AuI}$  и  $\text{AuBr}$ . - Физ.тврд.тела, 1977, т.19, с.3297.

31. Силукова Т.Н., Бабин П.А., Воропаев С.Ф. Оптическое поглощение и люминесценция монохлорида золота. - В кн.: Конденсированное состояние вещества. Хабаровск, 1976, с.26-29.

32. Cardona N. Optical Properties of Silver Halides and Copper Halides. - Phys.Rev., 1963, vol.129, p.69-77.

33. Elliot R.J. Intensity of Optical Absorption by Excitons. - Phys.Rev., 1957, vol.108, p.1384-1389.

34. Силукова Т.Н., Бабин П.А., Воропаев С.Ф., Плеханов В.Г. Люминесценция экситонов в монохлориде золота. - Оптика и спектроскопия, 1979, т.46, с.420-421.

35. Nikitine S. Exciton Spectra in Semiconductors and Ionic Compounds. - Progr.in Semicond., 1962, vol.6, p.233-322.

Статья поступила 9 ноября 1978 года.

С О Д Е Р Ж А Н И Е

1.	ВАЛВИС Я.А., СПРИНГИС М.Е. Исследования точечных радиационных дефектов в кристаллах лейкосапфира (краткий обзор).....	3
2.	ВАЛВИС Я.А., СПРИНГИС М.Е. О некоторых физических проблемах создания перестраиваемых твердотельных лазеров с излучением в ультрафиолетовой области спектра.....	16
3.	ГЕОРГИЕВ Г.П., ЗИРАП В.Э. Отжиг радиационных дефектов и перенос зарядов в NaCl при температуре выше комнатной.....	30
4.	КОТОМИН Е.А., ШЮГЕР А.Л., ЕРМОШКИН А.Н., ДЗЕЛМЕ В.Р. Квантовохимические расчеты кристаллов NaF, NaCl и F-центров в объеме и на поверхности.....	58
5.	ГАЙЛИТИС А.А. Случайные покрытия и анализ кинетики рекомбинационных явлений с учетом моно- и бимолекулярности без ограничений, налагаемых макрокинетическим приближением.....	74
6.	КАНДЕРС У.К. Кинетика затухания туннельной рекомбинации в генетических парах и количественная оценка эффекта запоминания длительности возбуждения.....	91
7.	КАНДЕРС У.К., МЕЛДЕРЕ И.Ф. Аккумуляция туннельной люминесценции в зависимости от дозы возбуждения в KCl и KBr, активированных таллом и серебром.....	105



8. АВОЛТЫНЬ Д.Э., ВИТОЛ И.К., ГРИНФЕЛДС А.У. Туннельная люминесценция КСi ..... 132
9. ГРИГОРЬЕВА Л.Г., МИЛЛЕРС Д.К. Рентгенолюминесценция монокристаллов КСi при температурах 500-750 К..... 143
10. ГРИГОРЬЕВА Л.Г., МИЛЛЕРС Д.К. Термостимулированная люминесценция КСi при температурах 300-600 К 153
11. СИЛУКОВА Т.Н. О возможности сосуществования свободных и автолокализованных экситонов в галогенидах золота..... 168

---

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ  
Межвузовский сборник научных трудов

Редактор В.Полмане  
Технический редактор М.Дреймане  
Корректор Б.Янсоне

---

Подписано к печати 05.05.1980, ЯТ 12177. Ф/б 60x84/16.  
Бумага №1. II,8 физ.печ.л.II,0 усл.печ.л.9,0 уч.-изд.л.  
Тираж 600 экз. Зак. № 958. Цена 90 к.

---

Латвийский государственный университет им. П.Стучки  
Рига 226098, б. Райниса, 19  
Отпечатано на ротаприте, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5  
Латвийский государственный университет им. П.Стучки