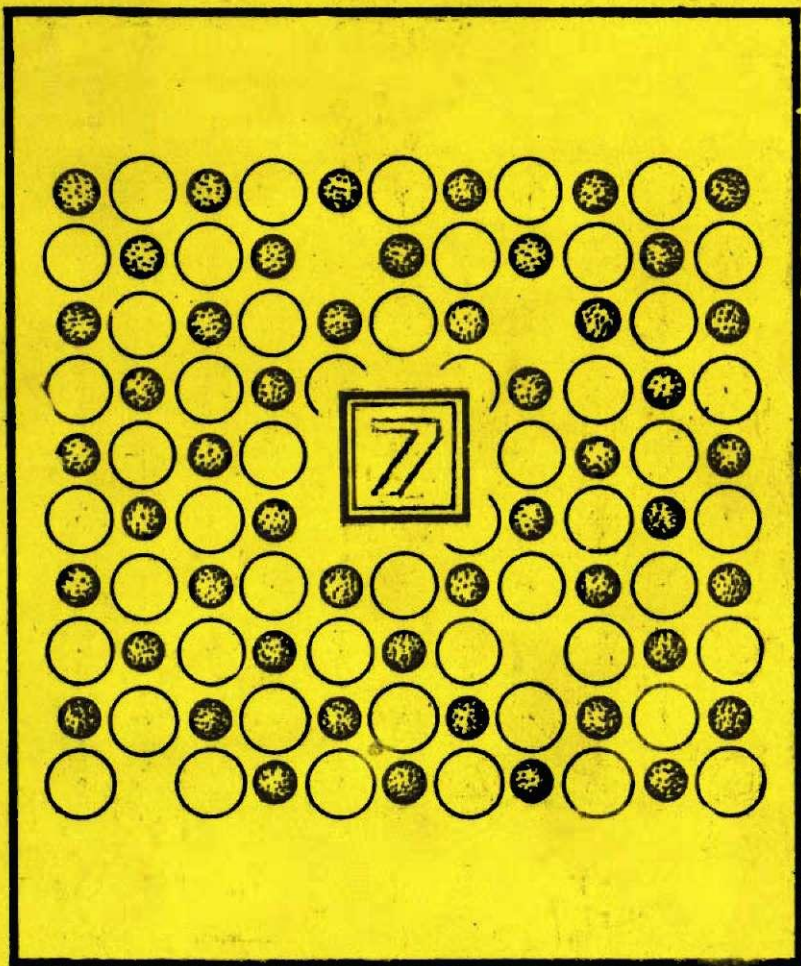


ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ



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

7

Межвузовский сборник научных трудов

LUB

Латвийский государственный университет им. Петра Стучки

Рига 1979

ЭЛЕКТРОННЫЕ и ионные процессы в ионных кристаллах. 7. Межвуз. сб. научн. трудов. - Рига: Латв.ун-т им.Петра Стучки, 1979. - 117 с. с ил.

Седьмой выпуск сборника содержит 10 статей. Изложены результаты релятивистского рассмотрения примесных ионов в кристаллах (2 статьи), теоретического описания процессов захвата дефектов и туннелирования электронов между локализованными состояниями в кристаллах (2 статьи). Сообщаются данные экспериментального изучения туннельной люминесценции, радиолюминесценции, а также отжига центров типа V_K в щелочно-галлоидных кристаллах (4 статьи). Рассмотрено влияние условий растворения щелочно-галлоидных кристаллов на хемилюминесценцию (1 статья). Обсуждаются результаты изучения люминесценции керамики MgO при лазерном возбуждении (1 статья). Сборник предназначен для научных работников - специалистов в области физики твердого тела, аспирантов, инженеров, а также для студентов старших курсов.

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ

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

Ш

Печатается по решению редакционно-издательского совета ЛГУ им.П.Стучки от 27 апреля 1979 года

Ю.К.Брантс, Г.А.Валдац
НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

I. ПОДОБОЛОЧКА ЭКВИВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ $n_l j^N$ С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ПОЛЯ

Методом неприводимых тензорных операторов получены выражения для матричных элементов оператора энергии взаимодействия с кристаллическим полем в случае подоболочки эквивалентных электронов $n_l j^N$. Используется релятивистский гамильтониан многоэлектронного атома с учетом кристаллического окружения и релятивистская волновая функция электронов.

В в е д е н и е

В последнее время во многих областях науки, в том числе и в квантовой электронике, физике твердого тела, а также в технике нашли широкое применение кристаллы, активированные примесью.

Многочисленные теоретические и экспериментальные исследования оптических и парамагнитных спектров кристаллов, содержащих примесные ионы с незаполненной электронной оболочкой, уровни которых расположены в широкой запрещенной зоне, показали возможность интерпретации и классификации этих спектров путем учета взаимодействия электромагнитного излучения с незаполненной электронной оболочкой, на которую действует внутрискристаллическое электростатическое поле заданной симметрии.

Влияние кристаллического окружения на примесные ионы вызывает штарковское расщепление уровней свободного иона в внутрискристаллическом поле. Симметрия положения примес-

ного иона в кристаллической решетке соответствует одной из 32 точечных групп кристалла. Основы теоретико-групповой классификации состояний иона в кристаллических полях различной симметрии были заложены в работе Бете [1]. Теория кристаллического поля, учитывающая взаимодействие примесного иона в кристалле с окружением этого иона, интенсивно развивается многими авторами и применяется для интерпретации и систематизации энергетических уровней примесных ионов в широком спектральном интервале (см., напр., [2,3,4,5,6,7,8,9]). Эта теория основана на использовании нерелятивистского приближения для примесного иона; однако для уточнения теории и лучшего ее согласия с результатами экспериментов принимается во внимание спин-орбитальное взаимодействие.

Также развивается релятивистская теория многоэлектронных атомов. Используется [10,11] релятивистский гамильтониан многоэлектронного атома, представляющий собой сумму гамильтониана Дирака каждого электрона и членов, учитывающих взаимодействие электронов в приближении Брейта и обуславливающих электростатические и магнитные взаимодействия, а также член, учитывающий эффект запаздывания. Подробный обзор состояния релятивистских расчетов атомных структур представлен Грантом [12]. Релятивистский подход в рассмотрении многоэлектронных атомов, исходя из метода неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов, развивается в работах [13,14,15,16,17,18]. Из сравнения результатов релятивистского расчета свободных атомов с соответствующими нерелятивистскими и экспериментальными данными видно, что релятивистский расчет дает более точные значения вычисляемых величин. В релятивистском расчете констант сверхтонкой структуры, например, получены результаты, весьма близкие к экспериментальным данным [19]. Следовательно, лучшего соответствия расчетов результатам экспериментов можно ожидать при релятивистском рассмотрении примесных ионов, взаимодействующих с кристаллическим полем.

В настоящей работе путем использования релятивистского приближения для примесного иона, помещенного в кристаллическое поле, выводятся выражения для матричного элемента оператора энергии взаимодействия иона со слабым ($V_{кр}(\vec{r}) < \frac{1}{r_{ij}}$) кристаллическим полем для подоболочки эквивалентных электронов. Матричный элемент определяется, исходя из методов неприводимых тензорных операторов и генеалогических коэффициентов. Используется атомная система единиц и стандартная система фаз [20].

Определение релятивистского гамильтониана примесного иона в кристаллическом поле

Релятивистский гамильтониан N -электронного иона с учетом влияния внутрикристаллического поля можно представить в виде:

$$H = H' + V_{кр}(\vec{r}), \quad (1)$$

где H' - гамильтониан свободного N -электронного иона, $V_{кр}(\vec{r})$ - одновалентный оператор энергии взаимодействия иона с электростатическим внутрикристаллическим полем.

Гамильтониан свободного N -электронного иона определяется согласно [13]:

$$H' = \sum_{i=1}^N (H_i^1 + H_i^2 + H_i^3) + \sum_{(i,j)=1}^N (H_{ij}^4 + H_{ij}^5 + H_{ij}^6). \quad (2)$$

Здесь $H_i^1 = c(\vec{\alpha}_i \vec{p}_i)$, $H_{ij}^4 = \frac{1}{r_{ij}}$,
 $H_i^2 = \beta_i c^2$, $H_{ij}^5 = -\frac{1}{2r_{ij}}(\vec{\alpha}_i \vec{\alpha}_j)$,
 $H_i^3 = V(\vec{r}_i)$, $H_{ij}^6 = -\frac{1}{2r_{ij}}(\vec{\alpha}_i \vec{r}_{ij})(\vec{\alpha}_j \vec{r}_{ij})$, (3)

где $\vec{\alpha}$ и β - матрицы Дирака:

$$\vec{\alpha} = \begin{pmatrix} 0 & \vec{\sigma} \\ \vec{\sigma} & 0 \end{pmatrix}, \quad \beta = \begin{pmatrix} I & 0 \\ 0 & -I \end{pmatrix}, \quad (4)$$

а β и I - соответственно матрицы Паули и двумерная единичная матрица.

H^1, H^2 и H^3 в формуле (3) - одноэлектронные операторы Дирака для электрона, движущегося в поле заряда Z , соответствующие его кинетической энергии, одноэлектронной части спин-орбитального взаимодействия, эффекту массы и потенциальной энергии в поле заряда Z .

Из двухэлектронных операторов H^4 является оператором электростатического взаимодействия двух электронов, а $H^5 + H^6$ - оператором Брейта [21, 22, 23].

В нерелятивистской теории кристаллического поля в зависимости от взаимного соотношения среднего квантомеханического значения операторов H^4 , $V_{кр}(\vec{r})$ и V_{so} (оператор спин-орбитального взаимодействия) различают три схемы расчета энергетических уровней примесного иона [7, 8, 9].

В релятивистской теории орбитальный и спиновый моменты электрона нельзя рассматривать отдельно, поэтому используется jj -связь и спиновые взаимодействия учитываются в гамильтониане свободного атома. В таком случае при рассмотрении иона в кристаллическом поле выбираются две схемы расчета энергетических уровней:

- 1) схема слабого кристаллического поля $V_{кр}(\vec{r}) < H^4$.
- 2) схема сильного кристаллического поля $V_{кр}(\vec{r}) \geq H^4$.

При этом выбор волновых функций нулевого приближения аналогичен выбору в нерелятивистской теории [9].

В схеме слабого кристаллического поля оператор энергий электростатического взаимодействия N электронов иона с кристаллическим полем удобно разложить в ряд по сферическим функциям и степеням r , рассматривая ионы кристаллической решетки как неподвижные точечные заряды:

$$V_{кр}(\vec{r}) = \sum_j \sum_{i=1}^N \frac{Z_j}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_{k,q} \sum_{i=1}^N r_i^k Y_{k,q} \quad (5)$$

где \vec{r}_i - координата i -го электрона, \vec{r}_j - координата j -го узла решетки, Z_j - заряд j -го иона решетки, $Y_{k,q}$ - сферическая функция, определенная так же, как в работе [24],

$r_i^k Y_{ik,q}$ - оператор, действующий на координаты i -го электрона. Коэффициент $A_{k,q}$ зависит от типа кристаллической решетки:

$$A_{k,q} = \frac{4\pi}{2k+1} \sum_j \frac{(-1)^q Z_j Y_{k,-q}(\Omega_j)}{r_j^{k+1}} \quad (6)$$

Здесь суммирование производится по всем узлам кристаллической решетки, кроме узла примесного иона; r_j - расстояние от примесного иона до j -го узла решетки, Ω_j - соответствующий пространственный угол.

При введении сферического оператора $C_q^{(k)} = \left[\frac{4\pi}{2k+1} \right]^{1/2} i^k Y_{kq}$ [20] оператор $V_{кр}(\vec{r})$ можно представить в неприводимом виде:

$$V_{кр}(\vec{r}) = \sum_i \sum_{l=1}^N \frac{Z_i}{|\vec{r}_i - \vec{r}|} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_{(k)}^q \sum_{i=1}^N r_i^k C_{iq}^{(k)} \quad (7)$$

где $A_{(k)}^q = \left[(2k+1)/4\pi \right]^{1/2} (-1)^k i^k A_{k,q}$.

Методы суммирования по кристаллической решетке обобщены в работах [25,26,27,28,29], а также [30,31].

Часто для получения качественных результатов рассматриваются только ионы ближайшего окружения [2,4,7,8,9].

Определение релятивистской волновой функции подоболочки эквивалентных электронов

В релятивистской теории свободного атома состояние одного электрона можно охарактеризовать квантовыми числами n, l, j, m . Релятивистская волновая функция в стандартной системе фаз тогда определяется, как в работе [13]:

$$\Psi(nljm|\vec{r}, \varphi) = \begin{pmatrix} \Phi(nljm|\vec{r}, \varphi) \\ \chi(nljm|\vec{r}, \varphi) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} (ljm|\vec{r}, \varphi) f(nlj|r) \\ (-1)^j (ljm|\vec{r}, \varphi) g(nlj|r) \end{pmatrix}, \quad (8)$$

где $\beta = \frac{l-l'+l''}{2}$, $l' = 2j - l$. Здесь $f(nl|j|r)$ и $g(nl|j|r)$ соответственно являются большими и малыми компонентами радиальной волновой функции, причем в данном определении действительными, а $U(jm|\varphi)$ - шаровой спинор, имеющий выражение:

$$U(jm|\varphi) = \sum_{\sigma=\pm 1/2} \begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ m-\sigma & \sigma & m \end{bmatrix} Y_{m-\sigma}^{(l)}(\varphi) \Phi_{\sigma}, \quad (9)$$

где $\begin{bmatrix} l & 1/2 & j \\ m-\sigma & \sigma & m \end{bmatrix}$ - коэффициент Клебша-Гордана,

$Y_{m-\sigma}^{(l)}(\varphi)$ - сферическая функция в стандартной системе фаз [20],

Φ_{σ} - двухкомпонентный спинор с компонентами

$$\Phi_{1/2} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \Phi_{-1/2} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}. \quad (10)$$

Угловые части волновой функции (8) ортонормированы:

$$(U(j'm'|\varphi)U(jm|\varphi)) = \delta(j'm', j'm). \quad (11)$$

Для радиальных частей волновой функции имеем [13]:

$$\int_0^{\infty} [f(nl|j|r)f(n'l'|j|r) + g(nl|j|r)g(n'l'|j|r)] r^2 dr = \delta(nn'). \quad (12)$$

Обозначим волновую функцию [20, 32]

$$\psi(nl|jm|\varphi) = |nljm\rangle = |nljm\rangle;$$

тогда условие ортонормированности можно переписать следующим образом:

$$\langle n'l'|j'm' | nljm \rangle = \delta(n'l'jm, n'l'j'm'). \quad (13)$$

Релятивистскую волновую функцию подслобочки N эквивалентных электронов nlj^N можно построить, связывая угловые функции прямого произведения соответствующих одноэлектронных величин в тензорное произведение, а последу-

кшей антисимметризацией с использованием генеалогических коэффициентов $j j$ -связи [16]. Тогда релятивистская волновая функция подболочки эквивалентных электронов $n l j^N$ будет [13]:

$$|n l j^N \alpha J M\rangle = \sum_{\substack{\alpha_1 j_1 \\ \alpha_2 j_2}} |n l j^{N-p} \alpha_1 J_1, n l j^p \alpha_2 J_2, \alpha J M\rangle (j^{N-p} \alpha_1 J_1 j^p \alpha_2 J_2 \| j^N \alpha J)_{(14)}$$

где $|n l j^{N-p} \alpha_1 J_1, n l j^p \alpha_2 J_2, \alpha J M\rangle$ - волновая функция связанных моментов $N-p$ и p электронов, $(j^{N-p} \alpha_1 J_1 j^p \alpha_2 J_2 \| j^N \alpha J)$ - генеалогический коэффициент с p отщепенными электронами, $\alpha_1, \alpha_2, \alpha$ - дополнительные квантовые числа, характеризующие электронные состояния $N-p, p$ и N электронов.

Определение матричного элемента оператора энергии взаимодействия одного электрона с кристаллическим полем

С учетом формулы (?) можно написать матричный элемент оператора энергии взаимодействия иона с кристаллическим полем для одного электрона:

$$\langle n l j m | V_{kp}(\vec{r}) | n l j m \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=k}^k A_{(k)}^q \langle n l j m | r^k C_q^{(k)} | n l j m \rangle. \quad (15)$$

Используя теорему Вигнера-Экарта для матричного элемента $\langle n l j m | r^k C_q^{(k)} | n l j m \rangle$; получим

$$\langle n l j m | r^k C_q^{(k)} | n l j m \rangle = \langle n l j \| r^k C^{(k)} \| n l j \rangle \begin{bmatrix} j & k & j \\ m & q & m \end{bmatrix}, \quad (16)$$

$$\begin{aligned} \text{где } \langle n l j \| r^k C^{(k)} \| n l j \rangle &= [l j \| r^k \| l j] [n l j \| r^k \| n l j] + \\ &+ [l j \| C^{(k)} \| l j] [n l j \| r^k \| n l j], \end{aligned} \quad (17)$$

в котором $[l j \| C^{(k)} \| l j]$ - приведенный матричный элемент, определенный согласно работе [20];

$$[n l j \| r^k \| n l j] = \langle r^k \rangle_f = \int_0^{\infty} f^2 (n l j | r) r^{k+2} dr; \quad (18)$$

$$[nlj \| r^k \| nlj] = \langle r^k \rangle_g = \int_0^\infty g^2 (nlj | r) r^{k+2} dr. \quad (19)$$

Приведенные матричные элементы, которые определены согласно работе [20], связаны с приведенными матричными элементами, определенными по Рака, следующим образом:

$$[\alpha_j \| F^{(k)} \| \alpha_j'] = [2j+1]^{-1/2} (\alpha_j \| F^{(k)} \| \alpha_j'), \quad (20)$$

где $F^{(k)}$ - неприводимый тензор ранга k .

Согласно работе [33]:

$$\begin{aligned} (lj \| C^{(k)} \| lj) &= (-1)^{\frac{1-k}{2}} \frac{j}{(2k+1)^{1/2}} \begin{bmatrix} j & j & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix} = \\ &= (-1)^{\frac{k}{2}} (2j+1)^{1/2} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (21)$$

где $0 \leq k \leq 2j$, $k-2n$.

Подставляя формулы (20) и (21) в (17), получаем окончательный результат:

$$\langle nlj \| r^k C^{(k)} \| nlj \rangle = (-1)^{\frac{k}{2}} \begin{bmatrix} k & j & j \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} (\langle r^k \rangle_f + \langle r^k \rangle_g), \quad (22)$$

где $0 \leq k \leq 2j$, $k-2n$.

Выражение матричного элемента оператора энергии электростатического взаимодействия электронов с кристаллическим полем для подболочки эквивалентных электронов

Матричный элемент гамильтониана иона, помещенного в кристаллическое поле, для подболочки эквивалентных электронов можно представить в виде:

$$\begin{aligned} \langle nlj^N \alpha J M | H | nlj^N \alpha' J' M' \rangle &= \langle nlj^N \alpha J M | H' | nlj^N \alpha' J' M' \rangle + \\ &+ \langle nlj^N \alpha J M | V_{кр}(\vec{r}) | nlj^N \alpha' J' M' \rangle, \end{aligned} \quad (23)$$

где первый член суммы - матричный элемент гамильтониана свободного иона в случае подболочки эквивалентных элект-

ронов, рассмотренный в работе [13], а второй член - матричный элемент одноэлектронного оператора энергии взаимодействия электронов с кристаллическим полем. Второй член суммы, учитывая формулу (7), можно переписать:

$$\langle n | j^N \alpha J M | V_{кр}(\vec{r}) | n | j^N \alpha' J' M' \rangle = \sum_{\kappa=0}^{\infty} \sum_{q=-\kappa}^{\kappa} A_{\kappa}^q \langle n | j^N \alpha J M | \sum_{i=1}^N r_i^{\kappa} C_{i,q}^{(\kappa)} | n | j^N \alpha' J' M' \rangle \quad (24)$$

Используя теорему Вигнера-Экарта, получаем:

$$\begin{aligned} & \langle n | j^N \alpha J M | \sum_{i=1}^N r_i^{\kappa} C_{i,q}^{(\kappa)} | n | j^N \alpha' J' M' \rangle = \\ & = \langle n | j^N \alpha J || \sum_{i=1}^N r_i^{\kappa} C_i^{(\kappa)} || n | j^N \alpha' J' \rangle \begin{bmatrix} J' & \kappa & J \\ M' & q & M \end{bmatrix}. \end{aligned} \quad (25)$$

Переходим к обозначениям Рака. Тогда

$$\begin{aligned} & \langle n | j^N \alpha J || \sum_{i=1}^N r_i^{\kappa} C_i^{(\kappa)} || n | j^N \alpha' J' \rangle = \\ & = (2J+1)^{1/2} \langle n | j^N \kappa C^{(\kappa)} || n | j \rangle (j^N \alpha J || T^{\kappa} || j^N \alpha' J'), \end{aligned} \quad (26)$$

где $(j^N \alpha J || T^{\kappa} || j^N \alpha' J')$ - приведенный матричный элемент N -частичного тензорного оператора, определенный в псевдостандартной системе фаз, выражающейся через генеалогические и $6j$ -коэффициенты [14]:

$$\begin{aligned} & (j^N \alpha J || T^{\kappa} || j^N \alpha' J') = N [(2J+1)(2J'+1)]^{1/2} \sum_{\alpha, \beta} (-1)^{J_1 + J_2 + J + \kappa} \times \\ & \times (j^N \alpha J || j^{N-1} \alpha_1 J_1, j || j^{N-1} \alpha_1 J_1, j || j^N \alpha' J') \begin{Bmatrix} J & J & J \\ J & \kappa & J \end{Bmatrix}. \end{aligned} \quad (27)$$

Подставляя (26), (25) и (22) в (24), получаем:

$$\begin{aligned} & \langle n | j^N \alpha J M | V_{кр}(\vec{r}) | n | j^N \alpha' J' M' \rangle = (2J+1)^{-1/2} \times \\ & \times \sum_{\kappa=0}^{2j} (-1)^{\kappa} \begin{bmatrix} \kappa & J & J \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} (\langle r^{\kappa} \rangle_f + \langle r^{\kappa} \rangle_g) (j^N \alpha J || T^{\kappa} || j^N \alpha' J') \sum_{q=-\kappa}^{\kappa} A_{\kappa}^q \begin{bmatrix} J' & \kappa & J \\ M' & q & M \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (28)$$

где $\kappa = 2n$.

Выражение (28) позволяет вычислять матричный элемент оператора энергии взаимодействия со слабым кристаллическим полем, если известны радиальные волновые функции.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bethe H. Term-aufspaltung in Kristallen. - Ann. der Phys., 1929, Bd.3, S.133-208.
2. Лоу В. Парамагнитный резонанс в твердых телах. М., 1962, 244 с.
3. Абрагам А., Елини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.1. М., 1972. 652 с.
4. Абрагам А., Блини Б. Электронный парамагнитный резонанс переходных ионов. Т.2. М., 1973. 352 с.
5. Батъкаузен К. Введение в теорию поля лигандов. М., 1964. 360 с.
6. Берсукер И.Б. Строение и свойства координационных соединений. Введение в теорию. Л., 1971. 312 с.
7. Вонсовский С.В., Грум-Гржимайло С.В., Черепанов В.И., Мень А.Н., Свиридов Д.Т., Смирнов Ю.Ф., Никифоров А.Е. Теория кристаллического поля и оптические спектры примесных ионов с незаполненной d -оболочкой. М., 1969. 180 с.
8. Свиридов Д.Т., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионов переходных металлов в кристаллах. М., 1976. 268 с.
9. Свиридов А.Т., Смирнов Ю.Ф. Теория оптических спектров ионов переходных металлов. М., 1977. 328 с.
10. Grant I.P. Relativistic Self-Consistent Fields. - Proc.Roy.Soc., 1961, vol.262, p.555-576.
11. Kim Y.-K. Relativistic Self-Consistent-Field Theory for Closed-Shell Atoms. - Phys.Rev., 1967, vol.154, No.1, p.17-39.
12. Grant I.P. Relativistic Calculation of Atomic Structures. - Adv.Phys., 1970, vol.19, p.747-811.
13. Кычкин И.С., Рудзикас З.Б. Релятивистское рассмотрение подоболочки эквивалентных электронов n_l^N . - Liet. fiz.rinkiny; Лит.физ.об., 1974, т.14, № 1, с.19-30.
14. Кычкин И.С., Рудзикас З.Б. Единичные тензоры в релятивистских матричных элементах оператора энергии. - Liet.fiz.rinkiny, Лит.физ.об., 1974, т.14, № 1, с.31-43.

15. Кычкин И.С., Рудзикас З.Б. Релятивистские матричные элементы оператора энергии в случае двух подоболочек атомных электронов. - *Liet.fiz.rinkiny*, Лит.физ.сб., 1974, т.14, № 1, с.45-56.

16. Сивцев В.И., Слещов А.А., Кычкин И.С., Рудзикас З.Б. Генеалогические коэффициенты для подоболочки эквивалентных атомных электронов. - *Liet.fiz.rinkiny*, Лит.физ.сб., 1974, т.14, № 2, с.189-205.

17. Кычкин И.С., Киняускас Ю.М., Рудзикас З.Б. Недиagonalные относительно конфигураций релятивистские матричные элементы оператора энергии. - *Liet.fiz.rinkiny*, Лит.физ.сб., 1974, т.14, № 5, с.727-739.

18. Кычкин И.С., Сивцев В.И., Слещов А.А., Рудзикас З.Б. Дальнейшие изучения релятивистского гамильтониана многоэлектронных атомов. - *Liet.fiz.rinkiny*, Лит.физ.сб., 1975, т.15, № 4, с.539-558.

19. Кычкин И.С., Сивцев В.И., Рудзикас З.Б. К релятивистской теории сверхтонкой структуры многоэлектронных атомов. - *Liet.fiz.rinkiny*, Лит.физ.сб., 1976, т.16, № 1, с.37-48.

20. Кляс А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс, 1965. 464 с.

21. Breit G. The Effect of Retardation on the Interaction of Two Electrons. - *Phys.Rev.*, 1929, vol.34, No.4, p.553-573.

22. Breit G. The Fine Structure of He As a Test of the Spin Interactions of Two Electrons. - *Phys.Rev.*, 1930, vol.36, No.3, p.383-397.

23. Breit G. Dirac's Equation and the Spin-Spin Interactions of Two Electrons. - *Phys.Rev.*, 1932, vol.39, p.616-624.

24. Кондон Е., Шортли Г. Теория атомных спектров. М., 1949. 440 с.

25. Ewald P.P. Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. - *Ann.der Phys.*, 1921, Bd.64, S.253-287.

26. Evjen H.M. On the Stability of Certain Heteropolar Crystals. - *Phys.Rev.*, 1932, vol.39, p.675-687.

27. Hajj F.Y. Coulomb Potential in Ionic Crystals by Direct Summation. - *J.Chem.Phys.*, 1970, vol.56, No.2, p.891-899.

28. Hajj F.Y. Table of Electrostatic Potential in Cubic Ionic Crystals. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1970, vol. 6, p.2757-2764.

29. Hajj F.Y. Electrostatic Potential in Hexagonal Ionic Crystals. - *J.Phys.C: Solid State Phys.*, 1971, vol.7, p.3833-3839.

30. Matthies S. Über die Berechnung des elektrostatischen Potentials in Kristallgittern. I. Grundlagen der Berechnungsmethode. - Phys.status solidi, b, 1976, vol.74, No.69, p.69-80.

31. Маттхис З. О расчете электростатического потенциала в кристаллических решетках. Часть 2. Кубические решетки. Методы расчета сумм $\sum_{(l,m)} \frac{1}{r_{lm}^{n0}}$. - Препринт Р17 - 9046, Дубна, ОИЯИ, 1975. 23 с.

32. Юнас А.П., Савукина А.Ю. Математические основы теории атома. Вильнюс, 1973. 480 с.

33. Каянускас Ю.М., Кычкин И.С., Рудзикас Э.Б. Релятивистское рассмотрение электронных переходов в многоэлектронных атомах. - Liet.fiz.rinkiny, Лит.физ.сб., 1974, т.14, № 3, с. 463-475.

Статья поступила 19 сентября 1977 года.

Ю.К.Брантс, Г.А.Валдато
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

РЕЛЯТИВИСТСКОЕ РАССМОТРЕНИЕ ПРИМЕСНЫХ ИОНОВ В КРИСТАЛЛАХ

II. НЕДИАГОНАЛЬНЫЕ ОТНОСИТЕЛЬНО КОНФИГУРАЦИИ РЕЛЯТИВИСТСКИЕ МАТРИЧНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ ОПЕРАТОРА ЭНЕРГИИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОНОВ С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ ПОЛЕМ

Получены выражения для недиагональных матричных элементов оператора энергии взаимодействия электронов с кристаллическим полем в схеме слабого кристаллического поля. Используется релятивистское приближение в гамильтониане примесного иона и релятивистская волновая функция. Выражения получены методом неприводимых тензорных операторов. Приведены формулы для электронной конфигурации, возникающей из двух подоболочек $n_1 l_1 j_1^{N_1} n_2 l_2 j_2^{N_2}$.

В в е д е н и е

Выведенная * формула позволяет вычислять коэффициенты при радиальных интегралах в диагональных относительно конфигураций релятивистских матричных элементах оператора энергии взаимодействия электронов с кристаллическим полем в схеме слабого кристаллического поля. Однако при нахождении полной матрицы энергии для каждого результирующего квантового числа момента количества движения необходимы также значения матричных элементов, недиагональных относительно конфигураций. Расчеты недиагональных двух-электронных релятивистских матричных элементов операторов энергии электростатических, магнитных и запаздывающих взаимодействий уже известны [1].

* Брантс Ю.К., Валдато Г.А. Релятивистское рассмотрение примесных ионов в кристаллах. I. Подоболочка эквивалентных электронов $n l j^{N_1}$ с учетом влияния кристаллического поля. - См. наст. сб., с. 3-14.

Настоящая работа посвящена рассмотрению недиагональных относительно конфигураций релятивистских матричных элементов энергии взаимодействия электронов с кристаллическим полем в схеме слабого кристаллического поля.

Выражения для матричного элемента, соединяющего две одноэлектронные конфигурации

С учетом того, что оператор энергии электростатического взаимодействия N электронов с кристаллическим полем в неприводимом виде можно написать

$$V_{кр}(\vec{r}) = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_{(k)}^q \sum_{l=1}^N r_i^k C_q^{(k)},$$

соответственно матричный элемент будет

$$\langle n_1 l_1 j_1 m_1 | V_{кр}(\vec{r}) | n_2 l_2 j_2 m_2 \rangle = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k A_{(k)}^q \langle n_1 l_1 j_1 m_1 | r^k C_q^{(k)} | n_2 l_2 j_2 m_2 \rangle (1)$$

Используя теорему Вигнера-Экарта, матричный элемент оператора $r^k C^{(k)}$ можно написать следующим образом:

$$\langle n_1 l_1 j_1 m_1 | r^k C_q^{(k)} | n_2 l_2 j_2 m_2 \rangle = \langle n_1 l_1 j_1 | r^k C^{(k)} | n_2 l_2 j_2 \rangle \begin{bmatrix} j_2 & k & j_1 \\ m_2 & q & m_1 \end{bmatrix}. \quad (2)$$

Здесь

$$\begin{aligned} \langle n_1 l_1 j_1 | r^k C^{(k)} | n_2 l_2 j_2 \rangle &= [l_1 j_1 \| C^{(k)} \| l_2 j_2] [n_1 l_1 j_1 \| r^k \| n_2 l_2 j_2] + \\ &+ (-1)^{\beta_1 + \beta_2} [l_1' j_1 \| C^{(k)} \| l_2' j_2] [n_1 l_1' j_1 \| r^k \| n_2 l_2' j_2]; \end{aligned} \quad (3)$$

$$l' = 2j - l;$$

$[l_1 j_1 \| C^{(k)} \| l_2 j_2]$ - приведенный матричный элемент сферического тензора $C^{(k)}$, определенный согласно [2];

$$[n_1 l_1 j_1 \| r^k \| n_2 l_2 j_2] = \langle r^k \rangle_{f_1 k} = \int_0^{\infty} f(n_1 l_1 j_1 | r) f(n_2 l_2 j_2 | r) r^{k+2} dr \quad (4)$$

$$[n_i l_i j_i \| r^k \| n_k l'_k j_k] = \langle r^k \rangle_{g_{ik}} \int_0^{\infty} g(n_i l_i j_i | r) g(n_k l'_k j_k | r) r^{k+2} dr, \quad (5)$$

где $f(n_l | r)$ и $g(n_l | r)$ - соответственно большие и малые компоненты радиальной волновой функции.

Приведенные матричные элементы, определенные согласно [2], связаны с приведенными матричными элементами по Рака

$$[\alpha_j \| F^{(k)} \| \alpha_j'] = (2j+1)^{-1/2} (\alpha_j \| F^{(k)} \| \alpha_j'), \quad (6)$$

где $F^{(k)}$ - произвольный неприводимый тензор ранга k .

Используя для $(l_i j_i \| C^{(k)} \| l_k j_k)$ выражение из работы

$$[3] \quad (l_i j_i \| C^{(k)} \| l_k j_k) = (-1)^{\frac{l_k - l_i - j_i + 1}{2}} j_i (l_i l_k k) \times \\ \times \sqrt{\frac{(2j_k+1)(2j_i+1)}{2k+1}} \begin{bmatrix} j_k & j_i & k \\ 1/2 & -1/2 & 0 \end{bmatrix}; \quad (7)$$

перепишем выражение (3) в виде

$$\langle n_1 l_1 j_1 \| r^k C^{(k)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle = (-1)^{\frac{l_2 - l_1 - k}{2} + j_2 - j_1} \begin{bmatrix} k & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{bmatrix} \times \\ \times [(l_1 l_2 k) \langle r^k \rangle_{f_{12}} + (l'_1 l'_2 k) \langle r^k \rangle_{g_{12}}], \quad (8)$$

где символы $(l_1 l_2 k)$ и $(l'_1 l'_2 k)$ означают, что находящиеся в скобках параметры удовлетворяют условию треугольника с четным периметром.

Выражения для матричных элементов, соединяющих две подоболочки эквивалентных электронов

Для получения выражения соединяющих две подоболочки эквивалентных электронов матричных элементов оператора энергии взаимодействия с кристаллическим полем поступим согласно [4], учитывая ортогональность радиальных орбиталей между подоболочками с одним и тем же значением орбитального квантового числа.

В этом случае следует рассматривать матричные элементы только двух типов:

- 1) $\langle n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 JM | V_{кр}(\vec{r}) | n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' M' \rangle$;
- 2) $\langle n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 JM | V_{кр}(\vec{r}) | n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' M' \rangle$.

Будем считать, что зависимость матричных элементов от квантового числа M выделена в общем виде согласно теореме Вигнера-Экарта.

Следуя [4], для матричного элемента первого типа, соединяющего две одинаковые конфигурации, получаем

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 JM | r^k C^{(K)} | n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 J' M' \rangle = \\ & = \delta(\alpha_2 J_2, \alpha'_2 J'_2) \langle n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha_1 J_1 | r^k C^{(K)} | n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha'_1 J'_1 \rangle \times \\ & \times [J'_1 k(J_1) J_2 J_1 J'_1 J_2 (J') k J] + \delta(\alpha_1 J_1, \alpha'_1 J'_1) \times \\ & \times \langle n_2 l_2 j_2 N_2 \alpha_2 J_2 | r^k C^{(K)} | n_2 l_2 j_2 N_2 \alpha'_2 J'_2 \rangle \times \\ & \times [J_1 J'_1 (J') k J_1 J_2 J'_1 k (J_2) J], \end{aligned} \quad (9)$$

где приведенные матричные элементы $\langle n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha_1 J_1 | r^k C^{(K)} | n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha'_1 J'_1 \rangle$ вычисляются по формулам, полученным авторами настоящей работы.*

* См. наст. сб., с. 3-14.

Выражая матрицы преобразования типа $[j_1 j_2 | (j_1 j_2) j_3] | e^{j_1 m} (j_2 m) j_3 n]$ через $6j$ -коэффициенты [2], получаем:

$$[J_1' \kappa (J_1) J_2 J_1 J_2 (J') \kappa J] =$$

$$= (-1)^{\kappa + J_2 + J_1 + J'} [(2J_1 + 1)(2J_2 + 1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J_1' \kappa J_1 \\ J_2 J_2 J' \end{matrix} \right\}; \quad (10)$$

$$[J_1 J_2' (J') \kappa J_1 J_1', J_2' \kappa (J_2), J] =$$

$$= (-1)^{\kappa + J_1 + J_2 + J} [(2J_1' + 1)(2J_2' + 1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} J_2' \kappa J_2 \\ J_1 J_1 J' \end{matrix} \right\}. \quad (11)$$

Подставляя выражения (10) и (11) в (9), получаем

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' J \rangle = \\ & = (2J_2 + 1)^{1/2} [(-1)^{\kappa + J_2 + J_1 + J'} (2J_1 + 1)^{1/2} \delta(\alpha_2 J_2, \alpha_2' J_2')] \times \\ & \times \langle n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha_1 J_1 \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_1 l_1 j_1 N_1 \alpha_1' J_1' \rangle \left\{ \begin{matrix} J_1' \kappa J_1 \\ J_2 J_2 J' \end{matrix} \right\} + (-1)^{\kappa + J_1 + J_2 + J} \times \\ & \times (2J_2' + 1)^{1/2} \delta(\alpha_1 J_1, \alpha_1' J_1') \langle n_2 l_2 j_2 N_2 \alpha_2 J_2 \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_2 l_2 j_2 N_2 \alpha_2' J_2' \rangle \left\{ \begin{matrix} J_2' \kappa J_2 \\ J_1 J_1 J' \end{matrix} \right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Матричный элемент второго типа, согласно [4], можно выразить как:

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1 N_1 l_2 j_2 N_2 \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 J \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_1 n_2 l_1 j_1 N_1' l_2 j_2 N_2' \alpha_1' J_1' \alpha_2' J_2' J \rangle = \\ & = (-1)^{N_2} [N_1(N_2 + 1)]^{1/2} (j_1 N_1 \alpha_1 J_1 \| j_1 N_1' \alpha_1' J_1' \|) (j_2 N_2 \alpha_2 J_2 \| j_2 N_2' \alpha_2' J_2' \|) \times \\ & \times \langle n_1 l_1 j_1 \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_2 l_2 j_2 \rangle [J_1' j_2 \kappa(j_1), (J_1) J_2 J_1 J_1' J_2 j_2 (J_2'), (J_2) \kappa J]. \end{aligned} \quad (13)$$

Выражая матрицу преобразования через $9j$ -коэффициенты [3]

$$\begin{aligned} & [J'_1 j_1 j_2 \kappa (j_1), (J_1) J_2 J_1 J'_1 j_2 j_2 (J'_2), (J') \kappa J] = \\ & \cdot (-1)^{J'_2 - J_2 - j_2} [(2j_1 + 1)(2J_1 + 1)(2J'_2 + 1)(2J' + 1)]^{1/2} \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & \kappa \\ J'_2 & J_1 & J' \\ J_2 & J_1 & J \end{matrix} \right\} \quad (14) \end{aligned}$$

и подставляя выражения (8) и (14) в (13), получаем

$$\begin{aligned} & \langle n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1} l_2 j_2^{N_2} \alpha_1 J_1 \alpha_2 J_2 \| r^{\kappa} C^{(\kappa)} \| n_1 n_2 l_1 j_1^{N_1-1} l_2 j_2^{N_2+1} \alpha'_1 J'_1 \alpha'_2 J'_2 \rangle = \\ & \cdot (-1)^{N_2} (-1)^{l_2 - j_2 + \kappa - j_1 + J_2 - J_2} [(2j_1 + 1)(2J_1 + 1)(2J'_2 + 1)(2J' + 1)]^{1/2} \times \\ & \times \left\{ \begin{matrix} j_2 & j_1 & \kappa \\ J'_2 & J_1 & J' \\ J_2 & J_1 & J \end{matrix} \right\} \left[\begin{matrix} \kappa & j_1 & j_2 \\ 0 & 1/2 & 1/2 \end{matrix} \right] [\langle l_1 l_2 \kappa \rangle_{f_{12}} + \langle l'_1 l'_2 \kappa \rangle_{g_{12}}] \times \quad (15) \end{aligned}$$

$$\times [N_1(N_2 + 1)]^{1/2} (j_1^{N_2} \alpha_1 J_1 \| j_1^{N_1-1} \alpha'_1 J'_1 j_1) (j_2^{N_2} \alpha_2 J_2 \| j_2^{N_2+1} \alpha'_2 J'_2),$$

где $(j_1^{N-p} \alpha_1 J_1 \| j_1^p \alpha_2 J_2 \| j_1^N \alpha J) = (j_1^N \alpha J \| j_1^{N-p} \alpha_1 J_1 \| j_1^p \alpha_2 J_2)^*$ - обычные генеалогические коэффициенты в $j j$ -связи.

Таким образом, получена возможность вычисления полной матрицы энергии примесного иона и определения собственных значений энергии и собственных функций примесного иона с учетом кристаллического окружения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кычкин И.С., Каныускас Ю.М., Рудзикас З.Б. Недиагональные относительно конфигураций релятивистские матричные элементы оператора энергии. - Liet.fiz.rinkinys. Лит. физ. сб., 1974, т.14, № 5, с.727-739.

2. Юрис А.П., Бандзайтис А.А. Теория момента количества движения в квантовой механике. Вильнюс, 1965. 463 с.

3. Каныускас Ю.М., Кычкин И.С., Рудзикас З.Б. Релятивистское рассмотрение электронных переходов в многоэлектронных атомах. - Liet.fiz.rinkinys. Лит. физ. сб., 1974, т.14, № 3, с.463-475.

4. Юрис А.П., Савукина А.Ю. Математические основы теории атома. Вильнюс, 1973. 479 с.

Статья поступила 19 сентября 1977 года.

А.А.Гайликис

НИИ физики твердого тела АН УССР им.Петра Стучки

ОБОБЩЕНИЕ ДВУХ МОДЕЛЕЙ, ОПИСЫВАЮЩИХ КИНЕТИКУ
 ТУННЕЛИРОВАНИЯ ЭЛЕКТРОНОВ МЕЖДУ ЛОКАЛИЗОВАННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ
 В КРИСТАЛЛАХ С УЧЕТОМ МОНО- И БИМОЛЕКУЛЯРНОСТИ

Предлагается математическая модель, описывающая кинетику распада неравновесного состояния — хаотической смеси генетических пар АВ, где А — заполненное электронном локализованное состояние, В — незаполненное локализованное состояние. Известные модели, описывающие мономолекулярную кинетику (модель изолированных пар типа АВ) и бимолекулярную кинетику (модель хаотической смеси состояний типа А и В), являются частными случаями предлагаемой. В рамках обобщенной модели описываются не только моно- и бимолекулярность туннельных реакций, но и переходы от моно- к бимолекулярности по мере исчезновения пар из заполненных состояний А и незаполненных В, расположенных близко в объеме кристалла. Показано, что асимптотические свойства кинетики туннельной рекомбинации получают простое объяснение на основе теории случайных покрытий.

В в е д е н и е

В теории кинетики туннельной рекомбинации используются две модели: модель, учитывающая сложное рекомбинационное взаимодействие хаотически распределенных состояний типа А и В [1,2], и модель изолированных пар типа АВ [3]. В работе [4] показано, что в зависимости от распределения А и В по объему кристалла и от величин их исходных концентраций $N_A(0)$ и $N_B(0)$ для описания кинетики применима либо первая, либо вторая модель, либо (в пределах конечного интервала времени) обе. Известно [5], что вследствие принятого при выводе основных уравнений первой модели приближения мультипликативности бинарной функции распределения А и В $\rho_{AB}(\vec{r}_A, \vec{r}_B, t) \approx \rho_A(\vec{r}_A, t) \rho_B(\vec{r}_B, t)$ первая модель становится грубой, если распределение А и В приближается к набору изолированных пар. При этом роль мономолекулярнос-

ги сильно разлет: при близком расположении к некоторому A_i "своего" (генетически связанного) B_i роль последнего в рекомбинационном взаимодействии может превзойти роль всех других B_j , принадлежавших другим генетическим парам. При этом координаты $\vec{r}_{A_i} - \vec{r}_{B_i} = \vec{r}_{A_i B_i}$ становятся выделенными среди всех $\vec{r}_{A_i} - \vec{r}_{B_j} = \vec{r}_{A_i B_j}$ и теория должна быть построена так чтобы усреднение было выполнено только по всем $\vec{r}_{A_i B_j}$ при $i \neq j$, так как функция распределения генетических пар по расстояниям между их элементами (состояниями A и B) считается известной.

Рассматривая набор N генетических пар AB в $I \text{ см}^3$, можно выделить N расстояний $|\vec{r}_{A_i B_i}|$ между элементами пар и $N(N-1)$ расстояний $|\vec{r}_{A_i B_j}|$. Далее говоря о генетических парах, вместо $|\vec{r}_{A_i B_j}| = r$ для краткости будем писать $|\vec{r}_{AB}| = r$ опуская индексы.

В модели, обобщающей первую и вторую модель, следует одновременно учесть мономолекулярные переходы типа A → B в оставшихся к моменту t парах AB, не забывая о том, что каждое из состояний A и B погружено в хаотическую смесь $N_B(t)-1$ (соответственно $N_A(t)-1$) состояний противоположного типа, либо входящих в другие генетические пары, либо являющихся одиночными. Здесь $N_A(t)$ и $N_B(t)$ — соответственно числа заполненных и не заполненных электронами состояний в $I \text{ см}^3$ кристалла в момент времени t.

В данной работе не рассматриваются более сложные неравновероятные распределения A и B — модели четверок, шестерок и т.д. с заданными распределениями A и B в группах и с хаотической смесью групп в объеме кристалла. Не рассматривается также модель чередующихся в объеме кристалла кластеров [6] из состояний противоположных типов.

Пространственное распределение локализованных состояний типа A и B

Коротко рассмотрим ряд определений. Хаотическим (равновероятным) распределением состояний (напр., типа A) называется такое, при котором вероятность обнаружить K_A части (состояний) в объеме $\Delta V \ll V$ выражает биномиальная формула [

$$b(K_A, N_A, p) = \frac{N_A!}{K_A!(N_A - K_A)!} p^{K_A} (1-p)^{N_A - K_A} \quad (1)$$

где $p = \Delta v/V$ - вероятность успеха в любом из N_A независимых испытаний Бернулли с двумя возможными исходами: попаданием частиц в объем Δv или в объем $V - \Delta v$. В данной модели приняты приближения, приводящие к $p = \Delta v/V = \text{const}$: взаимодействия частиц нет, число возможных их расположений в объеме V бесконечно.

При $p \rightarrow 0, N_A \rightarrow \infty, V = 1 \text{ см}^3, p = \Delta v$ и из (1) следует распределение Пуассона [7,8]:

$$b(K_A, \Delta v, N_A) = \frac{(\Delta v N_A)^{K_A} e^{-\Delta v N_A}}{(K_A)!} \quad (2)$$

Предположим, что в серии N_B независимых испытаний в объеме V располагаются еще N_B частиц типа B. Для общего числа частиц $K = K_A + K_B$ будем иметь:

$$b(K, \Delta v, N_A + N_B) = \sum_{K_A=0}^K b(K_A, \Delta v, N_A) b(K - K_A, \Delta v, N_B) = \\ = [\Delta v (N_A + N_B)]^K \frac{e^{-\Delta v (N_A + N_B)}}{K!} \quad (2a)$$

Из вывода (2a) видно, что событие "в Δv расположено K частиц" учитывает все возможные случаи разбиения этого числа на K_A и K_B в соответствии с $b(K_A, \Delta v)$ и $b(K_B, \Delta v)$, определяемыми по (2), поэтому (2a) в силе только при полном отсутствии корреляции в пространственных распределениях A и B. При этом общее число частиц в Δv также является пуассоновской случайной величиной со средним $\Delta v (N_A + N_B)$. Выберем в объеме произвольную точку; плотность распределения расстояния r_K до ее K -го соседа (напр., типа A) имеет вид [8]:

$$p_A(r_K) = \frac{(4/3 \pi N_A)^K}{(K-1)!} e^{-4/3 \pi r_K^3 N_A} \cdot 3 r_K^{3K-1} \quad (3)$$

При $K=1$ для $p_A(r_1)$, т.е. плотности распределения расстояния от фиксированной точки до ее первого соседа типа A имеем формулу:

$$p_A(r_1) = 4 \pi r_1^2 N_A e^{-4/3 \pi r_1^3 N_A} \quad (3a)$$

При полном отсутствии корреляции в пространственных распределениях A и B в качестве фиксированной точки можно выбрать

частицу любого типа; при этом формулы (3) и (3а) для плотностей распределения расстояний от нее до k -го соседа произвольного типа останутся в силе.

Рассмотрим выражение для плотности распределения расстояния от A до ближайшего соседа (состояния) противоположного типа B в хаотической смеси генетических пар AB , характеризуемых плотностью распределения их по $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ - функцией $p(r)$. Функция $p(r)$ связана с функцией распределения генетических пар $\eta(r, 0)$ по расстояниям между их элементами A и B формулой

$$\eta(r, 0) = p(r) N(0), \quad (4)$$

где $N(0)$ - общее число генетических пар в I см³.

Обозначим через \bar{B}_r событие " r - окрестность наугад выбранного A не содержит B ". Тогда

$$\bar{B}_r = \bar{B}_{1r} \cap \left\{ \prod_{i=2}^{N_B} \bar{B}_{ir} \right\},$$

где \bar{B}_{1r} - событие " r - окрестность A не содержит генетического B ". Тогда в силу независимости \bar{B}_{1r} и события в скобках следует, что

$$P(\bar{B}_r) = P(\bar{B}_{1r}) \cdot P\left\{ \prod_{i=2}^{N_B} \bar{B}_{ir} \right\} = \left[\int_0^\infty p(r') dr' \right] e^{-4/3 \pi r^3 (N_B - 1)},$$

откуда плотность распределения расстояния от A до ближайшего соседа типа B в хаотической смеси генетических пар имеет вид

$$q(r) = \frac{d}{dr} (1 - P(\bar{B}_r)) = \left[p(r) + 4\pi r^2 (N_B - 1) \int_0^\infty p(r') dr' \right] \times e^{-4/3 \pi r^3 (N_B - 1)} \quad (5)$$

В области малых r $q(r) \approx p(r)$, и можно считать, что $q(r) = p(r)$, если r и N_B таковы, что

$$p(r) \gg \left[4\pi r^2 (N_B - 1) \int_0^\infty p(r') dr' \right] e^{-4/3 \pi r^3 (N_B - 1)}$$

и $e^{-4/3 \pi r^3 (N_B - 1)} \approx 1$.

Зависимость между относительной концентрацией состояний типа B - функцией $\eta_B(r, 0)$ [9] и $p(r)$ имеет вид

$$\eta_B(r, 0) = \frac{1}{N_B(0)} \left\{ [N_B(0) - 1] + \frac{p(r)}{4\pi r^2} \right\} \cdot \left(1 - \frac{1}{N_B(0)} + \frac{p(r)}{N_B(0) 4\pi r^2} \right), \quad (5a)$$

где $\eta_B(r, 0)$ нормирована на единицу в объеме $V = 1 \text{ см}^3$. Из (5а) видно, что

$$\int_V \eta_B(r, 0) dV = 1.$$

Расчеты действительных пространственных распределений состояний А и В с учетом их взаимодействия также приводят к коррелированным пространственным распределениям [10]; при этом в принципе нельзя избежать приближений.

Смесь генетических пар АВ и состояний типа В большой концентрации

Простейшим обобщением модели изолированных пар является модель не взаимодействующих между собой, но погруженных в хаотическую смесь однотипных (напр., типа В) состояний пар АВ.

Феноменологическая теория кинетики туннельной рекомбинации основывается на предположении, что распределение времени жизни T_{AB} изолированной пары $P(T_{AB} \leq t)$ экспоненциально:

$$P(T_{AB} \leq t) = 1 - e^{-w(n)t} \quad (6)$$

В задачах, связанных с расчетом вероятностей распределения времен жизни квазистационарных состояний, оказывается, удобнее использовать вероятности того, что система остается в начальном состоянии при $t < T_{AB}$; в нашем случае от $P(T_{AB} \leq t)$ следует перейти к

$$Q(t) \stackrel{\text{def}}{=} 1 - P(T_{AB} \leq t) = P(T_{AB} > t) = e^{-w(n)t} \quad (6a)$$

Далее в работе будет использована именно такая терминология.

Для обоснования экспоненциальности распределения (6) (или, что то же самое, (6а), нет необходимости обращаться к квантовой теории: экспоненциальный закон распределения T_{AB} является следствием общей формулы [7]

$$P(T_{AB} > t_1 + t_2) = P(T_{AB} > t_1 + t_2 | T_{AB} > t_1) P(T_{AB} > t_1),$$

если в силе предположение об отсутствии у пары АВ памяти:

$$P(T_{AB} > t_1 + t_2 | T_{AB} > t_1) = P(T_{AB} > t_2). \quad (7)$$

Тогда из (6) и (7) получается функциональное уравнение Коши

$Q(t_1 + t_2) = Q(t_1)Q(t_2)$,
 непрерывное решение которого, удовлетворяющее условиям $Q(0) = 1$
 и $Q(\infty) = 0$, согласно [II], есть

$$Q(t) = e^{-t\omega(\xi_1, \xi_2, \dots)}, \quad (8)$$

где ω - функция произвольного числа параметров, характеризующих пару. Экспоненциальное распределение времени жизни пары АВ, следующее из (8), основывается на предположении (7), но не следует из микротеории элементарного акта - перехода электрона между двумя состояниями. Условие (7) эквивалентно условию достаточной элементарности системы [12]: в ней до момента T ее перехода в новое состояние не совершаются изменения, способные изменить вероятность перехода.

В рамках квантовой теории в различных приближениях для $\omega(\xi_1, \xi_2, \dots)$ доказано соотношение

$$\omega = \omega(r) = \omega_0 e^{-r/r_0}, \quad (9)$$

где ω_0 и r_0 - параметры, имеющие в различных моделях разное объяснение. Вопросы, касающиеся действительной природы квантового перехода с изменением среднего значения координаты электрона, в настоящей работе не будут обсуждаться.

Далее рассмотрим фиксированную пару АВ, погруженную в случайное поле состояний типа В концентрации N_B . Если считать все В фиксированными при $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_B}$, то вероятность сохранения А к моменту t будет определяться формулой

$$Q_A(r, \vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_B}, t) = e^{-\omega(r)t} e^{-\sum_{i=1}^{N_B} \omega(\vec{r}_i)t}$$

Усреднением по конфигурациям всех В, не принадлежащих паре, подобно расчету из [I] и [4], получаем

$$\hat{Q}_A(r, t) = e^{-\omega(r)t} e^{-N_B \varphi(t)} \quad (10)$$

где

$$\varphi(t) = 4\pi \int_0^{\infty} (1 - e^{-w(r)t}) r^2 dr \approx \frac{4}{3} \pi r_0^3 \ln^3(w_0 t) \stackrel{\text{def}}{=} \tilde{V}(t). \quad (II)$$

$\tilde{V}(t)$ является некоторым фиктивным объемом, "покрытым" к моменту времени t расширяющейся сферой радиуса

$$\tilde{r}_t = r_0 \ln(w_0 t).$$

Из (10) для плотности вероятности распределения времени жизни пары АВ следует выражение:

$$q(r, t) = \left[w(r) + N_B \frac{d\varphi}{dt} \right] e^{-w(r)t} e^{-N_B \varphi(t)},$$

отсюда число сохранившихся генетических пар с $r \in (r, r+dr)$

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

и закон затухания имеет вид:

$$J(t) = \int_0^{\infty} \frac{d}{dt} [\eta(r, t)] dr \cdot e^{-N_B \varphi(t)} \times \int_0^{\infty} \eta(r, 0) e^{-w(r)t} \left[w(r) + N_B \frac{d\varphi}{dt} \right] dr. \quad (I2)$$

Из сравнения (12) с выражением $J_i(t)$ в рамках модели изолированных пар [3.4]

$$J_i(t) = \int_0^{\infty} \eta(r, 0) e^{-wrt} w(r) dr \quad (I3)$$

видно, что в начальных стадиях $J(t)$ превышает $J_i(t)$, но при больших t наоборот: закон затухания получается более крутым по сравнению с законом затухания в рамках модели изолированных пар при одинаковых $\eta(r, 0)$.

Вывод кинетического уравнения для средних концентраций состояний А и В при бимолекулярной туннельной рекомбинации

Описание кинетики туннельной рекомбинации хаотической смеси состояний типа А и В известно [2,4,5]; в то же время не показано, что основные соотношения кинетики естественным путем получаются из описания вероятностного типа для одного А в пуассоновском поле В и наоборот.

Рассмотрим подробнее эту задачу, поскольку далее, при переходе к набору перекрывающихся пар AB , подобный подход позволит в простом виде получить полное описание этой модели. Начнем с произвольной частицы (состояния) A и обозначим через $\hat{Q}_A(t)$ усредненную по конфигурациям окружающих B вероятность события $\bar{A}(t)$ - сохранения A к моменту t . Разделим интервал времени $(0, t)$ на n интервалов Δt , представим событие $\bar{A}(t)$ в виде пересечения $n+1$ событий:

$$\bar{A}(t) = \left[\prod_{i=1}^n \bar{A}_i(t'_i) \right] \cap \bar{A}_{n+1}(t),$$

где $\bar{A}_{n+1}(t)$ - событие " A не прорекомбинировала за время $(0, t)$ с какой-либо из частиц $N_B(t)$ " и $\bar{A}_i(t'_i)$ - событие " A не прорекомбинировала ни с одной из числа частиц $\left| \frac{\partial N_B(t'_i)}{\partial t} \Delta t' \right|$ за время $(0, t'_i)$ ".

Вероятность пересечения событий можно представить формулой [7]

$$\begin{aligned} & P \{ \bar{A}_1 \cap \bar{A}_2 \cap \dots \cap \bar{A}_n \cap \bar{A}_{n+1} \} = \\ & = P \{ \bar{A}_1 | \prod_{i=2}^{n+1} \bar{A}_i \} \dots P \{ \bar{A}_n | \bar{A}_{n+1} \} P \{ \bar{A}_{n+1} \}, \end{aligned}$$

что с учетом известной формулы [1,4] типа (10) для вероятности выживания A в окружении $N_B(t) = N_B(0) \cdot \text{const}$

$$P \{ \bar{A}(t) \} \Big|_{N_B = \text{const}} = e^{-N_B(0)\psi(t)}$$

дает

$$P \{ \bar{A}(t) \} = e^{-N_B(t)\psi(t)} \prod_{j=1}^n e^{-\frac{\partial N_B(t'_j)}{\partial t_j} \psi(t'_j) \Delta t'_j},$$

откуда при $n \rightarrow \infty$ получаем

$$\begin{cases} \hat{Q}_A(t) = e^{-[N_B(t)\psi(t) - \int_0^t \frac{\partial N_B}{\partial t'} \psi(t') dt']} \\ \hat{Q}_B(t) = e^{-[N_A(t)\psi(t) - \int_0^t \frac{\partial N_A}{\partial t'} \psi(t') dt']} \end{cases} \quad (14)$$

Полагая $N_A(t) = N_B(t) = N(t)$, из (I4) имеем результат

$$N(t) = N(0) e^{-N(t)\psi(t)} e^{\int_0^t \frac{\partial N(t')}{\partial t'} \psi(t') dt'}, \quad (I5)$$

что совпадает с результатами феноменологической теории бимолекулярной кинетики [9], которая не рассматривает туннельную рекомбинацию,

$$N(t) = \frac{N(0)}{1 + N(0) \int_0^t p(t') dt'} \quad (I6)$$

при

$$p(t) = \frac{d\psi(t)}{dt} \int_0^\infty e^{-w(r)t} w(r) 4\pi r^2 dr. \quad (I7)$$

Формула (I6) в предположении (I7) следует из кинетического уравнения

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N^2(t) \frac{d\psi(t)}{dt}, \quad (I8)$$

поэтому можно считать, что основой для написания (I8) являются соотношения (I4). Из (I4) следует, что (независимо от соотношений численных величин $N_A(t)$ и $N_B(t)$) кинетику туннельной рекомбинации равновероятно распределенных A и B описывает уравнение

$$\frac{dN_A(t)}{dt} = \frac{dN_B(t)}{dt} = -N_A(t)N_B(t) \frac{d\psi(t)}{dt}. \quad (I8a)$$

Этим показано, что (при равновероятном пространственном распределении A и B) кинетика туннельной рекомбинации описывается в терминах средних концентраций $N_A(t)$ и $N_B(t)$, подобно кинетике рекомбинационных явлений в кристаллофосфорах [9], и $p(t)$ определяется формулой (I7). Далее будет показано, однако, что уравнение (I8) (или равносильное (I5) имеет ограниченную область применения: при коррелированном распределении A и B оно недействительно. Учитывая (II), (I6) и (I8), выражение для интенсивности туннельной люминесценции (среднего числа переходов $A \rightarrow B$ в 1 секунду в 1 см³) можно представить в виде

$$J(t) = -\frac{dN(t)}{dt} \approx \frac{\frac{d\varphi(t)}{dt}}{\frac{1}{N^2(0)} + \frac{2\bar{V}(t)}{N(0)} + (\bar{V}(t))^2} = \quad (19)$$

$$= \frac{\frac{d\varphi(t)}{dt}}{[\bar{V}(t)]^2} \left\{ \frac{1}{\left[\frac{1}{N(0)\bar{V}(t)} \right]^2 + \frac{2}{N(0)\bar{V}(t)} + 1} \right\} = J_{\text{макс}}(t) \Phi[N(0), t],$$

где член в скобках зависит от начальной концентрации. Для достаточно больших $t \gg t_d$, где согласно [4]

$$t_d = \frac{1}{\omega_0} e^{1/r_0} \sqrt{3/8 \pi N(0)},$$

член в скобках стремится к единице: далее кинетика (а также численное значение $N(t)$) становится независимым от $N(0)$. Анализ отношения $J(t)$ к $J_{\text{макс}}(t)$ - функции $\Phi[N(0), t]$

$$\frac{J(t)}{J(t)_{N(0)=N(0)_{\text{макс}}}} = \left\{ \left[\frac{1}{N(0)\bar{V}(t)} \right]^2 + \frac{2}{N(0)\bar{V}(t)} + 1 \right\}^{-1} \leq 1$$

при известных $N(0)$ позволяет выполнить оценку параметров r_0 и ω_0 .

Кинетические уравнения, описывающие рекомбинацию хаотической смеси генетических пар АВ

Определим средние числа переходов А-В в единицу времени в единице объема кристалла отдельно по моно- и бимолекулярным каналам рекомбинации.

Очевидны следующие утверждения. Набор перекрывающихся генетических пар АВ в отсутствие их преимущественной ориентации полностью охарактеризован, если задана плотность распределения расстояния $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ (функция $p(r)$) и число пар $N(0)$ в 1 см^3 .

Кинетика релаксации обусловленного этим набором неравновесного состояния определена, если известно число сохранившихся генетических пар и число одиночных элементов обоих типов в любой момент времени t .

Для произвольной генетической пары АВ событие $C \stackrel{\text{def}}{=} \{ \Gamma_{AB} > t \}$ можно представить в виде пересечения трех событий:

$$C = \overline{A \overline{B}} \cap \overline{A} \overline{B} \cap \overline{B} \overline{A}$$

где $\overline{A \overline{B}}$ - событие "элементы А и В не прорекомбинировали между собой в интервале времени $(0, t)$ ",

$\overline{A} \overline{B}$ - событие "А не прорекомбинировал с каким-либо В не своей пары (или одиночным В) в интервале времени $(0, t)$ ",

$\overline{B} \overline{A}$ - событие "В не прорекомбинировал с каким-либо А не своей пары (или одиночным А) в интервале времени $(0, t)$ ".

По общей теории [7], разложив $P\{C\}$, имеем

$$P\{C\} = P\{\overline{A \overline{B}} | \overline{A} \overline{B}\} P\{\overline{A} \overline{B} | \overline{B} \overline{A}\} P\{\overline{B} \overline{A}\} = e^{-w(t)t} \hat{Q}_A(t) \hat{Q}_B(t) \stackrel{\text{def}}{=} \hat{Q}_{AB}(r, t) = e^{-w(t)t} e^{-[N_B(t)-1]\varphi(t)} e^{\int_0^t \frac{\partial N_B}{\partial t} \varphi(t) dt} \times \quad (20)$$

$$\times e^{-[N_A(t)-1]\varphi(t)} e^{\int_0^t \frac{\partial N_A}{\partial t} \varphi(t) dt}$$

Вероятностное описание наугад выбранной генетической пары АВ эквивалентно описанию ансамбля всех генетических пар АВ: функцию распределения генетических пар, содержащихся в I см³ кристалла, по расстояниям r между элементами пар, по определению, дает формула

$$\eta(r, t) \stackrel{\text{def}}{=} N(0) \rho(r) \hat{Q}_{AB}(r, t) = \eta(r, 0) \hat{Q}_{AB}(r, t). \quad (20a)$$

Далее рассмотрим только случай $N_A(t) = N_B(t) = N(t)$. Предположим, что неравновесное состояние создано исключительно из набора перекрывающихся пар АВ - состояний А или В, созданных независимым путем, не имеется. Из (20), (20a) следует:

$$\frac{d\eta(r, t)}{dt} = -\eta(r, t) \left[w(r) + (N_A(t)-1) \frac{d\varphi}{dt} + (N_B(t)-1) \frac{d\varphi}{dt} \right]. \quad (20б)$$

Число одиночных А (или В), образующихся за время dt из пар АВ, для которых $\eta(r, r+dr)$, есть $dN_A = [N(t)-1] \frac{d\varphi}{dt} \eta(r, t) dr dt$, поэтому из (20), (20a) и (20б) получаем систему уравнений

$$N_1(t) = N(t) - \int_0^{\infty} \eta(r, t) dr;$$

$$\frac{dN_1(t)}{dt} = [N(t) - 1] \frac{d\psi}{dt} - N(t) N_1(t) \frac{d\psi}{dt}, \quad (21)$$

$$\eta(r, t) = \eta(r, 0) e^{-\{w(r)t + 2[N(t)-1]\psi(t) - 2\int_0^t \frac{\partial N}{\partial t'} \psi(t') dt'\}}.$$

Теперь определим отдельно числа переходов по моно- и бимолекулярным каналам рекомбинация. Из системы кинетических уравнений (21) при начальных условиях

$$N(0) = \int_0^{\infty} \eta(r, 0) dr; \quad N_1(0) = 0$$

полное среднее число переходов А-В в I см³ в единицу времени дает формула

$$J(t) = -\frac{dN(t)}{dt} = -\frac{dN_1(t)}{dt} - \int_0^{\infty} \frac{d\eta(r, t)}{dt} dr =$$

$$= N_1^2(t) \frac{d\psi}{dt} + \left[\int_0^{\infty} \eta(r, t) dr \right]^2 \frac{d\psi}{dt} + 2N_1(t) \left[\int_0^{\infty} \eta(r, t) dr \right] \frac{d\psi}{dt} +$$

$$+ \int_0^{\infty} \eta(r, t) w(r) dr. \quad (22)$$

В формуле (22) последний член суммы - число переходов по мономолекулярному каналу, первые три члена - числа переходов по бимолекулярному каналу рекомбинации. С учетом первого уравнения системы (21) из (22), не выделяя сохранившиеся к моменту t одиночные А и В, имеем

$$\frac{dN(t)}{dt} = -N^2(t) \frac{d\psi}{dt} - N(0) e^{-2\int_0^t (N(t')-1) \frac{d\psi}{dt'} dt'} \left[\frac{d\psi}{dt} - \frac{d\psi}{dt} \right],$$

где

$$\frac{d\psi}{dt} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} p(r) e^{-w(r)t} w(r) dr, \quad (23)$$

$$\frac{d\psi}{dt} = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 e^{-w(r)t} w(r) dr.$$

Из (23) видно, что при $\psi(t) = \psi(t)$ (совпадении распределения генетического партнера с распределением остальных состояний противоположного типа) (23) превращается в обычное уравнение (18), но в противном случае - в пределе малых

$N(0)$ - дает обычное кинетическое уравнение мономолекулярной рекомбинации генетических пар при $\eta(r, 0) = N(0) p(r)$.

Уравнение (23) содержит и переход от моно- к бимолекулярности, однако в общем случае оно аналитически не решается. Из (23) можно получить, что в начальных стадиях затухания мономолекулярные переходы будут доминирующими, если выполнены условия

$$\frac{4}{3} \pi r_0^3 (\ln^3 w_0 t) [N(t) - 1] \ll 1; \quad (24)$$

$$P(r \leq r_0 \ln w_0 t) = \int_0^{r_0 \ln w_0 t} p(r') dr' > \frac{4}{3} \pi r_0^3 (\ln^3 w_0 t) [N(t) - 1].$$

В начальных стадиях затухания туннельной ламинесценции $N(t) \approx N(0)$; мономолекулярные переходы доминируют, если

$$N(0) \frac{d\psi}{dt} > N^2(0) \frac{d\psi}{dt}. \quad (25)$$

Переход от моно- к бимолекулярности происходит в момент времени t' , при котором

$$N^2(t') \frac{d\psi(t')}{dt'} = N(0) e^{-2 \int_0^{t'} [N(t'') - 1] \frac{d\psi(t'')}{dt''} dt''} \left[\frac{d\psi(t')}{dt'} - \frac{d\psi(0)}{dt'} \right]. \quad (25a)$$

Приложение теории случайных покрытий к явлениям рекомбинации

Ограничимся рассмотрением туннельной рекомбинации.

В простейшем случае, рассматривая вероятность сохранения состояния A в хаотической смеси B постоянной концентрации $N_B(t) \cdot N_B(0) = \text{const}$ [1, 4.5], имеем

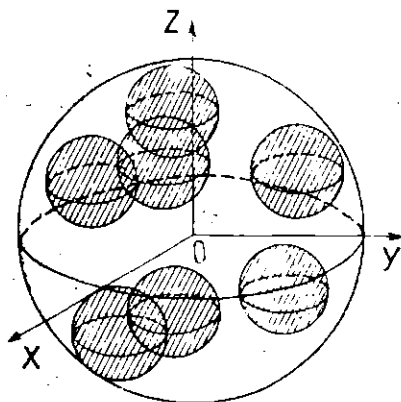
$$\hat{Q}_A(t) = e^{-\psi(t) N_B(0)} \approx e^{-N_B(0) \bar{V}(t)} \quad (26)$$

где $\bar{V}(t) = \frac{4}{3} \pi r_0^3 (\ln^3 w_0 t)$ - некоторый фиктивный объем, "покрываемый" неподвижным A за время t.

Понятие объема, занятого выпуклыми множествами точек, встречается при анализе скоплений (кластеров) в [13], а также при решении задач, возникающих в связи с накоплением дефектов [14, 15].

Рассмотрим модельную задачу. Пусть задана сфера с радиусом R , в которой хаотически распределено N точек, вокруг каждой точки описана сфера радиусом r (рис. I). Определим средний объем, который оказывается покрытым малыми сферами.

Подобная модель приведена в работе [9] на рис. 47, но решение задачи - определение среднего объема не рассмотрено; это решение, в принципе не может быть выполнено без



Р и с. I. Затрихованная часть сферы - это множество точек, покрытых хотя бы одной из малых сфер (случайное множество X); объем случайного множества $\mu(X)$ - случайная функция типа $R^{3N} \rightarrow R^3$, определенная на $\mathcal{C} \in R^{3N}$.

привлечения вероятностных методов. Определять $V(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ при всех конфигурациях $\{\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N\} \in R^{3N}$ нет необходимости: среднее значение объема случайного множества X

$$\hat{V}_r = \mu(X) = \int_{\mathcal{C} \in R^{3N}} \mu(X) F \{d\tau\} \quad (27)$$

может быть определено и без нахождения меры F сложного вероятностного распределения в R^{3N} . Согласно [8], по теореме Роббинса

$$\hat{\mu}(X) = \int_V P_1 \{ (x, y, z) \in X \} dx dy dz,$$

где интегрирование выполняется по объему V в R^3 ; тогда с учетом следующего из простого расчета результата

$$1 - P_1 \{ (x, y, z) \in X \} = \left[\frac{(R+r)^3 - r^3}{(R+r)^3} \right]^N,$$

где $P_1 \{ (x, y, z) \in X \}$ - вероятность того, что фиксированная точка с координатами x, y, z покрыта множеством X , а также, учитывая непрерывность P_1 и неравенство $0 < R$, получаем

$$\hat{V}_r \approx \lim_{r \rightarrow 0} \hat{V}_r = V(1 - e^{-4/3 \pi r^3 N/V}). \quad (28)$$

Видно, что при $4/3 \pi r^3 N = V$ покрыта в среднем только $(e-1)/e$ часть объема.

Рассмотренная модель имеет непосредственное отношение к описанию туннельной рекомбинации хаотически распределенных в объеме $V = I \text{ см}^3$ состояний А и В. Представим, что при некотором значении времени t' ровно половина объема $V = I \text{ см}^3$ покрыта $\bar{r}_{t'}$ - окрестностями состояний типа А, но вторая половина заполнена состояниями типа В такой же концентрации. Тогда из (28) следует, что

$$\hat{V}_{\bar{r}_{t'}} = \frac{V}{2},$$

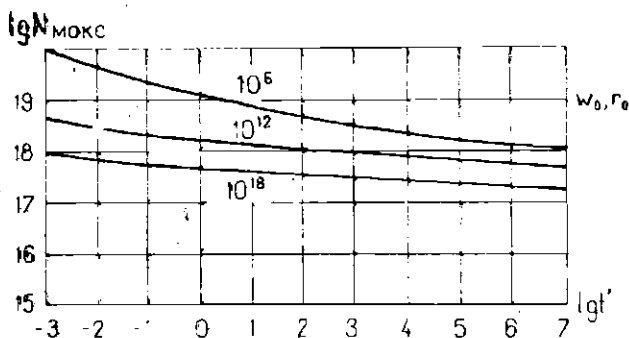
однако предельная концентрация $N_A(t') = N_B(t') = N(t')$ следует прямо из формулы (28):

$$N_{\text{макс}}(t') = \frac{\ln 2}{4/3 \pi \bar{r}_{t'}^3} \approx \frac{1}{4/3 \pi r_0^3 \ln^3(\omega_0 t')} \quad (29)$$

На рис. 2 показаны $N_{\text{макс}}(t')$ при $r_0 = 2 \cdot 10^{-8}$ см и наборе $\omega_0 = 10^6, 10^{12}$ и 10^{18} с^{-1} .

Из (29) видно, что при хаотическом начальном распределении А и В по объему при $t' \gg t_0$ верхний предел концентраций А и В определен численными величинами параметров ω_0 и r_0 . Из сравнения (29) и (19) следует, что оценка асимптотического $N(t')$ при $t' \gg t_0$ может быть выполнена, исходя из теории геометрических вероятностей. Можно полагать, что асимптотические оценки концентраций выполнимы по теории случайных покрытий не только при туннельной рекомбинации. Роль

начальных распределений состояний А и В должна уменьшаться быстрее и переход от моно- к бимолекулярной кинетике должен осуществляться раньше, если одно или оба состояния подвижны. Оказывается, что и в этом случае возможен альтернативный подход к ряду соотношений кинетики рекомбинации.



Р и с. 2. Предельные концентрации $N_{\max}(t')$ при $t' \gg w_0^{-1}$. $\gamma_0 = 2 \cdot 10^3$ см; $w_0 = 10^6, 10^{12}, 10^{18}$ с⁻¹.

В ы в о д ы

1. Экспоненциальное распределение времени жизни изолированной пары из заполненного электроном локализованного состояния А и не заполненного электроном локализованного состояния В следует из предположения (7), но не из квантовой теории, в рамках различных приближений объясняющей численные величины $w(r)$, т.е. феноменологическую вероятность перехода электрона между локализованными состояниями в единицу времени.

2. Анализ простейшей модели неравновесного распределения А и В по объему (модели перекрывающихся генетических пар) подтверждает выводы [4,5]: не имеется единой модели, описывающей кинетику при любом начальном распределении А и В.

3. При равновероятном пространственном распределении А и В описание кинетики туннельной рекомбинации можно выполнять в терминах средних концентраций $N_A(t)$ и $N_B(t)$ уравнением (10а). Оно укладывается в общую схему бимолекулярной

кинетики [9]. Анализ функции $\Phi[N(0), t]$ при известных $N(0)$ позволяет оценить параметры ω_0 и γ_0 .

4. Полученное кинетическое уравнение (23) описывает одновременно моно- и бимолекулярность туннельной рекомбинации А и В, а также переход от моно- к бимолекулярности.

5. Асимптотические свойства кинетики, а также верхние пределы концентраций занятых электронами и незаполненных локализованных состояний следуют из теории случайных покрытий.

6. В рамках рассмотренной модели верхние пределы допустимых при некотором значении времени t концентраций $N_A(t)$ и $N_B(t)$ определены значениями феноменологических параметров ω_0 и γ_0 ; анализ асимптотической кинетики позволяет оценить эти параметры.

7. Учитывая, что при туннельной рекомбинации А и В кинетическое уравнение $\frac{dN_A(t)}{dt} = \frac{dN_B(t)}{dt} = -N_A(t)N_B(t)\frac{dV}{dt}$ в силе исключительно при равномерном распределении А и В по объему, можно полагать, что подобное утверждение выполнено и в случае других видов рекомбинации.

Автор благодарит И.К.Витола и И.А.Тале за обсуждение результатов работы и замечания.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Thomas D.G., Hopfield J.J., Augustyniak V.M. Kinetics of Radiative Recombination at Randomly Distributed Donors and Acceptors. - Phys.Rev., 1965, vol.140, No.1A, p.A202-A220.

2. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельного переноса электронов в твердых телах. - Физ.твердого тела, 1974, т.16, №3, с.2572-2574.

3. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их элементами. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.206, с.16-30.

4. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.42-56.

5. Гайлитис А.А. О приближениях, составляющих основу математической модели при описании кинетики туннельной рекомбинации. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.245, с.3-25.

6. Tale I., Millers D., Kotonin E. Role of Tunneling Recombination in Radiation Induced F-Centre Creation in Alkali Halide Crystals at Liquid Helium Temperatures. - J.Phys. C: Solid State Phys., 1975, vol.8, p.2366-2375.

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

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

9. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценция кристаллофосфоров. М., 1966. 374 с.

10. Bryan F.J., Hagston W.E., Redford C.J. The Effects of Preferential Pairing and Its Detection Using Electron Radiation Damage. - Proc.Roy.Soc. (London), 1971, vol.A323, p.127-140.

11. Aczel J. Lectures on Functional Equations and Their Applications. New York-London, Acad.Press, 1966. 51С р.

12. Garcazynski W. On the Decay Laws of Unstable Quantum Systems. - Acta phys. polon., 1976, vol.87, No.9, p.627-632.

13. Mack C. On Clumps Formed, When Convex Laminæ or Bodies Are Placed at Random in Two or Three Dimensions. - Proc.Camb.Phil.Soc., 1956, vol.52, p.246-250.

14. Миллер Д.К., Тале И.А., Котомин Е.А. Единый подход к описанию процессов накопления и сжигания радиационных дефектов в щелочно-галогенных кристаллах. - Учен.зап.Латв. ун-та, 1975, т.245, с.24-72.

15. Herman F., Pinard P. The Simulation of a Model of Saturation of Alkali Halide Crystals With F Centres. - J. Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, p.2649-2652.

Статья поступила 19 апреля 1977 года.

А.А.Гайлитис

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГЕНЕТИЧЕСКИХ ПАР ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ
И ОПИСАНИЕ ЯВЛЕНИЙ ЗАХВАТА ДЕФЕКТОВ В ТЕРМИНОЛОГИИ
ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ВЕРОЯТНОСТЕЙ

Использованием методов геометрических вероятностей и феноменологической теории для описания захвата дефектов ловушками в твердых телах определены общие соотношения для $p(r)$ — плотности распределения расстояний пробега дефектов между точками их образования (или делокализации) и захвата. Показано, что по кинетике локализации дефектов возможно произвести выбор адекватной модели и оценить эффективный размер R_0 области взаимодействия ловушек с дефектами (радиус сферы захвата).

В в е д е н и е

Пространственное распределение разнотипных дефектов (типов $i = 1 \dots n$) в ионных кристаллах может быть равновероятным (пуассоновским) или коррелированным. В первом случае число дефектов каждого типа в объеме ΔV является пуассоновской случайной величиной со средним $\Delta V \cdot N_i$ (N_i — среднее число дефектов i -го типа в 1 см^3) и общее число дефектов в ΔV — также пуассоновской случайной переменной со средним $\Delta V \cdot \sum_{i=1}^n N_i$ (ограничения, накладываемые на N_i и $\sum_{i=1}^n N_i$ дискретностью возможных положений в матрице, не будут учитывать).

Условия, приводящие к равновероятному распределению дефектов, могут нарушаться. Просейшим неравновероятным распределением по объему дефектов двух типов (вместо $i = 1, i = 2$ назовем их А и В) является такое, при котором число близко расположенных А и В превышает уровень, ожидаемый при их хаотическом распределении по объему.

Причинами преимущественно близкого расположения А и

В могут быть взаимодействие дефектов [1,2], незначительный пробег обеих или одной (напр., типа В) компоненты пары АВ после образования и распада АВ в некоторой точке [3-7].

Далее рассматривается модель, предполагающая, что после образования пары АВ в некоторой точке компонента А остается неподвижной и В локализуется в окрестности А на некоторой из ловушек типа С, присутствующих в кристалле в большей концентрации: $N_C \gg N_A = N_B$.

Необходимо отметить, что рассматривать ансамбль генетических пар и найти функцию распределения $\eta(r, 0)$ генетических пар АВ по расстояниям $r = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$, не переходя к вероятностному описанию пар АВ, неудобно и задачу вообще трудно четко сформулировать.

После определения плотности распределения $\rho = |\vec{r}_{AB}|$ - расстояния разлета элементов генетической пары переход к функции распределения $\eta(r, 0)$ генетических пар по r при $N_C \gg N_A = N_B$ дает простое соотношение

$$\eta(r, 0) = N_A \rho(r) = N_B \rho(r) = N(0) \rho(r),$$

где $N_A = N_B = N(0)$ - общее число генетических пар в 1 см^3 .

Оказывается, что возможно установить связь двух величин - случайного покрытия [8]-объема $\hat{V}(t)$, заметаемого областью эффективного взаимодействия подвижного дефекта В с ловушками С, и параметра $\rho(t)$, используемого в теории кинетики рекомбинационного взаимодействия В с ловушками С [9,10]. В отношении описания кинетики различия между захватом ловушками С дефектов В и рекомбинацией В и С нет. С другой стороны, хотя в литературе это четко не сформулировано, оказывается, известные кинетические уравнения для средних концентраций $N_B(t)$ и $N_C(t)$ в силе только при равномерном начальном распределении В и С по объему.

Две формы записи основных уравнений

На примере уравнений, описывающих кинетику туннельной рекомбинации дефектов типов В и С, отметим связь выражения

$$\frac{dN_B(t)}{dt} = \frac{dN_C(t)}{dt} = -N_B(t)N_C(t)\rho(t) \quad (1)$$

с формулой [8]

$$\rho(K_I, \Delta V) = \frac{(N_I \Delta V)^{K_I}}{K_I!} e^{-N_I \Delta V}; \quad (2)$$

$$\bar{I} = B, C; \quad \sum_{K_I=0}^{\infty} \rho(K_I, \Delta V) = 1$$

для вероятности обнаружения K_I дефектов в объеме ΔV при их средней концентрации N_I .

В работах [11, 12] доказано, что обычно используемая система кинетических уравнений для средних и локальных концентраций занятых электронами ($I=B$) и пустых ($I=C$) состояний

$$\begin{cases} \frac{dN_I(t)}{dt} = -N_I(t) \left[\int_{\bar{V}} N_{I'}(r,t) w(r) d\bar{r} \right], \\ \frac{dN_{I'}(r,t)}{dt} = -N_{I'}(r,t) \left[w(r) + \int_{\bar{V}} N_I(r,t) w(r) d\bar{r} \right], \end{cases} \quad (3)$$

а также система, следующая из (3) при перестановке I и I' связана исключительно с равновероятным распределением B и C по объему; её использование при произвольных $N_I(r,t)$ [13] лишено оснований. Недоразумения в этих вопросах появляются из-за обозначений: локальные концентрации $N_I(r,t)$ и $N_{I'}(r,t)$ в (3) произвольны, однако из вывода системы (3) видно, что приближения, составляющие основу (3), становятся недействительными при отклонении начального распределения от равновероятного [11].

При равновероятном распределении В и С для средних концентраций N_B и N_C имеем (см. [II]) уравнение типа (I), следующее из решения (3):

$$\frac{dN_B(t)}{dt} = \frac{dN_C(t)}{dt} = -N_B(t)N_C(t) \frac{d\psi}{dt}, \quad (4)$$

где

$$\frac{d\psi}{dt} \stackrel{\text{def}}{=} \int_0^{\infty} e^{-w(r)t} w(r) 4\pi r^2 dr. \quad (5)$$

Способ усреднения, приводящий к (4), становится очевидным, если основой для вывода этого уравнения считать результат [4]: усредненная с одинаковыми весами по конфигурациям С вероятность выживания В к моменту t

$$\hat{Q}_B(t) = \lim_{\substack{V \rightarrow \infty \\ N_C \rightarrow \infty}} \frac{\int_{\Omega} Q(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_{N_C}, t) d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_C}}{\int_{\Omega} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_{N_C}} = e^{-N_C \psi(t)}, \quad (6)$$

где $\Omega \subset R^{3N_C}$; $d\vec{r}_i \stackrel{\text{def}}{=} r_i^2 \sin \theta_i d\theta_i d\varphi_i dr_i$.

Если усложнить задачу, предполагая, что $N_C \neq \text{const}$ (см. наст. сборник, с.28), вместо (6) получаются выражения

$$\hat{Q}_B(t) = e^{-\int_0^t N_C(t') \frac{d\psi}{dt'} dt'} = e^{-N_C(0) \int_0^t \hat{Q}_C(t') \frac{d\psi}{dt'} dt'},$$

$$\hat{Q}_C(t) = e^{-\int_0^t N_B(t') \frac{d\psi}{dt'} dt'} = e^{-N_B(0) \int_0^t \hat{Q}_B(t') \frac{d\psi}{dt'} dt'}, \quad (7)$$

равносильные (4). При туннельном механизме рекомбинации В и С (или захвате ловушками С дефектов В) равносильность (4) и (7) доказана. Экстраполируя этот результат на произвольный механизм при $p(t) > 0$, далее перейдем к более общей модели при единственных ограничениях: пуассоновском распределении ловушек С и отсутствии корреляции между распределением С и распределением точек, в которых начинается разлет элементов пар АВ. Оказывается, что при описании вероятности выживания наугад выбранного В в пуассоновском

поле ловушек С кинетическое уравнение (I) следует записать в виде, подчеркивающим его вероятностное содержание.

Распределение времени жизни подвижного дефекта в пуассоновском поле ловушек

Перейдем к модели, в рамках которой принято, что скорость рекомбинации В и С ограничена диффузией В и область эффективного взаимодействия В и С является сферой с радиусом R_0 . Согласно [9,10,15], кинетику распада хаотической смеси В и С тогда определяет уравнение

$$\frac{dN_B(t)}{dt} = \frac{dN_C(t)}{dt} = -N_B(t)N_C(t)p(t), \quad (8)$$

где
$$p(t) = 4\pi R_0 D \left[1 + \frac{R_0}{V\pi Dt} \right]. \quad (9)$$

Далее будем считать, что средняя частота $\bar{\nu}$ диффузионных перескоков В такова, что для всех t , для которых определяется $N_B(t)$ и $N_C(t)$, $\nu \gg \frac{6}{\pi t}$; для $t \leq 6/\pi\bar{\nu}$ макрокинетические процессы не описываются на языке диффузионных представлений.

Вместо средних чисел В и С в $I \text{ см}^3$ - концентраций N_B и N_C перейдем к вероятностям того, что произвольный дефект сохранился к моменту t $\hat{Q}_B(t)$ и произвольная ловушка не заполнена $\hat{Q}_C(t)$. Тогда, учитывая, что $N_I(t) = \hat{Q}_I(t)N_I(0)$, ($I, I' = B, C$), из (8) следует

$$\hat{Q}_I(t) = e^{-\int_0^t N_{I'}(t') p(t') dt'} \quad (10)$$

При $N_C(t) \gg N_B(t)$ можно считать, что $N_C(t) = N_C(0) = \text{const}$, поэтому

$$\hat{Q}_B(t) = e^{-N_C(0) \int_0^t p(t') dt'} \quad (11)$$

С другой стороны, из (2), обозначая через $\hat{V}(t)$ средний объем, заметаемый подвижной сферой с радиусом R_0 к моменту t , получаем

$$\hat{Q}_B(t) = e^{-N_C(0)\hat{V}(t)} \quad (12)$$

Сравним (11) и (12). Видно, что

$$\hat{V}(t) = \int_0^t p(t') dt' \quad (13)$$

Непосредственный расчет $\hat{V}(t)$ — определение интеграла

$$\hat{V}(t) = \int_G V_g(t) D(g) = E_G[V_g(t)] \quad (14)$$

не решенная к настоящему моменту задача из теории меры (известно только ее асимптотическое решение [16,17]), поэтому следует определить $\hat{V}(t)$ из величин, доступных по кинетике.

Вероятность того, что подвижный дефект типа В не локализован при $t = T$, из формул (2), (10) и (13) имеет вид

$$p(T \geq t) \cdot p[0, \hat{V}(t)] = e^{-N_C(0)\hat{V}(t)} = e^{-N_C(0) \int_0^t p(t') dt'} \quad (15)$$

поэтому для плотности распределения времени жизни дефекта В (времени нахождения В в нелокализованном состоянии) имеем

$$q(t) = N_C(0) p(t) e^{-N_C(0) \int_0^t p(t') dt'} \quad (16)$$

Строго говоря, (15) содержит приближение: при расчете $p(T \geq t)$ для наугад взятого В следует использовать не $\hat{V}(t)$, а приписываемое наугад взятой траектории $g \in G$ $V_g(t)$. Приближение $E_G[p(0), V_g(t)] = p \left\{ 0, E_G[V_g(t)] \right\}$ оправдано, если полагать, что $V(t)$ распределено симметрично в окрестности $\hat{V}(t)$ с дисперсией σ^2 порядка $[N_C(0)]^{-2}$.

Пусть в момент $t = 0$ в единице объема кристалла создано $N_B(0) \ll N_C(0)$ подвижных дефектов; тогда с учетом (15) число локализованных дефектов к моменту t определяет выраже

$$N_{\text{ВЛок}}(t) = N_0(0) \left[1 - e^{-N_c(0) \hat{V}(t)} \right], \quad (17)$$

откуда окончательно

$$\hat{V}(t) = -\frac{1}{N_c(0)} \ln \left[1 - \frac{N_{\text{ВЛок}}(t)}{N_{\text{ВЛок}}(\infty)} \right], \quad (18)$$

Функциональный вид $\hat{V}(t)$ (а также $p(t)$) и его численные значения доступны определению по кинетике; с другой стороны, для ряда модельных типов рекомбинационного взаимодействия эти величины известны. Например, при туннельном механизме $\hat{V}(t) \approx 4/3 \pi r_0^3 \ln^3 w_0 t$, при диффузионном $\hat{V}(t) \approx 4 \pi D r_0 t + 8 R_0^2$. Последнее выражение дает возможность определить радиус сферы захвата R_0 .

При диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации, не рассматривая случаи: 1) предельно большой длины пьезококов ($\gg r_0 \ln(w_0/\bar{v})$), где $r_0 \ln(w_0/\bar{v})$ - размер области, в пределах которой вероятность осуществления туннельного перехода в интервале $(0, 1/\bar{v})$ близка к единице и 2) произвольно замедленной диффузии при $D = l^2 \bar{v} / 6 \rightarrow 0$ (поскольку формальное рассмотрение макрокинетического процесса в континуальном приближении при этом тердет обоснование - оно становится недействительным при временах t , принимающих произвольно большие значения), легко показать, что

$$\hat{V}(t) \approx 4 \pi D r_0 \ln \left(\frac{w_0 l_0^2}{6 D} \right) t + 8 \left[r_0 \ln \left(\frac{w_0 l_0^2}{6 D} \right) \right]^2 \sqrt{4 \pi D t}.$$

Это согласуется с оценкой эффективного радиуса рекомбинации ρ [18] при

$$t \gg \frac{1}{\pi D} \left[r_0 \ln \left(\frac{w_0 l_0^2}{6 D} \right) \right]^2,$$

если учесть, что эффективный радиус рекомбинации

$$\rho = r_0 \ln \left(\frac{w_0 l_0^2}{6 D} \right) = \frac{\hat{V}(t)}{4 \pi D t}.$$

Распределение генетических пар АВ по расстояниям
между элементами

Случайное блуждание частиц по решетке с дефектами рассматривалось в разных приближениях: с учетом квантовой теории при описании рекомбинационного взаимодействия [19], дискретности возможных положений и направлений передвижения дефектов [20], а также в непрерывном приближении [9, 10, 15]. Мы ограничимся непрерывным приближением, приняв, что рекомбинационное взаимодействие достаточно полно описывается в рамках геометрических представлений.

С учетом зависимости $\eta(r, 0) = N(0)\rho(r)$ следует определить только плотность распределения расстояния $r = |\vec{r}_{AB}|$ между элементами произвольной генетической пары АВ, считая причиной разброса $|\vec{r}_{AB}|$ по разным парам случайность пробега В в хаотической смеси ловушек С. (При подвижных А и В распределение $|\vec{r}_{AB}| = |\vec{r}_A - \vec{r}_B|$ легко определяется по распределениям \vec{r}_A и \vec{r}_B относительно точки разлета пар.)

Учитывая несовместимость событий - локализации В в объеме dV при \vec{r}_B , если $\Delta t = (t, t+dt)$ разные, для вероятности локализации В в dV при \vec{r}_B имеем (далее положим $\vec{r}_A = 0$)

$$\rho(\vec{r}) = \rho(\vec{r}_B) = \int_0^{\infty} P_B(\vec{r}_B | T \geq t) q(t) dt, \quad (19)$$

где $q(t)$ определена формулой (16); $P_B(\vec{r}_B | T > t)$ - условная плотность вероятности обнаружения В в момент t в окрестности \vec{r}_B при $T > t$ при условии, что В не локализован к моменту времени t .

В (19) $P_B(\vec{r}_B | T \geq t)$ означает $P_B(r_B, \alpha_B, \psi_B | T \geq t)$; если распределение сферически симметрично, то плотность вероятности локализации В на абсолютном расстоянии r есть $\rho(r)$, связанная с $\rho(\vec{r})$ выражением

$$\rho(r) = \int \int \rho(\vec{r}) d\Omega = 4\pi r^2 \rho(|\vec{r}|).$$

Рассмотрим простейший пример - прямолинейный пробег B со скоростью u ; тогда $R_0(r|T \approx t) = \delta(ut-r)$, $\hat{V}(t) = \delta t$ и из (13), (16) и (19) при $\sigma = \pi R_0^2$ получим, что

$$p(r) = \frac{1}{R_0} e^{-r/R_0}; \quad R_0 \stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{N_c(0)\sigma}. \quad (20)$$

Формула (20) верна и при замене r на φ - расстояние, пройденное B по некоторой криволинейной траектории, если ее самопересечения можно пренебречь и связь расстояния r между концами траектории и φ дает инвертируемая функция $r = R(\varphi)$. Если $R(\varphi)$ известна, переход от распределения по кривой к распределению по абсолютному расстоянию дает формула (R^{-1} здесь обозначает обратную функцию от $R(\varphi)$):

$$p(r) = \frac{1}{R_0} e^{-\frac{R^{-1}(r)}{R_0}} \left[R^{-1}(r) \right]'. \quad (21)$$

В случае диффузионных перемещений в формула (21) неприменима. Учтем, что при трехмерном случайном блуждании B при коэффициенте диффузии D условная плотность вероятности обнаружения B при $\vec{r} = \vec{r}_0$, если B не локализован при $t' \leq t$,

$$p(\vec{r}, t) = \frac{1}{(4\pi Dt)^{3/2}} e^{-\frac{r^2}{4Dt}}$$

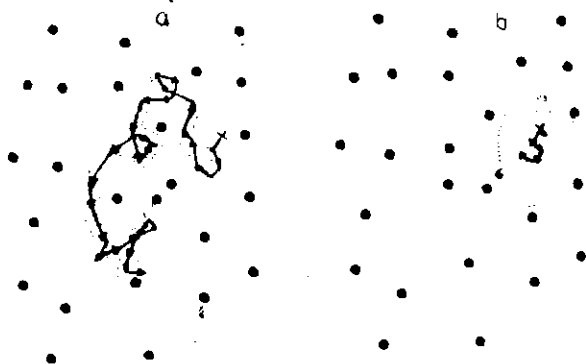
Тогда из соотношений (9), (13), (16) и (19) при вводе обозначения $1/\sqrt{4\pi Dt} \stackrel{\text{def}}{=} z$ следует

$$p(r) = 8\pi r^2 R_0 N_c \times \int_0^\infty (1+z R_0 z) e^{-(\pi r^2 z^2 + N_c R_0 / z^2 + 4N_c R_0^2 / \sqrt{z})} dz. \quad (22)$$

Интеграл в формуле (22) нельзя выразить в элементарных терминах, поэтому далее рассмотрим два предельных случая (см. рис.).

I. При $N_c \ll 1/16 R_0^3$ в формуле

$$\hat{V}(t) = 4\pi R_0 Dt + 8 R_0^2 \sqrt{\pi Dt}$$



Р и с. Загитрихованная область изображает объем $V_0(t)$ при фиксированной траектории при условиях а) $R_0 \ll \sqrt[3]{V/16N_c}$; б) $R_0 \gg \sqrt[3]{V/16N_c}$, покрываемый областью взаимодействия В с ловушками до момента локализации.

определяющим является первое слагаемое: захват В преимущественно осуществляется при больших t ; тогда при $N_c = N_c(0) = \text{const}$

$$p(r) = p_1(r) = 8\pi r^2 R_0 N_c \int_0^\infty e^{-(\pi r^2 z^2 + N_c R_0 / z^2)} dz = \alpha^2 r e^{-\alpha r}, \quad (24)$$

где $\alpha \stackrel{\text{def}}{=} 1/R_0 + 2\sqrt{\pi N_c R_0}$.

Результат (24) совпадает с формулой, полученной в работе [3]. Согласие обусловлено тем, что при больших $t \gg R_0^2/\pi D$ распределение времени жизни В стремится к экспоненциальному с постоянной времени $\tau = (4\pi D R_0 N_c)^{-1}$.

2. При $N_c \gg 1/16 R_0^3$ с вероятностью, близкой к единице захват В последует при настолько малых $t < R_0^2/\pi D$, что в $\hat{V}(t)$ определяющим будет второе слагаемое. Обозначим $\pi r^2 \stackrel{\text{def}}{=} \alpha$ и $4\pi N_c R_0^2 \stackrel{\text{def}}{=} \beta$. Из (22) $p(r) \approx p_2(r)$, где

$$p_2(r) = J(\alpha, \beta) \cdot 2\alpha \beta \int_0^\infty e^{-(\alpha x + \beta/\sqrt{x})} dx. \quad (25)$$

Заметим, что при всех $t > 0$ $J(\alpha, \beta)$ удовлетворяет функциональным уравнениям

$$\begin{cases} J(\alpha t, \beta) = \frac{1}{\sqrt{t}} J(\alpha, \beta \sqrt{t}), \\ J(\alpha, \beta t) = t J(\alpha t^2, \beta). \end{cases} \quad (26)$$

Подобные уравнения обычно решаются переходом к дифференциальным [21]. Дифференцируя (26) по t и затем полагая $t = 1$, имеем

$$2\alpha \frac{\partial J(\alpha, \beta)}{\partial \alpha} - \beta \frac{\partial J(\alpha, \beta)}{\partial \beta} + J(\alpha, \beta) = 0, \quad (27)$$

откуда $J(\alpha, \beta) = (\text{const} / \sqrt{\alpha\beta}) e^{-f[\ln(\beta\sqrt{\alpha})]}$. Легко проверить, что $e^{-f[\ln(\beta\sqrt{\alpha})]}$ с ростом α изменяется так, что $J(\alpha, \beta)$ не имеет максимума по $\sqrt{\alpha} / \sqrt{\beta} = r$: происходит монотонное уменьшение $p_c(r)$ при увеличении r .

По известным оценкам функционального вида $p(r)$ и численных величин $\hat{V}(t)$ можно сделать выбор между гипотезами: $N_c \ll 1/16 R_0^3$ или $N_c \gg 1/16 R_0^3$.

З а к л ю ч е н и е

1. Уравнение бимолекулярной кинетики (I), описывающее захват подвижных дефектов ловушками, в силе только при равновероятном начальном распределении дефектов и ловушек по объему кристалла.

2. Формы записи уравнения кинетики рекомбинации хаотической смеси дефектов B и C (или захвата ловушками типа C дефектов типа B) (I) и (10) эквивалентны. Из второй формы записи этого уравнения следует связь между средним объемом случайного покрытия $\hat{V}(t)$ и параметром $p(t)$ теории рекомбинационных явлений: $\hat{V}(t) = \int_0^t (p(t')) dt'$

3. По кинетике локализации (или перелокализации) дефектов возможно оценить функциональный вид и численные значения $\hat{V}(t)$.

4. При диффузионно-контролируемом захвате дефектов ловушками $\hat{V}(t) = 4\pi DR_0 t + 8R_0^2 \sqrt{\pi Dt}$, поэтому при известном D по кинетике локализации дефектов возможно оценить радиус R_0 области эффективного взаимодействия ловушек с дефектами (радиус сферы рекомбинации или захвата).

5. При диффузионно-контролируемой туннельной рекомбинации при довольно жестких ограничениях, обусловленных малой областью применимости континуального приближения, $\hat{V}(t) = 4\pi D r_0 \ln(w_0 [r_0^2 / 8D] t + 8[r_0 \ln(w_0 [r_0^2 / 8D])]^2 \sqrt{\pi Dt})$. Вне области, определенной ограничениями $D \neq 0$ и $[r_0 \ln(w_0 \bar{v}^{-1})]$, выражение для $\hat{V}(t)$ неизвестно.

6. Плотность распределения расстояний пробега дефектов после их создания (или делокализации) $\rho(r)$ в пуассоновском поле ловушек определяют соотношения (13), (16) и (19).

При диффузионно-контролируемом взаимодействии дефектов с ловушками соотношение $\rho(r) = \alpha^2 r e^{-\alpha r}$ выполняется только при малых концентрациях ловушек и малых размерах областей эффективного взаимодействия дефектов с ловушками.

Автор благодарит И.К.Витола и И.А.Тале за обсуждение результатов работы и замечания.

ЛИТЕРАТУРА

- 1 Williams F. Donor-Acceptor Pairs in Semiconductors. Phys.status solidi, 1968, vol.25, p.494-512.
- 2 Bryant F.J., Hagston W.E., Redford C.J. The Effects of Preferential Pairing and Its Detection, Using Electron Radiation Damage. - Proc.Roy.Soc. (London), 1971, vol.A323 p. 127-140.
- 3 Antonov-Romanovskii V.V. On the Kinetics of the Crystal Phosphor Luminescence. - Phys.status solidi, 1967, vol.19 p.417-424.

4. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Расстояние между генетическими парами радиационных дефектов в KBr, определяемое методом парциальных светосумм. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1974, т.38, № 6, с.1223-1229.
5. 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.
6. Витол И.К., Гайлитис А.А., Грабовскис В.Я. Закон Беккереля и оценка распределения изолированных пар электронно-дырочных центров по расстояниям между их компонентами. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1974, т.208, с.16-30.
7. Hagston W.E. Interpretation of Electrofololuminescence in Terms of Electron Tunneling. - J.Phys.C.: Solid State Phys., 1976, vol.9, p.647-661.
8. Кендалл М., Моран П. Геометрические вероятности. М., 1972. 192 с.
9. Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. 374 с.
10. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. - Phys.Rev., 1957, vol.107, No.3, p.463-470.
11. Гайлитис А.А. О приближениях, составляющих основу математической модели при описании кинетики туннельной рекомбинации. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.245, с.3-23.
12. Гайлитис А.А. Кинетика туннельной рекомбинации в ионных кристаллах: две модели. - Учен.зап.Латв.ун-та, 1975, т.234, с.42-56.
13. Пармон В.Н., Хайрутдинов Р.Ф., Замараев К.И. Формальная кинетика туннельных реакций в твердых телах. - Физ.твердого тела, 1974, т.16, № 9, с.2572-2577.
14. 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.A202-A220.
15. Калнынь Ю.Х. Некоторые вопросы кинетики рекомбинационных процессов в кристаллофосфорах. - В кн.: Радиационная физика. VII. Рига, 1973, с.115-142.
16. Спизер Ф. Принципы случайного блуждания. М., 1969. 472 с.
17. Ито К., Маккин Г. Диффузионные процессы и их траектории М., 1968. 394 с.
18. Гайлитис А.А. Некоторые вопросы феноменологической теории, моделирования и управления экспериментами в области рекомбинационной люминесценции кристаллофосфоров. Автореферат диссертации на соискание ученого звания кандидата физико-математических наук. Рига, 1972.

19. Бадюгуров Б.Я., Вакс В.Г. О случайном блуждании частицы по решетке с ловушками. - Ж.эксп.теор.физ. , 1973, т.65, вып.5 (II), с.1939-1946.

20. Koiwa M., MacEwen S.R. The Effect of Trapping on the Annihilation of a Diffusing Particle. - Phil.Mag. , 1972, vol.26, p.173-192.

21. Aczel J. Lectures on Functional Equations and Their Applications. New York-London, Acad.Press, 1966. 510 p.

Статья поступила 20 июля 1977 года.

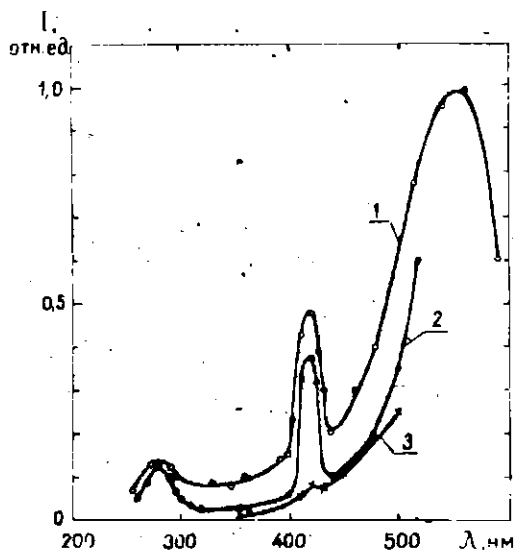
Л.А.Чугунов, И.К.Витол
 НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ КВг,
 АКТИВИРОВАННЫХ ЕВРОПИЕМ

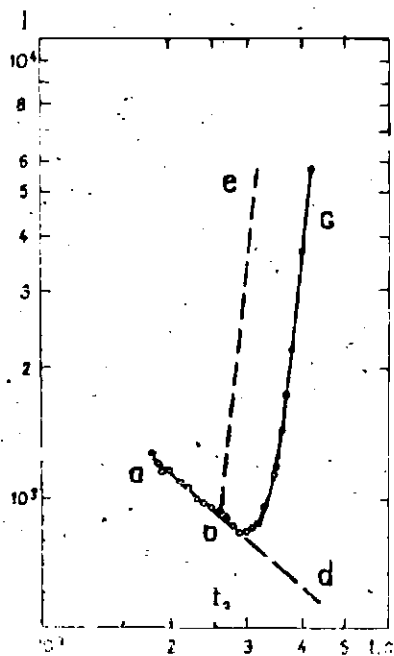
Измерены спектры туннельной люминесценции кристаллов КВг, содержащих 0,005 мол.% европия. Обнаружена характерная для центров $\text{Eu}^{2+} + \text{V}_\text{C}^-$ полоса свечения с длиной волны 419 нм. Установлено, что это свечение в районе ~ 77 К не зависит от температуры.

О туннельной люминесценции номинально чистых кристаллов КВг и этих же кристаллов с примесью Тl и Ag сообщалось в работах [1-3]. Имеются данные о проявлении примесных центров европия в спектрах термостимулированной рекомбинационной люминесценции различных щелочно-галогидных кристаллов [4-5], однако работы, содержащие данные о влиянии европия на спектры туннельной люминесценции кристаллов КВг, авторам не известны. А между тем измерение спектров туннельной люминесценции представляет интерес с точки зрения энергетической структуры центров, образованных примесью европия [6].

Спектры туннельной люминесценции измеряли для кристаллов КВг, содержащих 0,005 мол.% европия. Такая концентрация активатора была выбрана для уменьшения вероятности образования сложных примесных центров и их агрегатов [4]. Кристаллы КВг-Eu возбуждали рентгеновским излучением (трубка БСВ2-W, напряжение 46 кВ, ток 11 мА, алюминиевое окно 1 мм) в течение 15 мин при температурах от 90 до 200 К. Для "замораживания" рекомбинационной люминесценции образец охлаждали до температуры жидкого азота, при которой перед снятием спектра кристалл выдерживали 5 минут. Спектры люминесценции измеряли с помощью фотоэлектронного умножителя ФЭУ-106 методом счета фотонов через монохроматор МДР-2.



Р и с. 1.
Спектры туннельной люминесценции кристаллов $\text{KBr} \cdot \text{Eu}$ (0,005 мол.%). I - возбуждение рентгеном (46 кВ, 11 мА) при 90 К; 2 - при 110 К; 3 - при 150 К



Р и с. 2. Определение отсутствия зависимости свечения от температуры.

abc - экспериментальная кривая; ab - участок изотермического затухания; bc - участок зависимости интенсивности свечения от нагрева (0,01 град/с); bd, be - возможные зависимости свечения от температуры.

Максимум свечения с длиной волны $\lambda_M = 280$ нм (4,4 эВ) и 560 нм (2,3 эВ) (рис.1) наблюдали в номинально чистых кристаллах КВг и КВг-Кl [2]. Кроме того, в спектрах люминесценции появился максимум свечения с $\lambda_M = 419$ нм (2,96 эВ), соответствующий свечению активаторных центров $\text{Eu}^{2+}\text{V}_\text{C}^-$ [5,6].

Отсутствие зависимости от температуры у свечения с $\lambda_M = 419$ нм устанавливали следующим образом. Образец КВг-Eu подвергали рентгеновскому облучению при температуре 90 К, затем охлаждали до температуры жидкого азота и через некоторое время снимали кинетику затухания люминесценции с $\lambda_M = 419$ нм. В момент времени $t = t_0$ был начат нагрев образца со скоростью $0,01$ град/с⁻¹. В результате была получена экспериментальная кривая abc (рис.2; точка b соответствует $t = t_0$). Эта кривая состоит из двух участков, один из которых (ab) соответствует изотермическому затуханию люминесценции, а второй (bc) - изменению интенсивности люминесценции I при линейном нагреве. Экспериментальные точки на конце второго участка (bc), отложенные в координатах $\{\ln I, 1/T\}$, дают прямую, соответствующую экспоненте с энергией активации $E_a = 0,26$ эВ.

Можно предположить два граничных случая изменения люминесценции при нагреве образца: 1) интенсивность люминесценции от температуры не зависит, 2) люминесценция целиком является термоактивированной. В первом случае люминесценция должна продолжать затухать независимо от изменения температуры (линия bd на рис.2). Если же считать, что интенсивность люминесценции в точке b (рис.2) соответствует экспоненте с энергией активации $E_a = 0,26$ эВ, то далее при повышении температуры интенсивность люминесценции должна возрастать по линии be (которая является экспонентой с $E_a = 0,26$ эВ). То, что в окрестности этой точки экспериментальная кривая асимптотически стремится к линии bd, а не к линии be, свидетельствует о доминирующем вкладе не зависящей от температуры составляющей люминесценции. Из температурной независимости свечения можно сделать вывод, что излучение центров $\text{Eu}^{2+}\text{V}_\text{C}^-$ возникает в туннельных процессах

между центрами, стабильными при 77 К. Эффективное возбуждение туннельной люминесценции происходит при температурах ниже 150 К.

Чтобы выяснить, между какими центрами осуществляется переход в случае возникновения свечения в полосе активатора, необходимо детальное изучение спектральных характеристик и их температурных зависимостей.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Боган Я.Р. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Aq щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. и техн. наук, 1969, №3, с.57-62.
2. Грабовскис В.Я., Витол И.К. Туннельная люминесценция в $KBr-KI$. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1974, т.208, с.31-35.
3. Боганс Я.Р., Валюс Я.А., Кандерс У.А., Лейнерте-Нейланде И.Ф., Миллер Д.К., Нагорный А.А., Тале И.А. Туннельная люминесценция чистых и активированных Tl и Aq щелочно-галогидных кристаллов. - Изв. АН СССР, Сер. физ., 1973, т.37, с.741-746.
4. Горобец Б.С., Шамовский Л.М. Люминесценция различных типов примесных центров европия в кристаллах $RbCl$, $NaBr$, NaI . - Изв. АН СССР Сер. физ., 1969, т.33, с.1001-1004.
5. Глинин В.П., Авдонин В.П., Плаченев Б.Т. Люминесценция монокристаллов $KBr-Eu$. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1969, т.33, с.1034-1036.
6. Шуралева Е.И., Парфианович И.А., Ивахненко П.С. Люминесценция - энергетическая структура центров свечения фосфоров, активированных двухвалентным европием. - В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., 1975, с.320-324.

Статья поступила 24 октября 1977 года.

Д.Э.Аболтынь

НИИ физики твердого тела ЛГУ им.Петра Стучки

ТУННЕЛЬНАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ NaCl ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ
РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ

Исследованы спектры туннельной люминесценции чистого NaCl, возбужденного рентгеновским излучением в интервале температур 15-180 К. На основе анализа зависимостей спектра послесвечения от температуры возбуждения образца и от влияния фотостимуляции в F- и F'-полосах поглощения сделан вывод, что дироной компонентой туннельных пар является либо V_K -центр (полосы излучения при 2,4; 3,36; 5,35 эВ), либо V_K -центр в комплексе с другим дефектом (4,15 эВ), возникающим в ходе вторичных реакций при температуре выше 15 К. Полоса при 2,4 эВ связана с туннельным переходом в паре {F- V_K }, но в полосах при более высоких энергиях электронной компонентой туннельных пар, возможно, является F'-центр.

Еще в 1964 году Каблер [1] рассматривал туннельный переход электрона между F- и V_K -центрами как возможный механизм низкотемпературной стимуляции рекомбинационного излучения чистых щелочно-галогидных кристаллов светом в F-полосе поглощения. К настоящему времени довольно подробно изучены как спектры рекомбинационной люминесценции чистых щелочно-галогидных кристаллов (см., напр., [2,3]), так и многие закономерности проявления туннельных переходов в послесвечении этих же кристаллов.* Однако экспериментальные исследования туннельных процессов до сих пор проводились в основном на активированных примесью образцах и при температурах, превышающих 77 К. Туннельная люминесценция чистых щелочно-галогидных кристаллов, в частности NaCl, заслуживающего внимания высокой стабильностью F'-центров, исследована только эпизодически.

* См. Учен. зап. Латв. ун-та, 1973, т.193; 1974, т.208; 1975, т.234; 1975, т.245; 1976, т.254.

Электронные и ионные процессы в ионных кристаллах. Вып.6. Рига, 1977. 178 с.

Цель проведенной работы - измерение спектров туннельной люминесценции чистого NaCl в широком интервале температур и определение, по возможности, состава пар, обуславливающих свечение.

Образцы и методика эксперимента

Исследован кристалл NaCl, выращенный методом Киропулоса в воздухе, и порошкообразный NaCl марки "Supragit" фирмы "Merck" (ФРГ), спрессованный в таблетки. В пределах чувствительности метода спектрального анализа в образцах не обнаружено присутствия примесей в концентрациях больше 10^{-4} мол. %.

Измерения при азотных температурах проводились в Научно-исследовательском институте физики твердого тела Латвийского государственного университета им. П. Стучки, а измерения при гелиевых температурах - в Институте физики Академии наук Эстонской ССР.

Люминесценция возбуждалась рентгеновским излучением (рентгеновская трубка БСВ2-W, напряжение 45 кВ, сила тока 10-15 мА, алюминиевое окно толщиной 1 мм). Время облучения составляло 15-20 мин.

Были измерены спектры рентгенолюминесценции (РЛ), спектры туннельной люминесценции (ТЛ) при температурах 77 и 4,2 К, временные зависимости свечения (интегральные и при фиксированных длинах волн) после возбуждения и после подсветки в видимой и инфракрасной областях спектра и временные зависимости термовысвечивания в интервалах 4,2-40 К и 77-300 К.

Интенсивность люминесценции регистрировалась счетчиком Фотодетектор с охлаждаемым фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106 через кварцевые окна криостатов, кварцевые линзы и монохроматор МДР-2 (со спектральной шарнирной щелью 0,2 и 8 мм для измерения соответственно РЛ и ТЛ). Все приведенные в работе спектры скорректированы на спектральную характеристику фотоэлектронного умножителя.

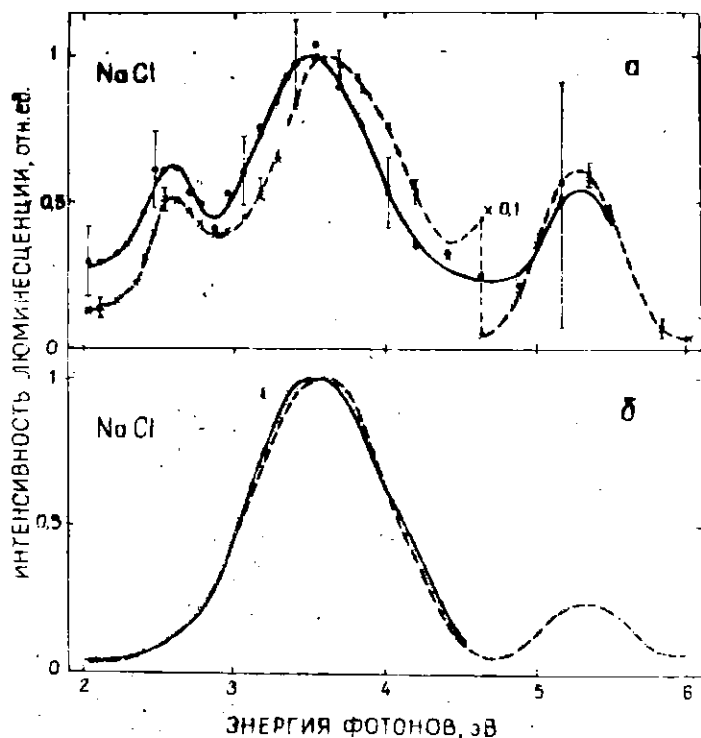
Для учета спада интенсивности ТЛ в случаях, когда не ожидалось значительного изменения спектра за время его измерения, использовался второй аналогичный счетчик фотонов, регистрирующий интегральное свечение образца в направлении, перпендикулярном монохроматическому тракту. Полученный спектр корректировался на спад интенсивности делением на сигнал интегрального канала. В остальных случаях измерялись временные зависимости ТЛ для ряда фиксированных длин волны и истинный ее спектр восстанавливался из графического изображения этих зависимостей. Приведенные на графиках погрешности отдельных точек соответствуют удвоенным стандартным погрешностям исходных данных ($\Delta N = 2\sigma = 2\sqrt{N}$, где N - число зарегистрированных импульсов).

Фотостимуляция ТЛ производилась проекционной лампой накаливания через фильтры ОС-II (3 мм)+СЗС-23 (2,7 мм) и ЖС-II (3 мм)+СС-8 (2 мм) соответственно для свечения в F_1 и F_2 -полосах.

Результаты эксперимента

С р а в н я м с п е к т р ы р е н т г е н о л и м н е с ц е н ц и я и т у н н е л ь н о й л и м н е с ц е н ц и я м о н о к р и с т а л л и ч е с к о г о и п о р о ш к о о б р а з н о г о NaCl (рис. I, а, б), измеренные во время возбуждения при 117 К (РЛ) и через 100 минут после возбуждения и охлаждения до 77 К (ТЛ). И в том и в другом случаях после нормировки кривых по доминирующему в ТЛ максимуму при 3,5 эВ обнаруживается сходство спектров РЛ и ТЛ, свидетельствующее о том, что либо РЛ и ТЛ обуславливаются одними и теми же центрами свечения, либо ТЛ составляет значительную долю свечения во время возбуждения.

Однако следует отметить некоторые особенности сопоставляемых спектров. Во-первых, интенсивность РЛ по сравнению с интенсивностью ТЛ растет по всему спектру в нап-

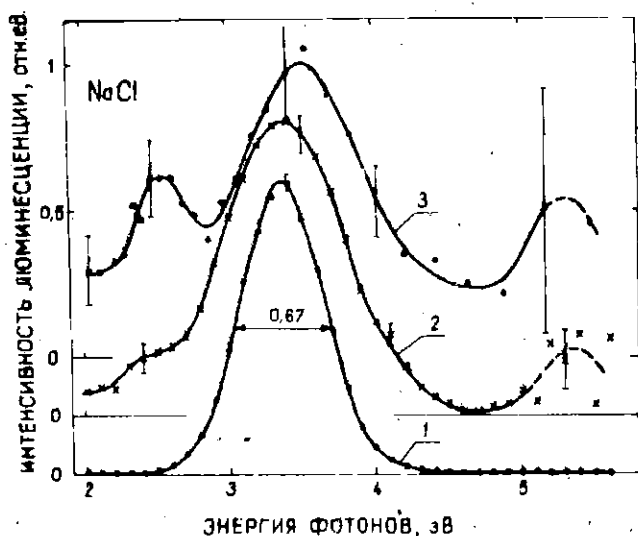


Р и с. 1. Спектры рентгенолюминесценции (---) при 117 К и туннельной люминесценции (—) через 100 мин после возбуждения (измерены при 77 К) монокристаллического (а) и порошкообразного (б) NaCl.

равлении к более высоким энергиям квантов и в случае монокристаллического NaCl достигает своего абсолютного максимума в полосе синглетного экситонного излучения при 5,35 эВ, что не согласуется с данными многих авторов (см., напр., [1-4]), а именно о том, что интенсивность синглетного экситонного излучения в NaCl всегда слабее интенсивности триплетного излучения. Такое явление наблюдалось систематически и при других, более низких температурах возбуждения (правда, с понижением температуры - в меньшей мере); в случае по

рошкообразного NaCl оно отсутствовало. Возможно, это есть проявление изменения соотношения вероятностей излучательных и безызлучательных переходов при высокой плотности возбуждения (эффект Риза). Однако заслуживает внимания зависимость эффекта от кристаллического (поли- или моно-) состояния образца. Во-вторых, в спектрах порошкообразного NaCl отсутствует полоса излучения с максимумом около 2,5 эВ.

Р а с с м о т р и м в л и я н и е температуры возбуждения в интервале от 4,2 до 160 К на спектры ТЛ монокристаллического NaCl (рис.2). Каждая кривая характери-



Р и с. 2. Спектры тлинейной люминесценции монокристаллического NaCl примерно через 100 минут после возбуждения рентгеновским излучением при температурах: 1 - $T_{\text{возб}} = 15 \text{ К}$ ($T_{\text{изм}} = 4,2 \text{ К}$); 2 - $T_{\text{возб}} = 80 \text{ К}$ ($T_{\text{изм}} = 4,2 \text{ К}$); 3 - $T_{\text{возб}} = 117 \text{ К}$ ($T_{\text{изм}} = 77 \text{ К}$)

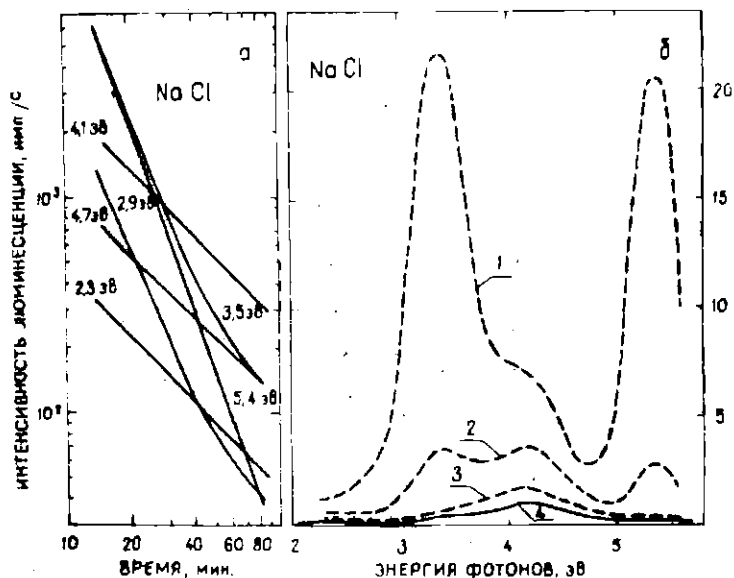
зует ТД свежевыколотого (из одного блока) образца, измеренную при температурах жидкого гелия (1 и 2) или жидкого азота (3), кривые черпированы по доминирующему максимуму свечения и сдвинуты по оси ординат для лучшего различия.

Привлекает внимание то, что с повышением температуры возбуждения постепенно возрастает полоса при 2,5 и 5,35 эВ, в то время как при низкотемпературном возбуждении в спектре ТД наблюдается всего лишь одна полоса излучения, по расположению максимума (3,36 эВ) и по полуширине (0,67 эВ) точно совпадающая с известной триплетной полосой рекомбинационного излучения экситонов. Последнее позволяет сделать заключение, что дырочной компонентой пары, по крайней мере в данном интервале спектра, является V_K -центр. (Генетическая связь экситонного излучения с V_K -центрами убедительно доказана Каблером [1] и другими исследователями, напр., [4].) Дополнительным подтверждением такого заключения можно считать установленный нами факт, что ТД в данной полосе (и в остальных полосах спектра) практически не возбуждается при температурах выше 150 К (температура делокализации V_K -центров по [4]).

Отсутствие же синглетного экситонного излучения при низкотемпературном возбуждении можно объяснить недостаточной концентрацией электронных центров, с которых электроны могли бы туннелировать на соответствующие уровни V_K -центров. Последнее, по-видимому, относится и к полосе 2,5 эВ.

Температурная зависимость доминирующей полосы качественно согласуется с наблюдениями Икезавы для триплетной полосы экситонной люминесценции [2] (уширение и сдвиг в сторону больших энергий при повышении температуры). Несмотря на это, "нехорошая" форма кривой (особенно на коротковолновом спаде; см. также рис. 1, б) заставляет думать, что она при более высоких температурах возбуждения отнюдь не является элементарной. Для проверки этого предположения был сделан следующий эксперимент.

Образец, у которого после 20-минутного рентгеновско-



Р и с. 3. Затухание послесвечения монокристаллического NaCl после повторного возбуждения рентгеновскими лучами при 4,2 К (а) и спектры свечения в разные моменты времени после возбуждения (б) (1 - 15 мин; 2 - 30 мин; 3 - 60 мин; 4 - 85 мин).

го облучения при 80 К измеряли спектр ТЛ при 4,2 К (кривая 2 на рис.2), был оставлен в криостате на длительное время, в течение которого температура его несколько раз поднималась примерно до 40 К. Затем образец был подвергнут повторному 15-минутному рентгеновскому облучению при 4,2 К, измерено затухание его свечения в нескольких точках спектра, и, спустя 85 минут после повторного возбуждения, снят полный спектр ТЛ. Временные зависимости послесвечения изображены на рис.3,а, реконструированные по ним спектры в разные моменты времени после возбуждения - на рис.3,б.

Видно, что послесвечение содержит две сильно отличающиеся составляющие: быстрозатухающую, которая по расположению и полуширинам полос полностью совпадает с экситонным излучением в режиме стационарного возбуждения, и медленную, которая становится доминирующей через час после возбуждения. Снятый через 85 мин спектр (кривая 4 на рис. 3,6, она же в более крупном масштабе I на рис.4) показывает хорошо выраженный максимум при 4,15 эВ. Надо полагать, что эта полоса, только в менее явном виде, искажает форму триплетной полосы ТЛ при высокотемпературном возбуждении. Происхождение ее не совсем ясно.

Это не может быть излучением гетероядерных экситонов, локализованных около возможных в наших образцах примесных ионов Вг. По последним литературным данным [5] максимум такого излучения должен находиться при 3,9 эВ.*

С другой стороны, если принять, что некоторое количество нарушений, оставшихся от первого облучения, не играет существенной роли в ТЛ (свечение через 7 часов практически потухло), то непонятно, почему спектр после повторного возбуждения образца отличается от кривой I на рис. 2, измеренной после возбуждения в подобных условиях.

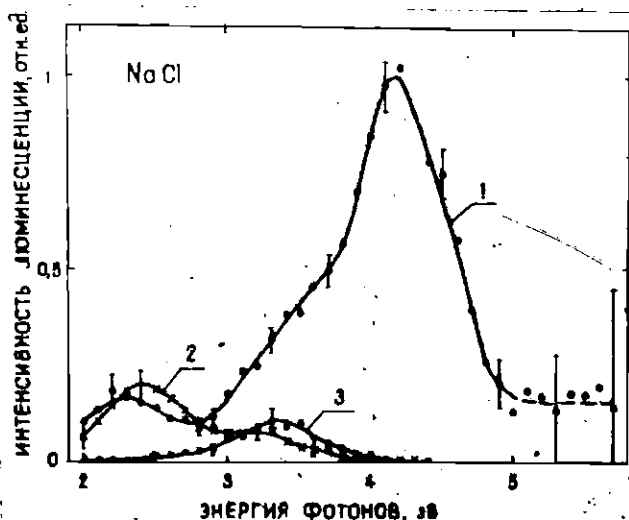
Решение проблемы скорее всего следует искать во взаимодействии между вновь созданными и оставшимися центрами, но до более детального исследования пока трудно делать определенные выводы относительно природы или состава таких центров.

Уместно отметить, что по окончании настоящего эксперимента при нагреве образца со скоростью ~ 2 К/мин были замечены до сих пор в литературе не упомянутые яркие пики термостимулированной люминесценции при 16 и 21 К (вероятно, по аналогии с другими щелочно-галогидными кристаллами [7], это пики делокализации I- и H-центров соответственно), свидетельствующие о прохождении вторичных реакций в интересующем нас температурном интервале.

* О невыраженной полосе при 4,14 эВ в спектрах РЛ кристаллов NaCl-Vg более чем десять лет назад сообщалось в работе [6]. Однако детального изучения ее, насколько нам известно, не последовало и другими авторами она потом не отмечена.

Влияние F- и F'-подсветок на спектр

С целью получения информации о возможных электронных компонентах туннельных пар в продолжение эксперимента, описанного в предыдущем разделе, тот же дважды возбужденный и находящийся при 4,2 К образец монокристаллического NaCl был подвергнут минутному облучению светом в F'-полосе поглощения. При этом наблюдалась быстропадающая вспышка фотостимулированной люминесценции. Спектры ТЛ до и после стимуляции F'-светом изображены на рис. 4 (соответственно кривые 1 и 2). Видно, что ионизация предполагаемых F'-центров практически полностью тушит излучение в полосах 5,35 и 4,15 эВ, значительно ослабляет полосу 3,36 эВ, но увеличи-



Р и с. 4. Спектры туннельной люминесценции монокристаллического NaCl, измеренные при 4,2 К, после двукратного (при 80 и 4,2 К) возбуждения рентгеновским излучением (1), после фотостимуляции в F'-полосе поглощения (2) и после фотостимуляции в F-полосе поглощения (3).

вает интенсивность люминесценции в полосе 2,4 эВ. Последний эффект можно объяснить увеличением количества F -центров из-за превращения ионизированных F_1 -центров в F -центры. Тогда сам собой напрашивается вывод о том, что полоса при 2,4 эВ (отмечаем некоторое "гуляние" максимума этой полосы в пределах 2,3-2,5 эВ; в работе [8] подобная полоса в спектре ТЛ кристалла $\text{NaCl}-\text{Ag}$ была замечена при 2,6 эВ) связана с туннелированием в паре $\{F-V_K\}$. При этом становится ясным возрастание интенсивности полосы 2,5 эВ с повышением температуры возбуждения (растет эффективность накопления F -центров) и быстрый спад ее приближением к температуре делокализации V_K -центров. Наличие этой же полосы в спектрах РЛ подтверждает вклад ТЛ в РЛ.

Чтобы проверить гипотезу, образец повторно на минуту подвергался освещению, на сей раз в F -полосе поглощения. Опять наблюдалась вспышка люминесценции, после которой полоса при 2,4 эВ из спектра ТЛ (кривая 3 на рис.4) исчезла, а частично восстановилась полоса при 3,35 эВ. Такой исход F -стимуляции, на наш взгляд, достаточно убедительно доказывает участие F -центров в обеспечении свечения в полосе при 2,4 эВ.

Остается неясным, почему такая полоса не наблюдается в спектрах ТЛ порошкообразного NaCl . Из литературы [9] известно, что дислокационность и давление не уменьшают эффективности накопления F -центров. Этот вопрос, как и убедительное доказательство участия именно F -центров в коротковолновых полосах ТЛ, требует еще детального исследования.

Автор благодарит И.Витола за предложение темы и постоянный интерес к работе, руководителей и сотрудников групп И.Тале в Риге и В.Млеханова в Тарту за любезное предоставление экспериментальных установок, В.Трабовскиса и А.Кантро за помощь в проведении экспериментов.

Выводы

1. Туннельная люминесценция близких гэр вносит существенный вклад в рентгенолюминесценцию образцов.

2. Спектр туннельной люминесценции, возбужденный рентгеновским излучением в чистом NaCl, зависит от температуры возбуждения и предистории образца:

а) ТЛ практически не возбуждается в интервале температур от 150 до 180 К;

б) после возбуждения при 15 К в спектре ТЛ монокристаллического NaCl наблюдается всего одна полоса триплетного экситонного излучения при 3,35 эВ;

в) при возбуждении ТЛ в интервале 80-150 К в спектрах монокристаллического NaCl, кроме триплетного экситонного свечения и скрытой под ним полосы 4,1 эВ, обнаруживаемых также в спектрах порошкообразного NaCl, наблюдается полоса синглетного экситонного свечения (5,3 эВ) и полоса при 2,4-2,5 эВ.

3. Полоса при 4,15 эВ связана с продуктами вторичных реакций, протекающих при температурах выше 15 К.

4. Полоса при 2,4-2,5 эВ, возможно, соответствует характерному туннельному переходу в паре $\{F-V_K\}$.

5. Дырочной компонентой туннельных пар является V_K -центр или V_K -центр в комплексе с другим (-и) дефектом (-ами).

6. Электронной компонентой туннельных пар является F-центр и, возможно, F' -центр.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kablek M.N. Low-Temperature Recombination Luminescence in Alkali Halide Crystals. - Phys.Rev., 1964, vol.136A, p.1296-1302.

2. 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.

3. Pooley D., Runciman W.A. Recombination Luminescence in Alkali Halides. - J.Phys.C: Solid State Phys. , 1970, vol.3, p.1815-1824.
4. Murray R.B., Dietrich H.B., Keller F.J. Recombination Luminescence in NaCl. - J.Phys.Chem.Solids , 1970, vol.31, p.1185-1188.
5. Itoh M., Nakai Y. Host-Sensitization in KBr:I and NaCl:Br. - J.Phys.Soc.Japan, 1975, vol.39, p.418-426.
6. Valbis J., Vitols I., Kruminis V., Racko Z. Radiative Decay of Localized Exciton-Like Excitations in Alkali Halide Crystals. - In: Proc.Inter.Conf.on Luminescence. Budapest. 1966, p.697-702.
7. Aboltin D.E., Grabovskis V.J., Kangro A.R., Lus-chik Ch.B., 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 4,2-77 K. -Phys. status solidi,a, 1978, vol.47,p.667.
8. 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.
9. Bauer C.L., Gordon R.B. Structure Sensitivity of F-Center Generation by X-Rays at Low Temperatures. - Phys. Rev. , 1962, vol.126, p. 73-78.

Статья поступила 26 сентября 1977 года.

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

ТЕПЛОВОЕ РАЗРУШЕНИЕ ЦЕНТРОВ ТИПА V_K
В СМЕШАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $KBr-KI$

Показано, что термическая стабильность $IV\bar{F}$ - и I_2^- - центров в значительной степени зависит от их окружения в смешанной матрице кристалла. Методом фракционного термовывечивания изучены спектры энергий активации теплового разрушения изолированных и неизолированных центров типа V_K . Обнаружено, что при разрушении неизолированного гомоядерного I_2^- -центра перескок V_K -центра на соседние ионы брома и йода с образованием гетероядерного $IV\bar{F}$ -центра совершается с энергией активации 0,55 эВ, что существенно меньше энергии делокализации V_K -центра с изолированного I_2^- -центра. Предполагается, что в смешанных кристаллах V_K -центр до туннельной рекомбинации с F^- -центром мигрирует по цепочкам, состоящим из ионов брома и йода.

В в е д е н и е

В щелочно-галогидных кристаллах с примесью тяжелых гомологических анионов под действием ионизирующего излучения создаются примесные центры типа V_K , у которых дырка локализована на гетероядерных анионах (YX^- -центры) или на гомоядерных анионах (Y_2^- -центры) [1-5]. Методом ЭПР показано [5,6], что примесные центры типа V_K ориентированы в кристалле в направлении $\langle 110 \rangle$. Тепловое разрушение этих центров происходит при температуре, превышающей температуру делокализации V_K -центров. Поэтому исчезновение этих центров при нагревании образца объясняют разрывом связи в молекуле и уходом дырки [7,8].

В первых работах по термической стабильности примесных $IV\bar{F}$ - и I_2^- - центров в кристаллах $KBr-KI$ имеются противоречивые данные. Шумейкер [5] методом ЭПР определял,

что в кристаллах $KBr-KI$ с концентрацией йода 1 мол.% IVb^- и I_2^- -центры отжигаются соответственно при температуре 193 и 273 К. Валбиш и др. по F^- -стимулированной люминесценции в полосах излучения, соответствующих локализованному экситону на изолированных и парных ионах йода в $KBr-KI$, определил температуры разрушения IVb^- и I_2^- -центров, что составляло соответственно 300 К (0,001 мол.% йода) [9] и 360 К (3 мол.% йода) [10].

Исследование термических характеристик центров типа V_K проводилось в предположении их изолированности по отношению к другим примесным гомологическим анионам в смешанной матрице кристалла. Однако при концентрациях примеси более 1 мол.% необходимо учитывать взаимодействие центров типа V_K с ближайшим окружением решетки [11], т.е. ионы йода надо рассматривать не как примесь, а представлять как один из компонентов смешанной матрицы кристалла.

Исследовательская работа проводилась с целью изучения влияния смешанной матрицы кристалла $KBr-KI$ на механизм разрушения центров типа V_K . Проведены также эксперименты по выявлению зависимости кинетики термостимулированной рекомбинации от соотношения ионов брома и йода.

Методика эксперимента

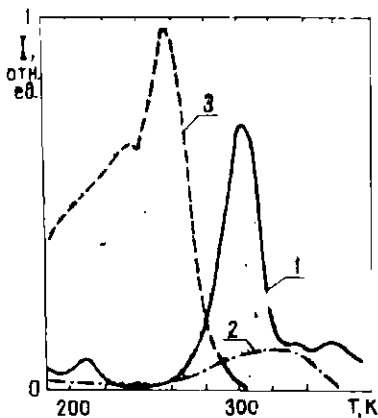
Использовались образцы, выколотые из монокристаллов $KBr-KI$, выращенных по методу Киропулоса. Концентрация примеси йода в расплаве была 0,1; 1,0; 5,0 и 20 мол.%. Образцы подвергали рентгеновскому облучению (трубка БСВ2- ω , напряжение 50 кВ, сила тока 15 мА, алюминиевый фильтр толщиной 1 мм). При измерении термостимулированной и фотостимулированной люминесценции монохроматором МДР-2 выделялся район α -полосы излучения. Термостимулированную люминесценцию измеряли при скорости нагрева образца 0,08 К.с⁻¹. Подсветка фотостимулированной люминесценции осуществлялась через монохроматор СРМ-1. При измерении фракционного тер-

повысвечивания люминесценцию выделяли фильтром ЖС-11.

Методика фракционного термовысвечивания описана в работе [12]. Сущность метода заключается в определении спектра средней энергии активации рекомбинационного процесса, стимулированного осциллирующим режимом нагрева образца.

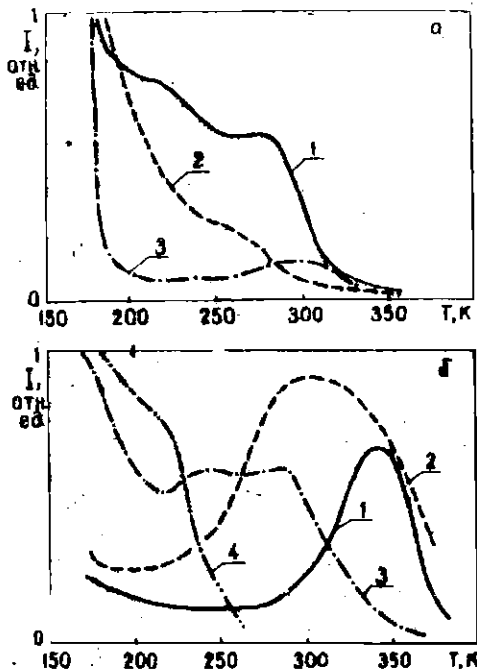
Тепловой отжиг I_3^- - и I_2^- -центров

На рис.1 представлены кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) рентгенооблученных образцов $KBr-KI$ с различной концентрацией йода. Люминесценция измерена в спектральном районе α -полосы излучения (2,3 эВ). Как видно, положение пиков ТСЛ меняется при изменении концентрации йода.



Р и с. 1. ТСЛ в α -полосе кристаллов $KBr-KI$, подвергнутых рентгеновскому облучению при 80 К в течение 15 мин.

Концентрация йода соответственно 0,1 (1), 5,0 (2) и 20 мол.% (3).



Р и с. 2. Зависимость интенсивности фотостимулированной (при 80 К) в F -полосе поглощения люминесценции при 3,5 эВ (а) и при 4,3 эВ (б) от температуры прогрева кристаллов КВг-КІ с концентрацией йода соответственно 0,1 (1); 1,0 (2); 5,0 (3) и 20 мол. % (4).

Образец предварительно был подвергнут рентгеновскому облучению при 150 К и выдержан в течение 2 мин при температуре прогрева.

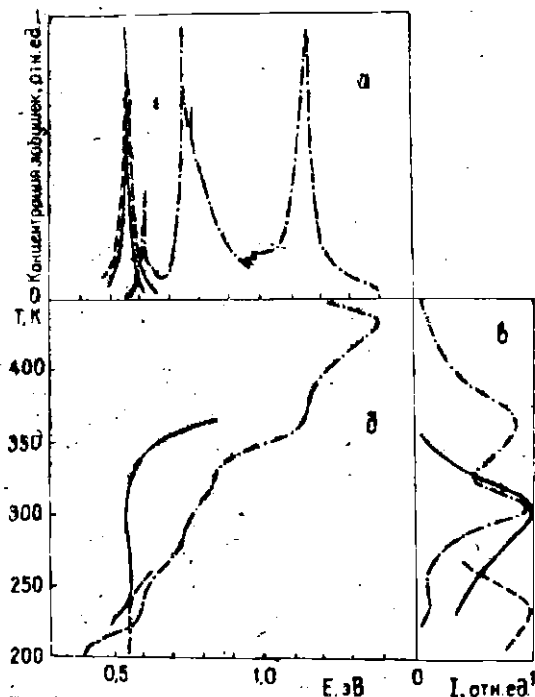
Для идентификации природы рассматриваемых пиков ТСЛ была измерена фотостимулированная в F -полосе поглощения люминесценция в зависимости от температуры прогрева образца (рис.2). ФСЛ измеряли в полосах излучения эксимера, локализованного на ионизированном (3,5 эВ) и парных (4,3 эВ) ионах йода [9-11].

При небольшой концентрации йода (рис.2,а, кривая 1) наблюдается в основном три температурных района, в которых происходит эффективное разрушение гетероядерных IVg^- -центров: 190, 240 и 300 К. На последней стадии разрушения гетероядерных центров около 300 К наблюдается прирост концентрации I_2^- -центров (рис.2,б, кривая 1). Следовательно, только на последней стадии разрушения IVg^- -центров происходит делокализация V_K -центров, что соответствует пику ТСД с максимумом при 300 К (рис.1, кривая 1). Две первые низкотемпературные стадии разрушения IVg^- -центров, возможно, обусловлены электронными рекомбинационными процессами или другими механизмами разрушения IVg^- -центров. Тепловое разрушение I_2^- -центров в рассматриваемом кристалле происходит при 365 К (рис.2,б, кривая 1).

С увеличением концентрации йода до 1 мол.% о жиг IVg^- -центров (рис.2,а, кривая 2) теряет свой стадийный характер и происходит монотонно с преобладающей долей низкотемпературного разрушения, а на кривой отжига I_2^- -центров (рис.2,б, кривая 2) прирост концентрации вследствие захвата V_K -центра, освобожденного с IVg^- -центров, начинается при более низких температурах. Для образца с концентрацией йода 5 мол.% IVg^- -центры почти полностью разрушаются уже в низкотемпературном районе отжига - около 190 К (рис.2,а, кривая 3). Концентрация I_2^- -центров не испытывает существенного прироста (рис.2,б, кривая 2), что обусловлено малой долей IVg^- -центров, разрушающихся посредством делокализации V_K -центров. Тепловое разрушение I_2^- -центров происходит уже при температуре 320 К, более низкой, чем у образцов с меньшей концентрацией йода. Разрушению I_2^- -центров соответствует широкий пик ТСД с максимумом при 320 К. С увеличением концентрации йода до 20 мол.% в образце наблюдаются только I_2^- -центры, которые разрушаются при 240 К (рис.2,б, кривая 4).

Спектр энергий теплового разрушения I_{Br^-} и I_{I^-} -центров

Результаты исследования спектра энергий теплового разрушения центров захвата методом фракционного термовысвечивания представлены на рис.3. Как показано в работе



Р и с. 3. Фракционное термовысвечивание в α -полосе излучения кристаллов $KBr-KI$, облученных при 200 Кг

а - спектр фракционного термовысвечивания; б - температурная зависимость средней энергии активации; в - температурная зависимость парциальной высвеченной светосуммы (кривая TCL).

[12], вид спектра фракционного термовысвечивания приближенно соответствует функции распределения центров захвата по энергиям теплового разрушения. Для кристалла KBr-KI с концентрацией йода 0,1 мол.% выявлены две группы центров захвата (рис. 3, а, кривая I), которые соответствуют тепловому разрушению $I\text{Br}^-$ и I_2^- -центров с максимумами пиков ТСИ при 305 и 365 К соответственно. Функция распределения $I\text{Br}^-$ -центров по энергиям имеет максимум при 0,73 эВ и неоднородно уширена в сторону больших энергий. Гомоядерным I_2^- -центрам соответствует энергия теплового разрушения с максимумом при 1,15 эВ, также имеющая неоднородное уширение, но в сторону меньших энергий. С увеличением концентрации йода до 5 и 20 мол.% в спектрах энергий теплового разрушения центров захвата появляется всего один пик с максимумом при 0,55 эВ. Поскольку при таких концентрациях йода основными примесными центрами типа V_K являются I_2^- -центры [11] и их термическая стабильность уменьшается до 240 К, то, следовательно, энергия 0,55 эВ соответствует тепловому разрушению I_2^- -центров. Таким образом, энергия теплового разрушения I_2^- -центров имеет два значения: 1,15 и 0,55 эВ.

Обсуждение результатов

Исследование термической стабильности центров типа V_K показало, что температура, при которой происходит делокализация V_K -центра с примесных центров, существенно зависит от концентрации второго гомологического аниона в смешанных кристаллах. Критическая концентрация йода, при которой происходит изменение тепловых характеристик центров типа V_K вследствие взаимодействия этих центров со смешанной матрицей кристалла KBr-KI, составляет около 1 мол.%.

При концентрации йода 1 мол.% понижается температура делокализации V_K -центров с $I\text{Br}^-$ -центров, что проявля-

ется в росте концентрации I_2^- -центров. Увеличение концентрации йода до 5 мол.% приводит к тому, что гетероядерные центры разрушаются уже при 190 К. Пока, однако, неясен механизм низкотемпературного разрушения IVr^- -центров. При этой же концентрации йода также понижается до 320 К температура разрушения I_2^- -центров.

Таким образом, наши результаты совпадают с температурами разрушения IVr^- - и I_2^- -центров, приведенными в работе [5] в случае больших концентраций йода, а в случае малых концентраций - с данными из работы [9].

Исследование спектра энергий теплового разрушения центров захвата показывает, что IVr^- -центры имеют энергию теплового разрушения 0,73 эВ, а I_2^- -центры, в зависимости от концентрации йода, - две энергии: 1,15 и 0,55 эВ. Если принять, что распределение второго аниона в матрице KBr имеет статистический характер*, то вероятность нахождения второго иона йода во второй координационной сфере анионной подрешетки при концентрации 0,1 мол.% составляет 0,006. Это означает, что IVr^- -центры в основном являются изолированными и значение энергии 0,73 эВ соответствует энергии делокализации V_K -центра в результате разрыва связи в молекуле IVr^- . Возмущающее действие соседнего йода на локальный уровень, вероятно, проявляется в виде неоднородного уширения в спектре энергий теплового разрушения центров захвата.

Значение энергии 1,15 эВ, вероятно, по той же причине малости концентрации йода относится к энергии делокализации V_K -центра с изолированных парных ионов йода. Как уже отмечалось, для концентрации 5 и 20 мол.% йода основную долю дырочных центров составляют гомоядерные I_2^- -центры [11]. Однако в спектре энергий теплового разрушения значение 1,15 эВ отсутствует, а имеется значение 0,55 эВ (рис. 3, а, кривые 2, 3). Из тех же предпосылок равнове-

* Ионы брома и йода имеют небольшой коэффициент сегрегации, поэтому распределение йода в кристалле KBr близко к статистическому.

ятного распределения второго аниона вероятность нахождения соседних ионов йода во второй, третьей или четвертой координационной сфере относительно одного из ионов молекулы I_2^- составляет 0,22 при концентрации йода 5 мол.%. Это означает, что значительная доля I_2^- -центров не является изолированной при рассматриваемой концентрации йода. Присутствие иона йода в окрестности I_2^- -центра, вероятно, может создать условие перескока V_K -центра с I_2^- -центра на соседние ионы брома и йода с образованием IBr^- -центра. Энергия активации рассматриваемого процесса составляет 0,55 эВ. В дальнейшем V_K -центр может перескочить на другие димеры йода. Миграция V_K -центра по состояниям $I_2^- \rightarrow IBr^- \rightarrow I_2^- \dots$ может идти до появления некоторой вероятности туннельного перехода в парах $\{F-IBr^-\}$ или $\{F-I_2^-\}$, существование которого было доказано в работе [13]. С ростом концентрации йода в кристалле растет вероятность образования более длинных цепочек и, следовательно, растет вероятность туннельной рекомбинации с F-центрами. Значения частотного фактора, характеризующего кинетику отжига I_2^- -центров в пике ТСЛ, соответствующем разрушению I_2^- -центров для кристалла с концентрацией йода 5 мол.%, находятся в пределах $10^6 - 10^9 \text{ с}^{-1}$, а для кристалла с 20 мол.% йода - $10^9 - 10^{11} \text{ с}^{-1}$, т.е. при больших концентрациях йода вероятность туннельной рекомбинации растет.

В ы в о д ы

1. В кристаллах $KBr-KI$ энергии теплового разрушения изолированных IBr^- - и I_2^- -центров равны соответственно 0,73 и 1,15 эВ.

2. Температура теплового разрушения I_2^- -центров зависит от концентрации йода и с ростом концентрации снижается от 360 К для изолированных центров до 240 К в кристалле $KBr-KI$ с 20 мол.% йода.

3. Перескок V_K -центра с I^- -центра на соседние ионы Br^- и I^- с образованием I^-Br^- -центра происходит с энергией тепловой активации 0,56 эВ.

4. В смешанных кристаллах $KBr-KI$ миграция V_K -центров возможна по цепочкам $I^-I^-Br^-I^-I^- \dots$ с последующей туннельной рекомбинацией с F-центром.

Автор выражает благодарность И.А.Тале за многочисленные дискуссии и постоянное внимание к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Boesman E. and Schoemaker D. Paramagnetic Resonance of the I_2^- -Center in KCl Doped with KI. - J. Chem. Phys., 1962, vol.37, p.671-672.
2. Wilkins J.W. and Gabriel J.R. New Hole Center, FeI , in Mixed KCl-KF Crystals. - Phys.Rev., 1963, vol. 132, p. 1950-1957.
3. Dreybrodt W. and Silber D. EPR Measurements on Diatomic Halogen Centers in Alkali Halides. - Phys.stat. solidi, 1966, vol.16, p.215-223.
4. Валбис Я.А. Люминесценция щелочно-галогидных кристаллов с примесями анионов VII группы. - Изв.АН СССР.Сер. физ., 1965, т.29, с.446-448.
5. Schoemaker D. Spin Hamiltonian of Two Equivalent Nuclei: Application to the I_2^- -Centers. - Phys.Rev., 1968, vol.174, p.1060-1068.
6. Belbecq Ch.J., Schoemaker D., Yuster Ph.H. EPR and Optical Absorption Study of $BrCl$ and Associated Centers in Doped KCl Crystals. I. - Phys.Rev.B, 1970, vol. 3, p.473-487.
7. Пунг Л.А., Халдре Ю.Ю. Исследование электронных и дырочных процессов в ионных кристаллах по неизотермической релаксации ЭПР и рекомбинационной люминесценции. - Тр.Ин-та физики АН ЭССР, 1970, в.38, с.50-83.
8. Алукер Э.Д., Чернов С.А. Миграция дырок в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Радиационная физика VII. Рига, 1973, с.9-59.
9. Валбис Я.А. Люминесценция щелочно-галогидных кристаллов, обусловленная излучательной аннигиляцией локализованных экситоноподобных возбуждений. Автореферат диссертации на соискание ученой степени канд.физ.-мат.наук. Рига 1966.
10. Валбис Я.А., Витол И.К., Рачко З.А., Черняк В.Г.

Люминесценция щелочно-галогидных кристаллов с примесями гомологических анионов и катионов. - Изв.АН СССР. Сер. физ. , 1967, т.31, с.1990-1992.

11. Wakita Sh. Luminescence of KBr-KI Solid Solutions Under X-Ray Irradiation at Liquid Helium Temperature. - J.Phys.Soc.Japan, 1971, vol.31, p.1505-1512.

12. Була В.Г., Тале И.А. Алгоритмизация измерений спектров фракционного термовысвечивания в ионных кристаллах с применением УВМ. - Учен.зап.Латв.ун-та , 1973, т.193, с.197-223.

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

Статья поступила 21 декабря 1977 года.

А.Ф.Нечаев, И.А.Васильев
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНАЯ ВСПЫШКА РАДИОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ РЕКОМБИНАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ

Исследованы спектральные, температурные и концентрационные зависимости низкотемпературной вспышки радиолюминесценции в кристаллах $KCl-Ag$. Получены эмпирические уравнения процессов формирования вспышки, определена оптимальная для данной системы концентрация активатора, высказано предположение об образовании в $KCl-Ag$ околоактиваторных V_K -центров. Сделан вывод о перспективности использования низкотемпературной вспышки радиолюминесценции для изучения рекомбинационных процессов в щелочно-галогидных кристаллах.

В в е д е н и е

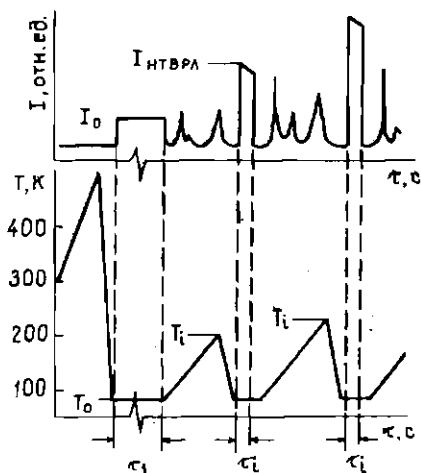
Низкотемпературная вспышка радиолюминесценции (НТВРЛ) обнаружена Г.А.Михальченко в 1965 году [1]. Методика подготовки вспышки заключается в следующем: кристалл возбуждают ионизирующим излучением при 78 К, нагревают до определенной температуры и вновь охлаждают до 78 К. При повторном облучении обработанного таким образом кристалла наблюдается возрастание выхода свечения - вспышка. Интенсивность НТВРЛ в момент ее возникновения может более чем на порядок превышать интенсивность стационарной люминесценции. Исследования НТВРЛ в различных кристаллофосфорах показали, что вспышка - в самой общей формулировке - является следствием термоактивированного перераспределения дырок между люминесцентно неактивными и люминесцентно активными ловушками в пользу последних [1-5].

В настоящей работе на примере хорошо известной сис-

темы KCl-Ag показаны возможности НТВРЛ как метода исследования процессов миграции и рекомбинации носителей заряда в щелочно-галогидных кристаллах.

Объекты и методика эксперимента

Кристаллы KCl-Ag выращивали из расплава по методу Стокбаргера. Соль перед монокристаллизацией подвергали специальной очистке: поливалентные катионы экстрагировали из насыщенного водного раствора хлорида калия последовательно дифенилдитиокарбазоном и 8-ортооксиинольном [6], анионы-гомологи и гидроксил-ионы удаляли пропусканием через расплав соли очищенного хлора и хлористого водорода [7], очистка от катионов-гомологов осуществлялась с помощью активированных углей (БАУ), модифицированных соединениями сурьмы [8,9]. Активатор вводили в шихту в виде хлорида серебра. Концентрацию активатора определяли аналитически.



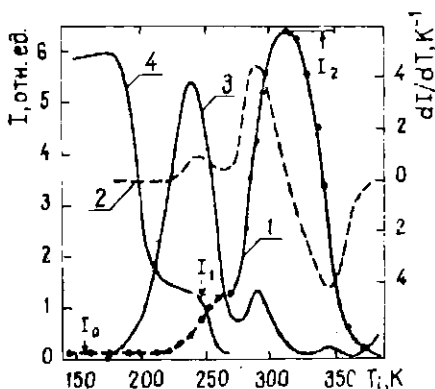
Р и с. I. Схема эксперимента по исследованию НТВРЛ.

Возбуждение монокристаллов осуществляли β -частицами радиоизотопного источника Sr^{90}, Y^{90} ($\Phi = 3200 \text{ эрг} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$). Остаточное давление в рабочей камере криостата не превышало $1,0 \text{ Па}$. Температура в диапазоне $78-650 \text{ К}$ контролировалась медьконстантановой термопарой с точностью $\pm 1 \text{ К}$.

Схема эксперимента приведена на рис.1. Первоначальная экспозиция (T_1) составляла 50 минут, время повторного облучения (T_2) - 30 секунд. В каждом цикле регистрировались спектры и интенсивность свечения. Ошибка определения интенсивности не превышала 1%.

Экспериментальные результаты

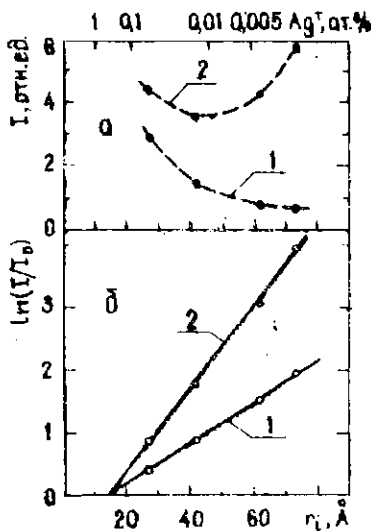
Спектры активаторной радиоломинесценции кристаллов $KCl-Ag$ ($h\nu_{\text{макс}} = 4,5 \text{ эВ}$) во время вспышки и в режиме стационарного возбуждения полностью идентичны [2], интенсивность же свечения при прочих равных условиях определяется температурой отжига. Типичная зависимость интенсивности НТВРЛ от температуры отжига T_i приведена на рис.2 (см. кривую 1), где I_0 - интенсивность стационарной низкотемпературной радиоломинесценции; I_1 - максимальная интенсивность НТВРЛ на первой стадии отжига ($\Delta T \sim 200-270 \text{ К}$); I - максимальная интенсивность НТВРЛ на второй стадии отжига ($\Delta T \sim 270-320 \text{ К}$). Дифференцирование по температуре позволяет с большой определенностью выявить по крайней мере три характерных интервала (кривая 2 на рис.2). НТВРЛ формируется в области температур $T_i > 200 \text{ К}$, первый положительный экстремум регистрируется при $T_{\text{макс}} \approx 240 \text{ К}$, вторая стадия формирования вспышки реализуется в области температур $270-310 \text{ К}$ ($T_{\text{макс}} \approx 290 \text{ К}$) и максимум скорости тушения НТВРЛ приходится на $T_{\text{макс}} \approx 345 \text{ К}$. Как видно из рис.2, наблюдается хорошая корреляция между температурной зависимостью интенсивности вспышки (кривая 2) и термолуминесценцией кристалла (кривая 3), что служит подтверждением предложенного в [1,2] механизма НТВРЛ.



Р и с. 2. Интегральная и дифференциальная зависимости интенсивностей НТВРЛ от температуры частичного отжига кристалла $KCl-Ag$ (соответственно кривые 1 и 2); термовысвечивание $KCl-Ag$, облученного при 78 К в полосе $ch\nu = 2,3$ эВ (кривая 3); неизотермическая релаксация ЭПР V_k -центров по данным [17] (кривая 4).

Следует отметить, что при увеличении концентрации серебра экстремумы дифференциальной кривой, равно как и максимумы термолуминесценции, закономерно сдвигаются в низкотемпературную область. Этот эффект связан, по-видимому, с концентрационно-контролируемыми процессами смещения делокализованных дырок по решетке [10, 11].

Ярко выраженный перегиб на низкотемпературном фронте зависимости $I: f(T_i)$ наблюдался во всех исследуемых образцах. По мере увеличения концентрации серебра интенсивность вспышки на первой стадии отжига (I_1) монотонно возрастает (кривая 1 на рис.3,а). Зависимость максимальной интенсивности НТВРЛ (I_2) от содержания активатора имеет более сложный характер (кривая 2 на рис.3,а).



Р и с. 3. Концентрационные зависимости интенсивностей ИТВРЛ на первой и второй стадиях отжига (соответственно кривые 1,а и 2,а); зависимости $\ln(I/I_0) - f(r_1)$ на первой (кривая 1,б) и второй (кривая 2,б) стадиях отжига.

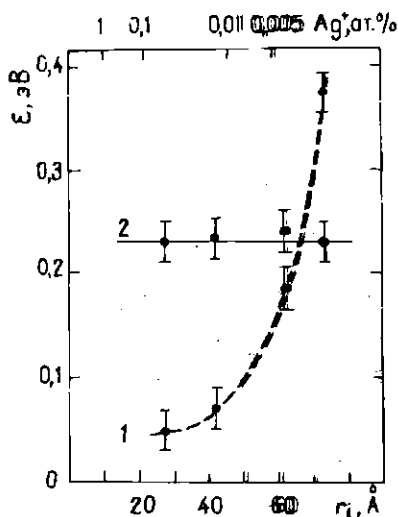
На рис.3,б приведены концентрационные зависимости коэффициентов вспышки в полулогарифмических координатах: I_1/I_0 (кривая 1) и I_2/I_0 (кривая 2). Поскольку процессы нижней ионизации активатора, приводящие к созданию центров рекомбинации (Ag^{2+}), так или иначе связаны с пространственным перемещением дырок, концентрацию серебра удобнее выразить через линейные параметры, например, через среднестатистическое расстояние между Ag^+ -ионами (r_1). Величина r_1 рассчитывалась в предположении хаотичности распределения примеси по решетке $[I2]: r_1 = 0,554 N^{-1/3}$, где N - аналитически определенная концентрация Ag^+ ($см^{-3}$). Полученные зависимости $\ln(I/I_0) - f(r_1)$ (см. рис.3) хорошо аппроксимируются выражением:

$$I_1 = I_0 \exp\{K_1 r_1 - A_1\}, \quad (1)$$

$$I_2 = I_0 \exp\{K_2 r_1 - A_2\}, \quad (2)$$

где K_i и A_i - эмпирические константы.

Следует подчеркнуть, что регистрируемые в условиях эксперимента ($\tau_1 = 50$ мин) величины I_1 и I_2 предельные для данной системы и дальнейшее увеличение дозы предвари-



Р и с. 4. Зависимости ϵ_1 (кривая 1) и ϵ_2 (кривая 2) от концентрации активатора.

гельного облучения не приводит к возрастанию интенсивности вспышки.

Обработка экспериментальных кривых в аррениусовых координатах ($\ln I - f(I/kT)$) позволит определить так называемые кажущиеся энергии термической активации процесса формирования вспышки: ϵ_1 в интервале температур $\Delta T_1 = 200-270$ К (первая стадия формирования ШИВРЛ) и ϵ_2 в диапазоне $\Delta T_2 = 270-320$ К (вторая стадия). Сравнение результатов, полученных для кристаллов с различным содержанием серебра, показало, что ϵ_2 практически не зависит от концентрации активатора (кривая 2 на рис.4); а ϵ_1 зависит, и весьма сильно (кривая 1 на рис.4).

Обсуждение результатов

Полное совпадение спектра НТВРЛ ($h\nu_{\text{макс}} = 4,5$ эВ) со спектром внутривещного свечения Ag^+ , а также тот факт, что вспышка наблюдается не только при возбуждении высокоэнергетической радиацией, но и при засветке в F- или E-полосе предварительно обработанных кристаллов [2], позволяют предположить, что регистрируемое во время вспышки свечение — это люминесценция Ag^+ -ионов, возникающая как результат рекомбинации электронов с Ag^{2+} -центрами.

Основной стадией формирования НТВРЛ, как это было показано в работах [1,2], является термоактивированная пересадка дырок, запасенных в решетке в процессе первого низкотемпературного возбуждения кристалла, на ионы активатора. Согласно общепринятой модели, в KCl-Ag делокализованные дырки преимущественно взаимодействуют с Ag^0 и Ag^+ -центрами [13,14]. Кроме того, не исключена, но менее вероятна рекомбинация дырок с F-центрами и неконтролируемыми примесными включениями. Рекомбинация подвижных V_K -центров с Ag^0 сопровождается интенсивной термолюминесценцией с максимумом полосы излучения при 2,3 эВ [15]. Следствием взаимодействия дырок с Ag^+ является генерация Ag^{2+} -центров. Именно этим обстоятельством и обусловлена аномально высокая интенсивность активаторной ($h\nu_{\text{макс}} = 4,5$ эВ) радиолуминесценции при повторном низкотемпературном возбуждении кристалла ионизирующим излучением (вспышка). При прочих равных условиях интенсивность радиолуминесценции является мерой концентрации аккумулированных Ag^{2+} -центров. В этом случае зависимость $I = f(T_1)$ отражает изменение концентрации Ag^{2+} в процессе отжига. Казалось бы, выход НТВРЛ должен достигать максимального значения в области температур делокализации V_K -центров, а энергия активации процесса должна соответствовать энтальпии реориентационного движения дырок (0,53 эВ [16]).

Обратимся к экспериментальным данным. Наиболее примечательным является тот факт, что максимальное приращение

$\Gamma_{\text{НТВРЛ}}$ (а значит, в связи с вышесказанным, и концентрации Ag^{2+} -центров) наблюдается не в области дelokализации V_K -центров, а при более высоких температурах (см. кривые 1, 2 на рис. 2). Естественно допустить, что в кристалле существуют, кроме Ag^+ , иные ловушки, конкурирующие с Ag^+ -центрами в захвате дырок.

Температура разрушения соответствующих дырочных центров ~ 280 – 290 К (см. кривую 2 на рис. 2). Такими ловушками, в принципе, могут являться примесные ионы или собственные точечные дефекты кристаллической структуры. Используемые методы очистки и результаты анализа позволяют гарантировать остаточное содержание примесей в кристалле: по тяжелым металлам — $\leq 10^{-5}$ мол.%, по анионам-гомологам — $\leq 10^{-4}$ мол.%, и по катионам-гомологам — $\leq 10^{-3}$ мол.%. Термодинамически равновесная концентрация дефектов Шоттки значительно ниже концентрации активатора, а поглощенная доза такова, что выход катионных дефектов Френкеля (если они создаются радиационным путем) должен быть ничтожно мал. С другой стороны, интенсивность НТВРЛ на первой (I_1) стадии отжига однозначно определяется концентрацией введенного серебра (см. кривую 1 на рис. 3).

Таким образом, анализ экспериментальных результатов приводит к парадоксальному, на первый взгляд, заключению: в кристаллах, легированных серебром, "неактиваторной" ловушкой является Ag^+ -ион. Учитывая методику эксперимента (регистрировалась интенсивность люминесценции Ag^+ -центров), наблюдаемый эффект можно объяснить следующим образом: захваченные активатором дырки могут или ионизировать Ag^+ , или локализоваться на ближайших к серебру анионах. Причем сопоставление экспериментальных зависимостей с данными по неизотермической релаксации ЭПР V_K -центров (см. кривую 4 на рис. 2 [17]) позволит предположить, что локализованные у серебра дырки сохраняют структуру Cl_2^- -ионов*. Иными сло-

* В экспериментах Цунга использовались кристаллы с более высокой концентрацией активатора, что, по-видимому, и является причиной некоторого несоответствия кривых 1 и 4 (см. рис. 2).

вами, при отжиге облученных кристаллов KCl-Ag возможно образование $V_{KA}(Ag^+)$ -центров (см. также [4]), и вероятность их образования тем больше, чем больше расстояние от места автолокализации дырки до ближайшего Ag^+ -иона (см. кривую I на рис. 3).

Сам факт существования $V_{KA}(Ag^+)$ -центров указывает, по-видимому, на то, что ионизация активатора "снизу" осуществляется с преодолением энергетического барьера. Но если считать, как это принято, что движение дырок реализуется путем реориентации V_K -центра (а с точки зрения энергетики это означает, что положение уровня V_K -центра в запрещенной зоне не меняется), то объяснить энергетический запрет на перенос электрона в паре $\{Ag^+ - V_K\}$ едва ли возможно.

Более плодотворной, с точки зрения интерпретации экспериментальных данных, по-видимому, является модель, предложенная в работе [18]. В рамках этой модели допустимо представление об энергетическом спектре делокализованных дырок, т.е. предполагается, что при нагреве кристалла происходит разрыв связи в V_K -центре, дырка выбрасывается в полярную зону, затем термализуется и вновь образует V_K -центр и т.д.

Предлагаемая модель не противоречит литературным данным, так как абсорбционные и радиоспектроскопические измерения [13, 19] показывают лишь, что уменьшение концентрации V_K -центров сопровождается ростом концентрации Ag^{2+} , но вовсе не очевидно, что ионизация осуществляется именно аксиально-релаксированными дырками. Напротив, результаты работ [20, 21] подтверждают высказанное выше предположение о возможности существования $V_{KA}(Ag^+)$ -центров. Так, в [20] показано, что в системе KCl-Ag даже при внутризонном возбуждении Ag^+ -иона имеется значительная вероятность делокализации дырки с Ag^{2+} на анионное окружение, т.е. и на процесс захвата дырок серебром, по-видимому, накладываются ограничения. Более того, судя по данным [21], молекулярный ион Cl_2^- может локализоваться без изменения зарядового состояния в непосредственной близости от гораздо бо-

лее эффективного, чем Ag^+ , донора электронов - Au^0 -центра.

Анализ результатов, представленных на рис.4, позволяет сделать вывод о том, что механизмы образования Ag^{2+} -центров на первой и второй стадиях отжига принципиально отличны, о чем свидетельствует разный характер зависимостей ϵ_1 и ϵ_2 от концентрации активатора (см.соответственно кривые 1 и 2 на рис.4). Следует подчеркнуть, что найденные величины ϵ_1 и ϵ_2 не являются энергиями активации в общепринятом представлении, так как с точки зрения термодинамики рассматриваемый процесс существенно неравновесен.

Теперь рассмотрим, какую информацию можно получить с помощью ИТВРЛ о процессах захвата дырок при температуре ниже температуры автолокализации. Очевидно, что вспышка не будет наблюдаться ($I/I_0 = 1$) в том случае, когда все дырки, созданные при первом низкотемпературном возбуждении образца, захватятся активатором, образуя Ag^{2+} -центры (независимо от того, как осуществляется захват). Обратимся к выражениям (1) и (2) (см.рис.3). Из эксперимента следует, что

$$K_2 : K_1 = A_2 : A_1 \approx 2,$$

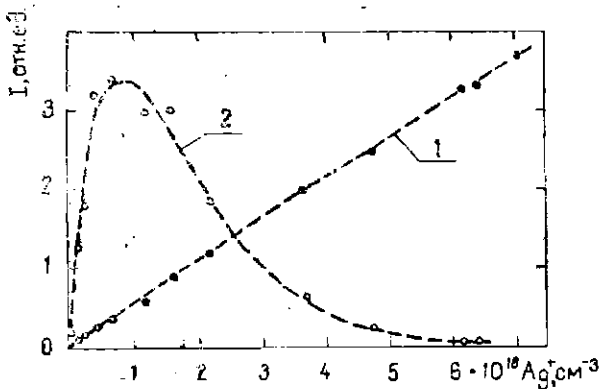
$$K_2 = R_0^{-1}; A_2 = K_2 R_0,$$

где $R_0 = (14 \pm 1) \text{ \AA}$ - расстояние между ближайшими Ag^+ -ионами, при котором $I_2 : I_0 = I_1 : I_0 = 1$. Учитывая, что $K_2 : K_1 = 2$, запишем уравнения (1) и (2) в более наглядной форме:

$$I_1 = I_0 \exp \left\{ \frac{1}{2} \left(\frac{R_1}{R_0} - 1 \right) \right\}, \quad (3)$$

$$I_2 = I_0 \exp \left\{ \frac{R_1}{R_0} - 1 \right\}. \quad (4)$$

Эмпирическая константа R_0 имеет физический прозрачный смысл: если дырка рождается на расстоянии $\leq 7 \text{ \AA}$ от Ag^+ -иона, то она уже не может самозахватываться в решетке, а с вероятностью, равной единице, окажется на активаторе. Иными словами, серебро захватывает нерелаксированные дырки из области кристалла, ограниченной третицей анионной сферой



Р и с. 5. Концентрационные зависимости выхода стационарной радиолуминесценции кристаллов KCl-Ag при 78 К (кривая 1) и 300 К (кривая 2). Пунктиром показаны расчетные кривые. Данные не нормированы по интенсивности.

радиусом ($\sqrt{5}$ - межионное расстояние). Но если это так, то представляется возможность предсказать вид концентрационной зависимости выхода радиолуминесценции при 78 К. Действительно, раз дырки акцептируются Ag^+ только с 30 ближайших анионов, то эффективность образования Ag^{2+} должна быть пропорциональна вероятности того, что дырка создается на расстоянии $\leq 7 \text{ \AA}$ от иона активатора, или вероятности того, что ближайшие Ag^+ -ионы расположены на расстоянии не более 14 \AA . При статистически равновероятном распределении активатора в решетке плотность вероятности найти ближайшего соседа на расстоянии R_0 запишется [12, 22]:

$$W(r) = 4\pi R_0^2 N \exp\{-4/3 \pi R_0^3 N\}. \quad (5)$$

Как видно из рис.5 (кривая 1), экспериментальная зависимость выхода низкотемпературной радиолуминесценции от концентрации активатора достаточно хорошо описывается выражением:

$$I_0 = k \cdot W(r). \quad (6)$$

С другой стороны, используя разумные значения параметров ($R_0 = 1 \cdot 10^{-20}$ см⁻³), полученную кривую удастся аппроксимировать и с помощью широко используемого газокINETического уравнения [23]

$$I_0 = K_2 [1 - e^{-R_0 N}] \quad (7)$$

Необходимость выбора между выражениями (6) и (7) диктуется соображениями, гораздо более глубокими, чем определение аналитической формы аппроксимации. Формально же эти выражения отличаются тем, что в одном случае (7) I_0 асимптотически стремится к K_2 , а в другом (6) — зависимость имеет положительный экстремум. Поэтому справедливость той или иной гипотезы, в принципе, можно было бы подтвердить результатами исследования зависимости эффективности образования Ag^{2+} -центров (выхода радиoluminesценции) в более широком интервале концентраций. К сожалению, уменьшение интенсивности радиoluminesценции, в соответствии с (6), может быть достигнуто лишь при $N > 7 \cdot 10^{19}$, а при этих концентрациях картина будет существенно осложняться эффектами агрегации активатора. Можно лишь надеяться, что ситуация окажется более благоприятной для изоморфной системы $NaCl-Ag$, в которой, по имеющимся данным [24], эффективность "собирания" дырок серебром гораздо выше.

В настоящее время основным (но косвенным по сути) доводом, подтверждающим корректность выражения (6) для $KCl-Ag$, является зависимость интенсивности радиoluminesценции от концентрации серебра при 300 К (кривая 2 на рис.5) Экспериментальная кривая и в этом случае хорошо описывается уравнением (6), если принять $R_0 = (64 \pm 1) \text{ \AA}$.

При анализе результатов возникает ряд принципиальных вопросов: как следует трактовать R_0 , чем обусловлено концентрационное тушение радиoluminesценция, какой физический смысл имеет показатель экспоненты в (3) и т.д. Таким образом, полученные данные заставляют критически анализировать сложившиеся концепции и тем самым стимулируют развитие физико-химических представлений о природе радиационных явлений в ионных кристаллах.

З а к л ю ч е н и е

Проведенный в настоящей работе анализ результатов указывает на то, что НТВРЛ - один из наиболее простых (в экспериментальном отношении) и информативных методов исследования рекомбинационных процессов.

1. Исследование зависимости $\Gamma_{\text{НТВРЛ}} \cdot f(T_i)$ дает возможность определять характеристики дырочных ловушек ($T_{\text{макс}}$, ξ) и косвенно судить об их природе. В отличие от других методик, НТВРЛ позволяет детектировать ловушки даже в том случае, когда соответствующие центры непарамагнитны и оптически неактивны.

2. НТВРЛ позволяет просто и надежно определять критическое расстояние между ближайшими ионами активатора (оптимальную концентрацию), при котором осуществляется полное "собрание" нерелаксированных дырок на Ag^+ -центры. В KCl-Ag $R_0 = (14 \pm 1) \text{ \AA}$. Несомненное преимущество НТВРЛ перед другими методиками в такого рода исследованиях заключается в том, что значение радиуса сферы захвата может быть получено путем экстраполяции экспериментальных данных из области малых концентраций, где эффекты агрегации маловероятны.

В следующей работе будут рассмотрены результаты исследования термолуминесценции кристаллов в послевспышечном режиме.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Михальченко Г.А. О некоторых особенностях радиолуминесценции щелочно-галогидных кристаллофосфоров. - Изв. АН СССР. Сер. физ., 1965, т.29, с.40-42.

2. Плаченев Б.Т., Авдонин В.П., Михальченко Г.А. Вспышка радиолуминесценции в щелочно-галогидных кристаллах. - В кн.: Радиационная физика У. Рига, 1967, с.123-146.

3. Авдониин В.П., Нечаев А.Ф., Плаченев Б.Т. Нитрогенные центры окраски в кристаллах бромидов калия. - Оптика и спектроскопия, 1973, т.35, с.650-654.

4. Нечаев А.Ф., Авдониин В.П., Плаченев Б.Т. Оксидоактиваторные V_k -центры в галогенидах калия, легированных серебром. - Оптика и спектроскопия, 1975, т.38, с.816-818.

5. Нечаев А.Ф., Плаченев Б.Т. Излучательная рекомбинация локализованных экситонов в кристаллах $KBr-Li$. - Оптика и спектроскопия, 1977, т.43, с.494-499.

6. Карпов И.К., Михальченко Г.А. Приготовление щелочно-галогенидных кристаллофосфоров методом направленной кристаллизации в ампулах. - Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов. Материалы прибалтийского семинара по ионным кристаллам. Тарту, 1969, с.11-15.

7. Butler C.J., Russel S.R., Quincy R.V., BaValle D.B. Growth and Evolution of High-Purity KCl Crystals. - J.Chem. Phys., 1966, vol.45, p.968-975.

8. Таушканов В.П., Похитонов Ю.А., Кузин И.А., Аллабергенев Р.Д. Избирательные свойства активных углей, модифицированных соединениями сурьмы. - Ж.прикл.хим., 1976, т.49, с.470-472.

9. Кузин И.А., Нечаев А.Ф., Плаченев Б.Т., Похитонов Ю.А., Таушканов В.П. Получение и анализ высококачественных монокристаллов бромистого калия. - Получение и анализ чистых веществ. Вып. I(45), 1976, с.42-44.

10. Васильченко Е.А. Экситонные процессы в кристаллах $Cs Br$ и $Cs Br-Tl$. - Тр.Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1972, № 39, с.47-63.

11. Осминин В.С. Оптическая делокализация дырок с Tl^{2+} -центров в $KCl-Tl$. Зависимость от концентрации активатора. - Физ. твердого тела, 1974, т.16, с.560-561.

12. Чандрасекар С. Стохастические проблемы в физике и астрономии. М., 1947.

13. Золотарев Г.К. О механизме люминесценции $KCl-Ag$. - Тр.Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1963, № 23, с.175-187.

14. Луцкий Ч.Б., Золотарев Г.К. Дырочный механизм миграции энергии в ионных кристаллах. - Тр.Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1963, № 23, с.224-225.

15. Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. Luminescence Process in X-Irradiated $KCl-Ag$ Crystals. - Bull. Amer. Phys. Soc., 1964, vol.9, p.629.

16. Keller F.J., Murray R.B., Abraham M.M., Weeks R.A. Preferential Thermal Reorientation of V -Centers in Potassium Chloride. - Phys. Rev., 1967, vol.154, p.812-816.

17. Цунг Л.А. Исследование автолокализованных дырок и дырочных процессов в ионных кристаллах по неизотермической релаксации ЭПР. - Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат.наук. Тарту, 1966.

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

19. Цунг Л.А., Халдре Ю.Ю. Исследование электронных и дырочных процессов в кристаллах KCl-Ag и NaCl-Ag методом электронного парамагнитного резонанса. - Изв.АН СССР. Сер. физ., 1967, т.30, с.1443.

20. Бадалиня А.Г., Баранов П.Г., Еитников Р.А. Получение атомов серебра и автолокализованных дырок в щелочно-галогидных кристаллах световым облучением. - Физ.твердого тела, 1977, т.19, с.1847-1849.

21. Баранов П.Г., Еитников Р.А., Храмов В.А. Атомы золота в щелочно-галогидных кристаллах. - Физ.твердого тела, 1977, т.19, с.2025-2029.

22. 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.

23. Алукер Э.Д., Калвинь Ю.Х. Оценка величины смещения горячих дырок в KCl-Ag. - Физ.твердого тела, 1971, т.13, с.641-643.

24. Лушник Ч.Б., Васильченко Е.А., Лушник Н.Б., Цунг Л.А. Релаксированные и нерелаксированные возбуждения в кристаллах типа NaCl. - Тр.Ин-та физ. и астрон. АН ЭССР, 1972, № 39, с.3-45.

Статья поступила 26 декабря 1977 года.

Ю.Э.Авотиньш, Ю.Р.Дзелме, М.Я.Лясон, Л.Т.Бугаенко*,
Ю.Б.Тилико

Химический факультет ЛГУ им.Петра Стучки
* Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

ВЛИЯНИЕ ГИДРОДИНАМИКИ НА ХЕМИЛМИНЕСЦЕНЦИЮ ПРИ РАСТВОРЕНИИ ОБЛУЧЕННЫХ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Рассмотрен механизм хемиллюминесценция при растворении облученных щелочно-галогидных соединений и установлено существенное влияние на этот механизм не только свойств твердого вещества и растворителя, но и условий растворения. Описана методика экспериментов при растворении щелочно-галогидных соединений способом вращающегося диска. В соответствии с приведенными теоретическими расчетами обнаружено, что квазистационарный режим растворения устанавливается приблизительно через 10^5 с после начала растворения. Показана возможность исследования 1) механизма хемиллюминесценции путем изменения гидродинамика растворения, 2) процесса растворения твердых веществ с помощью хемиллюминесценции. Обнаружено, что светосумма и интенсивность хемиллюминесценции облученного хлористого натрия растут с увеличением скорости растворения.

В в е д е н и е

Для решения многих проблем радиационной физики твердого тела, в том числе и для создания радиационно-стойких материалов, необходимы новые методы исследования. Это в первую очередь можно сказать о способах выявления в твердых веществах (ТВ) радиационных дефектов (РД) больших концентраций. Перспективными для такой цели являются химические методы, основанные на растворении облученного ТВ [1-4], часто сопровождаемом люминесценцией. Данный эффект был открыт еще в конце прошлого века (1895 год) [5], а система-

тическое исследование люминесценции при растворении началось только в 60-х годах нашего века (см. напр., [6,7]). Теперь можно уже считать, что свойство, описанное в литературе под названием "хемилюминесценция" [7], "аквалюминесценция" [3] и "лиолюминесценция" [4], присуще многим кристаллическим неорганическим и органическим веществам, содержащим РД. Хемилюминесценция при растворении (ХЛ) зависит от: 1) свойств ТВ, 2) свойств растворителя и 3) условий растворения. Многие работы посвящены результатам исследования ХЛ в зависимости от свойств ТВ и растворителя (см. напр., [7-12]), однако информации о влиянии условий растворения на ХЛ пока не имеется. Данные, полученные при использовании различных методик растворения для исследования кинетики ХЛ, носят противоречивый характер [10,13], что подтверждает необходимость контроля гидродинамики растворения. Целью проведенных нами исследований явилось изучение влияния условий растворения на ХЛ.

Гидродинамика растворения и механизм ХЛ

Растворение ТВ представляет собой гетерогенные реакции, проходящие между ТВ и жидкостью, оно сопровождается переходом этого вещества в раствор [14]. Процесс растворения можно разделить на гетерогенный процесс перехода (вследствие взаимодействия с растворителем) частиц ТВ в раствор с коэффициентом скорости γ и процесс отвода продуктов растворения от поверхности раздела фаз с коэффициентом скорости D/δ , где D - коэффициент диффузии, δ - эффективная толщина пограничного слоя жидкости. Константа скорости растворения при постоянном объеме жидкой фазы определяется выражением из работы [15]

$$K_v = \gamma D / (D + \delta \gamma). \quad (I)$$

Для труднорастворимых веществ первый процесс идет медленнее второго ($\gamma \ll D/\delta$) и по кинетике растворения можно исследовать гетерогенную реакцию на поверхности раздела фаз

(кинетический механизм растворения). В случае легкорастворимых соединений ($\gamma \gg D/\delta$) скорость растворения определяется скоростью отвода продуктов (диффузионный механизм растворения) и первостепенное значение приобретает диффузия и, следовательно, гидродинамические условия растворения, определяющие величину δ .

Гетерогенную систему растворяющееся вещество - растворитель можно условно разбить в пространстве на пять зон, различающихся по своим физико-химическим характеристикам и по протекающим в этих зонах химическим реакциям [1]: 1) основная часть ТВ с неизменными свойствами; 2) приповерхностный слой ТВ, структура и свойства которого изменились в силу взаимодействия с растворителем; 3) поверхность раздела фаз, на которой происходят гетерогенные реакции перехода частиц ТВ в жидкость; 4) пограничный слой жидкой фазы, через который происходит диффузионный и конвективный массо- и теплообмен при растворении; 5) основная часть растворителя, гидродинамика движения которой определяет конвективный массоперенос. Реакции, связанные с возникновением ХЛ, очевидно, проходят во второй, третьей и четвертой зонах и определяются свойствами первой и пятой зон. Характеристики РД в приповерхностном слое могут заметно изменяться, в частности, может увеличиваться скорость рекомбинации электронных и дырочных центров. При переходе из ТВ в жидкость РД, отличающиеся по химическим свойствам от частиц твердой матрицы, в пограничном слое жидкой фазы трансформируются в химически активные частицы. Такие частицы могут реагировать и между собой и с примесями в растворителе, а также взаимодействовать с приповерхностным слоем ТВ. Возможны, в частности, реакции рекомбинации РД из приповерхностного слоя с активными частицами в пограничном слое. Возможно также, что часть активных частиц, образовавшихся из РД, переходит в объем жидкой фазы и вступает в реакции в этой зоне. Излучением света, наблюдаемым в виде ХЛ, могут сопровождаться все перечисленные процессы, однако имеющиеся экспериментальные

данные не позволяют однозначно установить роль каждого из них. Большинство исследователей (см., напр., [3,8,9]) считает, что ХЛ облученных щелочно-галогидных соединений (ЩГС) возникает вследствие рекомбинации электронных и дырочных продуктов. В работах [8,9] принималось, что ХЛ возникает при рекомбинации одних F^- и V_2^- -центров, а авторами работы [7] установлено, что M^- -центры не влияют на ХЛ. Рекомбинацией электронных и дырочных центров нельзя объяснить ХЛ аддитивно окрашенных ЩГС, это явление связывают со свечением триплетно возбужденных молекул воды [7,16]; такая гипотеза противоречит ряду последних экспериментальных фактов [6]. Можно предположить, что рекомбинация, сопровождающаяся свечением, происходит, во-первых, между гидратированным электроном, образовавшимся при переходе F^- -центра в пограничный слой жидкой фазы, и V_2^- -центром в приповерхностном слое ТВ, во-вторых, между галогеном, образовавшимся при переходе V_2^- -центра в пограничный слой, и F^- -центром в приповерхностном слое, в третьих, между гидратированным электроном и галогеном в пограничном слое и, в-четвертых, между F^- и V_2^- -центрами в приповерхностном слое. При переходе F^- -центра из приповерхностного слоя ТВ в пограничный слой жидкой фазы может образоваться возбужденное состояние F^- -центра, которое мы называем "квази F^- -центром". Возбужденное состояние в ходе растворения может возникнуть при частичной замене анионов второй координационной сферы F^- -центра на молекулы воды при меньшем искажении первой координационной сферы, вследствие чего понижаются энергетические уровни электрона F^- -центра. Возможно, что в образовании возбужденного "квази F^- -центра" принимают участие ионы H_3O^+ . Возбужденный "квази F^- -центр" обуславливает ХЛ аддитивно окрашенных ЩГС и может дать вклад в ХЛ облученных ЩГС.

Рассмотренные возможные механизмы ХЛ могут действовать одновременно, но по имеющимся экспериментальным данным и теоретическим расчетам значение каждого из них пока нельзя точно определить. По нашему мнению, вклад разных

процессов в возникновение ХИ существенно меняется в зависимости от свойств ТВ и растворителя, а также от условий растворения. Поэтому необходимо исследовать все химические реакции при разных условиях растворения ТВ.

Скорость потока химически активных частиц через границу раздела фаз и процессы переноса в жидкой фазе, влияющие на химические реакции, определяются движением жидкой фазы, которое вызывается под действием внешнего механического перемешивания (вынужденная конвекция) и под действием силы Архимеда, возникающей в поле гравитации при изменении плотности жидкости в процессе растворения (естественная конвекция). При растворении в воде теплота растворения для всех ШГС мала, поэтому считаться можно только с изменением плотности, возникающим при изменении концентрации ШГС в воде. Уравнения Навье-Стокса для стационарного течения вязкой несжимаемой жидкости имеют вид [17-22]

$$(\vec{v}' \text{ grad}) \vec{v}' = - \frac{1}{\varrho'} \text{ grad } p' + \frac{G_r}{R_e^2} \vec{g}_0 c' + \frac{1}{R_e} \Delta \vec{v}', \quad (2)$$

где $\vec{v}' = \vec{v} / v_\infty$;

\vec{v} - скорость движения жидкости, м/с,

v_∞ - некоторая характерная скорость движения жидкости, выбранная за масштаб скорости, м/с,

$\varrho' = \varrho(c) \varrho_\infty$;

$\varrho(c)$ - плотность растворителя, кг/м³,

ϱ_∞ - плотность растворителя вдали от ТВ, кг/м³,

c - концентрация ШГС в растворителе, М,

$p' = p / p_\infty$

p - давление в растворителе, н/м²,

$p_\infty = \varrho_\infty v_\infty^2$;

$R_e = v_\infty \frac{L}{\nu}$ - число Рейнольдса,

L - размер, характеризующий масштаб области, в которой происходит движение жидкости, м,

ν - кинематическая вязкость растворителя, м²/с,

$Gr = \frac{g L^3}{\nu^2} \alpha$ - число Грасгофа

$$\alpha = \frac{c_{\omega} - c_{\infty}}{g_{\infty}} \cdot \frac{\partial g}{\partial c};$$

g - ускорение гравитационной силы. $\text{м}^2/\text{с}$,

c_{ω} - концентрация ЦГС на поверхности ТВ (при диффузионном механизме растворения - концентрация насыщенного раствора ЦГС), М ,

c_{∞} - концентрация ЦГС вдали от ТВ, М ,

$$C' = \frac{c - c_{\infty}}{c_{\omega} - c_{\infty}},$$

\vec{j}_0 - единичный вектор в направлении действия гравитационной силы.

Уравнение (2) необходимо решать совместно с уравнением непрерывности

$$\text{div } \vec{v} = 0 \quad (3)$$

и диффузии

$$\vec{v} \text{ grad } c' = \frac{1}{P_r R_e} \Delta c', \quad (4)$$

где $P_r = \nu/D$ - число Прандтля. При сравнении разных методик исследования ХЛ должна учитываться возможность описания процесса растворения ТВ с помощью уравнений (2), (3), (4).

Методы исследования ХЛ при растворении порошков ЦГС (напр., [3,6,10]) имеют следующие недостатки: 1) используя уравнения (2), (3), (4), трудно рассчитать скорость растворения частиц порошка; 2) процесс растворения становится нестационарным; 3) невозможно определить влияние поверхностных эффектов; 4) неопределимо место в пространстве, в котором возникает ХЛ. Применение в исследованиях хемилуминесценция ЦГС в виде монокристаллов формы параллелепипеда [9,23] устраняет указанные недостатки, кроме первого. И лишь способ вращающегося диска (ВД) позволяет использовать точное решение уравнений (2), (3), (4) [17-22] и получить одинаковую и постоянную скорость растворения всех участков поверхности диска [17-19].

Анализом имеющихся данных [18,19] установлено, что для применения при исследовании ХЛ теории движения жидкости в случае ВД требуется соблюдать следующее.

1. Радиус диска r должен быть намного больше толщины гидродинамического пограничного слоя

$$\delta_0 = 3,6\sqrt{\nu/\omega}, \quad (8)$$

где ω — скорость вращения диска, рад/с, а толщина гидродинамического пограничного слоя δ_0 определяется как расстояние от поверхности диска, на котором тангенциальная составляющая скорости движения жидкости снижается до 0,05 от своего значения на поверхности диска, при этом аксиальная достигает 0,8 от своего значения вдали от диска [18]. Только при

$$r \gg \delta_0 \quad (9)$$

можно пользоваться уравнениями (2), (3), (4) для бесконечного диска, пренебрегая краевыми эффектами (изменяющимися как движение растворителя, так и скорость растворения).

2. Число Рейнольдса для ВД должно быть меньше критического $Re_{кр}$, при котором начинается турбулентное движение жидкости, поскольку указанные преимущества ВД сохраняются только при ламинарном движении растворителя [18-22].

При вычислении числа Рейнольдса обычно принимают $v_\infty = \omega r$ и тогда

$$Re = \frac{\omega r^2}{\nu} \quad [18]. \quad (10)$$

Для ВД движение будет ламинарно при

$$Re < Re_{кр} = 10^4. \quad (11)$$

3. Должны быть выбраны условия, при которых можно пренебречь естественной конвекцией, т.е., как видно из (2),

$$Gr/Re^2 \ll 1, \quad (12)$$

откуда следует (учитывая, что для ВД $L = r$)

$$r \ll (Re^2/\alpha)^{1/3} (\nu^2/g)^{1/3}. \quad (13)$$

Условие (7) должно быть соблюдено только тогда, когда направление силы Архимеда может привести к движению растворителя и значение числа Раля

$$R \cdot G_r \cdot P_r \quad (II)$$

больше критического $R_{кр}$, при котором малые возмущения приводят к развитию конвективного движения под действием силы Архимеда. Согласно [24], $R_{кр} = 10^3$. Используя численные значения констант, приведенные в работе [25] для растворения в воде хлористого натрия при $\gamma \approx 1$ см, для R получаем оценку $R = 10^6$, что намного больше $R_{кр} = 10^3$, поэтому сила Архимеда будет вызывать движение жидкости. Так как не существует аналитического решения уравнений (2), (3), (4) для естественной конвекции в случае горизонтальной пластинки, то соблюдение условия (9) существенно облегчает интерпретацию результатов.

4. Расстояние от поверхности диска до противоположной поверхности (дна ячейки, в которой производится растворение) должно быть намного больше толщины гидродинамического пограничного слоя δ_0 , а радиус диска - намного меньше расстояния от диска до стенок ячейки, в которой производится растворение. Только при соблюдении этого можно пренебречь влиянием конечных размеров ячейки. Кроме того, держатель, на котором крепится исследуемый диск, должен иметь цилиндрическую симметрию относительно оси вращения с поперечными размерами находящейся в растворителе части намного меньшими расстояния от оси вращения до стенок ячейки.

5. Время установления стационарного режима должно быть намного меньше общего времени растворения образца. При внезапном разгоне диска, согласно работе [17], стационарный гидродинамический режим в пограничном слое диска устанавливается после времени

$$t_h \gg \tau_h \approx 0,8/\omega, \quad (I2)$$

а стационарное распределение концентрации в диффузионном пограничном слое устанавливается после времени [18]

$$t_d \gg \tau_d \approx R_r^{1/3} / \omega. \quad (13)$$

6. Влияние боковой поверхности образца должно быть пренебрежимо малым. Это обеспечивается выбором толщины диска h

$$h \ll r \quad \text{или} \quad (14)$$

исключением возможности растворения боковой поверхности диска.

7. Поверхность диска должна быть гладкой в гидродинамическом отношении, что выполняется, если размер шероховатостей поверхности

$$h_0 \ll \delta_0. \quad (15)$$

Из (6), учитывая (5) и (7), следует

$$R_e \gg 13. \quad (16)$$

Если выбрать

$$R_e \approx 10^3, \quad (17)$$

то из (10), используя данные работы [25] для растворения хлористого натрия в воде, получаем условие

$$r \ll 2 \text{ см.} \quad (18)$$

При выполнении условий (17) и, следовательно, также (18) с соблюдением условий (4), (6) и (7) движение растворителя, если время, прошедшее с начала эксперимента, больше t_h , можно описать с помощью точного решения уравнений (2), (3) и (4) для бесконечного ВД. Если $r \approx 1$ см, то учитывая, что для воды $\nu \approx 0,01 \text{ см}^2/\text{с}$, из (17) $\omega \approx 10 \text{ рад/с}$ и из (5) $\delta_0 \approx 0,11 \text{ см}$. Следовательно, требование (15) к гладкости поверхности выполнимо достаточно легко. Так как в воде для всех ШС $D \approx 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$, то $R_r \approx 10^3$ [18]. Стационарное распределение концентраций устанавливается при временах $t \gg 1$ с. При $t \gg 10$ с скорость растворения, характеризующаяся числом Нуссельта

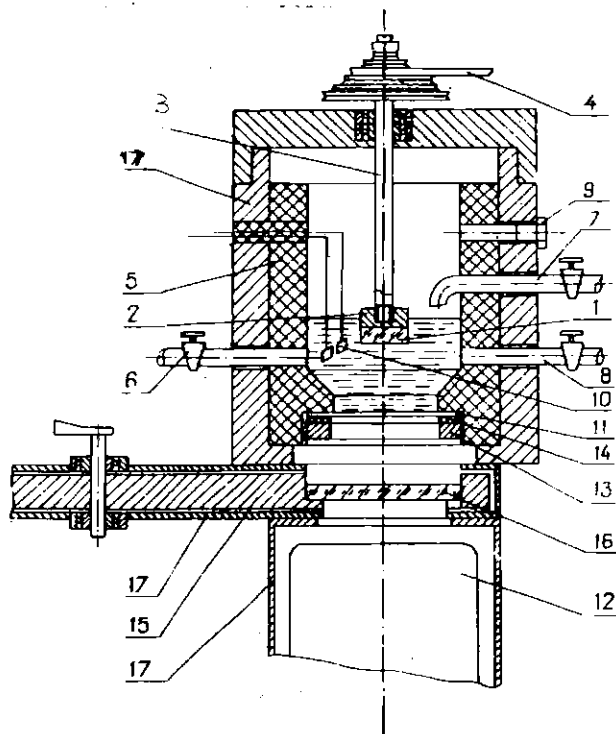
$$Nu = K_v r / D, \quad (19)$$

вычислена для диффузионного механизма (с точностью до членов порядка P_r^{-1}) методом, аналогичным отмеченному в [18],

$$N_U = 0,62 P_r^{1/3} / (1 + 0,30 P_r^{1/3} + 0,24 P_r^{-2/3}) R_e^{1/2}. \quad (20)$$

Методика проведения измерений XII

Кристаллы КТС вытачивали в виде цилиндров и облучали Co^{60} гамма-лучами. Эти цилиндры раскалывали на диски диаметром 5-30 мм и толщиной 1-2 мм. В качестве раствори-

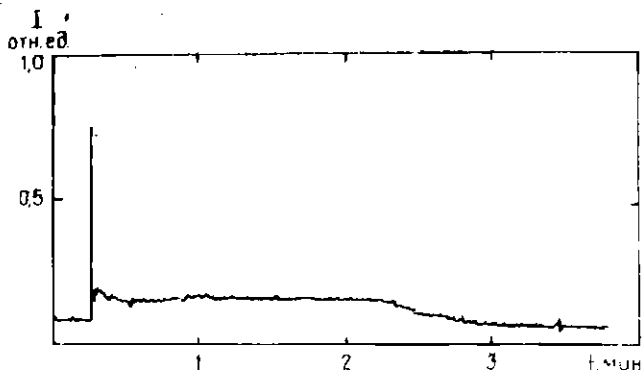


Р и с. I. Установка для измерения хемилуминесценции.

телей применяли дважды дистиллированную воду и водный раствор (10^{-5} М) хлористого таллия, которые перед проведением измерений ХЛ в течение 15 мин продували аргоном для снижения концентрации кислорода, являющегося тушителем ХЛ [23]. Измерение ХЛ проводили на специальной установке (рис.1). Диск (1) окрашенного ИГС приклеивали к держателю (2); вращение диска осуществляли при помощи этержня (3) и ремневой передачи (4). В ячейке растворения (5) имеются отверстия с кранами (6,7,8) для вливания и выливания растворов, а также продувания растворителя газами. При создании установки учтена возможность использования также порошкообразных веществ. Для таких случаев в отверстие (9) помещается держатель порошка. Для контроля электропроводности растворителя в ячейке вставлены электроды (10). Протекшую через кварцевую пластинку (11) ХЛ регистрировали фотоэлектронным умножителем ФЭУ-39(12). Кварцевая пластинка при помощи кольца (13) и прокладки (14) герметично прикручена к ячейке. Между ячейкой и ФЭУ расположен диск (15) со светофильтрами (16). Основные узлы установки помещены в светонепроницаемый кожух (17).

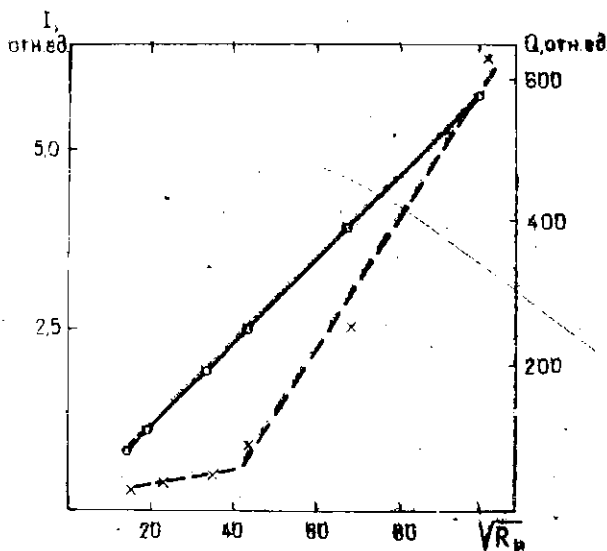
Эксперименты и их обсуждение

По описанной выше методике с учетом указанных требований К ВД нами была проведена серия экспериментов, в которых регистрировалась интенсивность ХЛ при растворения облученного хлористого натрия в воде. Резкие изменения интенсивности в течение первых секунд после начала растворения (рис.2) мы объясняем процессом установления стационарного режима растворения, который, по нашим теоретическим оценкам, длится до 10 с, что согласуется со временем установления квазистационарного значения интенсивности ХЛ (см. рис.2.). Постепенный спад интенсивности ХЛ до фонового уровня (конец кривой) объясняется неравномерностью растворения образца и может служить критерием влияния краево



Р и с. 2. Зависимость интенсивности хемиллюминесценции облученного образца NaCl от времени растворения t при скорости вращения 20,2 обор/мин (доза 10 Мрад, радиус образца 0,7 см).

эффекта, т.е. степени отклонения движения жидкости от движения для бесконечного диска. Постоянное значение интенсивности ХЛ, которое наблюдается в зависимости от размеров и скорости вращения образца в интервале времени от 2 до 30 минут, указывает на квазистационарный характер процесса растворения. Так, например, во время растворения одного образца можно менять состав растворителя, скорость вращения и через промежуток времени $t_d \gg \tau_d$ измерять квазистационарное значение интенсивности ХЛ. Число Рейнольдса определяется скоростью вращения диска. Согласно выражению (20), скорость растворения пропорциональна $Re^{1/2}$. Если квантовый выход ХЛ не меняется в зависимости от скорости растворения, то светосумма ХЛ должна быть постоянна, а интенсивность - пропорциональна скорости растворения; в координатах $I - Re^{1/2}$ должна получиться линейная зависимость. При переходе от ламинарного к турбулентному движению жидкости в зависимости скорости растворения от $Re^{1/2}$ наблюдается излом в точке $Re = Re_{кр}$ [18].



Р и с. 3. Зависимость интенсивности $-x-x-x-$ и светосуммы $-o-o-o-$ химилуминоценции облученного образца NaCl (доза 18,2 Мрад) от скорости вращения при растворении в воде с добавкой лимонфтора TlCl (концентрация 10^{-5} М).

Согласно нашим данным (рис.3) малом в зависимости I от $R_e^{1/2}$ наблюдается приблизительно при $R_{e_{кр}} \approx 2 \cdot 10^3$. Однако было установлено, что светосумма ХЛ меняется в зависимости от числа Рейнольдса, т.е. от скорости растворения (см.рис.3). Это затрудняет непосредственное использование данных по ХЛ для исследования процесса растворения ТВ, в частности, точную оценку полученного нами значения $R_{e_{кр}}$.

Разработанная нами методика впервые дала возможность исследовать зависимость ХЛ от скорости растворения. Результаты доказывают зависимость квантового выхода ХЛ от скорости растворения и необходимость учета условий растворения при изучении ХЛ. В работах [12,13,26] было предложено

но использовать ХЛ для исследования процесса растворения ТВ. Как показывают полученные нами результаты, это возможно только после выявления зависимости ХЛ от скорости растворения, что в работе [13] не было учтено. Зависимость интенсивности ХЛ от времени и температуры, приведенная в [13], не позволяет отделить эффекты изменения квантового выхода ХЛ от эффектов изменения собственного процесса растворения. Метод с использованием ВД дает возможность эти эффекты разделить, следовательно, изучать кинетику растворения с помощью ХЛ.

Таким образом, в нашей работе показано значительное влияние гидродинамических условий растворения ТВ на ХЛ. Определяющим фактором при этом является скорость растворения. Знание механизма ХЛ и зависимости ХЛ от условий растворения позволит расширить применение ХЛ при исследовании РД и ТВ, разработать методику изучения РД с использованием различных видов приготовления образцов ТВ и способов их растворения.

В ы в о д ы

1. Разработана методика исследования химилуминесценции при растворении облученных щелочно-галогидных монокристаллов способом вращающегося диска.

2. Показано, что светосумма и интенсивность химилуминесценции хлористого натрия увеличиваются с ростом скорости растворения.

3. Показана возможность применения химилуминесценции для исследования процесса растворения твердых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бугаенко Л.Т., Тиликс Ю.Е., Шварц К.К. Возможность изучения электронных и дырочных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах методом растворения. - В кн.: Радиационная физика. VII. Рига, 1973, с.197-225.

2. Авотиньш Д.Э., Дзелме Д.Р., Бугаенко Л.Т., Тиликс Ю.Е. Хемиллюминесценция при растворении облученных щелочно-галогидных кристаллов, - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по воздействию ионизирующего излучения на гетерогенные системы. М., 1976, с.64-65.

3. Arnikaar H.J., Damlis P.S., Chaure B.D. Aquoluminescence From γ - Irradiated Crystals. Effect of Isothermal Annealing. - J.Phys.D: Appl.Phys., 1972, vol.5, p.1123-1126.

4. Atari N.A., Ettinger K.V. On the Lyoluminescence of Irradiated Alkali Halides. - Radiation Effects, 1975, vol.26, p.39-41.

5. Wiedemann E., Schmidt G.C. Über Lumineszenz. - Ann.der Physik und Chemie, 1895, Bd.54, S.604.

6. Ahnstrom G. Physical and Chemical Processes Accompanying the Dissolution of Irradiated Substances, Studied by Means of Luminescence Measurements. - Acta Chem.Scand., 1965, vol.19, p.300-312.

7. Тиликс Ю.Е., Бугаенко Л.Т., Тетерис Я.А., Шварц К.К., Бяков В.М., Кан Р.А. Хемиллюминесцентный метод исследования радиационных дефектов в щелочно-галогидных соединениях. - Изв. АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1970, № 5, с.19-24.

8. Ettinger K.V., Atari N.A., Mallard J.R. On the Mechanism of Lyoluminescence in Alkali Halides. - Thesis of the Report on the San Paulo Luminescence Dosimetry Conference. Brasilia, 1977, p.1-9.

9. Тетерис Я.А. Хемиллюминесценция облученного и аддитивно окрашенного KBr. - Изв.АН ЛатвССР. Сер.физ. и техн.наук, 1976, № 5, с.26-30.

10. Arnikaar H.J., Damlis P.S., Chaure B.D. Aquoluminescence From γ -Irradiated Alkali Halides. 2. Spectral Analysis and Effects of pH of the Medium. - J.Chem.Phys., 1971, vol.55, p.3668-3671.

II. Авотиньш Д.Э., Тиликс Ю.Е., Тетерис Я.А., Бугаенко Л.Т., Жилинский В.А., Салминьш А.Д. Явление хемиллюминесценции при растворении окрашенных щелочно-галогидных соединений. - Тезисы докладов. I-я Межвузовская конф. молодых ученых. Л., 1975, с.140-143.

12. Авотиньш Ю.Э., Дзелме Ю.Р., Тиликс Ю.Е., Бугаенко Л.Т., Энгельтальер Т.Е. Хемиллюминесцентный метод исследования центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по хемиллюминесценции. Запорожье, 1976, с.197-199.
13. Arnikaar H.J., Kalkar C.D., Sardesai S.S. Rate of Dissolution of γ -Irradiated Sodium Chloride Single Crystal Studied by Aquoluminescence. - Indian J. Chem., 1976, vol. 14A, p.1009-1010.
14. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М., 1977. 268 с.
15. Громов И.В. Влияние ионизирующего излучения на кинетику растворения твердых тел. М., 1976. 126 с.
16. Mittal J.P. Light Emission from the Dissolution of Gamma-Irradiated Alkali Halides in Water. - Nature Phys. Sci., 1971, vol.230, p.160.
17. Дорфман Л.А. Гидродинамическое сопротивление и теплоотдача вращающихся тел. М., 1960. 260 с.
18. Левич В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959. 700 с.
19. Плесков Ю.В., Филиновский Н.П. Вращающийся дисковый электрод. М., 1972. 344 с.
20. Шлихтинг Г. Теория пограничного слоя. М., 1973. 712 с.
21. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. М., 1973. 848 с.
22. Лойцянский Л.Г. Ламинарный пограничный слой. М., 1962. 480 с.
23. Авотиньш Ю.Э., Дзелме Ю.Р., Тиликс Ю.Е., Бугаенко Л.Т., Энгельтальер Т.Е. Хемиллюминесценция при растворении кристаллов, содержащих электронные центры. I. Спектры хемиллюминесценции при растворении окрашенных щелочно-галогидных кристаллов. - Хим.высоких энергий, 1977, т. II, с.448-450.
24. Гершуни Г.Э., Жуковский Е.М. Конвективная устойчивость несжимаемых жидкостей. М., 1972. 392 с.
25. Куликов Б.А., Сабо Н.В. Кинетика растворения кристаллов хлорида натрия в воде при естественной конвекции раствора. - Ж.физ.химии, 1976, т.50. № 5, с.1185-1188.
26. Михальченко Г.А., Черток Ф.М., Михальченко А.Г., Мелинина В.А. О кинетике хемиллюминесценции при растворении твердых тел. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по хемиллюминесценции. Запорожье. 1976, с.194-195.

Я.А.Валбис^x, Ф.К.Вольнец^{xx}, П.М.Лозовский^{xxx}, В.В.Михайлин^{xxx},
 Э.А.Рачко^x, Л.В.Удалова^{xx}, С.П.Чернов^{xxx}, П.Б.Эссельбах^{xxx}
^x Латвийский государственный университет им.И.Стучки
^{xx} Государственный оптический институт им.С.И.Вавилова
^x Московский государственный университет им.М.В.Ломоносова

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КЕРАМИКИ MgO ПРИ ВОЗБУЖДЕНИИ ВОДОРОДНЫМ ЛАЗЕРОМ

Исследовалась люминесценция керамических образцов MgO , легированных примесями лития и фтора в процессе горячего прессования в вакууме, при возбуждении излучением водородного лазера в области 7,7 эВ. В спектрах люминесценции образцов MgO с примесью лития при 80 К основная полоса излучения расположена при 5,8 эВ. Образцы MgO с примесью фтора дают излучение с максимумом при 5,3 эВ. Общая интенсивность люминесценции в образцах, содержащих обе примеси, значительно больше чем в образцах, легированных только отдельными компонентами в тех же молярных концентрациях. В спектрах таких образцов доминирует полоса с максимумом при 5,8 эВ, обусловленная рекомбинацией электронов с дырками, локализованными на ионах кислорода, расположенных рядом с ионами лития.

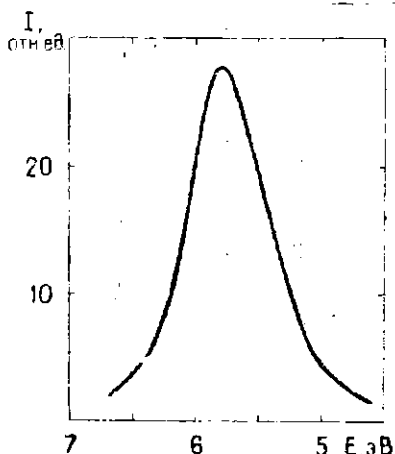
В работе [1] было показано, что введение примесей лития и фтора в MgO в процессе изготовления оптической керамики позволяет получить люминофор с излучением в области спектра 5–7 эВ. Представляло интерес выяснение роли каждой примеси в формировании люминесцентных свойств керамики MgO . Поэтому в настоящей работе было проведено сравнительное исследование люминесценции при возбуждении ВУФ-лазером керамических образцов MgO , содержащих фтор или литий, или обе примеси.

Образцы были изготовлены из окиси магния, легированной в процессе прессования в вакууме добавками фторида лития, фторида магния и окиси лития при температурах 950–1175° С и давлении 1500 кг/см² в течение 60–90 минут.

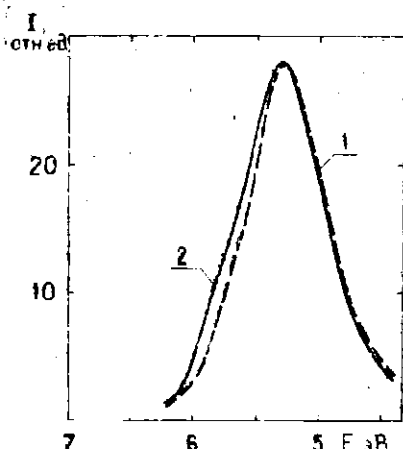
Содержание примесей фторида лития изменялось в пределах от 0,08 до 0,5 вес.%, а фторида магния - от 0,0125 до 0,460 вес.%, содержание окиси лития составляло 0,3 вес.%. Для получения окиси магния с одинаковой атомарной концентрацией фтора и лития образцы подвергались либо прессованию при высоких температурах (1125-1175° С), либо дополнительной термообработке в вакууме при 1200° С.

Исследования УФ-люминесценции керамических образцов проводились на установке, состоящей из вакуумного монохроматора, криостата и водородного лазера. Для возбуждения люминесценции использовался мощный водородный ВУФ-лазер [2]. Спектр излучения лазера содержит несколько линий в районе 1610 Å (7,7 эВ), энергия в импульсе 10 мкДж, длительность около 0,5 нс, пиковая мощность 20 кВт, средняя мощность до 5 мВт. Образец закреплялся на хладопроводе криостата. Излучение лазера фокусировалось линзой из фтористого лития на поверхность образца в пятно площадью 0,1x2 мм, при этом плотность мощности возбуждения на поверхности образца достигала 10 мВт·см⁻². Излучение лазера падало нормально к поверхности образца, а люминесценция наблюдалась под углом 45°. Изображение люминесцирующего пятна фокусировалось на входную щель вакуумного монохроматора, построенного по схеме Сейя-Намиока с решеткой радиусом 0,5 м, 600 штр/мм для области спектра 500-2900 Å. В качестве приемника использовался установленный непосредственно за выходной щелью монохроматора охлаждаемый фотоэлектронный умножитель ФЭУ-79 с трансформатором излучения из салицилата натрия. Чувствительность электрометрического усилителя 10⁻¹³ А.

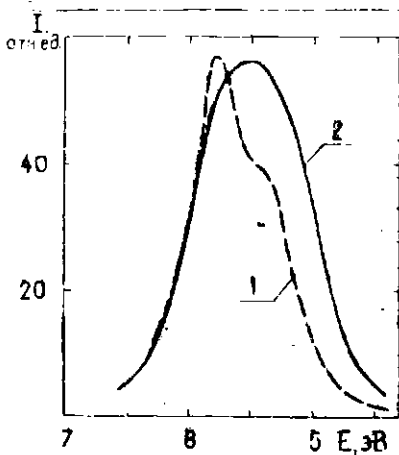
Основной максимум излучения лазера 7,69 эВ соответствует энергии создания наиболее низкоэнергетических анионных экситонов в кристаллах MgO (7,662 и 7,687 эВ при 77 К [3]). Более слабые полосы излучения лазера в области 7,7-7,8 эВ могут создавать высокоэнергетические экситонные состояния (7,739 и 7,765 эВ [3]), а также электронно-дырочные пары (начало межзонных переходов предполагается



Р и с. 1. Спектр люминесценции $MgO-Li$ (0,3 вес.%) при 80 К.



Р и с. 2. Спектры люминесценции $MgO-F$ (0,126 вес.%) при 80 К (кривая 1) и 300 К (кривая 2).



Р и с. 3. Спектры люминесценции $MgO-Li,F$ (лития 0,07 вес.%, фтор 0,9 вес.%) при 80 К (1) и 300 К (2).

при 7,83 эВ [3]). Следует учитывать, что значения энергии элементарных возбуждений керамических образцов могут отличаться от приведенных выше значений для монокристаллов. Кроме того, при воздействии излучения водородного лазера на керамику MgO можно ожидать образования электронно-дырочных пар как в результате их прямой генерации, так и в результате диссоциации экситонов.

В спектрах люминесценции всех образцов доминируют полосы излучения с максимумами в области 5-6 эВ. Спектры излучения образцов $MgO-Li$ при температуре 80 К содержат наиболее интенсивную полосу с максимумом при 5,8 эВ (рис.1). При комнатной температуре интенсивность излучения ниже предела чувствительности установки.

Образцы $MgO-F$ люминесцируют в более длинноволновой области спектра. Основная полоса излучения как при 80 К, так и при 300 К имеет максимум при 5,3 эВ (рис.2), что согласуется с результатами, полученными на порошкообразных образцах [4].

В образцах $MgO-Li,F$ общая интенсивность излучения больше, чем в образцах, легированных только отдельными компонентами в тех же молярных концентрациях (рис.3). При 80 К в спектре излучения доминирует полоса с максимумом при 5,8 эВ, которая характерна для образцов $MgO-Li$, однако в спектре имеется и явно выраженное плечо в области 5,4 эВ, интенсивность которого несколько меняется от образца к образцу. При температуре 300 К наблюдается широкая, явно неэлементарная полоса излучения. В различных образцах эта полоса имеет разное положение максимума (в пределах 5,4-5,5 эВ).

Полученные результаты можно интерпретировать следующим образом. За полосу излучения с максимумом в области 5,8 эВ ответственны ионы лития, изоморфно замещающие ионы магния в возмущающие зонные состояния MgO . Примесные ионы лития являются акцепторами и при низких температурах локализуют дырку на одном из соседних анионов, образуя хорошо изученные $[Li]^\ominus$ -центры [5,6]. Рекомбинация электрона с таким центром, по-видимому, обуславливает из-

лучение с максимумом при 5,8 эВ. Термическая нестабильность указанного дырочного центра при температурах выше 240 К [4] обуславливает крайне слабую интенсивность излучения при комнатной температуре.

В образцах $MgO-F$ центром люминесценции, ответственным за излучение с максимумом 5,3 эВ, вероятно, является ион фтора, расположенный рядом с вакансией магния [4]. Последовательный захват дырки и электрона на ионе кислорода, расположенном рядом с вакансией, приводит к образованию возбуждения с последующим излучательным переходом в основное состояние.

Введение ионов лития и фтора в одинаковых концентрациях обеспечивает взаимную компенсацию избыточных по отношению к решетке зарядов и поэтому наличия компенсирующих вакансий не требуется. Ионы фтора в узлах кислорода, возможно, образуют мелкие донорные уровни (аналогично случаю BaO [7]). В этом случае отсутствие более глубоких центров захвата для дырок исключает конкурирующие каналы рекомбинации и излучение в районе 5,8 эВ наблюдается также при 300 К.

При низкой температуре энергия возбуждения, очевидно, более эффективно передается литиевым центрам люминесценции, что и отражается в спектре излучения.

Пока остается открытым вопрос о природе компенсаторов заряда в образцах $MgO-Li$. При небольших концентрациях лития компенсация может осуществляться примесями трех- и четырехвалентных катионов (Fe^{3+} , Cr^{3+} , Si^{4+} и др.), которые всегда содержатся в исходном сырье. При более высоких концентрациях возможно образование F^+ - и F^- -центров.

Авторы глубоко благодарны **Р.В.Хохлову** за полезное обсуждение результатов работы.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Валбис Я.А., Рачко З.А. О механизмах люминесценции вблизи края собственного поглощения в кристаллах оксидов с широкой запрещенной зоной. - Учен. зап. Латв. ун-та, 1976, т.254, с.155.

2. Лововский П.М., Михайлин В.В., Плачев А.А., Хохлов Р.В., Чернов С.П., Эссельбах П.Б. Люминесценция ряда кристаллов при возбуждении ВУФ-лазером. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40, № 9, с.1918-1921.

3. Whited R.J., Flaten T.C., Walker W.C. Exciton Thermoreflectance of MgO and CaO. - Solid State Commun., 1973, vol.13, No.11, p.903-1905.

4. Калдер К.А., Кярнер Т.Н., Лушик Ч.Б., Мальшева А.Ф., Миленина Р.В. Экситонный и электронно-дырочные переносы энергии в люминесцирующих кристаллах MgO. - Изв.АН СССР. Сер.физ., 1976, т.40 № 11, с.2313-2316.

5. Shirmer O.F. Trapped-Hole Centers Containing Lithium in MgO, CaO and SiO. - J.Phys.Chem.Solids, 1971, vol.32, No.2, p.499-509.

6. Abraham M.M., Unruh W.P., Chen Y. Electron-Nuclear-Double-Resonance Investigations of Li^{+} and Na^{+} Centers in MgO, CaO and SiO. - Phys.Rev.B:Solid State, 1974, vol.10, No.8, p.3540-3545.

7. Reinberg A.R., Estle T.L. Electron-Paramagnetic-Resonance Studies of the Fluorine Donor in Beryllium Oxide. - Phys.Rev., 1967, vol.160, No.2, p.263-273.

8. Kappers L.A., Kroes R.L., Mensley E.B. F^{+} and F' Centers in Magnesium Oxide. - Phys.Rev., 1970, vol.1, No.10, p.4151-4157.

Статья поступила 24 февраля 1978 года.

СО Д Е Р Ж А Н И Е

1. БРАНТС Ю.К., ВАЛДАТС Г.А. Релятивистское рассмотрение примесных ионов в кристаллах. I. Подоболочка эквивалентных электронов n_j^N с учетом влияния кристаллического поля.....3
2. БРАНТС Ю.К., ВАЛДАТС Г.А. Релятивистское рассмотрение примесных ионов в кристаллах. II. Диагональные относительно конфигураций релятивистские матричные элементы оператор энергии взаимодействия электронов с кристаллическим полем.....15
3. ГАЙЛИТИС А.А. Обобщение двух моделей, описывающих кинетику туннелирования электронов между локализованными состояниями в кристаллах с учетом моно- и бимолекулярности.....21
4. ГАЙЛИТИС А.А. Распределение генетических пар дефектов в ионных кристаллах и описание явлений захвата дефектов в терминологии геометрических вероятностей.....39
5. ЧУТУНОВ Л.А., ВИТОЛ И.К. Туннельная люминесценция кристаллов KBr, активированных европием.....53
6. АБОЛТИНЬ Д.Э. Туннельная люминесценция NaCl при возбуждении рентгеновскими лучами.....57
7. НАГОРНЫЙ А.А. Тепловое разрушение центров типа V_K в смешанных кристаллах KBr-KI69
8. НЕЧАЕВ А.Ф., ВАСИЛЬЕВ И.А. Низкотемпературная вспышка радиолюминесценции как метод исследования рекомбинационных процессов.....80
9. АВОТИНЫШ Ю.Э., ДЗЕЛМЕ Ю.Р., ЯНСОН М.Я., БУГАЕНКО Л.Т., ТИЛИКС Ю.Е. Влияние гидродинамики на хемилюминесценцию при растворении облученных щелочно-галогидных кристаллов.....95
10. ВАЛБИС Я.А., ВОЛЫНЕЦ Ф.К., ДОЗОВСКИЙ П.М., МИХАЙЛИН В.В., РАЧКО Э.А., УДАЛОВА Л.В., ЧЕРНОВ С.П., ЭССЕЛЬБАХ П.Б. Люминесценция керамики MgO при возбуждении водородным лазером.....111

ЭЛЕКТРОННЫЕ И ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ
В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

7

Межвузовский сборник научных трудов

Редактор Т.Фадеева
Технический редактор Э.Розенберга
Корректор А.Рудуша

Подписано к печати 18.05.1979. ЯТ 12141. Ф/б 60x84/16.
Бумага №1. 7,8 физ.печ.л. 7,3 усл.печ.л. 5,7 уч.-изд.л.
Тираж 500 экз. Зак. № 829. Цена 57 к.

Латвийский государственный университет им. П.Стучки
Рига 226098, б. Райниса, 19
Отпечатано на ротационной машине, Рига 226050, ул. Вейденбаума, 5
Латвийский государственный университет им. П.Стучки

)