

На правах рукописи

ВИЛЬЧИНСКАЯ СВЕТЛАНА СЕРГЕЕВНА

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ПЕРВИЧНЫХ ДЕФЕКТОВ СО
СТРУКТУРНЫМИ НАРУШЕНИЯМИ В ИОННЫХ
КРИСТАЛЛАХ**

Специальность 01.04.07 - физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук**

Томск 2005

Работа выполнена в Томском политехническом университете
на кафедре лазерной и световой техники электрофизического факультета

- Научный руководитель: доктор физико-математических наук,
профессор, заслуженный деятель науки РФ
Лисицын Виктор Михайлович
- Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор
Яковлев Виктор Юрьевич
кандидат физико-математических наук,
Гриценко Борис Петрович
- Ведущая организация: ***Иркутский государственный университет,
г. Иркутск***

Защита состоится 14 декабря 2005 г. в 15 часов на заседании диссертационного Совета Д212.269.02 при Томском политехническом университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина, 30.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Томского политехнического университета.

Автореферат разослан « » ноября 2005 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор физико-математических наук

Коровкин М.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ И СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Радиационное воздействие на твердофазные вещества приводит к значительному изменению их физико-химических свойств. Поэтому важны исследования, направленные на установление природы процессов, приводящих к изменению свойств, с целью поиска путей управления этими процессами.

При исследовании радиационных эффектов в широкощелевых материалах наибольший прогресс достигнут в понимании процессов генерации первичной радиационной дефектности в чистых кристаллах щелочных галогенидов, фторидах щелочноземельных металлов, некоторых оксидных материалах. Однако, даже в номинально чистых материалах существует большое количество дефектов структуры решетки, образующихся при их синтезе, не говоря уже о тех, в которые специально вводятся различные примеси. Каждый такой дефект приводит к значительным локальным деформациям решетки, их суммарное влияние из-за большого количества и высокой эффективности взаимодействия с подвижными электронными возбуждениями в ионных кристаллах может быть очень существенным. В таких кристаллах происходит неоднородное по объему выделение поглощенной энергии радиации, реализуется сложная картина реакций взаимодействия генерируемых облучением первичных дефектов между собой и существующей или накопленной длительным облучением дефектностью. Это может приводить к разрушению и электрическому пробое диэлектрика в местах скопления неоднородностей, изменению скоростей химических реакций, образованию локализованных и автолокализованных экситоноподобных состояний, возбуждению собственной и примесной люминесценции, изменению исходной дефектной структуры материала, накоплению новых собственных и примесных центров окраски и другим эффектам. Итоговый результат радиационно-стимулированных процессов в таких реальных кристаллах может очень сильно отличаться от результатов полученных при исследовании чистых материалов. Поэтому без знания процессов влияния дефектов на стимулированные радиацией реакции невозможно прогнозировать поведение материалов и изделий в радиационных полях, разрабатывать технологии получения новых материалов с заданными свойствами, модификации их свойств с использованием радиации.

ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью настоящей работы является изучение закономерности взаимодействия первичных дефектов с существующими на примере щелочно-галогидных кристал-

лов (ЩГК) с гомологическими примесями и кристалла MgF_2 с предварительно наведенными F-центрами методами импульсной спектрометрии.

Для достижения поставленной цели было необходимо решение следующих задач:

- 1) исследовать процессы взаимодействия первичных радиационных дефектов с тяжелыми гомологическими анионными примесями в смешанных (сильнолегированных) ионных кристаллах.
- 2) исследовать ядерные конфигурации локализованных электронных возбуждений в смешанных ионных кристаллах.
- 3) исследовать процессы взаимодействия первичных дефектов с присутствующими в образцах кристалла MgF_2 .

Указанные задачи решались при выполнении работ по программе «Университеты России», тема «Радиационно-химические процессы в смешанных ионных кристаллах» (2004 -2005гг., рук. - доц. Корепанов В.И.); гранту РФФИ «Катастрофические процессы в материалах при возбуждении мощными импульсами потоков электронного и лазерного излучения» (2004- 2005гг., проект 04-02-16339, рук. - проф. Лисицын В.М.); по плану ТПУ, тема «Исследование нестационарных процессов в материалах при импульсных лазерных и электронных воздействиях». (2003-2005гг., рук. - проф. Лисицын В.М., № Гос. рег.: 01200315128).

НАУЧНАЯ НОВИЗНА

1. Впервые проведены детальные исследования спектральных и кинетических характеристик люминесценции сильнолегированных кристаллов $KCl:Br$ и $KCl:I$ при возбуждении сильноточным электронным пучком (СЭП) наносекундной длительности в широком временном ($10^{-8} - 10^{-2}$ с) и температурном (27-300 К) диапазонах; ряд исследований проведен с использованием каскадного возбуждения.
2. Обнаружены новые полосы люминесценции в спектрах импульсной катодолюминесценции (ИКЛ) в кристаллах $KCl:I$ с максимумом при 3.8 эВ, $KCl:Br$ с максимумами при 2.15, 2.8 эВ.
3. Впервые проведены исследования температурных зависимостей времени затухания (τ), интенсивности свечения (I), и высвеченных светосумм (S) компонентов затухания полосы 3.8 и 3.4 эВ в кристаллах $KCl:I$, длинновременного компонента затухания полосы 3.6 эВ в $KCl:Br$; температурных зависимостей интенсивности ИКЛ, τ , I , S медленного компонента затухания свечения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в кристалле MgF_2 .

4. Получены новые доказательства существования влияния дефектов структуры на топографию локализации электронных возбуждений в ЩГК, MgF_2 .

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ

Полученные экспериментальные результаты могут быть использованы при построении моделей прогнозирования поведения материалов в поле радиации, для разработки методов управления радиационной стойкостью и модификации их свойств, для создания новых методов контроля дефектной структуры конденсированных сред, их анализа при возбуждении исследуемого материала сильноточным электронным пучком.

Закономерности, полученные для модельных кристаллов, могут быть использованы для интерпретации явлений, наблюдаемых в других типах веществ: оксидах, стеклах, минералах, в том числе уже нашедших практическое применение в качестве детекторов в термолюминесцентных и термоэмиссионных дозиметрах, люминесцентных индикаторов излучения, сред для записи и хранения информации, активных сред для лазеров на центрах окраски и в других качествах. Особо следует подчеркнуть возможности использования полученных результатов в качестве научной базы для развития импульсного катодолюминесцентного анализа природных объектов, минералов.

ЗАЩИЩАЕМЫЕ ПОЛОЖЕНИЯ:

1. Полосы люминесценции 3.8 эВ и 3.4 эВ в кристалле $KCl:I$ и полоса люминесценции 3.6 эВ в кристалле $KCl:Br$ обусловлены излучательным распадом экситонов, локализованных около димеров примеси.
2. В кристаллах $KCl:I$ и $KCl:Br$ создается одинаковый набор локализованных экситонов. Влияние размера примеси сводится лишь к незначительному смещению максимумов полос и изменению кинетических характеристик их свечения.
3. Взаимодействие электронных возбуждений с центрами окраски в кристалле MgF_2 влияет на топографию их локализации, стимулирует $F \rightarrow F_2$, $F_2 \leftrightarrow F_2$ реакции, возбуждает синглетную и триплетную (при $T > 150$ К) люминесценцию F_2 -центров. Взаимодействие созданных за импульс H -центров с F_2 -центрами приводит к разрушению F_2 -центров и возбуждению их люминесценции при $T > 180$ К.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД

Результаты, изложенные в диссертации, получены лично автором, а также совместно с сотрудниками кафедры лазерной и световой техники электрофизического факультета Томского политехнического университета, и отражены в совместных публикациях. Личный вклад автора включает участие в постановке задачи ис-

следования и планировании эксперимента, в проведении комплекса экспериментальных исследований по изучению излучательных и абсорбционных свойств отобранных групп минералов, в обсуждении и анализе полученных данных.

АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Результаты настоящей работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях и семинарах: 12-ой международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 2003), 9-ой международной конференции «Физико-химические процессы в неорганических материалах» (Кемерово, 2004), 4-ой международной конференции «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах» (Томск, 2004), школе-семинаре «Люминесценция и сопутствующие явления» (Иркутск, 2000), 6-ой, 8-ой, 9-ой международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» (Томск, 2000, 2002, 2003), региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике (Владивосток, 2003), научно-технической конференции студентов электрофизического факультета (Томск, 1999), 8-ой международной конференции по физике твердого тела (Алматы, Казахстан, 2004), 7-ом Российско-Китайском симпозиуме по лазерной физике и лазерным технологиям (Томск, 2004), 6-ой, 10-й всероссийских научных конференциях студентов физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 2000, Москва, 2004), международной конференции «Спектроскопия вакуумного ультрафиолета и взаимодействие излучения с конденсированной материей» (Иркутск, 2005).

ПУБЛИКАЦИИ

Научные результаты, представленные в диссертации опубликованы в 15 печатных работах (1 статья в рецензируемом журнале, 8 статей в сборниках трудов конференций, 6 тезисов докладов всероссийских и международных конференций).

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы из 132 наименований, изложена на 127 страницах машинописного текста, содержит 50 рисунков, 7 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** дана общая характеристика, анализ современного состояния проблемы, обоснована актуальность темы, сформулированы цели и задачи исследования, научные положения, выносимые на защиту, научная новизна и практическая значимость.

В первой главе диссертации представлен обзор основных сведений о свойствах первичной радиационной дефектности в чистых и примесных ионных кристаллах. Показано, что введение гомологических примесей (легких катионов или тяжелых анионов) в ЩГК приводит к образованию околопримесных экситонов. Анализ литературных данных позволил обозначить круг нерешенных проблем в исследованиях взаимодействия электронных возбуждений с дефектами решетки, обосновать цели и задачи диссертационного исследования, пути их решения.

Во второй главе приведено описание использованной для исследований методики импульсной катодолюминесцентной спектрометрии с наносекундным временным разрешением, экспериментальной техники. Для исследования свечения и оптического поглощения использовался импульсный оптический спектрометр со следующими характеристиками: спектральная область – 200...1200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон – 20...700 К; длительность импульса на полувысоте – 5...10 нс; плотность тока пучка электронов – 0.1...1000 А/см²; максимальная энергия электронов – 0.4 МэВ. Возбуждение образцов осуществлялось при плотности энергии электронного пучка менее $2 \cdot 10^{-1}$ Дж/см² в вакууме при давлении 10^{-4} Па. Световой сигнал, прошедший через монохроматор, регистрировался фотоэлектронным умножителем (ФЭУ-97, 118, 39, 83), сигнал с ФЭУ фиксировался цифровым запоминающим осциллографом (Tektronix TDS 2022).

Подробно описана методика обработки результатов кинетических измерений. Приведено описание градуировки спектральной чувствительности измерительного тракта спектрометра.

Третья глава содержит описание особенностей взаимодействия первичной дефектности с дефектами – анионами гомологами с большей массой, чем матричные, в щелочногалоидных кристаллах. Описаны результаты исследования ИКЛ кристаллов KCl:I и KCl:Br при температурах 27 – 300 К, во временном интервале 10^{-8} - 10^{-1} с. Обсуждается природа впервые обнаруженных полос свечения. Исследована релаксация короткоживущих околопримесных экситонов при оптическом их довозбуждении в кристаллах KCl:I и KCl:Br. Обнаружены и исследованы олодимерные экситоны.

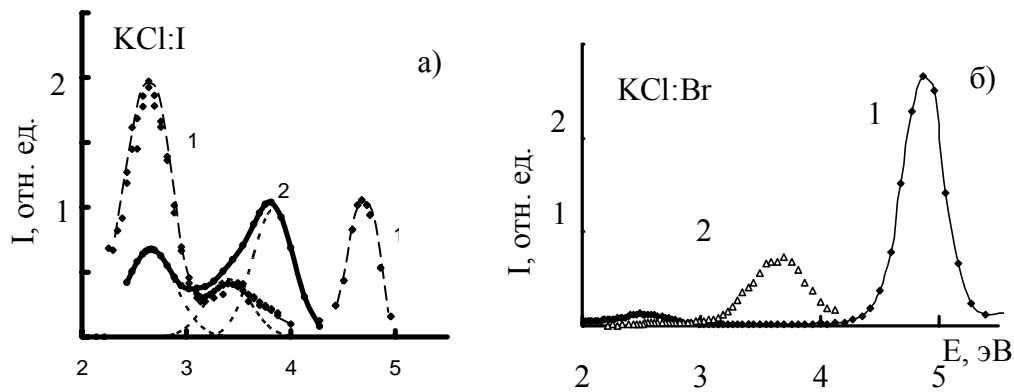


Рис. 1. Спектры ИКЛ кристаллов KCl:I (а) и KCl:Br (б), измеренные при $T=27\text{K}$ через 10 нс (кривые 1), через 1 мкс (а, кривая 2), через 4 мкс (б, кривая 2) после окончания воздействия СЭП. На рис. а) полоса 4.64 эВ уменьшена в 50 раз.

При низких температурах в ЩГК с анионными гомологическими примесями наряду с собственными, обнаружены экситоны, связанные с примесью, околопримесные экситоны. Новые по сравнению с неактивированными кристаллами типы экситонов обуславливают появление в спектрах ЩГК дополнительных полос поглощения и свечения.

В спектре ИКЛ кристалла KCl:I измеренном при 27 К через 10 нс после окончания воздействия СЭП выделяют три основные полосы свечения локализованных экситонов с максимумами при 4.64 эВ, 3.4 эВ, 2.64 эВ, обусловленные присутствием примеси йода (рис. 1а, кривая 1). Полоса 2.64 эВ обусловлена свечением мономеров, а полоса 4.64 свечением димеров йода. Природа полосы свечения 3.4 эВ не установлена.

Помимо изученных ранее полос в кристаллах KCl:I нами обнаружена интенсивная полоса с максимумом при 3.8 эВ. На рис. 1а (кривая 2) представлен спектр свечения, измеренный нами через 1 мкс после действия СЭП. Спектр состоит из основных полос 2.64 и 3.8 эВ, причем полоса 3.8 эВ в спектре является доминирующей. Кинетика затухания свечения в максимуме полосы 3.8 эВ в KCl:I содержит два компонента с характеристическими временами при 27 К: $\tau_1 = 1$ мкс и $\tau_2 = 8$ мкс.

Для выяснения природы полос в области 3 – 4 эВ были исследованы спектры люминесценции с разной концентрацией йода (рис. 2). Из полученных результатов вытекает квадратичный характер зависимости светосумм люминесценции полос 3.8 эВ и 3.4 эВ от концентрации примеси йода в кристалле KCl. Поэтому, логично полосы 3.4 эВ и 3.8 эВ приписать свечению экситонов, локализованных димерами йода.

Мы исследовали температурные зависимости τ_i , интенсивностей свечения I_i и светосумм компонентов затухания полос 3.4 и 3.8 эВ (рис. 3, 4). Совпадение температур начала уменьшения τ_i и роста амплитудных значений интенсивностей свечения компонентов затухания свечения (150К) указывает на то, что уменьшение всех τ , скорее всего, связано с повышением вероятностей теплового заброса электрона с метастабильного на разрешенные правилами отбора излучательные уровни.

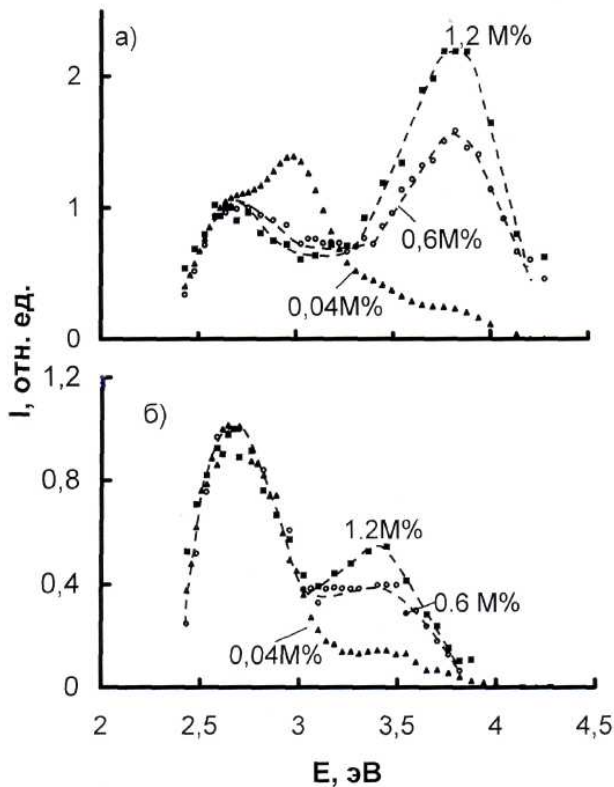


Рис. 2. Спектры ИКЛ при $T = 27\text{K}$ в KCl:I для концентраций йода: 1.2M%, 0.6M%, 0.04M%, измеренные через 1 мкс (а), 25 мкс (б), после окончания воздействия СЭП.

Поэтому вычисленные энергии активации 0,12 эВ и 0,15 эВ соответствуют энергии тепловой активации электронов на излучательные уровни в соответствии с вероятностями $P_i = 1/\tau_i \sim \exp(-\Delta E_i/kT)$.

Уменьшение S_i обоих компонентов свечения полосы 3.8 эВ происходит при $T > 170\text{ K}$, очевидно, в результате увеличения вероятности безызлучательных переходов, то есть имеет место тушение люминесценции. Совпадение температуры начала тушения с температурой реориентации V_k -центров в KCl (173 K) дает основание для предположения о связи процессов тушения и реориентации V_k -центров. Такая связь может существовать только в том случае, когда ядром ответственного за эту полосу экситона является собственный молекулярный ион Cl_2^- .

Совокупность приведенных результатов исследований свидетельствует о том, что обнаруженная нами полоса 3.8 эВ обусловлена излучательным распадом экситоноподобного центра, находящегося в триплетном излучательном состоянии и локализованного примесью йода. Об этом свидетельствуют следующие значения параметров люминесценции: большой стоксов сдвиг полосы излучения относительно фундаментального поглощения; длительное по времени и многокомпонентное по характеру затухание свечения, что говорит о запрещенных правилами отбора переходах. Свечение в полосе 3.8 эВ связано с наличием примеси: свето-

ператур начала уменьшения τ_i и роста амплитудных значений интенсивностей свечения компонентов затухания свечения (150К) указывает на то, что уменьшение всех τ , скорее всего, связано с повышением вероятностей теплового заброса электрона с метастабильного на разрешенные правилами отбора излучательные уровни. Поэтому вычисленные энергии активации 0,12 эВ и 0,15 эВ соответствуют энергии тепловой активации электронов на излучательные уровни в соответствии с вероятностями $P_i = 1/\tau_i \sim \exp(-\Delta E_i/kT)$.

Уменьшение S_i обоих компонентов свечения полосы 3.8 эВ происходит при $T > 170\text{ K}$, очевидно, в результате увеличения вероятности безызлучательных переходов, то есть имеет место тушение люминесценции. Совпадение температуры начала тушения с температурой реориентации V_k -центров в KCl (173 K) дает

основание для предположения о связи процессов тушения и реориентации V_k -центров. Такая связь может существовать только в том случае, когда ядром ответственного за эту полосу экситона является собственный молекулярный ион Cl_2^- .

Совокупность приведенных результатов исследований свидетельствует о том, что обнаруженная нами полоса 3.8 эВ обусловлена излучательным распадом экситоноподобного центра, находящегося в триплетном излучательном состоянии и локализованного примесью йода. Об этом свидетельствуют следующие значения параметров люминесценции: большой стоксов сдвиг полосы излучения относительно фундаментального поглощения; длительное по времени и многокомпонентное по характеру затухание свечения, что говорит о запрещенных правилами отбора переходах. Свечение в полосе 3.8 эВ связано с наличием примеси: свето-

сумма свечения пропорциональна квадрату концентрации примеси йода в кристалле.

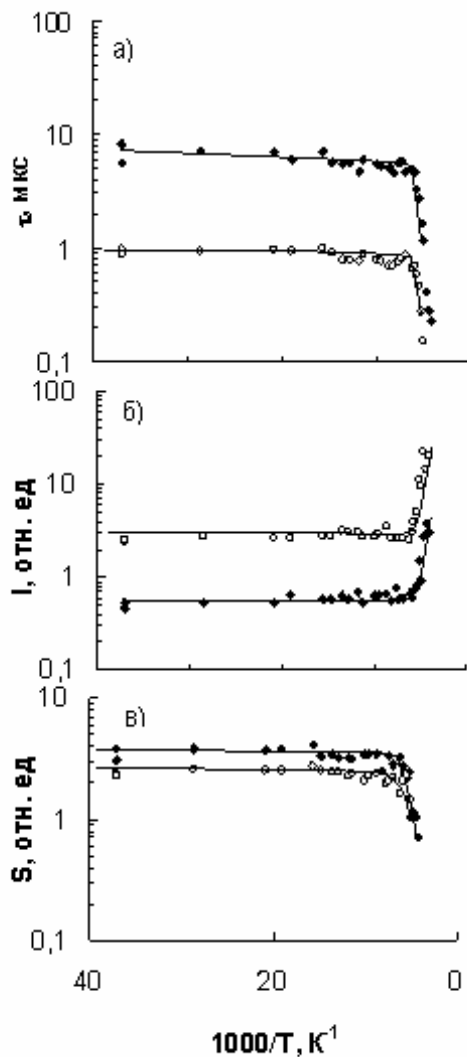


Рис. 3. Температурные зависимости времени затухания (а), интенсивностей свечения (б), и светосумм (в) компонентов затухания полосы 3.8 эВ в KCl:I. ■ - компонент с $\tau_2=8$ мкс, ○ - компонент с $\tau_1=1$ мкс (при 27 К).

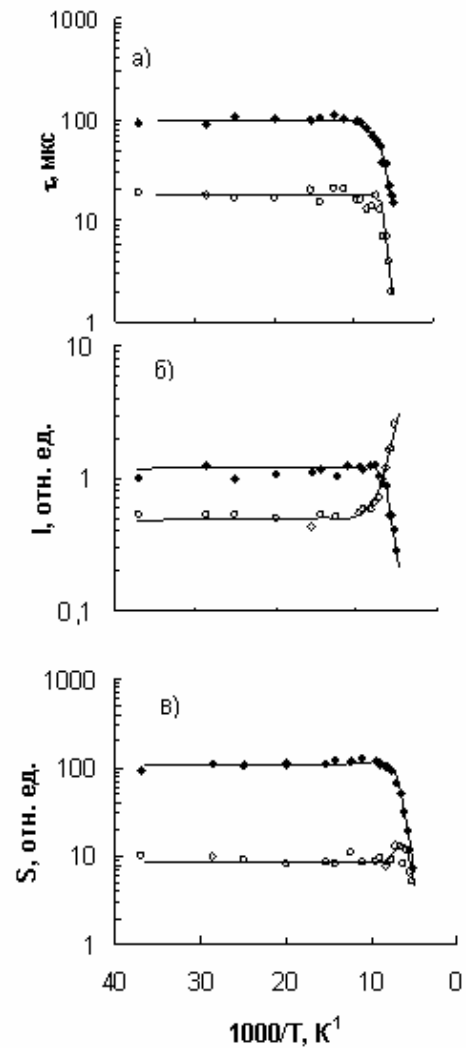


Рис. 4. Температурные зависимости τ_i (а), интенсивностей свечения I_i (б), и высвеченных светосумм $S_i = I_i \cdot \tau_i$ (в) компонентов затухания полосы на 3.4 эВ в KCl:I. ■ - компонент с $\tau_3=100$ мкс, ○ - компонент с $\tau_2=20$ мкс (при 27 К).

В кристаллах KCl:I, как описано в литературе, излучательным переходам локализованных экситонов, ядром которых являются димеры примеси йода $(I_2^-)^*$ соответствует полоса 4.64 эВ. Эта полоса имеет два компонента, соответствующих синглетному и триплетному переходам в экситонах. Для этих экситонов обнаружена характерная для таких экситонов полоса поглощения в инфракрасной области спектра. По-видимому, других полос излучения соответствующих такому типу экситона быть не должно. Учитывая этот факт, можно предположить, что полосы 3.4 эВ и 3.8 эВ соответствуют релаксированным экситонам с ядром состоящим из

ионов основы (Cl_2^-), возмущенных близкорасположенными димерами йода - I_2^- ионами. Другими словами, ядерная конфигурация описываемого экситона, вероятнее всего, околопримесная. Таких околопримесных конфигураций может быть достаточно много, и они проявляются в спектрах ИКЛ кристалла в виде полос с разными спектрально-кинетическими характеристиками.

Под действием единичного импульса радиации в кристалле KCl:Br при 27 К возбуждается свечение локализованных экситонов, связанных с примесью брома, в спектре которого преобладают полосы 4.8 эВ, 3.6 эВ, 2.5 эВ (рис. 1б). Затухание свечения происходит в нано- и микросекундных временных интервалах. Полосы 4.8 эВ и 3.6 эВ обусловлены свечением димеров йода. Излучение в спектральной области 2 – 3 эВ практически не изучено.

На рис. 5 представлен спектр ИКЛ кристалла в области 2 – 3 эВ, измеренный

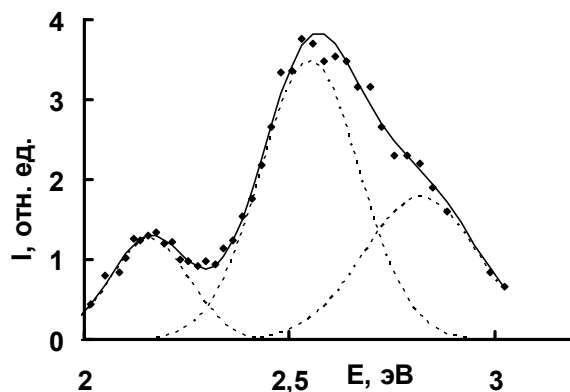


Рис. 5. Спектр ИКЛ KCl:Br , измеренный при $T=27\text{K}$, ч/з 10 нс после окончания воздействия СЭП.

нами при 27 К, ч/з 10 нс после окончания воздействия СЭП. Спектр состоит из полос 2.15 эВ, 2.55 эВ, 2.8 эВ с полуширинами 0.22 эВ, 0.3 эВ, 0.37 эВ, соответственно. После окончания возбуждения свечение во всех трех полосах затухает с $\tau < 20$ нс.

Нами проведены исследования природы полос свечения на 3.6 эВ и 4.8 эВ в кристалле KCl:Br методом импульсной люминесценции спектрометрии с двойным возбуждением кристалла. Воздействие импульса лазерного излучения приводило к резкому спаду индуцированного импульсом СЭП свечения в области 3.6 эВ и короткой вспышке свечения на 4.8 эВ (рис.6). Это показывает, что центры, ответственные за эти два типа свечения имеют разную природу.

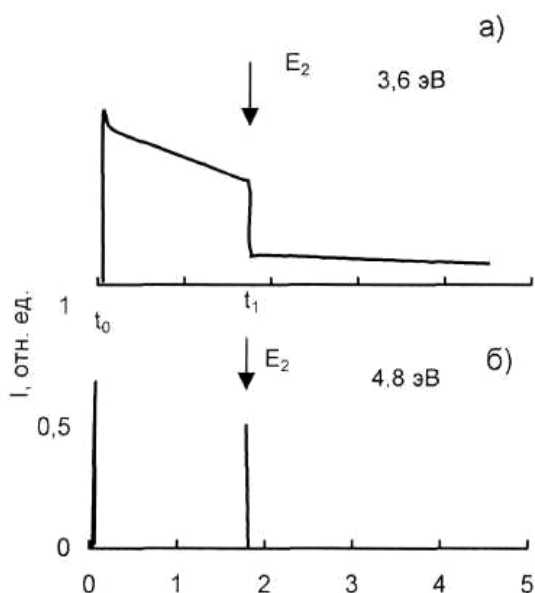


Рис. 6. Осциллограммы изменения интенсивностей люминесценции в максимумах полос 3.6 эВ (а) и 4.8 эВ (б) при довозбуждении импульсом рубинового лазера в KCl:Br . t_0 - момент импульса электронов, t_1 - момент импульса лазера.

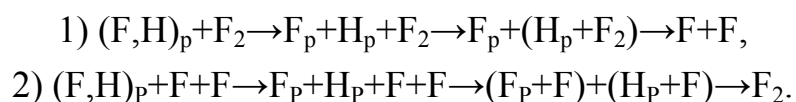
Но в то же время оба центра связаны с наличием димера Br в KCl . Мы полагаем, что один из этих центров представляет собою димерное состояние примесного экситона с ядром в виде Br_2^- , другой - околопримесный экситон с ядром в виде Cl_2^- . Скорее всего последнему экситону принадлежит свечение на 3.6 эВ, его возбуждение приводит к реориентации ядра, образованию примесного димерного экситона с малым временем жизни.

Из сопоставления спектров ИКЛ KCl:I и KCl:Br следует, что в этих кристаллах экситонное свечение имеет схожий спектральный состав. Такое совпадение представляется ожидаемым, так как локализованные экситоны, имеющие одинаковую конфигурацию ядер в обеих системах, должны иметь близкие по параметрам полосы ИКЛ. В свою очередь схожесть конфигураций ядер легко объясняется одинаковым характером релаксации решетки вокруг примесей I и Br , так как они оба тяжелее аниона основы кристалла KCl . Разница заключается только в степени деформации решетки. По этим причинам близки по спектральным характеристикам полосы 4.8 эВ в KCl:Br и 4.64 эВ в KCl:I , так как они обусловлены свечением димеров, соответственно Br и I . Полоса 3.6 эВ в KCl:Br , по-видимому, может быть аналогом полос 3.4 эВ и (или) 3.8 эВ в KCl:I , обусловленных свечением околодимерных экситонов; полоса 2.5 эВ в KCl:Br является аналогом полосы 2.64 эВ в KCl:I : эти полосы обусловлены свечением гетероядерных экситонов.

В четвертой главе обсуждаются детали процессов разрушения и образования F - и F_2 -центров окраски, при взаимодействии ЭВ в кристалле MgF_2 . Приведено описание результатов исследования ИКЛ кристалла MgF_2 .

Для исследований использовались кристаллы MgF_2 с предварительно навешенными электронным облучением центрами окраски. Значения параметров центров приведены в табл. 1.

Стационарными исследованиями установлено, что возбуждение кристалла MgF_2 приводит к появлению люминесценции и $\text{F} \leftrightarrow \text{F}_2$ и $\text{F}_2 \leftrightarrow \text{F}_2$ преобразованиям. Установлено, что процессы преобразования $\text{F} \leftrightarrow \text{F}_2$ описываются реакциями:



Мы изучили детали процессов разрушения и образования F - и F_2 -центров окраски, при взаимодействии электронных возбуждений в кристалле MgF_2 . Информация о преобразовании дефектов извлекалась из исследования изменения поглощения в полосах F_2 -центров после воздействия одиночного импульса электронов.

Таблица. 1.

Значения параметров центров окраски в MgF_2 при 300К.

Тип центра	Поглощение (E, эВ)	Излучение (E, эВ)
F	4.86	-
$F_2(C_1)$	4.68, 3.1	2.1, 2.25
$F_2(C_{2h})$	5.06, 3.35	2.95, 1.44
$F_2(D_{2h})$	3.5, 3.87	2.73, 1.38

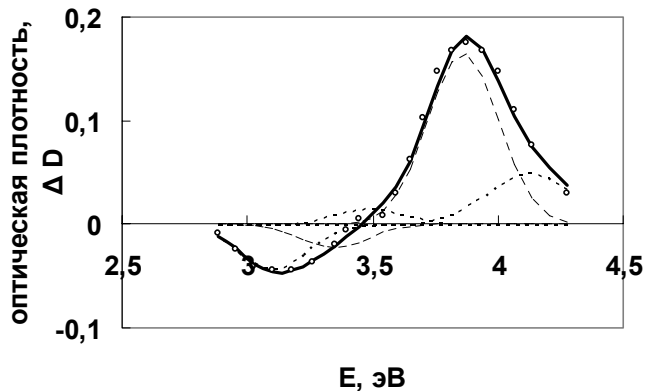


Рис. 7. Спектры изменения поглощения облученного кристалла MgF_2 , измеренные через 5мкс после окончания воздействия СЭП при 300К.

Результаты исследований показали, что взаимодействие электронных возбуждений с F_2 -центрами приводит к быстрым процессам взаимных $F_2 \leftrightarrow F_2$ преобразований, существенному изменению исходного соотношения концентраций, с последующим медленным восстановлением соотношения исходных равновесных концентраций центров в секундном временном диапазоне при 300К.

Таким образом, доминирующее количество созданных радиацией дефектов во время действия импульса радиации участвуют в процессах преобразования $F \rightarrow F_2$ и $F_2 \rightarrow F_2$. Это означает, что электронейтральные по отношению к заряду узлов решетки F и F_2 -центры являются эффективными центрами захвата первичных дефектов решетки.

Нами впервые подробно изучены спектры ИКЛ, температурные и другие свойства этих спектров в кристалле MgF_2 с наведенными F_2 -центрами. Спектр ИКЛ MgF_2 , измеренный нами при 30 К, через 10 нс после окончания импульса СЭП представлен на рис. 8. Разложение спектра на элементарные гауссовы полосы позволяет выделить четыре полосы свечения. Природа полос изучена ранее. В спектре имеются полосы свечения $F_2(C_{2h})$ -центров (2.95 эВ), $F_2(D_{2h})$ -центров (2.73

Воздействие облучением приводит к изменению спектра; меняется величина и соотношение полос. На рис. 7 приведена разность спектров поглощения, измеренных через 5 мкс и до начала возбуждения СЭП. Отрицательные значения оптической плотности соответствуют полосам поглощения разрушенных за импульс центров, а положительные - полосам поглощения созданных. Кинетики изменения поглощения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров имеют сложный вид, по кривым можно проследить динамику разрушения и образования обоих типов центров после воздействия одиночного импульса электронов.

эВ) и $F_2(C_1)$ -центров (2.1 эВ и 2.25 эВ). При низких температурах полосы люминесценции этих центров содержат только наносекундные компоненты затухания (время затухания свечения при 30 К во всем исследованном спектральном диапазоне составляет $\tau < 20$ нс). При температуре кристалла при облучении выше 150 К параметры кинетики затухания изменяются, появляются более медленные компоненты затухания (рис. 9). Кинетика затухания медленных компонентов ИКЛ при 300 К в полосе 2.25 эВ описывается экспоненциальным законом с $\tau = 500$ нс, а в полосе 2.95 эВ экспонентой с $\tau = 1.0$ мкс.

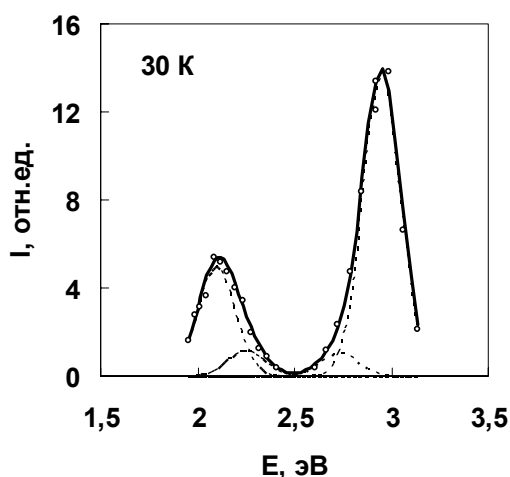


Рис. 8. Спектр ИКЛ кристалла MgF_2 с наведенными F_2 -центрами, измеренный через 10 нс после окончания импульса СЭП при 30К.

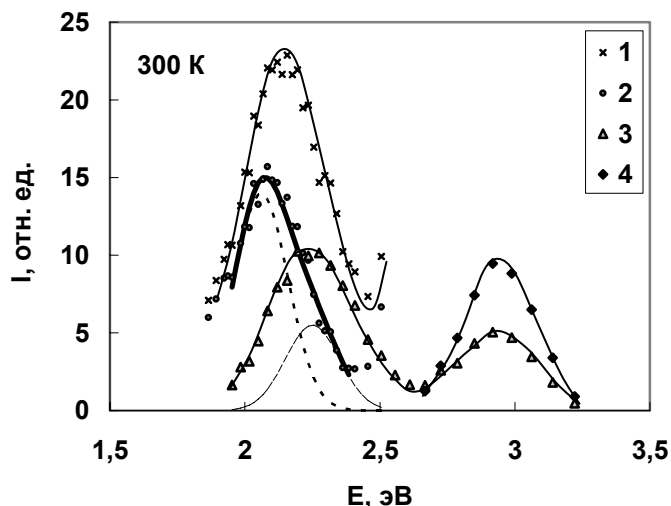


Рис. 9. Спектры ИКЛ MgF_2 при 300К. 1 – амплитудный спектр; 3 – спектр, измеренный через 100нс; 2 – разность спектров 1 и 3 (наносекундный компонент); 4- часть амплитудного спектра 1, уменьшенная в 60 раз.

На рис. 10 представлена измеренная нами температурная зависимость интенсивности свечения в максимуме полосы 2.95 эВ ($F_2(C_{2h})$ -центры) в диапазоне 30-300 К. На этой кривой обнаружен ряд характерных особенностей. Первая заключается в том, что интенсивность свечения $F_2(C_{2h})$ -центров в области температур выше 60 К увеличивается на порядок. При этом в узком интервале температуры 50-70 К амплитудное значение интенсивности зависит от количества сделанных через интервалы времени, равные 1-2 минуты импульсов СЭП. Интенсивность максимальна после воздействия первого импульса (кривая 1) и уменьшается после возбуждения последующими импульсами (кривые 2, 3) по кривой с насыщением до определенного уровня. Так как при 60 К происходит делокализация ядра АЛЭ и Н-центров, то увеличение интенсивности свечения $F_2(C_{2h})$ -центров в этом темпе-

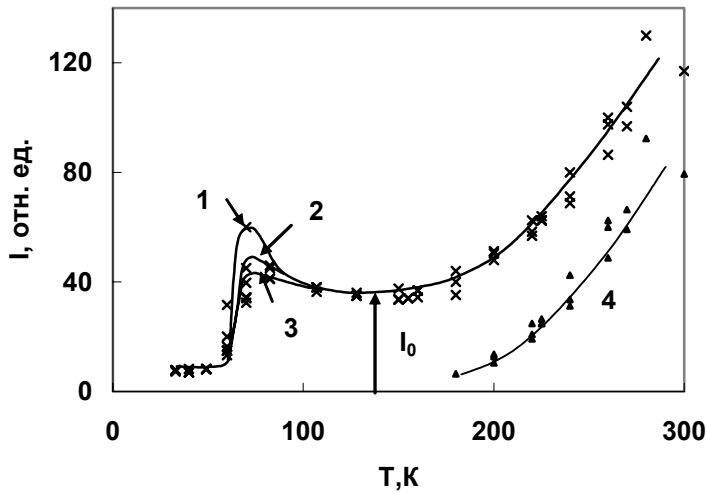


Рис. 10. Температурная зависимость интенсивности ИКЛ $F_2(C_{2h})$ -центров. 1, 2, 3 – по результатам первого, второго и третьего импульса СЭП, соответственно. 4-разность $I-I_0$.

Вторая особенность температурной зависимости ИКЛ $F_2(C_{2h})$ -центров состоит в том, что интенсивность свечения возрастает с повышением температуры кристалла от 150 К до 300 К в ~ 2 раза. Энергия активации, вычисленная из линейной зависимости $\ln \Delta I = f(1/T)$ (рис. 10) на участке 150-300 К равна 0.12 эВ и совпадает со значением энергии активации разрушения сверхравновесных $F_2(C_{2h})$ -центров. Поэтому представляется возможным связать увеличение интенсивности ИКЛ при температурах выше 150 К с процессами создания пространственно разделенных пар френкелевских дефектов. Отсюда следует, что люминесценция $F_2(C_{2h})$ -центров при высоких температурах может возбуждаться в результате процессов, в которых участвуют Н-центры.

Наши исследования зависимости кинетики затухания и интенсивности люминесценции от плотности возбуждения показали, что вид кинетики затухания свечения не меняется при возбуждении импульсами СЭП, отличающимися энергиями за импульс в 10 раз. Это позволяет считать, что кинетика затухания свечения медленных компонентов ИКЛ F_2 -центров определяется внутрицентровыми процессами.

Температурные зависимости константы затухания τ , интенсивности I и высвеченной светосуммы S для полос 2.25 эВ и 2.95 эВ приведены на рис. 11 и 12.

ратурном диапазоне должно быть связано с этими процессами. Поскольку при низких температурах количество создаваемых за время действия электронного импульса Н-центров много меньше, чем АЛЭ и, кроме того, не замечено скачкообразных изменений при 60 К эффективности генерации F-центров, то наиболее вероятным является механизм возбуждения $F_2(C_{2h})$ -центров подвижными электронными возбуждениями.

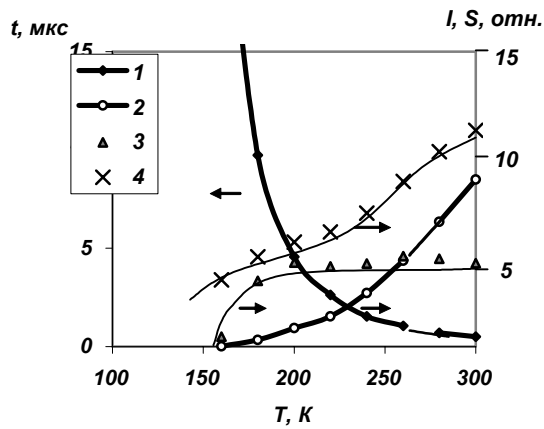


Рис. 11. Температурные зависимости $\tau(1)$, $I(2)$, $S(3)$ медленного компонента затухания свечения в полосе 2.25 эВ в MgF_2 . 4 – суммарная интенсивность быстро и медленного компонентов затухания.

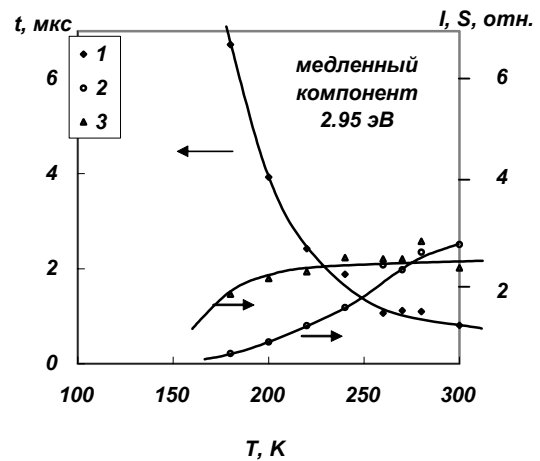


Рис. 12. Температурные зависимости $\tau(1)$, $I(2)$, $S(3)$ медленного компонента затухания свечения в полосе 2.95 эВ в кристалле MgF_2 .

Из полученных результатов следует, что зависимости $S(T)$, $I(T)$ и $\tau(T)$ медленных компонентов затухания люминесценции $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров отличаются значениями параметров кинетики затухания свечения, энергиями активации процесса уменьшения τ , абсолютными значениями I и S . Однако вид зависимостей при $T > 150K$ подобен, поэтому природа этого свечения при импульсном электронном возбуждении, очевидно, одинакова. Так как в фотостимулированной люминесценции медленных компонентов нет, то причины их появления в ИКЛ могут быть связаны только с особенностями такого способа возбуждения центров свечения. Температурная зависимость высвеченной светосуммы этого компонента люминесценции не коррелирует с температурными зависимостями генерации F_2 -пар и эффективности разрушения сверхравновесных F_2 -центров H -центрами. По этим причинам появление медленного компонента, по-видимому, связано с процессами электронно-дырочных рекомбинаций. Насыщение ИКЛ, очевидно, определяется ограничениями количества частиц - участников процесса рекомбинации.

Таким образом, длительность медленного компонента люминесценции достаточно велика ($\tau = 0.5-1.0 \cdot 10^{-6}c$) и определяется внутрицентровыми переходами, следовательно, центр свечения после импульсного электронного воздействия оказывается в релаксированном возбужденном состоянии, переход из которого запрещен правилами отбора. Такими состояниями в F_2 -центрах являются триплетные состояния. Излучение может происходить в результате интеркомбинационной излучательной конверсии $T \rightarrow S_0$, либо путем перехода в возбужденное синглетное

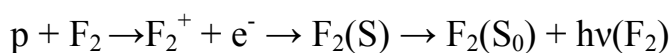
(S) состояние с последующим излучательным переходом в основное S_0 состояние ($T \rightarrow S \rightarrow S_0$). Первый вариант реализуется за счет частичного снятия запрета, например, из-за спин-орбитального взаимодействия, в результате которого к триплетному уровню могут примешиваться высоковозбужденные синглетные состояния. Второй случай требует преодоления теплового барьера, соответствующего энергетическому зазору между синглетным и триплетным состояниями молекулы.

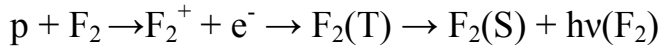
Поскольку спектры люминесценции быстрого и медленного компонентов ИКЛ F_2 -центров совпадают, в температурной области 200-300 К высвеченная в полосе 2.25 эВ светосумма постоянна (то есть отсутствует тушение свечения), после окончания воздействия СЭП заселенным оказывается триплетный уровень, температурная зависимость $\tau_{\text{трипл}}$ описывается Аррениусовым законом, то, по-видимому, в MgF_2 реализуется второй вариант ($T \rightarrow S \rightarrow S_0$) излучательных переходов. Тогда ИКЛ F_2 -центров можно описать следующим выражением для вероятности перехода из триплетного состояния $1/\tau_{\text{трипл}}$:

$$1/\tau_{\text{трипл}} = 1/\tau_R + 1/\tau_{T \rightarrow S_1} = 1/\tau_R + \nu_0 \exp(-E_a/kT).$$

где, τ_R - радиационное время жизни F_2 -центра в триплетном состоянии, которое определяет вероятность $T \rightarrow S_0$ -конверсии; $1/\tau_{T \rightarrow S_1}$ -вероятность $T \rightarrow S_1$ -конверсии. Таким образом, вычисленные нами из температурных зависимости τ значения E_a , равные 0,08 эВ и 0,11 эВ, равны энергетической разнице T и S_1 уровней для $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров, соответственно. Как показывают расчеты и экспериментальные результаты, энергетический зазор между синглетными и триплетными состояниями F_2 -центров в ионных кристаллах составляет 0.06-0.57 эВ (в КС1 из эксперимента - 0,06 эВ). Определенные нами для фторида магния значения энергетического зазора между триплетными синглетными состояниями $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров укладываются в этот диапазон.

Оптическое возбуждение центра не приводит к возникновению медленного компонента затухания свечения F_2 -центров (триплетное состояние), высвеченная светосумма триплетного компонента свечения $F_2(C_1)$ -центров растет после 150К по кривой с насыщением и сопровождается уменьшением высвеченной светосуммы синглетного. На основании этих фактов можно предположить, что во фториде магния образование $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров в синглетном или триплетном состоянии также могут происходить при последовательным захвате зонных дырок и электронов центром. Реакции, описывающие этот процесс, по аналогии с найденными для LiF можно записать так:





Однако объяснить существование таких процессов и отсутствие процессов накопления заряженных дефектов в MgF_2 можно только в том случае, если предположить, что длительной локализации электронов или (и) дырок на F_2 -центрах не происходит.

Таким образом, из результатов исследований ИКЛ облученных кристаллов MgF_2 следует, что в этом материале при воздействии СЭП реализуется два механизма возбуждения люминесценции центров окраски, обусловленные их взаимодействием с первичными дефектами: ЭВ и с участием Н-центров. ЭВ участвуют в возбуждении свечения при всех температурах из исследованного нами диапазона 30-300 К. Эффективность этого процесса при низких температурах определяется пробегом до автолокализации (локализации) ЭВ, а при высоких температурах термической устойчивостью центра. Особенность возбуждения $F_2(C_{2h})$ - и $F_2(C_1)$ -центров в результате взаимодействия с ЭВ при высоких температурах состоит в том, что они оказываются в триплетном состоянии. В наибольшей степени это характерно для $F_2(C_1)$ -центров. Н-центры участвуют в возбуждении только наносекундных составляющих люминесценции при высоких температурах ($T > 170K$), когда высока эффективность генерации пространственно разделенных компонентов пар Френкелевских дефектов.

В заключении обобщены и кратко сформулированы основные полученные автором результаты исследований.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Обнаружены новые полосы люминесценции в спектрах ИКЛ в кристаллах $KCl:I$ с максимумом при 3.8 эВ, $KCl:Br$ с максимумами при 2.15, 2.8 эВ.
2. Установлено, что полосы люминесценции 3.8 эВ и 3.4 эВ в кристалле $KCl:I$, 3.6 эВ в кристалле $KCl:Br$ обусловлены излучательным распадом экситонов локализованных около димеров примеси.
3. Показано, что в $KCl:Br$ наблюдается такой же набор полос свечения локализованных экситонов, как и в $KCl:I$. Влияние размера примеси сказывается лишь на изменении соотношения микросекундных составляющих полос (3.4 эВ и 2.64 эВ в $KCl:I$ и 3.6 эВ и 2,5 эВ в $KCl:Br$) и незначительным смещением максимумов полос.
4. После воздействия единичного импульса радиации на кристалл MgF_2 с предварительно наведенными F и F_2 -центрами окраски имеет место релаксация дефектности, завершающаяся за продолжительное время (до 1с) установлением существовавшего до воздействия импульса радиации равновесного соотношения между

ранее наведенными дефектами. Изучены кинетики изменения светопропускания в максимумах полос $F_2(C_1)$ - и $F_2(C_{2h})$ -центров, описывающие процессы установления равновесия между этими центрами ($F_2 \leftrightarrow F_2$ реакцию) в кристалле MgF_2 .

5. Электронейтральные по отношению к решетке F и F_2 -центры окраски в MgF_2 являются эффективными ловушками и центрами захвата электронных возбуждений и первичных дефектов.

6. Воздействие СЭП на кристаллы MgF_2 с предварительно наведенными F и F_2 -центрами окраски при низких температурах приводит к возбуждению люминесценции, интенсивность которой определяется пробегом до автолокализации (локализации) подвижных электронных возбуждений. При высоких ($>150K$) температурах ИКЛ возбуждается и электронными возбуждениями, и с участием H-центров.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ОТРАЖЕНЫ В СЛЕДУЮЩИХ ПУБЛИКАЦИЯХ:

1. Вильчинская С.С., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф. Влияние примеси I на процессы распада электронных возбуждений в кристаллах $KBr:I$ при низких температурах // «Современные техника и технологии». - Труды 6-ой Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ. - 2000. - С. 324 – 326.
2. Вильчинская С.С., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф. Локализованные экситоны в кристаллах $KCl:I$ и $KCl:Br$ // «Люминесценция и сопутствующие явления». – Тез. лекций и докл. 6-ой Всерос. школы-семинара. – Иркутск, 2000.- С.20-21.
3. Вильчинская С.С., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф. Оптическое возбуждение околопримесных экситонов в ЩГК с тяжелыми анионными примесями // Сборник тез. 6-ой Всерос. научной конф. студентов физиков и молодых ученых.- Екатеринбург, 2000.- С. 319.
4. Вильчинская С.С., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф. Свечение кристаллов $KCl:Br$ и $KCl:I$ при низких температурах при возбуждении импульсами ускоренных электронов//«Современные техника и технологии». - Труды 7-ой Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ. - 2001. - Т.2. – С. 145 – 148.
5. Вильчинская С.С., Гречкина Т.В. Экситонные состояния в LiF // Сборник статей по материалам научно-технической конф. студентов электрофизического факультета. Томск, ТПУ. - 1999. -С. 56.
6. Вильчинская С.С. Примесная экситонная люминесценция $KCl:I$ и $KCl:Br$ //Тез. докл. региональной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по физике. - Владивосток, 2003.- С. 34.

7. Вильчинская С.С., Гречкина Т.В. Люминесценция кристаллов KCl:Br и KCl:I при возбуждении импульсами ускоренных электронов // «Современные техника и технологии». - Труды 9-ой Междунар. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых. – Томск, ТПУ. - 2001. - Т.2. – С. 192 – 194.
8. Вильчинская С.С. Локализованные экситонные состояния в кристаллах KCl:I и KCl:Br при 30 – 250 К // «Радиационная физика и химия неорганических материалов». - Тез. докл. молодых ученых Всероссийской школы-семинара.- Томск, ТПУ. - 2003.- С. 10-11.
9. Вильчинская С.С., Корепанов В.И. Радиационные дефекты в щелочно-галогидных кристаллах с примесью йода. // Тез. докл. 10-й Всерос. научной конференции студентов-физиков и молодых ученых, Москва – Екатеринбург 2004. ч.1, С. 549-551.
10. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Кузнецов М.Ф. //Люминесценция локализованных экситонов в KCl:Br, KCl:I // «Радиационно-термические эффекты и процессы в неорганических материалах». - Труды 4-ой Междунар. научной конференции. - Томск: Изд. ТПУ, 2004. - С. 264-267.
11. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Лисицын В.М., Кузнецов М.Ф. Катодолюминесценция димеров йода в кристаллах KCl:I //Оптика и спектроскопия. – 2005. - Том 98. - №3. - С. 442-445.
12. Корепанов В.И., Вильчинская С.С., Кузнецов М.Ф., Турутанова А. Ю. Примесная катодолюминесценция кристалла KCl:I // «Физико-химические процессы в неорганических материалах». - Труды 9-ой Междунар. конф. – Кемерово, 2004. – Т. 1. – С. 39–43.
13. Vilchinskaja S.S., Korepanov V.I., Kuznitsov M.F. Cathodoluminescence of KCl:Br crystals // Proceedings of 8-th International Conference on the Physics of Solids, Almaty, Kazakhstan. 2004. – С. 88-89.
14. Vilchinskaja S.S., Korepanov V.I., Kuznitsov M.F. Luminescence of localized excitons in KBr:I, KCl:I, KCl:Br crystals at low temperatures // Proceedings of the 7-th Russian-Chinese Symposium on Laser Physics and Laser Technologies. Tomsk State University, Tomsk, Russia. - 2004. – P. 223.
15. Korepanov V.I., Lisitsyn V.M., Vilchinskaya S.S. Interaction of initial deficiency with centres of colouring in MgF₂ crystals // «Vacuum ultraviolet spectroscopy and radiation interaction with condensed matter VUVS 2005». - Abstracts of International Conference. – Irkutsk. - 2005. - P. 66.

Подписано к печати 10.11.2005 г.

Тираж 100 экз. Заказ № .

ИПФ ТПУ. Лицензия ЛТ № 1 от 18.07.94.

Ротап rint ТПУ. 634004, Томск, пр. Ленина, 30.