

ОБРАЗОВАНИЕ И РЕЛАКСАЦИЯ ПЕРВИЧНОЙ ДЕФЕКТНОСТИ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Изложены представления о совокупности процессов образования и эволюции первичных дефектов, созданных при распаде электронных возбуждений в ионных кристаллах. Представлены основные результаты известных экспериментальных исследований структуры первичных дефектов, эффективности их образования, кинетики разрушения после создания. Описаны физические и математические модели образования и релаксации первичной дефектности. Приведен анализ результатов численного моделирования первичных процессов с целью выявления доминирующих факторов, определяющих релаксационные процессы.

Введение

Воздействие радиации на материалы приводит к образованию в них новых радиационных дефектов, преобразованию дефектов, существовавших до облучения. Изменение дефектной структуры проявляется в изменении свойств материала, изменении функциональных характеристик изготовленных из этого материала изделий. Постоянно и быстро расширяется число возможных применений радиации в науке, технике в технологии, этим стимулируется интерес к исследованиям элементарных процессов в материалах при облучении.

Известны два основных механизма создания дефектов радиацией. Налетающие высокоэнергетические частицы потока радиации могут передать часть своей энергии атомам вещества. Если этой энергии будет достаточно для смещения атома (иона) из узла решетки, образуется дефект решетки [1]. Максимально возможная величина энергии E_m , передаваемой атому вещества с массой M_2 налетающей частицей с кинетической энергией E_1 и массой M_1 , определяется соотношением:

$$E_m = \frac{4E_1M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \quad (1)$$

Из (1) следует, что вероятность передачи энергии атому вещества тем выше, чем выше энергия и, особенно, масса налетающей частицы. Поэтому смещение атомов из узлов решетки путем передачи им энергии при столкновениях наиболее вероятно при воздействии потоков корпускулярной радиации, тяжелых частиц. Механизм смещения посредством прямых соударений частиц потока радиации с атомами вещества называется ударным.

Ударный механизм создания радиационных дефектов является универсальным, протекающим во всех материалах. Однако эффективность этого механизма мала. Атомам облучаемого материала передается не более одной сотой всей энергии потока радиации. 99% поглощенной энергии потока радиации расходуется на ионизацию и возбуждение атомов.

В работах [2-5] высказана идея о том, что радиационные дефекты, пары Френкеля, в ионных кристаллах могут быть созданы в результате распада низкоэнергетических электронных возбуждений, экситонов. Это предположение подтверждено к настоящему времени множеством экспериментальных фактов. Механизм образования дефектов при распаде электронных возбуждений является доминирующим в ионных кристаллах, поэтому далее будут обсуждаться только проблемы дефектообразования, связанные с этим механизмом.

Созданные при распаде электронных возбуждений пары дефектов со временем большей частью исчезают, сохраняются стабильными, то есть существующими в секундном - часовом интервале времени, лишь незначительная доля из созданных [6-8]. В различных кристаллах, в различных условиях (температура, например) сохраняется не более 10% из числа созданных пар. Основные подходы к описанию эволюции первичной дефектности изложены в [9-11] и заключаются в следующем.

Накопление пары стабильных радиационных дефектов есть результат последовательных во времени независимых событий:

- образование первичной пары коррелированных дефектов,
- пространственного разделения компонентов пары,
- преобразования компонентов пары в устойчивые при условиях эксперимента.

Вероятность P наступления события "накоплена одна пара дефектов" составляет

$$P = P_o \cdot P_p \cdot P_n \quad (2)$$

где P_o , P_p , P_n - условные вероятности независимых событий образования, разделения и преобразования компонентов первичной пары.

Под первичной парой радиационных дефектов понимается генетически связанная френкелевская пара, компоненты которой различимы и проявляются экспериментально совокупностью проявлений, характерных для стабильных состояний этих дефектов.

Созданные радиацией дефекты решетки имеют всегда ограниченное время жизни, со временем после их создания меняется их зарядовое состояние, структура. Следовательно, в процессе воздействия радиации и после прекращения действия радиации дефектность в материале может различаться существенно как количественно, так и качественно; понятия «радиационная стойкость материала», «чувствительность материала к действию радиации» должны указываться с пояснением условий (время, температура), для которых они определяются.

Настоящая статья имеет целью обобщение информации и развитие представлений о начальных процессах образования и последующей релаксации первичных дефектов, образующихся при распаде электронных возбуждений в ионных кристаллах.

Первичные пары дефектов

К настоящему времени имеется следующая экспериментально полученная информация о состояниях структуры кристалла в месте распада, то есть о первичных радиационных дефектах в щелочногалогидных кристаллах и кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. Обнаружены, найдены способы экспериментальной регистрации концентрации следующих дефектов.

1. Электронно-дырочная пара, которая образуется при ионизации атомов, ионов кристалла и представляет собою пару зонных носителей заряда как связанных, так и не связанных друг с другом.

2. Экситон, представляющий собою связанную электронно-дырочную пару с нейтральным суммарным зарядом и высокой подвижностью. Экситон может быть прямо создан возбуждением светом в экситонной полосе поглощения.

3. F -центр, представляющий собою анионную вакансию с захваченным на ней электроном. H -центр – молекулярный ион галоида вида X_2^- , где X – атом галоида, расположенный в одном анионном узле решетки. H -центр в решетке эквивалентен в решетке кристалла атому галоида в междоузлии. F , H – пара есть пара Френкеля. F - и H -центры имеют зарядовое состояние такое же как и анион в узле решетки. Поэтому эти центры называются электронейтральными по отношению к решетке.

4. α -центр, представляет собою анионную вакансию решетки. I -центр – ион галоида вида X^+ , где X – атом галоида, расположенный в междоузлии. α , I – пара – также есть пара Френкеля. Но α - и I -центры имеют зарядовое состояние отличное от зарядового состояния аниона в узле решетки.

Поэтому эти центры называются заряженными по отношению к решетке.

5. Автолокализованная дырка в релаксированном и нерелаксированном состояниях. Автолокализованная дырка в релаксированном состоянии называется V_k – центром и представляет собою молекулярный ион галоида вида X_2^- , расположенный в двух анионных узлах решетки и с центром молекулы, совпадающим с центром симметрии двух соседних узлов решетки. V_k – центр в решетке имеет единичный положительный заряд, поэтому и называется автолокализованной дыркой. Автолокализованная дырка в нерелаксированном состоянии называется B – центром и представляет собою молекулярный ион галоида вида X_2^- , расположенный в двух анионных узлах решетки и сильно возбужденный колебательно. B – центр так же как и V_k – центр в решетке имеет единичный положительный заряд и называется автолокализованной дыркой.

6. Автолокализованный экситон в нескольких структурных состояниях, из которых экспериментально выявляются по крайней мере двухгалоидный центральносимметричный и двухгалоидный нецентральносимметричный.

Автолокализованный двухгалоидный центральносимметричный экситон представляет собою V_k – или B – центр с локализованным в его поле электроном. V_k – центр автолокализованного двухгалоидного нецентрально-симметричного экситона смещен относительно центра симметрии двух соседних узлов решетки. Автолокализованный двухгалоидный экситон с ядром в виде V_k – центра обычно обозначается аббревиатурой STE . Автолокализованный двухгалоидный экситон с ядром в виде B –

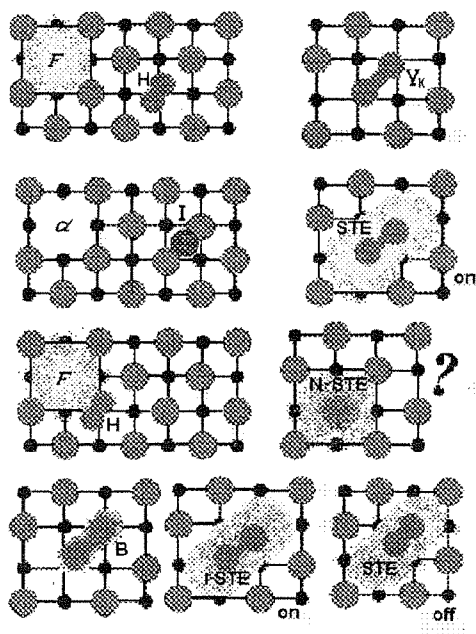


Рис. 1. Структура первичных радиационных дефектов в щелочно-галогидных кристаллах.

центра – *I-STE*. Центральносимметричный автолокализованный двухгалоидный экситон обозначается как *on-STE*, нецентральносимметричный – *off-STE*.

Схематически структура первичных радиационных дефектов представлена на рис.1. Возможны, очевидно, и другие состояния первичной дефектности. Например, нет сомнений в существовании одногалоидного состояния экситона, представляющего собою частично релаксированную дырку (*N-STE*) на одном анионном узле решетки. Однако экспериментального проявления такого состояния еще не найдено. Также очевидна возможность существования автолокализованных экситонов различной степени релаксации и симметрии. Наличие исходной дефектности в кристаллах может сказаться на распаде электронных возбуждений, на структуре первичных дефектов. Исходные дефекты могут быть структурными элементами первичных дефектов. После образования первичных дефектов могут преобразовываться в более устойчивые путем взаимодействия друг с другом и с предварительно введенными дефектами решетки.

Образование первичных пар

Образование первичной пары есть совокупность следующих процессов [9-11]:

- релаксация зонных электрона и дырки (или экситона) до энергетического состояния экситона, способного распадаться на пару дефектов (преддиссационное состояние);
- переход из преддиссационного состояния в состояние представляющее собою уже структурный дефект, но еще с неразличимыми экспериментально компонентами пары (преддефектное состояние);
- возникновение из преддефектного состояния первичной пары в результате перескока подвижного компонента в удаленный от неподвижного дефекта узел решетки за счет энергии, выделяющейся в месте рождения пары при релаксации электронного возбуждения.

Под преддиссационным понимается такое состояние электронного возбуждения, в котором оно является уже локализованным на время, превышающее период колебаний решетки. Под преддефектным понимается такое состояние нарушения кристаллической решетки, в котором оно по экспериментальным проявлениям, в частности при оптических измерениях, отличается от пары структурных дефектов, автолокализованного экситона. Это состояние можно представить как нецентрально-симметричный *H*-центр с локализованным в его области электроном, либо как центрально-симметричный экситон с сильно колебательно возбужденным ядром.

К настоящему времени имеется следующая экспериментально полученная информация о процессе распада.

1. Квантовый выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов является очень высоким и может достигать 0,8 [12-13]. Было показано, что при создании в кристалле KCl электронных возбуждений импульсами лазерного излучения длительностью 30 пс *F*, *H* – пары создаются с выходом до 0,2 на одну электронно-дырочную пару при низких температурах. С повышением температуры выход реакции распада растет и достигает 0,8 при 880K.

2. Эффективность распада зависит от исходного состояния распадающегося электронного возбуждения. С высокой эффективностью распадаются созданные оптически экситоны, что показано прямыми измерениями спектров создания центров [14-15]. *F*, *H* – пары создаются при поглощении кристаллами квантов излучения с энергией, превышающей необходимую для образования электронных возбуждений. С наибольшим выходом *F*, *H* – пары создаются при возбуждении кристаллов в области экситонной полосы поглощения. *F*, *H* – пары создаются с заметно меньшей эффективностью при возбуждении кристаллов излучением с энергией квантов, соответствующей межзонным переходам, когда создаются электронно-дырочные пары. Поглощение кристаллом квантов излучения с большими энергиями приводит к размножению электронных возбуждений, которые затем могут распадаться на пары дефектов.

3. С высокой эффективностью распадаются автолокализованные релаксированные экситоны при возбуждении их в полосе электронного (с выходом 0,35-0,5) [16-17] или дырочного (с выходом 0,42) компонентов [18]. Это заключение сделано на основании прямых измерений выхода реакции распада созданных импульсом радиации короткоживущих экситонов после их возбуждения импульсами света с энергией квантов, соответствующих возбуждению электронно или дырочного компонентов. Экситоны, созданные при захвате электронов на дырках, распадаются на *F,H* - и тем более на α,I - пары с меньшей эффективностью [25].

4. Время распада электронного возбуждения на пару дефектов составляет 1...50 пс [19-23].

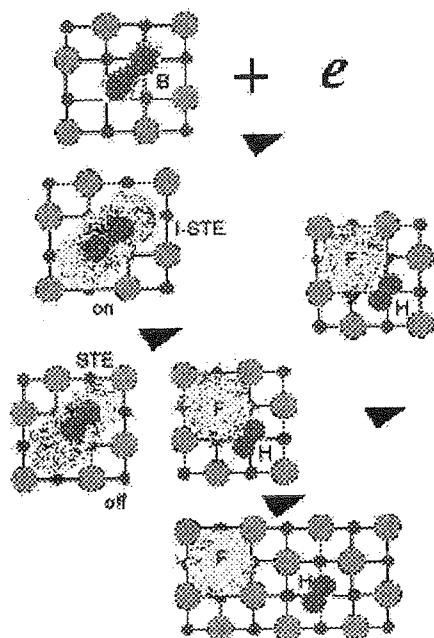


Рис.2. Схема преобразования электронного возбуждения на пару дефектов Френкеля.

дефектов за время в несколько пс или релаксировать до более низкоэнергетического состояния экситона (I - состояние). Это состояние центрально-симметричного экситона также способно распадаться на F, H - пару дефектов за время в несколько десятков пс или в еще более низкое состояние экситона, которое является нецентрально-симметричным. Последнее затем релаксирует до центрально-симметричного нижайшего состояния. Образующаяся сильно коррелированная F, H - пара дефектов затем разделяется пространственно за счет энергии, выделяющейся в месте рождения пары при релаксации электронного возбуждения. Компоненты α, I - пары оказываются пространственно разделенными уже в самом акте их создания. Разделение компонентов происходит при смещении динамического кроудiona, о чем будет сказано ниже.

Пространственное разделение компонентов первичных пар

Созданные в результате распада электронного возбуждения пары дефектов затем разделяются пространственно. Между накопленными парами нейтральных дефектов, F - и H - центрами, расстояние таково, что их взаимное влияние не проявляется. Возможны два способа пространственного разделения нейтральных компонентов первичных пар: посредством серии сфокусированных соударений при передаче импульса иону галоида или посредством термически активированного движения H - центра.

Механизм пространственного разделения посредством сфокусированных соударений [1] является очень наглядным для качественного объяснения процесса пространственного разделения. Суть его заключается в том, что при определенных условиях цепочки последовательных соударений атомов может наблюдаться уменьшение направления угла движения каждого последующего атома после соударения. Происходит фокусирование, то есть уменьшение угла между направлением вектора импульса смещаемого атома и направлением распространения цепочки. При достаточно высокой энергии налетающего атома возможно смещение следующего атома на расстояние, превышающее половину межионного. Такая цепочка сфокусированных соударений происходит с замещением налетающим атомом следующего. Критическая энергия E_{hkl}^f , ниже которой радиус иона достаточно велик для того, чтобы в направлении $\langle hkl \rangle$ происходила фокусировка с замещением определяется формулой

$$E_{hkl}^f = 2 \cdot A \cdot \exp(-D_{hkl}/2 \cdot \rho) \quad (3)$$

где A и ρ - параметры потенциала Борна-Майера сталкивающихся атомов.

Вероятность протекания фокусирующихся соударений тем выше, чем ближе друг к другу расположены атомы, чем меньше начальный угол между направлениями цепочки и соударений, чем больше массы атомов. Из этого следует, что в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов и,

5. Не только F, H - , но и α, I - пары создаются при распаде электронных возбуждений [14]; не только F, H - , но и α, I - пары являются первичными продуктами распада [24].

6. Распад релаксированных автолокализованных экситонов на пары дефектов возможен только при наличии энергии для активации процесса [11, 26].

7. Образование пары дефектов происходит по крайней мере из двух состояний релаксирующего экситона, что проявляется в наличии двух процессов создания, различающихся временами. Быстрый процесс распада составляет время около 1 пс., медленный - десятки пс [19-20].

8. В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , MgF_2 дефекты образуются с высокой эффективностью при распаде электронных возбуждений [27-30, 39].

Преобразования в месте распада электронного возбуждения на пару дефектов Френкеля на основании развитых в [10, 19-22] представлений можно представить схематически, как это показано на Рис.2. Автолокализующаяся дырка (B -центр) в горячем состоянии захватывает электрон. Образованное состояние возбужденного экситона способно распадаться на F, H - пару

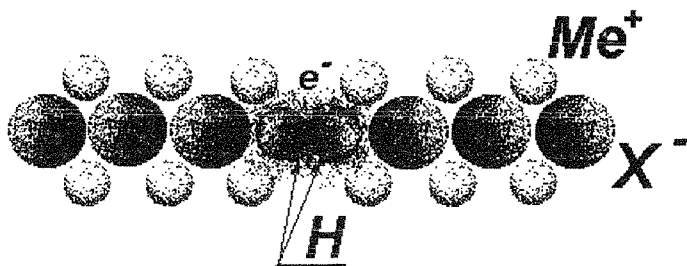
особенно, в кристаллах MgF_2 разделение посредством фокусирующихся соударений невозможно. Это подтвердили выполненные в [31-32] расчеты.

Мала вероятность разделения посредством фокусирующихся соударений компонентов первичных нейтральных пар и в щелочно-галогидных кристаллах. Для такого заключения имеется следующее основание. Например, пороговая энергия $E_{нк}$, выше которой возможны фокусирующиеся соударения с замещением в кристалле KBr, равна 5 эВ. Следовательно, пространственное разделение компонентов посредством фокусирующихся соударений возможно лишь тогда, когда кинетическая энергия налетающего атома цепочки превышает эту величину. Атом цепочки не может иметь такой кинетической энергии: энергия создания экситона, из которого с наибольшей эффективностью создаются пары, в KBr равна 6,8 эВ, на паре дефектов запасается около 5 эВ. Более того, при низких значениях кинетической энергии налетающего атома его скорость оказывается сопоставимой со скоростью движения атома решетки в его колебательном движении. Это означает, что колебания атомов в решетке будут препятствовать фокусировке последовательности соударений.

Предположение о возможности пространственного разделения компонентов нейтральных первичных пар посредством простого термоактивированного движения кажется вполне разумным, но маловероятным на первый взгляд. Поэтому такая возможность и не рассматривалась. Однако выполненными в [33-34] расчетами было показано, что вероятность пространственного разделения нейтральных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента может быть очень высокой. Оказывается, что в том случае, когда между компонентами пар нет сил притяжения, вероятность разделения в ГЦК решетке стремится к величине, равной 0,78. Действительно в кристаллической решетке всегда число возможных направлений для скачка подвижного компонента в сторону неподвижного ниже, чем в сторону разделения. Поэтому вероятность разделения не может быть ниже 0,5.

При наличии сил притяжения между компонентами пары вероятность разделения нейтральных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента естественно уменьшается. Дело в том, что наличие сил притяжения проявляется в снижении величины барьера для скачка подвижного дефекта в сторону неподвижного. Поэтому вероятность скачка подвижного дефекта в сторону к неподвижному при наличии сил притяжения определяется не статистикой возможных направлений для скачка, а вероятностью преодоления барьера. Вероятность же преодоления барьера, в свою очередь, определяется энергией частицы, или температурой кристалла. С повышением температуры в области низких температур подвижный компонент становится способным преодолевать самый низкий барьер, затем более высокие. С последующим повышением температуры в области уже высоких температур вероятности преодоления барьеров, разных по величине, выравниваются. При очень высокой температуре энергия подвижного компонента столь велика, что вероятности его перехода становятся одинаковыми в любом возможном направлении. То есть при высоких температурах вероятность разделения стремится к таковой для невзаимодействующих пар. Подробнее о разделении компонентов взаимодействующих пар будет сказано ниже.

Компоненты первичной пары заряженных дефектов могут оказаться устойчивыми, если они окажутся разделенными на расстояния, превышающие радиус безусловной аннигиляции. Для этого они должны быть разделены в первичном акте создания на расстояния, превышающие 3 межионные [35]. Эффективное пространственное разделение компонентов заряженных пар может быть обеспечено смещением динамического кроудиона [35-37] (рис. 3). Под динамическим кроудионом понимается плотноупакованный ряд анионов с одним лишним ионом.



локализации электрона на H -центре. Возникающее при этом неустойчивое состояние может перейти в устойчивое путем смещения одного из ионов ряда в междоузлие. Место смещения может быть достаточно удаленным от исходного. Смещенный ион и есть I -центр.

Рис. 3. Схема начального состояния динамического кроудиона.

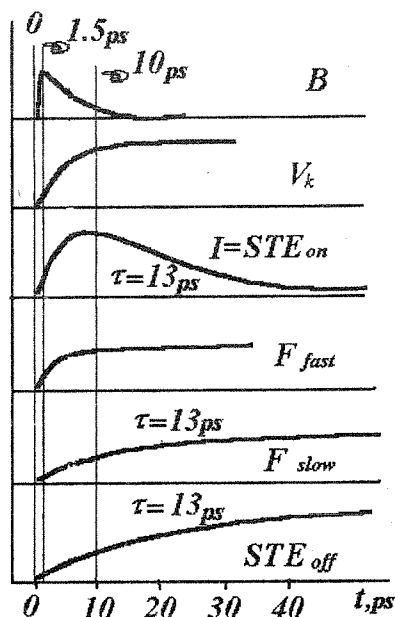


Рис.4. Кинетические кривые создания первичных пар радиационных дефектов в кристалле KBr по [19].

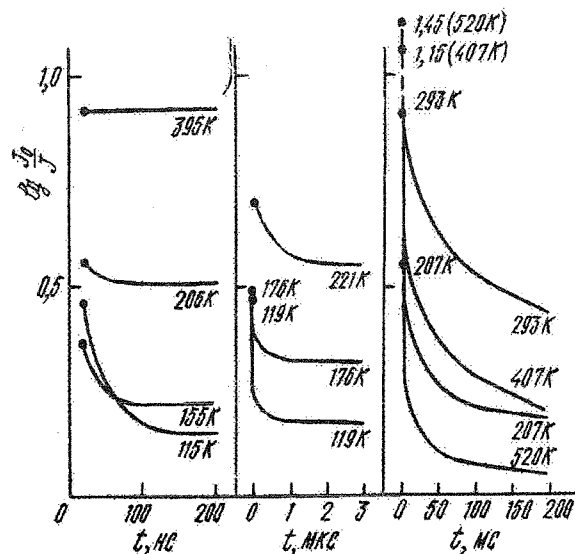


Рис.5. Кинетические кривые релаксации концентрации F – центров после возбуждения кристалла импульсом радиации наносекундной длительности при различных температурах в кристалле KBr.

Кинетика релаксации первичной дефектности после импульса облучения

Накопление радиационных дефектов в кристаллах при воздействии радиации является результатом сложной совокупности процессов образования первичных пар, последующей релаксации первичной дефектности, ее преобразование в устойчивые при условиях облучения дефекты. Показано, что релаксация дефектности имеет место в диапазоне времен, по крайней мере, от 10^{-12} до 10^6 с. Релаксация может быть представлена совокупностью нескольких различающихся по физическим процессам стадий. Каждая из них имеет сложный характер зависимости от температуры. С изменением температуры меняется не только скорость релаксации на каждой стадии, но и вклад этой стадии в релаксацию дефектности.

Установлено, что созданные первичные пары дефектов со временем большей частью исчезают, сохраняются стабильными, то есть существующими в секундном - часовом интервале времени, лишь незначительная доля из созданных. В различных кристаллах, в различных условиях (температура, например) сохраняется не более 10% из числа созданных пар [6-8].

Образование F – центров завершается за время в несколько десятков пикосекунд. Не наблюдается спада созданных центров до 100 пс [19-20] (рис.4). Спад концентрации созданных коротким импульсом радиации начинается со времен наносекундного диапазона, зависит от температуры образца. Пример кинетики релаксации концентрации F – центров после возбуждения кристалла импульсом радиации наносекундной длительности при различных температурах представлен на рис.5. Температурно – временная зависимость релаксации имеет сложный характер. Но хорошо выделяются следующие свойства:

С повышением температуры образца от азотной растет скорость уменьшения F – полосы в области коротких времен.

С повышением температуры образца растет доля оставшегося после начального спада концентрации F – центров.

С повышением температуры начинается и ускоряется процесс спада концентрации F – центров в области больших времен.

С понижением температуры до гелиевых в области коротких времен проявляются и остаются затем неизменными коротковременные компоненты спада концентрации F – центров. На рис. 6 приведен пример температурной зависимости наведенного импульсом наносекундной длительности поглощения в максимуме F– полосы, измеренного через 20 нс после начала воздействия импульса. Здесь же приведены температурные зависимости двух явно выделяющихся компонентов спада поглощения с характеристическими временами 0.5 мкс ($\Delta D(\tau_1)$) и 20 мкс ($\Delta D(\tau_2)$) при 15K.

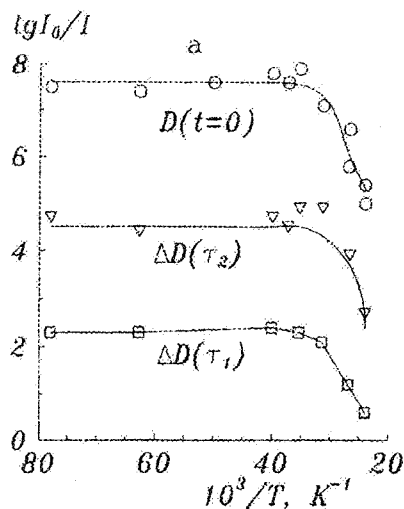


Рис.6. Температурные зависимости концентрации наведенных импульсом радиации F – центров в кристалле KBr и компонентов их разрушения при $T > 12,5\text{K}$. ($\tau_1 = 0,5\text{мкс}$, $\tau_2 = 20\text{мкс}$).

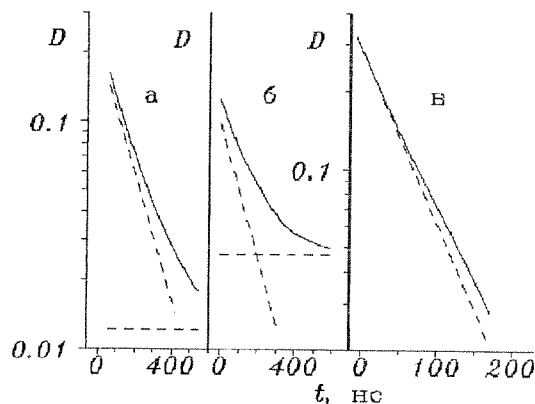


Рис. 7. Кинетические кривые релаксации поглощения в максимумах полос АЛЭ (а), F- (б) в кристалле RbI, F- (в) в кристалле RbCl, наведенного импульсом радиации при 80K. Сплошными линиями показаны экспериментально полученные кривые, пунктирными - экспоненциальные компоненты начальных стадий.

Анализ температурной зависимости кинетики спада концентрации дефектов после короткого импульса возбуждения позволяет выделить две резко отличающиеся группы спада: в области времен наносекундного диапазона и в области времен миллисекундного диапазона. (Времена диапазонов, особенно второго, названы условно, для разных кристаллов и температур они различны.) В каждом диапазоне кинетика релаксации не описывается элементарными функциями. Но при достаточно низких температурах самый короткий компонент релаксации достаточно хорошо описывается экспоненциальной функцией, с τ , не зависящим от концентрации F – центров (рис.7). Это означает, что начальный компонент релаксации соответствует мономолекулярному процессу спада. Последующие компоненты скорее соответствуют не мономолекулярным процессам. Таким образом, в кинетике разрушения созданных импульсом радиации явно проявляется разрушение коррелированных (мономолекулярный процесс) и некоррелированных пар. Следовательно, в первичном акте распада электронных возбуждений создаются коррелированные пары дефектов. Появление некоррелированных пар может быть результатом первичного акта образования дефектов, но может быть и результатом преобразования из коррелированных пар.

Соотношение скоростей и величин спада на двух стадиях зависит от температуры образца при облучении. В области температур от азотной до комнатной начальная концентрация наведенных импульсом радиации первичных дефектов приблизительно от температуры не зависит. Но сильно изменяется соотношение между концентрациями коррелированных и некоррелированных пар в пользу последних.

Соотношение между концентрациями коррелированных и некоррелированных пар, созданных импульсом радиации зависит от энергии возбуждающего импульса. С повышением мощности возбуждения растет доля пар некоррелированных.

Таким образом, в области коротких времен после возбуждения имеется совокупность нескольких стадий релаксации первичных дефектов. Самая короткая из них обусловлена коррелированными парами.

Сложнее ситуация с долговременными стадиями релаксации. Эти стадии неэлементарны и определяются совокупностью процессов, связанных со стабильностью вторичных дефектов, которые являются результатом реакций между первичными дефектами и существовавшими в кристалле до радиационного воздействия.

Компоненты первичной пары дефектов находятся в поле взаимного притяжения. Это заключение основывается на следующих результатах экспериментальных исследований. В начальных стадиях отжигается значительная доля первичной дефектности (см. рис.5), что не объяснить при отсутствии такого взаимодействия. В отсутствие сил притяжения в начальных актах не может аннигилировать более 20% созданных пар, даже если они после создания находились исходно в ближайших состояниях [33-34].

Таким образом, в кинетике релаксации созданных первичных пар выделяются коротко- и долгоживущие пары. Эти понятия часто встречаются при описании и анализе результатов

исследований. Часто такие пары называют стабильными и нестабильными. Но разделение на две группы пар производится совершенно произвольно. Как следует из показанных результатов исследований кинетика спада сложна, зависит от температуры, мощности возбуждения и, возможно, еще от каких-либо параметров. Где же кончаются коротко- и остаются долгоживущие пары? Можно говорить о таком разделении, просто вводя границу времени. Но при этом теряется весь физический смысл деления. Можно под короткоживущими понимать только коррелированные пары. Это самое разумное разделение на коротко- и долгоживущие пары. Но при этом всегда надо помнить, что короткоживущие пары – это только те, которые разрушаются в результате мономолекулярного процесса в самом начале процесса разрушения. Наконец, можно под короткоживущими парами понимать те пары, которые разрушаются в совокупности коротковременных стадий. Разрушение в этих стадиях обусловлено, вероятнее всего, в основном в результате реакций с участием только компонентов первичных пар.

Взаимное начальное пространственное распределение компонентов первичных пар

Итак, имеются экспериментальные проявления в релаксации коррелированных и некоррелированных пар. Коррелированные пары со временем после их создания исчезают, остаются некоррелированные пары. Очевидно, такое изменение является результатом пространственного разделения компонентов подвижных пар посредством серии последовательных скачков подвижного компонента. К настоящему времени нет достаточно надежных способов получения информации о начальном пространственном взаимном распределении компонентов первичных пар, хотя такие попытки предпринимались (см. напр. [38]). В [38] было сделано предположение о том, что наведенные облучением при температурах близких к гелиевым в щелочно-галогидных кристаллах первичные пары нейтральных дефектов являются стабильными. Последующий отжиг этих пар при нагревании происходит последовательно из удаляющихся от неподвижного центра состояний. Тогда номер стадии отжига есть номер состояния, а количество разрушившихся пар отражает плотность заполнения соответствующего состояния. Однако, это предположение является недостаточно обоснованным. Как это видно из представленных на рис. 6 результатов исследований, разрушение центров имеет место и при близких к гелиевым температурах. Возможно, наличие стадий термического отжига пар дефектов объясняется не корреляцией компонентов пар, а локализацией H -центра на дефектах решетки.

Следовательно, в настоящее время можно сделать только теоретические оценки взаимного пространственного распределения компонентов первичных пар. Нами сделана такая попытка [40] с использованием следующей модели.

В результате распада электронного возбуждения на пары формируется некоторое начальное взаимное распределение компонентов пары (ФНР). По нашим представлениям формирование ФНР происходит в результате термоактивированного движения подвижного компонента образующейся пары в горячей области кристалла в месте рождения пары. Локальный разогрев в этой области происходит за счет доли энергии электронного возбуждения, избыточной над запасенной на образующейся паре. Локальный разогрев в месте рождения пары существует короткое время. Локальной температуры и времени достаточно для того, чтобы подвижный компонент мог совершить один или несколько единичных скачков.

Разница между энергиями электронного возбуждения и запасенной на образующейся паре невелика. Ее величина в значительной степени определяется исходным состоянием электронного возбуждения. Поэтому вид ФНР зависит от исходного состояния распадающегося электронного возбуждения. Вид ФНР зависит и от структуры кристаллической решетки. Возможный рассчитанный вид ФНР для ШГК с ГЦК решеткой в виде гистограммы представлен на рис.8. В расчете предполагалось, что образующийся подвижный компонент пары – H -центр, совершает один – два термоактивированных скачка за счет энергии распадающегося электронного возбуждения, выделяющейся в месте рождения пары. Номер состояния на рисунке означает номер сферы возможного размещения H -центра относительно неподвижного F -.

ФНР может иметь вид от компактного размещения в одном, ближайшем к F -центру узле решетки до практически повторяющего функцию возможного числа размещений H -центра относительно F -центра. С ростом локальной температуры (или времени существования локальной температуры) ФНР расплывается, максимум смещается в сторону удаления.

Следует обратить внимание на следующее. Вид формирующейся ФНР очень сильно зависит от температуры локального разогрева. Это означает, что вид формирующейся ФНР при распаде в большой степени определяется исходным состоянием распадающегося электронного возбуждения.

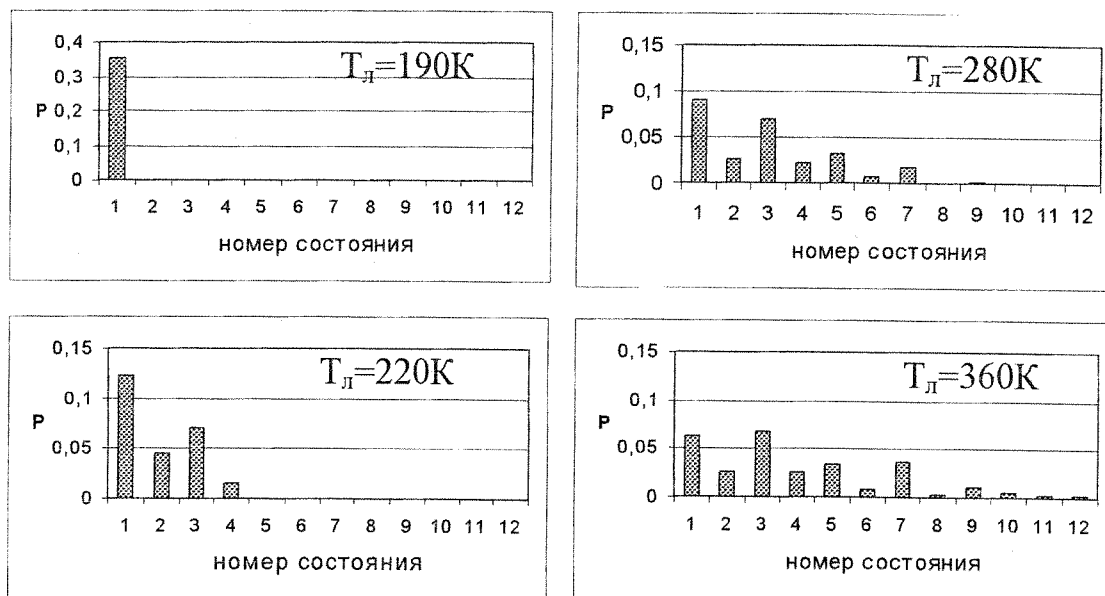


Рис. 8. Зависимость функции начального взаимного распределения компонентов пары, образующейся при распаде от температуры локального разогрева кристалла при заданных параметрах потенциала взаимодействия: $a=0,15$; $b=1,5$; $E_n=0,04\text{эВ}$

Модель релаксации первичной дефектности

Совокупность результатов экспериментальных исследований процессов образования и последующей релаксации первичной дефектности можно представить следующим образом. В первичном акте распада электронных возбуждений образуются коррелированные пары дефектов. Степень корреляции образованных пар определяется исходным состоянием распадающегося электронного возбуждения, структурой кристалла. Компоненты коррелированных пар дефектов находятся в поле взаимного притяжения. Коррелированные пары дефектов существуют короткое время и взаимно аннигилируют, либо разделяются в пространстве посредством термоактивированного движения подвижного компонента пары. Результатом этого процесса является накопление в кристалле устойчивых при условиях эксперимента дефектов. Нами разработана модель релаксации первичной дефектности, позволяющая достаточно полно представить сложную совокупность протекающих процессов.

Для изучения эволюции нейтральных F, H - пар была принята следующая модель. Начальным состоянием в расчетах принималось преддефектное. Из преддефектного состояния H - центр (или ядро релаксирующего экситона) может перейти в нулевое или первое ближайшее. Переход в нулевое состояние означает создание экситона, который распадается без образования пары дефектов. В первом и последующих состояниях F - и H - центры считаются уже экспериментально различимыми. Каждое состояние означает сферу возможных размещений H - центров относительно F - по мере их удаления. H - центр находится в поле F - центра, что в модели учитывается введением потенциала взаимодействия между F - и H - центрами и, соответственно, различием барьеров для движения H - в сторону и от F - центра (рис.9). Потенциал взаимодействия задавался выражением вида

$$E(r) = a \cdot \exp(-b \cdot r) \quad (4)$$

где a и b – параметры потенциала, характеризующие величину и жесткость взаимодействия, r – взаимное расстояние между взаимодействующими дефектами.

Поскольку структура преддефектного состояния нам неизвестна, то барьеры для переходов из преддефектного состояния в ближайшие задавались вне зависимости от потенциала взаимодействия компонентов пары. Энергия активации движения H - центра обычно превышает энергию активации его реориентации. Из этого следует, что H - центр может совершать скачки в любом из возможных направлений. Рассчитывалась вероятность нахождения H - центра относительно F - в ближайших к последнему 12 сферах.

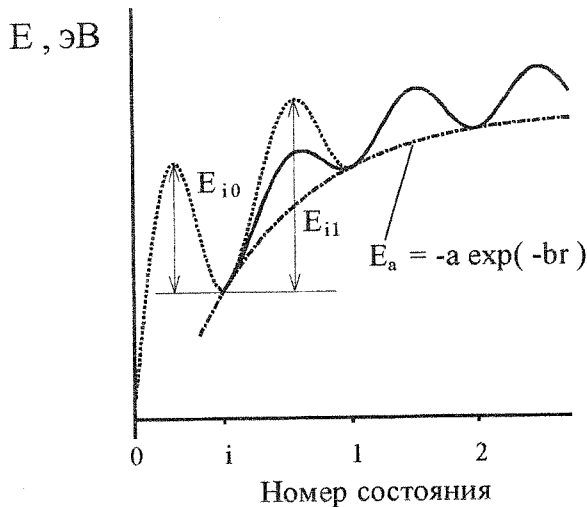


Рис. 9. Потенциальный рельеф для движения H -центра в поле F -центра.

течении короткого времени. Энергия, выделяемая в месте рождения пары дефектов, и следовательно T_n , определяется разностью энергий преддиссационного состояния и запасенной на образованной паре дефектов. Следовательно, вид ФНР и вероятность образования из преддефектного состояния пары дефектов должны зависеть от преддиссационного состояния распадающегося экситона. Очевидно этим процессом объясняется эффект увеличения выхода реакции образования стабильных пар дефектов с ростом плотности возбуждения, существование двух стадий образования первичных пар.

Затем процесс развивается только за счет внешнего тепла (температуры кристалла). H -центр может совершать случайные скачки. Скорость его движения зависит от температуры. В модели предполагается, что ушедший далеко от F - H -центр преобразуется в устойчивый. То есть вторичные реакции между несвязанными генетически F - и H -центрами в модели не рассматриваются. Модель позволяет изучать только первичные процессы между связанными генетически компонентами пар.

Случайные блуждания H -центра в поле F -анализировались на основе результатов расчета блуждания методом Монте-Карло.

Нами изучены некоторые ожидаемые из модели закономерности процесса эволюции первичной дефектности. Для расчета задавались температура и время локального разогрева решетки в месте рождения пары, параметры потенциала взаимодействия между генетически связанными F -и H -центрами, энергия активации движения H -центров, температура кристалла. Рассчитывалась вероятность аннигиляции пар, изменение взаимного пространственного распределения компонентов оставшихся пар в ближайших 12 координационных сферах и с учетом ушедших за пределы 12 сфер со временем после начала процесса.

Моделирование кинетики релаксации первичных нейтральных пар Френкеля

Нами проведены расчеты кинетики изменения концентрации первичных пар со временем после их создания и формирования ФНР. В расчетах подвижному компоненту пары разрешалось совершать случайные скачки из заданного стартового состояния. Рассчитывалась вероятность того, что подвижный компонент, H -центр, не аннигилирует с F -центром к заданному времени.

На рис. 10 представлены рассчитанные по описанной модели кинетические кривые релаксации первичных пар со временем. Представленные кривые рассчитаны для одного и того же потенциала взаимодействия, равных значений подвижности (энергии активации), одной температуры, в одной решетке. Различались стартовые состояния подвижного компонента относительно неподвижного. На рисунках представлены одни и те же кинетические кривые в полулогарифмическом масштабе, но для разных диапазонов времен.

Как следует из представленных результатов расчета, в кинетике релаксации имеется три явно выраженных стадии.

В случае ухода H -центра за пределы 12 сфер, возможностью возврата его в исходное состояние пренебрегали. Основанием для этого является следующее. Известно, что H -центр существует только при низких температурах, в большинстве щелочно-галогенидных кристаллов – до 50 К. Измеренные импульсными методами H -центры исчезают за времена очень короткие (в зависимости от температуры). H -центры преобразуются в результате взаимодействия с другими H -центрами, V_k -центрами, дорадикационными дефектами в дырочные центры окраски, стабильные при условиях эксперимента. Поэтому нужно полагать, что через короткое время после начала миграции H -центр, как компонент аннигилирующей пары исчезает.

За счет энергии, выделяющейся при распаде экситона, H -центр способен сделать несколько скачков, завершающихся формированием ФНР. В модели это учитывается заданием температуры локального разогрева T_n , существующей в

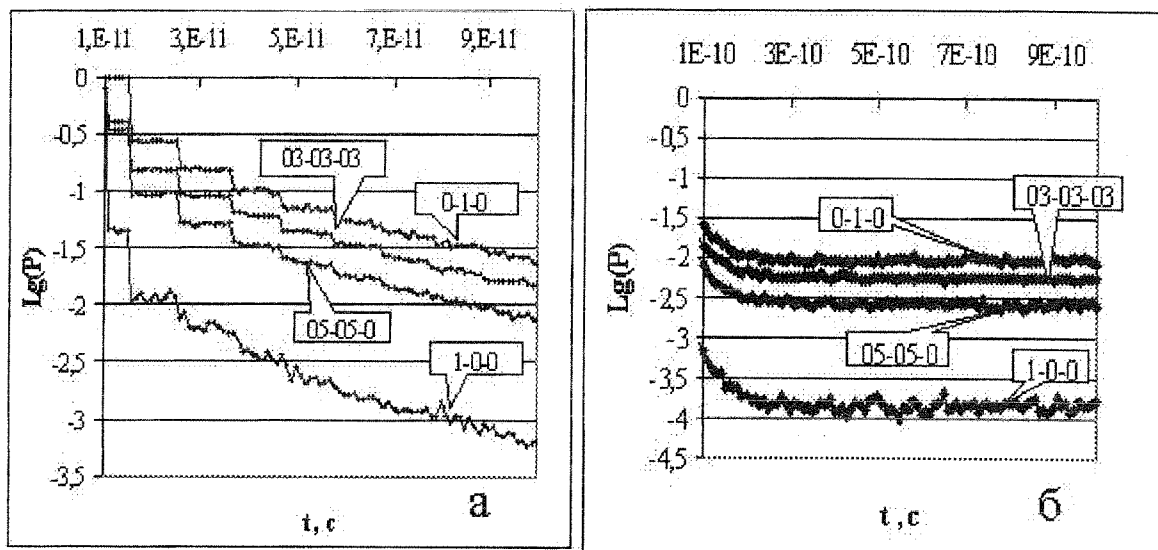


Рис. 10. Рассчитанные кинетические кривые релаксации первичных пар с различными взаимными стартовыми состояниями в кристалле с решеткой ЦГК для двух (а и б) диапазонов времен. Использованные в расчетах параметры потенциала: $a=0,15$; $b=1,5$; энергия активации движения H -центра $E_H=0,04\text{эВ}$.

В области коротких времен, соответствующих первым единичным скачкам наблюдается резкий спад концентрации из-за аннигиляции пар. Величина спада тем больше, чем большая доля H -центров находится в ближайшем к F -центру окружении.

Затем имеет место явно выраженная линейная зависимость спада в полулогарифмических координатах. Все зависимости на этой стадии имеют близкие значения наклона для всех рассмотренных видов ФНР.

Через некоторое время спад прекращается. Прекращение спада обусловлено тем, что к этому времени процесс разделения с возможной аннигиляцией завершился. К этому времени подвижный компонент исчезает из расчетного объема, то есть либо аннигилирует, либо выходит за пределы расчетной области. Последнее означает преобразование H -центра в дырочный центр, стабильный при условиях эксперимента (расчета).

Линейная зависимость спада F -центров в полулогарифмических координатах достаточно хорошо соответствует кинетике мономолекулярного процесса. Обращаем внимание на то, что наклон слабо зависит от стартового начального взаимного распределения H -центров относительно F -центров. Это означает, что кинетика спада мало чувствительна к виду ФНР. Вид кинетики определяется только потенциалом взаимодействия. Можно сделать заключение о том, что кинетика релаксации мало чувствительна к взаимному распределению пар. Следовательно, из измеренных экспериментально кинетических кривых релаксации дефектов трудно восстановить вид ФНР образованных при распаде электронного возбуждения центров.

Таким образом, расчеты показывают наличие явно выраженных коротковременных стадий релаксации первичных пар после формирования ФНР. В их процессе происходит аннигиляция компонентов первичных пар в результате термоактивированного движения подвижного компонента в поле неподвижного. Очевидно, этими процессами определяются экспериментально наблюдаемые коротковременные стадии спада концентрации дефектов, наведенных импульсами радиации наносекундной длительности. Последующая релаксация дефектности, наблюдаемая экспериментально в области больших времен (миллисекундный диапазон), может быть связана только с возможностью преобразования подвижного компонента в устойчивый дефект.

Траектория движения подвижного компонента пары в поле связанного с ним неподвижного, например, движения H -центра в поле F -, имеет сложный характер. Траектория зависит от соотношения величин барьеров для скачков подвижного компонента по всем возможным направлениям, температуры кристалла. При температурах низких, но уже достаточных для преодоления H -центром наименьшего барьера для скачка, движение H -центра завершается аннигиляцией с F -центром в результате единственного или нескольких скачков в сторону F -центра. С повышением температуры увеличивается вероятность скачков H -центра в состояния с тем же или большим расстоянием от F -. То есть с повышением температуры H -центр до аннигиляции проходит

все больший путь или выходит за пределы области взаимодействия. Наиболее вероятная траектория движения H - центра в сторону удаления есть сферическая спираль. Это означает, что скорость смещения подвижного дефекта от неподвижного, в поле взаимодействия с которым он находится, много меньше скорости его движения. Это явление должно иметь место всегда при движении любого дефекта в кристалле с другими дефектами. Скорость перемещения дефекта должна резко уменьшаться при прохождении его мимо другого дефекта, с которым всегда есть взаимное притяжение или отталкивание. Этот эффект, очевидно, может сказываться на туннельных процессах. Замедление скорости перемещения дефекта возле другого должно приводить к росту эффективности возможных туннельных процессов между ними.

Роль структуры решетки в эволюции первичной дефектности

Экспериментальными исследованиями показано, что эффективность дефектообразования, температурные зависимости образования и накопления дефектов в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов количественно отличаются от известных для щелочно-галогенидных кристаллов. С другой стороны показано, что качественная совокупность первичных процессов, структура первичных дефектов в обеих группах кристаллов подобны. Кристаллы фторидов щелочноземельных металлов так же как и кристаллы щелочно-галогенидных выделяются высокой степенью ионности связи, отличаются друг от друга структурой кристаллической решетки. Щелочно-галогенидные кристаллы имеют кубическую объемно- или гранецентрированную решетку (NaCl и CsCl), кристаллы фторидов щелочноземельных металлов – кубическую решетку флюорита (CaF_2 , SrF_2 , BaF_2) или тетрагональную – рутила (MgF_2). Количественные отличия в эффективности образования первичных дефектов и температурной зависимости их создания скорее всего обусловлены разницей в структуре кристаллической решетки. Действительно, процессы пространственного разделения, эволюции первичной дефектности в значительной мере определяются структурой решетки.

Для выяснения роли структуры решетки в процессе пространственного разделения компонентов первичной пары и релаксации первичной дефектности нами проведен их анализ методами моделирования по описанным выше моделям.

Анализ результатов расчетов показал следующее:

Предельный выход пространственного разделения компонентов при старте H -центра из соседнего с F^- узла в кристалле с решеткой NaCl должен быть выше и составлять 0,78, тогда как в кристалле с решеткой флюорита - 0,62. пары. Под предельным здесь понимается выход пространственного разделения невзаимодействующих компонентов. Причиной зависимости эффективности разделения от структуры решетки является различие в двух решетках соотношения вариантов перехода H -центра в сторону аннигиляции и разделения.

При равенстве потенциалов взаимодействия компонентов пары, выбранных в виде $E(r) = A/r^m$ ($A = 0,33$, $m = 2,0$) со стартом H -центра из соседнего с F^- центром узла, энергия активации процесса их пространственного разделения для кристалла с решеткой флюорита должна быть выше в 2,25 раза (0,043 и 0,093 эВ).

В области низких температур вероятность разделения компонентов первичных пар в решетке флюорита, как показывают расчеты, должна быть близка к нулю при названных выше параметрах потенциала взаимодействия компонентов пары вплоть до 250 К. Причиной этого эффекта является особенность структуры флюорита: расстояние между сферами вероятных размещений H -центра относительно F^- -центра в решетке флюорита значительно меньше, чем в щелочно-галогенидных кристаллах. Потенциальный рельеф для скачков H -центров в большей степени искажается потенциалом взаимодействия. Это приводит к существенному преобладанию аннигиляции над разделением в области низких температур в кристаллах с решеткой флюорита.

Сопоставление рассчитанных закономерностей с полученными экспериментально показывает их хорошее качественное соответствие. Количественные отличия рассчитанных предельных значений выхода от величин, полученных к настоящему времени экспериментально, объясняется, скорее всего, недостаточным временным разрешением используемых методов импульсной спектроскопии. Экспериментально измеренные значения энергии активации процесса образования F^- -центров, которая при температуре выше соответствующей делокализации H -центра есть энергия активации процесса пространственного разделения компонентов первичной пары, различаются существенно больше - в семь раз (0,4 и 0,06 эВ). Отличие результатов экспериментальных и теоретических оценок может быть обусловлено как различием в потенциалах взаимодействия компонентов пары в кристаллах с различным типом решетки, так и различием функций начального взаимного распределения компонентов пары.

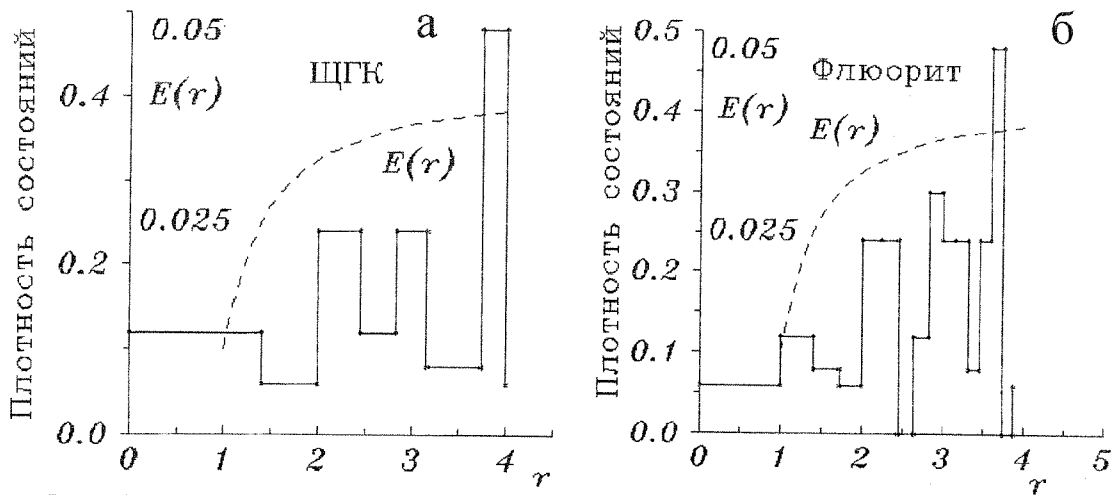


Рис.11. Относительная плотность вариантов размещения Н-центров относительно F- в ближайших сферах в кристаллах с решетками NaCl и CaF₂. Пунктирные кривые - потенциал взаимодействия между компонентами F, Н- пары.

На рис.11 показаны гистограммы плотности возможных состояний для размещения Н- центров относительно F- (относительное число анионных узлов решетки в сферах с равным расстоянием от центрального по мере увеличения радиуса) в кристаллах с решетками NaCl и CaF₂. Из представленных результатов видно, что взаимное распределение компонентов пар в кристаллах с различными решетками существенно различается. Это означает, что существенно должны различаться и ФНР образующихся пар, и эффективности процессов пространственного их разделения. Отметим также, что в решетке CaF₂ пространственная плотность распределения сфер возможного размещения Н- центров относительно F- значительно выше. Например, в объеме с радиусом в 3 межионных расстояния имеется 8 сфер для размещения Н- центров в кристалле с решеткой CaF₂ и лишь 4 в кристалле с решеткой NaCl. Это означает, что еще на этапе формирования ФНР из преддефектного состояния в кристалле с решеткой флюорита в поле взаимного влияния оказывается существенно больше пар дефектов, чем в кристалле с гранецентрированной решеткой. Поэтому при прочих равных условиях, в том числе и равенства T_n , эффективность создания пар из преддефектного состояния должна быть ниже в кристалле с решеткой флюорита.

Энергия активации процесса пространственного разделения компонентов пар радиационных дефектов

Температурная зависимость роста эффективности накопления коррелированных F-Н пар в области температур выше температуры дelokализации Н-центра характеризуется энергией активации накопления центров окраски E_n . Температурная зависимость роста эффективности разделения коррелированных пар характеризуется энергией активации разделения компонентов пар E_p . Связь между ними можно найти из следующих соображений. Пусть мгновенным импульсом радиации создаются коррелированные F-Н пары центров. Очевидно, после создания их при температуре выше температуры дelokализации Н-центра их концентрация должна спадать по закону:

$$\dot{H} = \sigma \cdot H(t), \quad (5)$$

где σ - константа скорости реакции, имеющая вид $\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_n/kT)$, где E_n - энергия активации движения Н-центра. $H(t)$ - концентрация Н-центров в момент времени t . Со временем Н-центры преобразуются в стабильные при условии опыта центры окраски. Скорость разделения пар становится равной нулю.

Очевидно:

$$H(t) = H_0 - H_0(P_a(t)) - H_{cm}, \quad (6)$$

где H_{cm} - концентрация стабильных Н-центров или концентрация стабильных F-центров, $H_0(P_a(t))$ - концентрация Н-центров исчезнувших в результате аннигиляции с F-центром в коррелированных парах.

Тогда, сразу после окончания импульса радиации, то есть при $t \rightarrow 0$ выражение (5) имеет вид:

$$\dot{H} = H_0 \cdot \sigma_0 \cdot e^{-E_n/kT}. \quad (7)$$

При больших временах, когда компоненты пары преобразуются в стабильные, $\dot{H} = 0$, из (6):

$$H_{cm} = H_0 \cdot (1 - P_a) \quad (8)$$

или

$$F_{cm} = F_0 \cdot (1 - P_a) \quad (9)$$

Так как $P_a = f(T)$ и

$$(1 - P_a) = \exp(-E_p / kT) \quad (10)$$

Таблица 1

Зависимость эффективной энергии активации E_p процесса пространственного разделения F - H центров от параметров потенциала их взаимодействия a, b и энергии активации миграции H -центра в кристалле с решёткой NaCl (E_p , эВ). H -центр стартует из первой координационной сферы с вероятностью 1,0.

E_n , eV	b/a	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
0,02	0,1	0,029	0,0256	0,0175	0,0109	0,0067	0,0044
	0,15	0,0571	0,0477	0,0318	0,0205	0,012	0,0074
	0,2	0,0891	0,0705	0,0482	0,0312	0,0189	0,011
	0,25	0,1266	0,0999	0,065	0,0426	0,0262	0,0156
	0,3	0,1396	0,1215	0,0852	0,0538	0,0352	0,0206
0,04	0,1	0,029	0,0256	0,0175	0,0109	0,0067	0,0044
	0,15	0,0571	0,0477	0,0318	0,0205	0,012	0,0074
	0,2	0,0891	0,0705	0,0482	0,0312	0,0189	0,011
	0,25	0,1266	0,0999	0,065	0,0426	0,0262	0,0156
	0,3	0,1396	0,1215	0,0852	0,0538	0,0352	0,0206
0,06	0,1	0,029	0,0256	0,0175	0,0109	0,0067	0,0044
	0,15	0,0571	0,0477	0,0318	0,0205	0,012	0,0074
	0,2	0,0891	0,0705	0,0482	0,0312	0,0189	0,011
	0,25	0,1266	0,0999	0,065	0,0426	0,0262	0,0156
	0,3	0,1396	0,1215	0,0852	0,0538	0,0352	0,0206
0,08	0,1	0,029	0,0256	0,0175	0,0109	0,0067	0,0044
	0,15	0,0571	0,0477	0,0318	0,0205	0,012	0,0074
	0,2	0,0891	0,0705	0,0482	0,0312	0,0189	0,011
	0,25	0,1266	0,0999	0,065	0,0426	0,0262	0,0156
	0,3	0,1396	0,1215	0,0852	0,0538	0,0352	0,0206

E_p может быть найдена из зависимости:

$$E_p = k \cdot T \cdot \left(\ln \frac{F_0}{F_{cm}(T)} \right). \quad (11)$$

Таким образом, энергия активации процесса разделения E_p и энергия активации процесса накопления E_n есть одно и то же.

С целью установления зависимости энергии активации процесса разделения от параметров потенциала взаимодействия, определяющих термоактивированное движение подвижного компонента пары в поле неподвижного, был выполнен анализ процесса пространственного разделения численными методами [41].

Из температурной зависимости вероятности разделения F - H пар, с использованием метода наименьших квадратов для сглаживания в аррениусовых координатах полученной зависимости, рассчитывалась энергия активации процесса пространственного разделения.

Результаты выполненных расчётов зависимости энергии активации процесса пространственного разделения от параметров потенциала взаимодействия, исходного стартового состояния и энергии активации движения приведены в таблице 1.

Анализ полученных результатов расчёта позволил сделать следующее основное заключение. Энергия активации процесса пространственного разделения не зависит от энергии активации движения подвижного компонента пары. Как это следует из представленных в таблице 1 результатов, изменение E_n в 4 раза при любых значениях параметров потенциала взаимодействия, стартового состояния совершенно не влияет на расчётное значение энергии активации процесса пространственного разделения. E_p зависит от a , b , исходного стартового взаимного расположения F и H -центров.

Из представленных в таблице результатов видно, что E_p тем больше, чем больше по величине взаимодействие (параметр a). С ростом b , характеризующим жёсткость потенциала взаимодействия, E_p при прочих равных условиях уменьшается. Чем более далёким является исходное стартовое взаимное распределение F и H -центров окраски, тем меньше E_p при равных параметрах взаимодействия.

Феноменологическая модель температурно - временной зависимости релаксации первичных дефектов

Описанные выше закономерности пространственного разделения компонентов первичной пары позволяют получать простое аналитическое выражение для описания температурно-временной зависимости релаксации первичной дефектности, эволюции первичной дефектности.

Кинетика аннигиляции первичных, связанных генетически, пар радиационных дефектов описывается приближенно, как это показывают расчёты, выражением вида:

$$P_a = A' \cdot \exp(-a/n) \quad (12)$$

где a - постоянная величина, зависящая от структуры решётки; n - число скачков за время эксперимента t :

$$n = B \cdot t \cdot \exp(-E_n / kT) \quad (13)$$

$$A' = A \cdot (1 - C \cdot \exp(-E_p / kT)) \quad (14)$$

коэффициент, определяющий температурную зависимость вероятности аннигиляции и не зависящий от числа скачков; A, B, C - постоянные коэффициенты; E_n и E_p - энергии активации процессов миграции подвижного дефекта и разделения пары.

Выражение (12) может быть переписано в виде:

$$P_a = A \cdot [1 - C \cdot \exp(-\frac{E_p}{kT})] \cdot \left\{ \exp\left[-\frac{a}{Bt} \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right)\right] \right\} \quad (15)$$

Тогда, если в кристалле облучением создано N_{FN} - F - H - пар, то число F - центров (N_F), оставшихся через время t после создания при температуре T , равно:

$$N_F = (1 - P_a) N_{FN} = N_{NF} \left\{ 1 - A \left(1 - C \cdot e^{-\frac{E_p}{kT}} \right) \cdot \left[\exp\left(-\frac{a}{Bt} \exp\left(\frac{E_n}{kT}\right)\right) \right] \right\} \quad (16)$$

При $T=0$ часть выражения в квадратных скобках равна нулю, следовательно

$$N_F = N_{FH} \quad (17)$$

С повышением температуры наибольшему изменению подвергается экспоненциальный член в квадратных скобках выражения (16). Действительно, E_p и E_n - параметры сопоставимые по величине (в ШГК обычно $E_p < E_n$). Поэтому изменение экспоненциального члена в квадратных скобках намного превышает изменение $\exp(-E_p/kT)$. Следовательно, с повышением температуры быстро увеличивается и стремится к 1 член в квадратных скобках и намного медленнее увеличивается и стремится к единице $\exp(-E_p/kT)$. Тогда при постоянном значении N_{FH} , N_F с ростом температуры должна уменьшаться, достигать минимума и затем расти до предельной величины:

$$N_F = N_{FH} (1 - A) \quad (18)$$

С физической точки зрения сказанное означает следующее. При очень низких температурах элементы первичной пары Френкеля являются неподвижными, поэтому они сохраняются длительное время после облучения, даже находясь в виде пространственно близких пар. С повышением температуры дефекты становятся подвижными (в ШГК при $\sim 30K$) и преимущественно

аннигилируют, т.к. при низких температурах высока вероятность их аннигиляции. С дальнейшим повышением температуры вероятность аннигиляции уменьшается и стремится к предельной.

При образовании дефекта имеет место локальный разогрев кристалла, о чем говорилось выше. В выражении (16) необходимо учесть этот эффект, поскольку его существование должно существенно сказаться, особенно при очень низких температурах, на формировании функции начального взаимного распределения компонентов и количестве пар, сохранившихся к моменту завершения формирования ФНР. Локальный разогрев кристалла быстро спадает со временем с $\tau < 10^{-11}$ с. Такой кратковременный локальный разогрев кристалла в месте рождения пары может привести к термоактивированному движению подвижного компонента. Очевидно, за столь короткие времена разогрева подвижный компонент сможет сделать в среднем один или несколько единичных скачков n_0 . Тогда полное число скачков подвижного дефекта за время t :

$$n = Bt \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right) - Z \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{kT_L}\right) \quad (19)$$

Второй член суммы здесь определяет n_0 при T_L - эффективной температуре локального разогрева.

Очевидно, локальный разогрев должен сказаться и на температурной зависимости вероятности аннигиляции A' , что можно учесть заменой T на $T+T_L$.

От температуры образца зависит и выход этой реакции распада экситона на пару структурных дефектов. Для протекания этой реакции нужна энергия для активации (E_0) процесса в несколько мЭВ [6]. Тогда:

$$N_{FH} = N_0 D \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \quad (20)$$

где N_0 - число созданных радиацией низкоэнергетических возбуждений, по-видимому, прямо пропорционально поглощенной дозе; D - коэффициент.

И, наконец, при высоких температурах (для ШГК 300К) накопленные радиационные дефекты неустойчивы и попарно разрушаются при термической активации. Энергия активации процесса разрушения центров окраски E_a в ШГК при высоких температурах имеет величину порядка 1 эВ. Тогда число выживших при достаточно высокой температуре дефектов в зависимости от характера процесса разрушения должно определяться выражениями вида:

$$dn_F / dt = \sigma_1 \cdot n_F, dn_F / dt = \sigma_2 \cdot n_F^2 \quad (21)$$

Или для первого случая:

$$n_F = N_F \cdot \exp[-Q \cdot t \cdot \exp(-E_a / kT)] \quad (22)$$

где Q - постоянный коэффициент.

Комбинируя (16, 19, 20, 22), получим для описания температурной зависимости накопления радиационных дефектов аналитическое выражение:

$$n_F = N_0 D \cdot \exp\left(-\frac{E_0}{kT}\right) \left\{ 1 - A \left[1 - C \cdot \exp\left(-\frac{E_p}{k(T+T_L)}\right) \right] \cdot \left[\exp\left(-\frac{a}{Bt \cdot \exp\left(-\frac{E_H}{kT}\right) - Z \exp\left(-\frac{E_H}{kT_L}\right)}\right) \right] \right\} \times \exp[-Q \cdot t \cdot \exp(-E_a / kT)] \quad (23)$$

Полученное выражение хорошо качественно согласуется с экспериментально измеренной температурной зависимостью накопления F -центров в ШГК, MF_2 и имеет вид, представленный на рис. 12. На рисунке показаны рассчитанные по (23) температурные зависимости числа выживших F -центров к моменту времени, указанному на рисунке, при приведенных в подписи параметрах функции. На рис. 13 приведены рассчитанные по (23) кинетические кривые спада концентрации радиационных дефектов после их создания мгновенным импульсом радиации при различных температурах кристалла. Параметры (23) подобраны таким образом, чтобы контролируемые экспериментально параметры: температура и время, были близкими к известным из эксперимента. Хотя рассчитанные зависимости имеют качественный характер, с их использованием можно хорошо представить сложную совокупность процессов эволюции дефектности, выявить доминирующие факторы, от которых эта совокупность зависит, ожидаемый характер температурной зависимости радиационной стойкости.

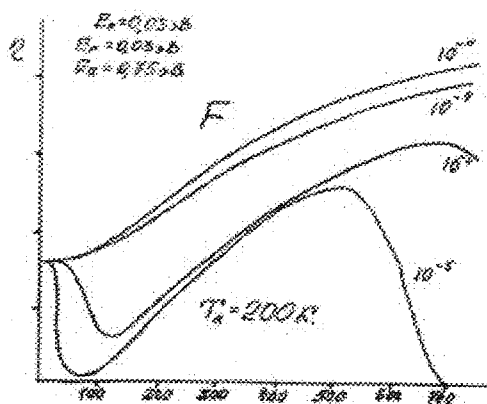


Рис.12. Рассчитанные по (23) температурные зависимости числа F- центров, выживших к заданному моменту времени после их создания мгновенным импульсом радиации. Использованные в расчетах значения основных параметров указаны на рисунке.

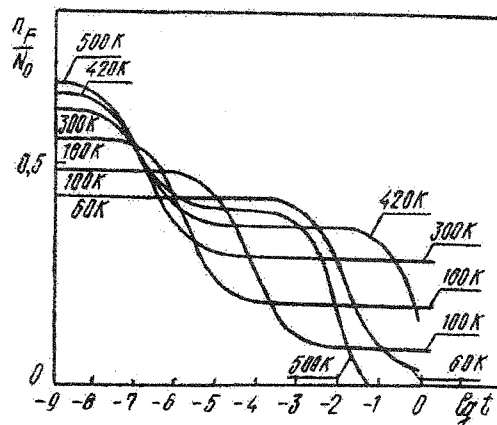


Рис.13. Рассчитанные по (23) кинетические кривые релаксации концентрации F- центров при различных температурах после их создания мгновенным импульсом радиации. Использованные в расчетах значения основных параметров указаны на рисунке.

Подобным же образом может быть получено выражение, описывающее температурно-временную зависимость релаксации заряженных первичных пар.

Заключение

Совокупность приведенных результатов экспериментальных и теоретических исследований позволяет следующим образом представить эволюцию образования и релаксации первичных дефектов в ионных кристаллах. Образование первичных пар дефектов, которыми могут быть как нейтральные F , H^- , так и заряженные α , I пары, происходит в результате безызлучательного распада электронных возбуждений. Процесс распада имеет высокий выход. Выход реакции распада тем выше, чем выше исходное состояние распадающегося электронного возбуждения. С наиболее высоким выходом распадаются на пары структурных дефектов оптически созданные экситоны, возбужденные автолокализованные экситоны, Экситоны, созданные при локализации электрона на частично релаксированных автолокализованных дырках.

Результатом первичного акта распада электронного возбуждения является создание коррелированных пар. Компоненты F , H пар, образованных при распаде, распределены взаимно очень компактно. Вероятнее всего, H - центры относительно F - располагаются в самых ближних сферах их возможного размещения. Взаимное распределение компонентов F , H пар определяется в основном исходным состоянием распадающегося электронного возбуждения. Чем больше разница энергий исходного состояния распадающегося электронного возбуждения и запасенной на созданной паре дефектов, тем сильнее смещен в область больших взаимных расстояний максимум функции начального взаимного распределения компонентов F , H пар. На формирование начального взаимного пространственного распределения может сказаться температура образца при облучении. С ростом температуры функция начального распределения расплывается.

Компоненты пар заряженных дефектов должны быть разделены пространственно на расстояния не менее трех межионных в первичном акте их образования. Иначе компоненты оказываются в области безусловной аннигиляции: между компонентами заряженной пары существует сильное кулоновское притяжение.

Созданные в первичном акте коррелированные пары дефектов могут существовать продолжительное время лишь при очень низких температурах, когда подвижный компонент пары, например H - центр, не может преодолеть барьер для перескока в соседнее состояние. С повышением температуры H - центр становится подвижным, способным преодолевать барьеры для скачка в сторону F -, затем и в сторону удаления от него. То есть с повышением температуры подвижный компонент в результате термоактивированных скачков преимущественно аннигилирует с F -, с дальнейшим повышением температуры растет вероятность пространственного разделения компонентов пары. Этим процессом объясняется наблюдаемый рост эффективности накопления центров окраски в кристаллах с повышением температуры выше необходимой для делокализации H - центра. Соответственно, энергия активации, определяющая температурную зависимость эффективности накопления центров окраски при температурах превышающих необходимую для

делокализации H – центра, есть энергия активации процесса пространственного разделения компонентов пар.

Разделенные пространственно компоненты первичных пар преобразуются в устойчивые при условиях эксперимента центры. H – центры, например, преобразуются в устойчивые V_2 , V_3 и т. п. центры посредством вторичных реакций H – друг с другом, I^- , V_k – центрами или существовавшими до облучения дефектами решетки.

Значительная доля созданных коррелированных первичных пар исчезает со временем после их создания в результате аннигиляции в начальных стадиях разделения. Кинетика аннигиляции, или спада концентрации созданных мгновенным импульсом радиации центров, определяется температурой образца в эксперименте, параметрами потенциала взаимодействия. Разрушающиеся на первой стадии кинетики центры, после их создания мгновенным импульсом радиации, называются короткоживущими. Оставшиеся после первой стадии центры окраски называются долгоживущими. Часто такие пары называют нестабильными и стабильными, соответственно. Мы полагаем целесообразным понимать под короткоживущими понимать только коррелированные первичные пары. Тогда короткоживущие пары – это только те, которые разрушаются в результате мономолекулярного процесса в самом начале процесса разрушения.

Автор выражает благодарность А.Н. Яковлеву за предоставление результатов расчета кинетики аннигиляции F , H пар. Работа выполнена при поддержке Минобрнауки (грант 97-40-12-0-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Томпсон М. Дефекты и радиационные повреждения в металлах.-М.:Мир.-1971.-367с.
2. Herch H. N. Proposed excitonic mechanism of color-center formation in alkali halides.//Phys.Rev.-1966-vol.148.-p.928-932.
3. Pooley D. F-centre production in alkali halides by electron-hole recombination and subsequent <100> replacement sequence: a discussion of the electron-hole recombination.//Proc. Phys.Soc. -1966.-vol.87,N.2.-p.245-246.
4. Витол И. К. Современные представления о механизме рекомбинационной люминесценции щелочногалогидных кристаллофосфоров.// Изв.АН СССР, сер.физ.-1966.-т.30, N4.-с.564-569.
5. Витол И. К., Лущик Ч. Б., Эланго М. А. Экситонный механизм создания F-центров в бездефектных участках ионных кристаллов //ФТТ.-1968.-т.10.-с.2753-2759
6. Karasawa T., Hirai M. F-center Formation in KCl and KBr Crystals below 4,2K. //J.Phys.Soc.Jap.-1976.-vol.40,No.3.-p.769-775.
7. Лисицын В. М., Серикова Г. Н. Температурная зависимость кинетики релаксации первичных структурных дефектов в кристалле KCl после импульсного облучения. //Изв. Вузов. Физика. -1979. -9. -с.107-110.
8. Алукер Э. Д., Гаврилов В. В., Дейч Р. Г., Чернов С. А. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галогидных кристаллах.-Рига: Зинатне. – 1987.- 183с.
9. Лисицын В. М. О температурной зависимости накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах. //Изв. Вузов. Физика. -1979. -2. -с.86-90.
10. Лисицын В. М. Эволюция дефектности в ионных кристаллах после импульсного радиационного возбуждения. "Сильноточные имп. электр. пучки в техн." "Наука".-Н-ск.-1983.-с.61-72.
11. Лисицын В. М., Корепанов В. И., Яковлев В. Ю. Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных материалах. //Изв. Вузов. Физика. -1996. -11. -с.5-29; Russian Physics Jour. 39,11,1997, p.1009-1028
12. Bradford Y. N., Williams R. T., Faust W. L. Study of F center formation in KCl on a picosecond time scale.//Phys. Rev.Lett.-1975.-vol.35,No.5.-p.300-304.
13. Williams R. T., Bradford J. N., Faust W. L. Short-pulse studies of exciton relaxation and F center formation in NaCl, KCl and NaBr.//Phys.Rev.B.-1978.-vol.18,No.12.-p.7038-7057.
14. Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах.- М.:Наука. Гл.ред.физ.-мат.лит.-1989.-264с.
15. Кудрявцева И. А., Васильченко Е. А., Лущик А. Ч., Лущик Ч. Б. Образование и стабилизация F – центров после прямого создания автолокализованных экситонов в кристаллах KCl.//ФТТ.-1999.-т.41.- вып.3.-стр.433-440.
16. Williams R. T. Intersystem crossing, polarization and defect formation induced by optical excitation of self-trapped excitons in alkali halides.//Phys.Rev.Lett.-1976. -Vol.36,No.10.-p.529-532.
17. Yoshinari T., Iwano H., Hirai M. F-H center formation by the optical conversion in self-trapped excitons in KCl crystals.//J.Phys.Soc.Jap.-1978.-vol.45,No.3.-p.936-943.
18. Itoh N. Creation of lattice defects by electronic excitation in alkali halides.//Adv.in Phys.-1982.-vol.31,No.5.-p.491-551..
19. Sugiyama T., Fujiwara H., Suzuki T., Tanimura K. Femtosecond time-resolved spectroscopy of self-trapping processes of holes and electron-hole pairs in alkali bromide crystals. // Phys. Rev. B, -1996.-vol.54.-N 21.- p. 15109-15119.
20. Fujiwara H., Suzuki T., Tanimura K. Femtosecond time-resolved spectroscopy of the Frenkel-pair generation and self-trapped-exciton formation in KCl and RbCl. // J.Phys.: Condens. Mater., -1997.-N 9.- p. 923-936.
21. Fujiwara H., Suzuki T., Tanimura K. Femtosecond spectroscopic study for the self-trapping process of holes in alkali-halides. // ICDIM-96. USA.
22. Thoma E. D., Yochum H. M., Williams R. T. Subpicosecond spectroscopy of hole and exciton self-trapping in alkali-halide crystals. // Phys. Rev. B, -1997.-vol.56.-N 13.- p. 8001-8011.
23. Thoma E. D., Yochum H. M., Sheldon P. A., Williams R. T. Subpicosecond Absorption Spectroscopy of Band-Gap Excitation and Defect Formation in Alkali Halide Crystals. // REI-9. -1996.
24. Лисицын В. М., Сигимов В. И., Яковлев В. Ю. Распад электронных возбуждений на пары френкелевских заряженных дефектов в кристалле KJ. //ФТТ.-1982.-т.24.-N9.-с.2747-2752.
25. Лущик Ч. Б., Васильченко Е. А., Кудрявцева И. А., Кирм М. М., Лущик А. Ч. Размножение электронных возбуждений и создание стабильных радиационных дефектов в ионных кристаллах. //Изв. Вузов. Физика. -1996. -11. -с.30-44.

26. Suzuki Y., Kitamura E., Hirai M. Time resolved spectroscopy in nano- and picosecond ranges on the F center formation process in KI crystals. // J. of Luminescence. -1987.-vol.38. -p.178-180.
27. Баранов А.И., Лисицын В.М., Рейтеров В.М., Шишаккая Л.П., Шишкин И.С. Изменение спектральной прозрачности LiF, MgF₂, CaF₂, BaF₂, под действием плазмы. 2 Всесоюзный симпозиум по взаимодействию частиц с тв. телом, Сб. док. Москва, 1972, с.235-236.
28. Завадовская Е.К., Лисицын В.М., Шишкин И.С. Образование радиационных дефектов в ионных кристаллах с различной структурой решетки. 2 Всесоюзный симпозиум по взаимодействию частиц с тв. телом, Сб. док. Москва, 1972, с.350-351.
29. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Энергия образования первичной пары радиационных дефектов в кристалле MgF₂. // Изв. ВУЗов, физика. -1977.-N9.-с.146-147.
30. Лисицын В.М. Образование и накопление дефектов в кристаллах MgF₂. Тез. докл. 3 Всесоюз. сов. по рад. физике и хим. ионных крист. Рига, 1975.-ч. II.-с.124.
31. Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Фокусированные соударения в кристаллах MgF₂. // Изв. Вузов. Физика. -1975. -7. -с.158.
32. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Сигимов В.И. Пространственное разделение компонентов первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах. // ФТТ.-1977.-т.19.-в.5.-с.1495-1497.
33. Лисицын В.М., Сигимов В.И. Вероятность аннигиляции компонентов первичной F-H пары при термоактивированном движении. // Изв. ВУЗов, физика. -1977.-N10.-с.41-44.
34. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Кинетика релаксации коррелированных нейтральных френкелевских пар дефектов в щелочногалогидных кристаллах. // Изв. Вузов. Физика. -1989. -3. -с.16-21.
35. Лисицын В.М., Сигимов В.И., Яковлев В.Ю. Распад электронных возбуждений на пары френкелевских заряженных дефектов в кристалле KJ. // ФТТ.-1982.-т.24.-N9.-с.2747-2752.
36. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Моделирование эволюционного процесса дефектообразования первичных френкелевских пар в щелочногалогидных кристаллах. // Изв. Вузов. Физика. -1985. -2. -с.19-23.
37. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Пространственное разделение элементов заряженной пары дефектов Френкеля в щелочногалогидных кристаллах. // Изв. Вузов. Физика. -1989. -3. -с.21-25.
38. Лисицын В.М. Начальное взаимное пространственное распределение пар дефектов, образующихся при распаде электронных возбуждений. // Изв. Латв. АН, сер. Физ. и тех. наук. -1990.-№3.-с.59-65.
39. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Чинков Е.П. Образование элементарных радиационных дефектов в галогидных кристаллах с различным типом кристаллической решетки. // Изв. Вузов. Физика. -1995. -3. -с.13-19.
40. Лисицын В.М., Яковлев А.Н. Влияние температуры образца при облучении на взаимное распределение компонентов френкелевских пар. // Сб. Люминесценция и сопутствующие явления. Иркутск, ИГУ, -1997.-с.163-165
41. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев А.Н. Энергия активации пространственного разделения компонентов Френкелевских пар. // ФТТ, -1998.- т. 40.- №1.- с.79-80
42. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев А.Н. Образование и эволюция первичной радиационной дефектности в щелочногалогидных кристаллах. // Труды 4 Всероссийской школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». - Иркутск: изд. Иркутского госуниверситета, - 1999.-с.5-14.

Томский политехнический университет