

**КИНЕТИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ НАКОПЛЕНИЯ
F-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ МОНОКРИСТАЛЛАХ
ПРИ ОБЛУЧЕНИИ ИХ ПРОТОНАМИ**

Д. И. ВАЙСБУРД, И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

(Представлена научным семинаром проблемной лаборатории ЭДИП)

На основании современных представлений о механизме образования вакансий в щелочно-галогидных кристаллах под действием излучения [2], о моделях дырочных и электронных центров окраски [3, 4] можно считать, что в основе процесса радиационного повреждения щелочно-галогидных кристаллов лежит нарушение ионной химической связи вследствие ионизации ионов галогенов и смещения ионов и атомов щелочных металлов и галогенов из узлов решетки. Если ионизация ионов щелочного металла увеличивает гетерополярность решетки, то ионизация ионов галогенов резко уменьшает гетерополярность — основное условие существования ионной химической связи. При радиационном нарушении ионной связи возникают центры окраски. Дырочные центры окраски представляют дырки, локализованные на молекулярных ионах, состоящих из двух и более атомов (ионов) галогенов, один из которых может находиться в междоузлии [3].

Устойчивость дырочного центра возрастает, если он связан с дефектами кристаллической решетки: вакансиями, ионами примесей и др. Можно заметить в электронных центрах окраски черты металлической связи. *F*-центр есть электрон в анионной вакансии, обобществленный между шестью окружающими ионами щелочного металла. *M*-, *R*- и предположительно *N*-центры есть соответственно F_2^- , F_3^- и F_4^- коагуляты *F*-центров [4].

Образование, коагуляцию, накопление дырочных и электронных центров окраски можно рассматривать как процесс «зарождения» и развития ковалентных и металлических образований в ионном кристалле. При синтезе щелочно-галогидного кристалла из щелочного металла и галогена образуется чисто ионное соединение и выделяется энергия образования. Можно предположить, что под действием излучения происходит обратный процесс нарушения ионной химической связи и радиолитического распада щелочно-галогидного кристалла на металл и галоген, которые «зарождаются» в виде электронных и дырочных центров окраски, затем укрупняются до фазы. Указанный процесс сопровождается запасанием энергии.

В настоящей работе исследовалась кинетика накопления *F*-, *M*- и *R*-центров в щелочно-галогидных монокристаллах под действием облучения протонами с энергией 5 мэв при комнатной температуре. В каче-

стве источника излучения был использован циклотрон, который позволяет в месте расположения образца получать высокие интенсивности излучения и варьировать их в широких пределах. В наших экспериментах интенсивность варьировалась от 10^4 до 10^6 эрг/см² сек.

Глубина проникновения протонов определялась по толщине окрашенного слоя и составляла для кристаллов различного химического состава (м. 10^{-6}).

LiF	NaCl	KCl	NaBr	KBr	RbCl	KI
190	260	292	212	254	255	242

Данные по положению и полуширине *F*- и *M*-полос поглощения сведены в табл. 1.

Таблица 1

Положение максимума и полуширина *F* и *M* полос поглощения в щелочно-галогидных монокристаллах, облученных протонами при 300°K

Химический состав	<i>F</i> -полоса		<i>M</i> -полоса	
	положение <i>mμ/эв</i>	полуширина <i>эв</i>	положение <i>mμ/эв</i>	полуширина <i>эв</i>
<i>LiF</i>	249 4,97	0,785	445 2,78	0,18
<i>NaCl</i>	462 2,68	0,49	728 1,70	9,16
<i>NaBr</i>	538 2,30	0,51	833 1,50	0,13
<i>KCl</i>	558 2,24	0,34	831 1,50	0,12
<i>KBr</i>	628 1,97	0,38	920 1,345	0,11
<i>KI</i>	685 1,81	0,51	1035 1,20	0,08

Несмотря на то, что форма кинетических кривых накопления центров изменялась с изменением химического состава кристаллов и интенсивности излучения (рис. 1, 2), в большинстве случаев оказалось возможным описать кинетику накопления *F*-центров на первой стадии и линейном участке второй стадии уравнением, предложенным в работе (5)

$$n_F = n^*[1 - \exp(-b^*t)] + a^*t - (a^*/c^* - n')[1 - \exp(-c^*t)], \quad (1)$$

где n_F — концентрация *F*-центров; t — время облучения;

$$n^* = \frac{n_0 b}{b + a}, \quad (2)$$

n_0 — концентрация тепловых вакансий, имевшихся в кристалле до облучения и дисперсно распределенных по объему кристалла; b — скорость захвата электронов тепловыми вакансиями; a — относительная скорость радиационного обесцвечивания *F*-центров, образованных из тепловых вакансий; $b^* = b + a$;

$$a^* = \frac{ac}{c + \beta}, \quad (3)$$

a — скорость накопления радиационных вакансий, то есть генерируемых излучением; c — скорость захвата электронов радиационными ва-

кансиями; β — относительная скорость радиационного обесцвечивания F -центров, образованных из радиационных вакансий; $c^* = c + \beta$.

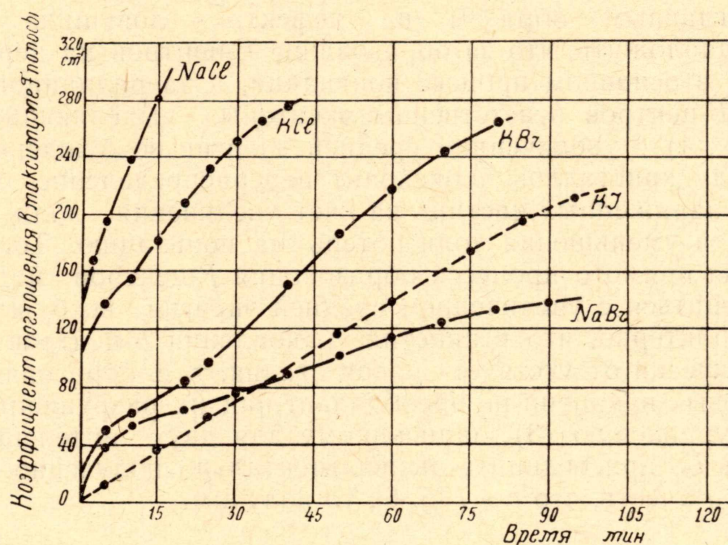


Рис. 1. Кинетические кривые накопления F -центров в щелочно-галогидных монокристаллах при облучении протонами с энергией 5 Мэв.

Концентрация F -центров, достигаемая в результате первой стадии, для ряда исследованных щелочно-галогидных монокристаллов, удовлетворительно коррелирует со средней энергией возбуждения и ионизации

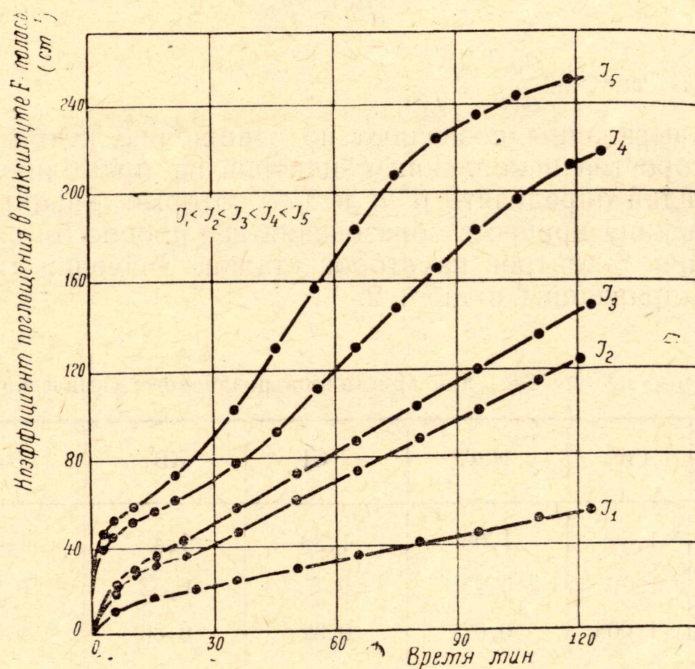


Рис. 2. Кинетические кривые накопления F -центров в монокристаллах КВг при облучении протонным пучком различной интенсивности (J).

зации (рис. 1). Наблюдаемое соотношение можно объяснить, если учесть, что: 1) большую часть своей энергии протоны теряют на ионизацию

зацию и возбуждение; 2) пространственное распределение энергетических потерь на ионизацию и возбуждение не одинаково: энергия ионизации распределяется дисперсно по кристаллу, энергия возбуждения выделяется главным образом на дефектах — ловушках экситонов; 3) если предположить, что за образование F -центров на первой стадии ответственен в основном процесс ионизации, а за радиационное обесцвечивание F -центров ответственны экситоны, выделяющие энергию на F -центрах; 4) с увеличением средней энергии возбуждения и ионизации по ряду кристаллов происходит перераспределение энергетических потерь заряженных частиц за счет увеличения доли потерь на возбуждение и уменьшения доли потерь на ионизацию. Тогда степень преобладания прямого процесса образования F -центров над обратным будет уменьшаться с увеличением средней энергии возбуждения и ионизации. Характерно, что в кинетике накопления F -центров в кристалле КІ практически отсутствует первая стадия, т. е. образование F -центров из тепловых вакансий не преобладает над их разрушением.

Если к уравнению (3), записанному для двух интенсивностей излучения I_1 и I_2 , присоединить экспериментально полученное соотношение $a \sim I$ [6] и учесть, что $c \sim I$ [5, 6], то получим:

$$a_2^*/a_2 = \frac{I_{21}^2 - I_{21}^{\delta_{21}}}{I_{21}(I_{21} - 1)}; \quad (4)$$

$$\frac{a_2/a_2^*}{a_1/a_1^*} = I_{21}^{\delta_{21}-1}; \quad (5)$$

$$\beta = c_2 \frac{I_{21}^{\delta_{21}} - I_{21}}{I_{21}^2 - I_{12}^{\delta_{21}}}, \quad (6)$$

где $I_{21} = I_2/I_1$; $\delta_{21} = \lg \frac{a_2^*}{a_1^*} / \lg \frac{I_2}{I_1}$.

Полученные выражения позволяют по отношению интенсивностей излучения и скоростей накопления F -центров на прямолинейном участке второй стадии определять a^*/a и β/c , которые характеризуют степень преобладания процесса образования над процессом радиационного обесцвечивания F -центров на второй стадии. Значения δ_{21} , a_2^*/a_2 и β/c_2 при $I_{21} = 1,5$ приведены в табл. 2.

Таблица 2

Значения δ_{21} , a_2^*/a_2 , β/c_2 для кристаллов различного химического состава

	LiF	NaCl	KCl	KBr	NaBr	KI
δ_{21}	1,01	1,08	1,29	1,42	1,68	0,70
a_2^*/a_2	1,00	0,93	0,75	0,63	0,36	—
β/c_2	1,008	0,07	0,32	0,60	1,78	—

Для всех исследованных кристаллов концентрация M -центров была пропорциональна квадрату концентрации F -центров в области небольших концентраций F -центров. Увеличение интенсивности излучения уменьшает эффективность превращения $F \rightarrow M$ (рис. 3).

Как видно из рис. 1 и рис. 2, начиная с некоторой концентрации F -центров, прямолинейный участок кривой переходит в участок

с уменьшающейся скоростью накопления F -центров. Последнее связано с изменением скорости накопления M -центров.

Обсуждение кинетического уравнения накопления F -центров, предложенного в работе [5], показывает, что указанное уравнение необходимо усовершенствовать с учетом взаимопревращений F -центров и сложных электронных центров окраски.

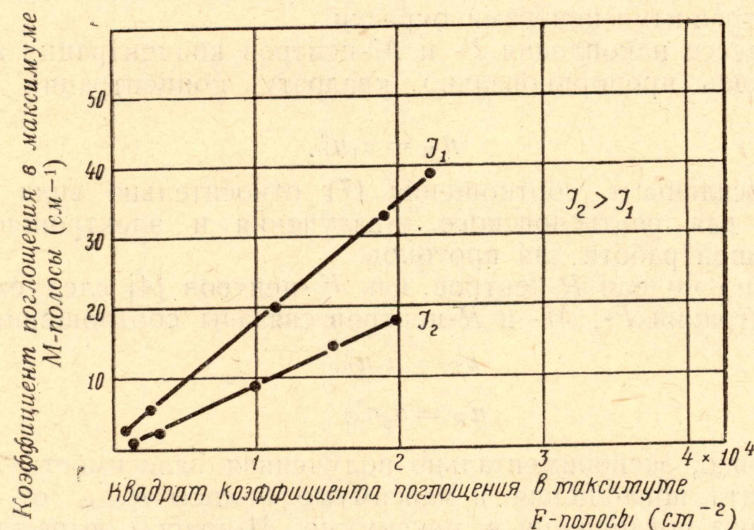


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме M -полосы от квадрата коэффициента поглощения в максимуме F -полосы для монокристаллов LiF , облученных протонным пучком различной интенсивности (J).

В настоящей работе на монокристаллах LiF совместно исследовалась кинетика накопления F -центров и сложных электронных центров окраски при облучении протонами. В спектре поглощения облученных монокристаллов LiF наблюдались F , M , $R_{323\text{m}\mu}$, $R_{370\text{m}\mu}$ полосы и некоторая полоса, максимум которой с увеличением дозы сдвигался от $622\text{ m}\mu$ до $626\text{ m}\mu$, а полуширина увеличивалась от 0,29 до 0,42 эв. Условно мы будем обозначать данную полосу Π_{624} .

Данные по положению полос и их полуширине сведены в табл. 3.

Таблица 3

Положение и полуширина полос поглощения в монокристаллах LiF , облученных протонами при комнатной температуре

Полосы поглощения	Положение максимума		Положение коротковолнового полумаксимума		Положение длинноволнового полумаксимума		Полуширина	
	$\text{m}\mu$	эв	$\text{m}\mu$	эв	$\text{m}\mu$	эв	минимальная эв	максимальная эв
F	249	4,97	229	5,42	267	4,64	0,78	0,815
M	445	2,784	4,31	2,875	460	2,69	0,18	0,20
R_{323}	323	3,84	—	—	—	—	—	—
R_{370}	370	3,35	355	3,49	385	3,22	0,27	0,295
Π	624	1,98	575	2,16	680	1,82	0,29	0,42

Для всех полос наблюдалось некоторое увеличение полуширины с ростом коэффициента поглощения в максимуме. Наибольшим это увеличение было для F -полосы, причем оно связано со смещением коротковолнового полумаксимума.

Согласно [10] уширение F -полосы обусловлено некоторым перекрыванием F -полосы соседними полосами, но главной его причиной является рост новых полос в области F -полосы, связанных со сложными электронными центрами окраски.

В процессе накопления F - и M -центров концентрация M -центров увеличивалась пропорционально квадрату концентрации F -центров (рис. 3)

$$n_M = \alpha_1 n_F^2. \quad (7)$$

Универсальность соотношения (7) относительно вида излучения проверена для рентгеновского γ -излучения и электронов [7, 8, 9] и в настоящей работе для протонов.

Согласно модели R -центров как F_3 -центров [4] следует ожидать, что концентрации F -, M - и R -центров связаны соотношениями

$$n_R = \alpha_2 n_F^3, \quad (8)$$

$$n_R = \alpha_3 n_M^{3/2} \quad (9)$$

Действительно, экспериментально полученная зависимость логарифма коэффициента поглощения в максимуме полосы $R_{370\text{ м}\mu}$ от логарифма коэффициента поглощения в максимуме M -полосы выражалась прямой линией с наклоном 1,48, что подтверждает модель $R_{370\text{ м}\mu}$ -центра как F_3 -центра.

Согласно соотношениям (7), (8), (9) между формой кинетических кривых накопления F -, M - и R -центров должна существовать определенная связь, что подтверждается экспериментально (рис. 4),

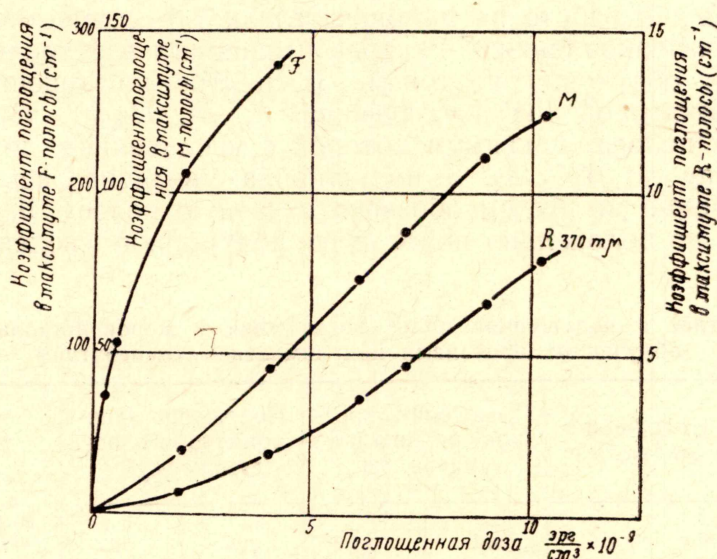


Рис. 4. Кинетические кривые накопления F -, M -, R -центров в монокристаллах LiF при облучении протонами.

Как видно из рис. 4, накоплению F -центров по линейному закону $n_F \sim t$ соответствует накопление M -центров по закону $n_M \sim t^2$, а R -центров $n_R \sim t^3$; накоплению M -центров по линейному закону соответст-

вует накопление F -центров по закону $n_F \sim t^1_2$, а R -центров $n_R \sim t^2_3$; накоплению R -центров по линейному закону соответствует накопление F -центров по закону $n_F \sim t^1_3$ и M -центров $n_M \sim t^2_3$.

Кинетику накопления F -центров на второй стадии, начиная с линейного участка, можно описать некоторой функцией времени облучения $f(t)$, построение которой основано на следующем.

1. Кинетическую кривую накопления F -центров можно разбить на участки

$$n_F = a_j t^{\frac{1}{j}}, \quad (10)$$

где j — относится к тому из сложных электронных центров типа F_j , накопление которого на данном участке происходит по линейному закону.

2. Кинетическая кривая накопления F -центров непрерывна относительно концентрации F -центров и ее первой производной по времени.

3. Вторая производная концентрация F_j -центров, где $j = 1$ для F , $j = 2$ для M , $j = 3$ для R , $j = 4$ для N -центров, непрерывно уменьшается.

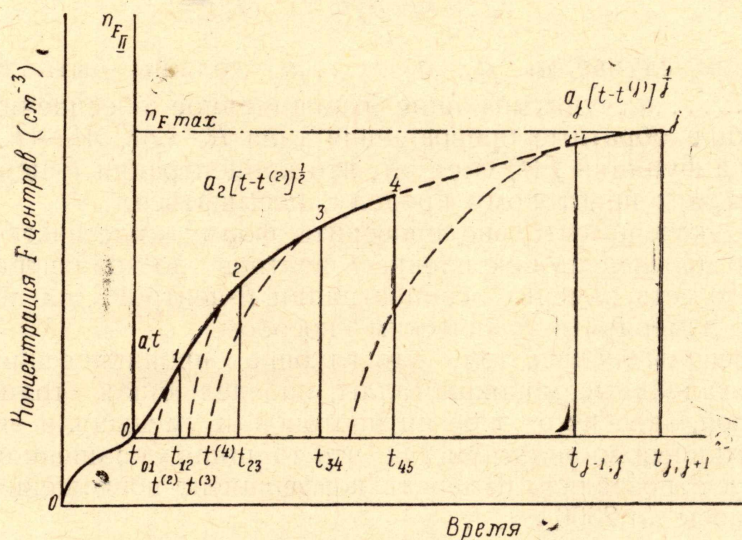


Рис. 5. Построение кинетической кривой накопления F -центров с учетом образования F_j -центров.

Построение функции иллюстрируется рис. 5.

$$f(t) \begin{cases} a_1 t & \text{при } t_{01} \leqslant t \leqslant t_{12} \\ a_2 [t - t^{(2)}]^{-\frac{1}{2}} & \text{при } t_{12} \leqslant t \leqslant t_{23} \\ . & . \\ a_j [t - t^{(j)}]^{-\frac{1}{j}} & \text{при } t_{j-1}, j \leqslant t \leqslant t_{j,j+1} \end{cases} \quad (11)$$

$a_1, a_2, a_3 \dots, a_j$ — некоторые константы, характеризующие скорость накопления F -центров на j -м участке кинетической кривой; они являются функциями условий облучения и химического состава;

$t_{12}, t_{23} \dots, t_{j,j+1}$ — константы, характеризующие момент перехода от одного участка кинетической кривой к другому;

$t^{(2)}t^{(3)}, \dots, t^{(j)}$ — геометрические вершины парабол соответствующих участков.

Исходя из начальных условий

$$n_{01} = 0; n_{FII}(t_{01}) = 0, \quad (12)$$

условий непрерывности $f(t)$

$$a_j [t_{j,j+1} - t^{(j)}]^{1/j} = a_{j+1} [t_{j,j+1} - t^{(j+1)}]^{1/(j+1)}, \quad (13)$$

условий монотонности $f(t)$

$$\frac{1}{j} a_j \left[t_{j,j+1} - t^{(j)} \right]^{\frac{1}{j}-1} = \frac{1}{j+1} a_{j+1} \left[t_{j,j+1} - t^{(j+1)} \right]^{\frac{1}{j+1}-1}, \quad (14)$$

получаем

$$t^{(j)} = \frac{1}{j} \sum_{n=2}^j t_{n-1,n}, \quad (15)$$

$$t_{j,j+1} = \frac{j^j}{(j+1)^j} \frac{a_{j+1}^{j(j+1)}}{a_j^{j(j+1)}} + \frac{1}{j} \sum_{n=2}^j t_{n-1,n}. \quad (16)$$

В общем случае $a_1, a_2, a_3, \dots, a_j$ должны быть заменены на $a_1^*, a_2^*, a_3^*, \dots, a_j^*$, учитывающие радиационное обесцвечивание центров окраски и обратные превращения типа $R \rightarrow M, M \rightarrow F$.

Из вида функции $f(t)$ следует, что концентрация F -центров должна стремиться к некоторому пределу, насыщаться.

Чтобы экспериментально проверить форму кинетической кривой, необходимо проследить накопление F -центров до концентраций более 10^{19} см^{-3} , то есть измерить концентрации F -центров, на порядок превышающие измеряемые оптическим способом.

Мы воспользовались тем, что глубина проникновения протонов в щелочно-галогидные монокристаллы, определяющая толщину окрашенного слоя, зависит от энергии протонов, и уменьшили энергию протонов алюминиевым фильтром так, что толщина окрашенного слоя стала 30 μ , что позволило измерить коэффициент поглощения в максимуме F -полосы до 2300 см^{-1} .

Кинетические кривые накопления F - и M -центров представлены на рис. 3. Наблюдалось насыщение примерно при $2,1 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$, а затем уменьшение концентрации F -центров. Форма экспериментальной кривой удовлетворительно описывается функцией (8) до максимума.

Уменьшение концентрации F -центров при возрастании концентрации M -центров свидетельствует, что

1) α_1 в выражении (7) является функцией дозы или времени облучения;

2) с увеличением дозы облучения происходит необратимый процесс, сдвигающий равновесие между F_j -центрами в сторону центров с большим j .

Как показал анализ [1], таким необратимым процессом может быть процесс смещения максимума распределения запасенной энергии излучения по кратностям локализации в сторону больших кратностей.

При совмещении двух и более элементарных объемов локализации энергии резко возрастает вероятность близкого расположения F -центров и, следовательно, коагуляции их в сложные центры.

Если предположить, что вероятность образования F -центра пропорциональна вероятности однократной локализации энергии [1]

$J\vartheta \exp(-J\vartheta)$, а вероятность образования M -центров — вероятности двукратной локализации энергии $\frac{1}{2}(J\vartheta)^2 \exp(-J\vartheta)$, то эффективность $F \rightarrow M$, выражаемая коэффициентом α_1 из (7), пропорциональна

$$\alpha_1 \sim \exp(J\vartheta). \quad (17)$$

Выражение (17) характеризует зависимость α_1 от дозы. При малых дозах $J\vartheta \ll 1$ $\alpha_1 \approx \text{const}$ (где J — число поглощенных протонов в единице объема), что и наблюдалось в работах [7, 8, 9] и в настоящей работе (рис. 3).

Если предположить, что вероятность образования R -центров пропорциональна вероятности трехкратной локализации энергии $\frac{1}{6}(J\vartheta)^3 \exp(-J\vartheta)$, то эффективность реакции $M \rightarrow R$, характеризуемая α_2 из (8), пропорциональна

$$\alpha_2 \sim \exp(J\vartheta/2). \quad (18)$$

Эффективность коагуляции F -центров в сложные центры возрастает с ростом дозы, и этот необратимый процесс может привести к уменьшению концентрации F -центров, а затем M - и R -центров после прохождения максимума.

Наблюдаемый ход кинетической кривой накопления F -центров можно описать следующим уравнением:

$$n_F = n^*[1 - \exp(-b^*t)] - (a^*/c^* - n')[1 - \exp(-c^*t)] + \exp(-t/\tau) \left(a_1^*t + \frac{a_2^*t^2}{2} + \frac{a_3^*t^3}{6} + \frac{a_4^*t^4}{24} \right). \quad (19)$$

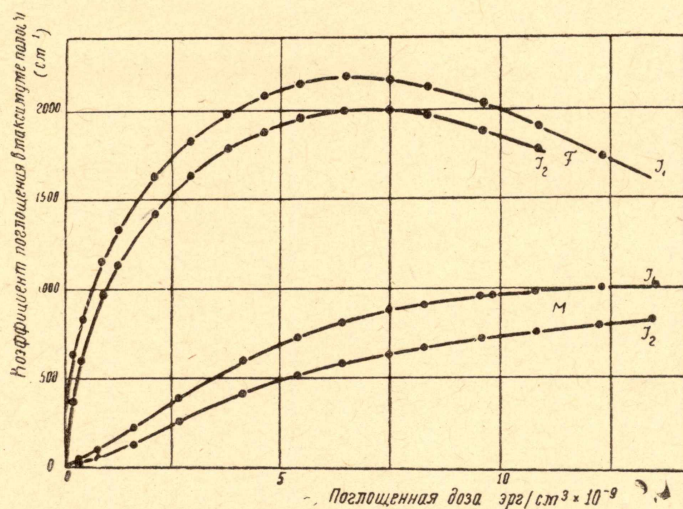


Рис. 6. Кинетические кривые накопления F - и M -центров в монокристаллах LiF при облучении пучком протонов различной интенсивности (J).

Характеристическое время τ связано с химическим составом через элементарный объем локализации энергии ϑ [1].

$$\tau = \frac{\kappa}{j_0 \vartheta}, \quad (20)$$

где x — глубина проникновения протонов в (см), J_0 — интенсивность протонного пучка в $\left(\frac{\text{протон}}{\text{см}^2 \text{ сек}}\right)$.

Константы a_2^* , a_3^* , a_4^* учитывают эффективность превращения $M, R, N \rightarrow F$; $N, R \rightarrow M$; $N \rightarrow R$ и обратных превращений $M, R, N \rightarrow F$; $N, R \rightarrow M$, $N \rightarrow R$. Для определения a_2^* , a_3^* , a_4^* необходимы дополнительные эксперименты.

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. И. Вайсбурд. Настоящий сборник. стр. 13.
 2. F. E. Williams, Phys. Rev. **126**, 70 (1962). R. E. Howard, S. Vosko, and R. Smoluchowski, Phys. Rev. **122**, 1406 (1961).
 3. W. Känzig, I. Phys. Chem. Solids **17**, 88 (1960).
 4. H. Pick, Z. Physik **159**, 69 (1960).
 5. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, and R. Smoluchowski, Phys. Rev. **121**, № 2, 484 (1961).
 6. E. Abramson and M. E. Caspari, Phys. Rev. **129**, № 2, 536 (1963).
 7. W. A. Sibley and E. Sonder, Phys. Rev. **128**, № 2, 540 (1962).
 8. E. Sonder and W. A. Sibley, Phys. Rev. **129**, № 4, 1578 (1963).
 9. B. J. Faraday, H. Rabin, W. D. Compton, Phys. Rev. Letters **7**, № 2, 57 (1961).
 10. J. D. Konitzer and J. J. Markham, Phys. Rev. **107**, № 3, 685 (1957).
-