

НАКОПЛЕНИЕ F -ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Д. И. ВАЙСБУРД, А. Г. ВАЙСБУРД

(Представлена семинаром кафедры экспериментальной физики)

Под действием излучений высоких энергий в ионных кристаллах создаются и накапливаются электронные и дырочные центры. Наиболее массовыми и элементарными электронными центрами являются F -центры. При коагуляции F -центров друг с другом или агрегации с другими дефектами создаются сложные электронные центры. Поэтому накопление F -центров и комплектов их дырочных центров в значительной мере определяет изменение свойств ионных соединений в поле излучения.

Известно, что F -центр есть электрон, захваченный эффективным полем анионной вакансии. Все анионные узлы кристалла (или все узлы анионной субрешетки) можно рассматривать как потенциальные F -центры, или просто „потенциальные центры“. В кристалле существует несколько сортов „потенциальных центров“: ненарушенные анионные узлы; анионные узлы, входящие в состав структурных дефектов (например, анионные вакансии, входящие в состав агрегатов вакансий или в состав комплексов „ион примеси плюс вакансии“); анионные узлы, расположенные вблизи структурных дефектов (например, узлы, занятые анионами, расположенными недалеко от катионных вакансий, дислокаций, или поверхности). Общая концентрация „потенциальных центров“ есть число Лошмидта (число молекул в 1 см^3) и находится в пределах $10^{22} - 10^{23} \text{ см}^{-3}$. В поле излучения „потенциальный центр“ может превратиться в F -центр. Если „потенциальным центром“ является ненарушенный узел и образование F -центра происходит без участия дорадиационного дефекта структуры, то механизм создания F -центра называется структурно нечувствительным.

Если в образовании F -центров участвуют дорадиационные дефекты структуры, то механизм создания называется структурно чувствительным. Если при этом дефект структуры восстанавливается после образования F -центра и таким образом один структурный дефект может участвовать последовательно в создании нескольких F -центров, то механизм называется каталитическим. Наконец, если при создании F -центра генерируются или размножаются „потенциальные центры“, то механизм называется цепным. Ясно, что структурно нечувствительный механизм не может быть цепным.

До недавнего времени при феноменологическом описании накопления F -центров считалось, что образование F -центра происходит следующим образом: вначале „потенциальный центр“ превращается в анионную вакансию, затем последняя захватывает электрон и превращается в F -центр [1, 2, 3]. В последнее время стало ясно, что „потенциальные центры“ могут непосредственно превращаться в F -центры. Например, по низкотемпературному механизму Витола-Герша [4, 5] экситон в едином акте безызлучательно распадается на F -и H -центр.

В работе [6] один из авторов предложил цепной высокотемпературный механизм создания F -центров, согласно которому дивакансии (дипольные пары из анионной и катионной вакансий) непосредственно превращаются в F -центры (смотри ниже).

В настоящей работе при описании зависимости концентрации F -центров от времени облучения впервые в общем виде учтен процесс их непосредственного образования.

Кинетические модели накопления F -центров

Все анионные узлы кристалла могут находиться в трех состояниях:

- 1) „потенциальный центр“ некоторого сорта,
- 2) F -центр,
- 3) анионная вакансия (изолированная анионная вакансия).

Пусть N — концентрация „потенциальных центров“, n — концентрация F -центров, n_a — анионных вакансий. В исходном состоянии $N = N_0$. Анионные узлы могут переходить из одного состояния в другое. Предполагается, что вероятности перехода в единицу времени есть константы (константы скорости).

Схема I. (смотри табл. 1, клетка 1.1). Если вероятность перехода из одного состояния в другое характеризовать одной константой, то потребуется шесть констант скорости: a — превращения „потенциального центра“ в F -центр; α — F -центра в „потенциальный центр“; g — „потенциального центра“ в анионную вакансию; γ — анионной вакансии в „потенциальный центр“; b — захвата электрона анионной вакансией и превращения в F -центр; β — превращения F -центра в анионную вакансию.

В случае некаталитических и нецепных механизмов

$$N = N_0 - n - n_a, \quad (1)$$

и в рамках схемы I накопление F -центров описывается системой двух кинетических уравнений первого порядка

$$dn_a/dt = gN_0 - (b + g + \gamma)n_a + (\beta - g)n, \quad (2)$$

$$dn/dt = aN_0 + (b - a)n_a - (a + \alpha + \beta)n, \quad (3)$$

которая преобразуется в уравнение второго порядка:

$$d^2n/dt^2 + (a + b + g + \alpha + \beta + \gamma)(dn/dt) + [(a + g + \gamma)(b + \beta + \alpha) + (a - b)(\gamma - \alpha)]n = (ab + a\gamma + bg)N_0. \quad (4)$$

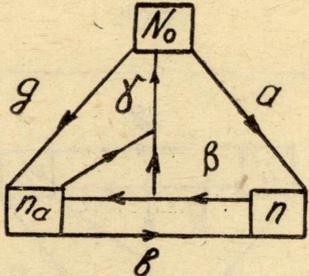
Схема II. Предыдущая схема обладает некоторыми недостатками. Во-первых, в решении уравнения (4) не удастся избавиться от радикалов, что затрудняет его анализ (табл. 1). Во-вторых,

Таблица 1

Параметры		$n = n_{\infty} \left(1 - \frac{A}{A-B} e^{-Bt} + \frac{B}{A-B} e^{-At} \right) + \frac{aN_0}{A-B} (e^{-Bt} - e^{-At})$				
№. №	Схема	A	B	C	$n_{\infty} = CN_0 / AB$	
1		$\frac{1}{2} (a + g + \gamma + b + \beta + \alpha) + \sqrt{\frac{1}{4} (a + g + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 - \frac{-(a-b)(\gamma-a)}{-(a+g+\gamma)(b+\beta+\alpha)}}$	$\frac{1}{2} (a + g + \gamma + b + \beta + \alpha) - \sqrt{\frac{1}{4} (a + g + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 - \frac{-(a-b)(\gamma-a)}{-(a+g+\gamma)(b+\beta+\alpha)}}$	$ab + a\gamma + bg$	$\frac{(ab + a\gamma + bg) N_0}{(a + g + \gamma)(b + \beta + \alpha) + (a - b)(\gamma - a)}$	
2	$a = 0$	$\frac{1}{2} (g + \gamma + b + \beta + \alpha) + \sqrt{\frac{1}{4} (g + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 + \frac{b(\gamma-a) - (g+\gamma)(b+\beta+\alpha)}{-(g+\gamma)(b+\beta+\alpha) - b}}$	$\frac{1}{2} (g + \gamma + b + \beta + \alpha) - \sqrt{\frac{1}{4} (g + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 + b}$	bg	$\frac{bg N_0}{(g + \gamma)(b + \beta + \alpha) - b(\gamma - a)}$	
3	$g = 0$	$\frac{1}{2} (a + \gamma + b + \beta + \alpha) + \sqrt{\frac{1}{4} (a + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 - \frac{-(a+\gamma)(b+\beta+\alpha)}{-(a+\gamma)(b+\beta+\alpha)}}$	$\frac{1}{2} (a + \gamma + b + \beta + \alpha) - \sqrt{\frac{1}{4} (a + \gamma + b + \beta + \alpha)^2 - \frac{-(a+\gamma)(b+\beta+\alpha)}{-(a+\gamma)(b+\beta+\alpha)}}$	$a(b + \gamma)$	$\frac{a(b + \gamma) N_0}{(a + \gamma)(b + \beta + \alpha) + (a - b)(\gamma - a)}$	

Продолжение таблицы 1

№№	1	2	3	4	5
4	$\gamma = a$	$a + g + \gamma$	$b + \beta + \gamma$	$ab + a\gamma - bg$	$\frac{(ab + a\gamma + bg) N_0}{(a + g + \gamma)(b + \beta + \gamma)}$
5	$\gamma = a$ $a = 0$	$g + \gamma$	$b + \beta + \gamma$	bg	$\frac{bg N_0}{(g + \gamma)(b + \beta + \gamma)}$
6	$\gamma = a$ $g = 0$	$a + \gamma$	$b + \beta + \gamma$	$a(b + \gamma)$	$\frac{a(b + \gamma) N_0}{(a + \gamma)(b + \beta + \gamma)}$
7		$a + g + \gamma$	$b + \beta$	$ab + a\gamma + bg$	$\frac{(ab + a\gamma + bg) N_0}{(a + g + \gamma)(b + \beta)}$
8	$a = 0$	$g + \gamma$	$b + \beta$	bg	$\frac{bg N_0}{(g + \gamma)(b + \beta)}$
9	$g = 0$	$a + \gamma$	$b + \beta$	$a(b + \gamma)$	$\frac{a(b + \gamma) N_0}{(a + \gamma)(b + \beta)}$

№№	1	2	3	4	5
10		γ	$b + \beta$	$ab + a\gamma + bg$	$\frac{(ab + a\gamma + bg) N_0}{\gamma(b + \beta)}$
11	$g = 0$	γ	$b + \beta$	$a(b + \gamma)$	$\frac{a(b + \gamma) N_0}{\gamma(b + \beta)}$

в схеме I очень важный процесс разрушения F -центров учитывается двумя константами: α и β . Экспериментально чаще всего измеряется полная вероятность разрушения F -центра.

В схеме II (табл. 1, клетка 7,1) β есть константа скорости разрушения F -центра, а γ —усредненная по сумме F -центров и анионных вакансий константа скорости возвращения их в источник, т. е. превращения их в „потенциальные центры“; a , b , g —имеют тот же смысл, что и в схеме I. Обозначим сумму анионных вакансий и F -центров через f ,

$$f \equiv n_a + n. \quad (5)$$

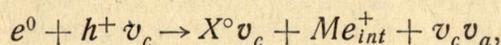
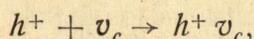
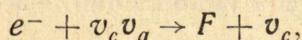
По схеме II накопление F -центров описывается системой кинетических уравнений первого порядка:

$$\begin{cases} df/dt = (a + g) N_0 - (a + g + \gamma) f, \\ dn/dt = aN_0 + (b - a) f - (b + \beta) n, \end{cases} \quad (6)$$

которая преобразуется в одно уравнение второго порядка:

$$\begin{aligned} d^2n/dt^2 + (a + b + g + \beta + \gamma) (dn/dt) + (a + g + \gamma) (b + \beta) n = \\ = (ab + a\gamma + bg) N_0. \end{aligned} \quad (7)$$

Схема III (табл. 1, клетка 10,1). В работе [6] предложен следующий механизм создания F -центров:



где $v_c v_a$ —дивакансия из катионной (v_c) и анионной (v_a) вакансий; e^- —электрон; h^+ —дырка; $X^0 v_c$ —атом галогена в катионной вакансии; Me_{int}^+ —междоузельный щелочный ион. По этому механизму „потенциальными центрами“ являются анионные узлы, входящие в дивакансии; а создание F -центров представляет неразветвленную цепную реакцию. В такой реакции при создании F -центра воспроизводится дивакансия. Поэтому можно считать концентрацию „потенциальных центров“ постоянной величиной

$$N = N_0.$$

Константы a , b , g , β , γ имеют тот же смысл, что и в схеме II. Тогда накопление F -центров по неразветвленной цепной реакции можно описать системой двух уравнений первого порядка:

$$df/dt = (a + g) N_0 - \gamma f, \quad (8)$$

$$dn/dt = aN_0 + bf - (b + \beta) n, \quad (9)$$

или одним уравнением второго порядка

$$d^2n/dt^2 + (b + \beta + \gamma) (dn/dt) + \gamma (b + \beta) n = (ab + a\gamma + bg) N_0. \quad (10)$$

Общее уравнение и его решения

Рассмотрение различных схем накопления F -центров (смотри например, ур. (4, 7, 10) позволило нам сделать следующее обобщение.

Если анионные узлы кристалла могут находиться только в трех состояниях: „потенциальный центр“, F -центр, анионная вакансия,—то зависимость концентрации F -центров от времени облучения описывается уравнением

$$d^2n/dt^2 + (A + B) (dn/dt) + A \cdot Bn = CN_0, \quad (11)$$

где N_0 — исходная концентрация „потенциальных центров“; A, B, C — комбинации констант скорости. Для рассмотренных схем I, II, III выражения для A, B, C через константы скорости приведены в табл. 1.

Решая уравнение (11) с начальными условиями

$$\text{при } t=0 \quad n=0, \quad dn/dt = aN_0, \quad (12)$$

получаем общую для схем I, II, III формулу зависимости концентрации F -центров от времени облучения

$$n = \frac{CN_0}{AB} \left(1 - \frac{A}{A-B} e^{-Bt} + \frac{B}{A-B} e^{-At} \right) + \frac{aN_0}{A-B} (e^{-Bt} - e^{-At}). \quad (13)$$

В частном случае, если $A=B$, то

$$n = (CN_0/A^2)(1 - e^{-At} - Ate^{-At}) + aN_0te^{-At}. \quad (14)$$

Согласно (13) накопление F -центров заканчивается насыщением их концентрации на уровне:

$$n_\infty = CN_0/AB. \quad (15)$$

Конкретные выражения для n_∞ при различных схемах приведены в табл. 1.

Форма кривой накопления F -центров

Из уравнения (13) находим выражения для первой, второй и третьей производных концентраций F -центров по времени. Найдем времена облучения, при которых соответствующие производные обращаются в нуль. Для первой производной

$$t_{01} = \frac{1}{A-B} \ln \frac{A-C/a}{B-C/a}, \quad (16)$$

для второй производной

$$t_{02} = \frac{1}{A-B} \ln \frac{(A-C/a)A}{(B-C/a)B}, \quad (17)$$

для третьей производной

$$t_{03} = \frac{1}{A-B} \ln \frac{(A-C/a) \cdot A^2}{(B-C/a) B^2}. \quad (18)$$

В случае $A=B$ t_{01}, t_{02}, t_{03} равны соответственно:

$$t_{01} = \frac{1}{A-C/a}; \quad t_{02} = \frac{1}{A-C/a} + \frac{1}{A}; \quad t_{03} = \frac{1}{A-C/a} + \frac{2}{A}. \quad (19)$$

Из (16), (17), (18) находим, что первая производная $dn/dt = 0$ при условии:

$$C/a < B \quad \text{и} \quad C/A < A, \quad (20)$$

вторая производная $d^2n/dt^2 = 0$ при условии

$$C/a < B \quad \text{и} \quad C/a < A$$

или

$$C/a > A + B, \quad (21)$$

третья производная $d^3n/dt^3 = 0$ при условии

$$C/a < B \quad \text{и} \quad C/a < A$$

или

(22)

$$C/a > A + B - \frac{B}{1 + B/A}$$

Из (16), (17), (18), (20), (21), (22), следует, что при создании F -центров из „потенциальных центров“ одного сорта зависимость их концентрации от времени облучения может иметь четыре формы (табл. 2, рис. 1, 2, 3, 4).

Действительно возможны четыре случая:

1. При

$$C/a < B \text{ и } C/a < A \quad (23)$$

могут равняться нулю все три производные. Этому случаю соответствует кривая с максимумом, представленная в табл. 2 на рис. 1.

2. При

$$B < C/a < A + B - \frac{B}{1 + B/A} \quad (24)$$

или

$$A < C/a < A + B - \frac{B}{1 + B/A}$$

ни одна из производных не может быть равна нулю. Этому случаю соответствует кривая, представленная в табл. 2, на рис. 2, и накопление F -центров происходит по закону, близкому к $(1 - \exp)$.

3. При

$$A + B - \frac{B}{1 + B/A} < C/a < A + B \quad (25)$$

только третья производная может равняться нулю. Этому случаю соответствует кривая, представленная в табл. 2, на рис. 3, и накопление F -центров идет по двухстадийному закону, типичному для LiF и NaCl . Таким образом, для объяснения подобных экспериментальных кривых нет необходимости предполагать одновременное действие двух механизмов создания F -центров.

4. При

$$C/a > A + B$$

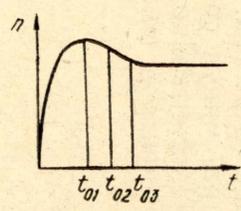
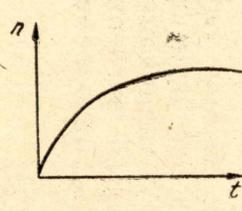
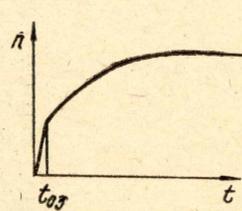
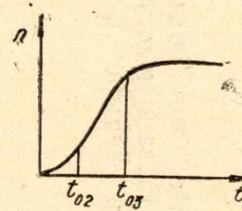
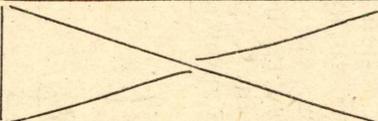
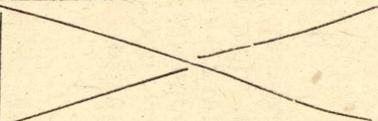
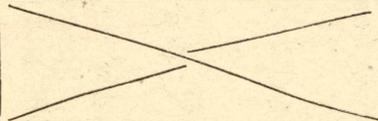
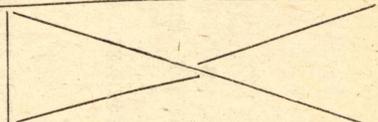
могут равняться нулю вторая и третья производные. Этому случаю соответствует кривая, представленная в табл. 2, рис. 4, и накопление F -центров происходит по кривой с индукционным периодом.

Следует отметить, что кривая 4 будет наблюдаться всегда, если вероятность непосредственного образования F -центра, минуя состояние „анионная вакансия“, равна нулю (табл. 2). Действительно, при $\alpha = 0$ формула (13) упрощается, и накопление F -центров идет по закону

$$\begin{aligned} n &= \frac{CN_0}{AB} \left(1 - \frac{A}{A-B} e^{-Bt} + \frac{B}{A-B} e^{-At} \right) = \\ &= \frac{CN_0}{AB} - \frac{CN_0}{A-B} \left(\frac{e^{-Bt}}{B} - \frac{e^{-At}}{A} \right), \end{aligned}$$

который ранее получен в работе [3].

В табл. 2. для различных схем записаны конкретные условия реализации, соответствующей кривой накопления. Зачеркнутые клетки соответствуют невозможным случаям. Клетки, обозначенные цифрами 1.2; 1.3; 1.4; 3.2; 3.3; 3.4; 4.4; 7.3; 7.4; не заполнены из-за громоздкости соответствующих выражений. Последние легко получаются из общих условий.

Форма кривой накопления F-центров					
Условие		$C/a < A$ и $C/a < B$	$A < C/a < A+B-AB/(A+B)$ или $B < C/a < A+B-AB/(A+B)$	$A+B-AB/(A+B) < C/a < A+B$	$C/a > A+B$
Схема					
№№	1	2	3	4	5
1	сх 1	1.2	1.3	1.4	$bg > a(a+g+a+\beta)$
2	$a=0$				всегда выполняется
3	$g=0$	3.2	3.3	3.4	
4	$\gamma=a$	$b < a$ и $bg < a\beta$	4.3	4.4	$bg > a(a+g+\gamma+\beta)$

Продолжение таблицы 2

№№	1	2	3	4	5
5	$\gamma = a$ $a = 0$				всегда выполняется
6	$\gamma = a$ $g = 0$	$b < a$	$b > a$		
7	сх. II	$b < a$ и $a\gamma + bg < a\beta$	7.3	7.4	$bg > a(a + g + \beta)$
8	$a = 0$				всегда выполняется
9	$g = 0$	$b < a$ и $\gamma < \beta$	$a < b < a + \frac{(b + \beta)^2}{a + \gamma + b + \beta}$ или $\beta < \gamma < \beta + \frac{(a + \gamma)^2}{a + \gamma + b + \beta}$	$\gamma b > a(a + \gamma + \beta) + \beta(b + \beta)$	
10	сх. III		$\frac{bg}{a} < \beta - \frac{\gamma(b + \beta)}{\gamma + b + \beta}$	$\beta - \frac{\gamma(b + \beta)}{\gamma + b + \beta} < \frac{bg}{a} < \beta$	$bg > a\beta$
11	$g = 0$		$b + \beta > \gamma$	$b + \beta < \gamma$	

ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, R. Smoluchowski. *Phys. Rev.*, 121, 484 (1961).
2. F. Fisher. *Zs, Physik*, 1959.
3. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян, Л. И. Рощина. Теоретич. и эксперим. химия (в печати) 1968. Д. И. Вайсбурд. Автореферат диссертации. Ташкент, 1966.
4. H. Hersh, *Phys. Rev.*, 148, № 2, 1966.
5. И. К. Витол. *Изв. АН, сер. физ.*, 30, № 4, 564, 1966.
6. Д. И. Вайсбурд, С. М. Минаев, Н. Л. Терентьев. *Изв. АН, сер. физ.* (в печати). Труды 17 Совещания по люминесценции, Иркутск, 1968.