

РАЗРУШЕНИЕ F -ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ РЕНТГЕНОВСКИМИ ЛУЧАМИ

М. М. АРИНШТЕЙН, И Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

В результате действия ионизирующего излучения на щелочно-галлоидные кристаллы в них происходят электронно-дырочные процессы двух типов: образование центров окраски и обратный процесс — их разрушение. Учет процессов разрушения центров окраски необходим для правильного объяснения кинетики их накопления. В работе [1] предложено кинетическое уравнение, содержащее константы, определяющие скорость образования и разрушения F -центров:

$$n_F = n^* (1 - e^{-b^* t}) + a^* t - \frac{a^*}{c^*} (1 - e^{-c^* t}), \quad (1)$$

где n_F — плотность F -центров,

$$n^* = \frac{n_0 b}{b + \alpha} = \frac{n_0}{1 + \frac{\alpha}{b}}, \quad b^* = b + \alpha,$$

n_0 — первоначальная плотность вакансий в кристалле;
 b — константа, определяющая скорость образования F -центров;
 α — константа обесцвечивания,

$$a^* = \frac{ac}{c + \beta},$$

a — скорость образования новых вакансий;
 c — скорость превращения новых вакансий в F -центры;
 β — константа их обесцвечивания.

Для определения по экспериментальным данным величин без звездочек необходимо еще одно уравнение. В работе [1] предположено, что

$$\beta \ll c. \quad (2)$$

Из того, что $a^* \sim I^2$, они заключили, что $a \sim I$. Абрамсон и Каспари [2] показали экспериментально, что $a \sim I$, и усомнились в правильности предположения (2). В работе [3] в качестве дополнительного уравнения выбрано условие $a \sim I$ и на основе сравнения двух кинетических

кривых при разных интенсивностях рассчитана величина константы разрушения β для кристаллов разного химического состава.

В ряде работ обнаружен прямой эффект высвечивающего действия рентгеновых лучей для атомарных и F -центров, генерируемых этими же лучами в щелочно-галоидных кристаллах [4—12].

При рассмотрении кинетики релаксационных процессов в щелочно-галоидных фосфорах Ч. Б. Лушик и его сотрудники исследовали распределение электронов и дырок по уровням захвата.

Было обнаружено, что полного заполнения активаторных уровней захвата электронами не происходит. Если после выключения возбуждения фосфора рентгеновыми лучами осветить его в F -полосе, то происходит дальнейшее заполнение уровней захвата электронами. Повторная рентгенизация снова уменьшает степень заполнения уровней захвата электронами. Этот опыт является прямым доказательством высвечивающего действия рентгеновых лучей. Наличие высвечивающего действия рентгеновых лучей приводит к невозможности полного заполнения уровней захвата электронами. Эти данные подтверждают идеи Антонова-Романовского о роли высвечивающего действия возбуждающего света.

Очевидно, что это относится не только к активаторным уровням, но и к анионным вакансиям.

Если в рентгенизованных кристаллах после окончания рентгенизации или во время ее при помощи добавочного фактора создать сверхравновесную концентрацию определенных центров поглощения, то, после снятия добавочного фактора, продолжение рентгенизации вызовет уменьшение концентрации этих центров до тех пор, пока концентрация не станет равновесной.

В опытах, проведенных Ч. Б. Лушиком и его сотрудниками, сверхравновесная концентрация F -центров создавалась благодаря подсветкам в F -, M - и атомарных полосах в процессе облучения кристалла. После прекращения подсветки концентрация этих центров уменьшается в процессе последующего облучения рентгеновыми лучами.

В опытах Хартена сверхравновесная концентрация F -центров по сравнению с концентрацией при комнатной температуре была достигнута облучением кристалла при температуре -20°C . Нагревание кристалла до комнатной температуры разрушает часть центров, но концентрация их все же остается выше, чем при облучении при комнатной температуре. Дальнейшая рентгенизация кристалла понижает концентрацию F -центров, устремляя ее к равновесному значению, соответствующему комнатной температуре.

В работе Гаррисона высвечивающее действие рентгеновых лучей было обнаружено при уменьшении интенсивности облучения. Гаррисон развивает идею Белар [14] и Пржибрама [15] о том, что уровень насыщения концентрации F -центров—это уровень равновесия между образованием F -центров и их разрушением, зависящий от интенсивности облучения. Тогда величина высвечивающего действия рентгеновых лучей при уменьшении интенсивности от I_1 до I_2 может быть предсказана исходя из уровня насыщения при облучении с интенсивностью I_2 .

Этот эффект проявляется на всех стадиях окрашивания после достижения насыщения.

Нами сделана попытка проследить процесс разрушения F -центров при переходе от мягкого к жесткому рентгеновскому излучению.

При постановке наших опытов мы исходили из следующих соображений: в результате поглощения рентгеновых лучей в кристалле возникают свободные электроны, дырки и экситоны. Локализация

электронов на центрах захвата, преимущественно на анионных вакансиях, присутствующих в кристаллах до облучения в составе связок вакансий, а также на вакансиях, генерируемых облучением, приводит к образованию F -центров. Одновременно с образованием F -центров происходит и их разрушение, причем факторы возбуждения и девозбуждения определенного кристалла являются в данных условиях опыта функцией жесткости излучения. Это может быть обусловлено различной зависимостью от энергии кванта сечения образования электронов, дырок и экситонов и сечения радиационного разрушения F -центров. Кроме того, это может быть вызвано изменением условий локализации дырок при изменении жесткости рентгеновского излучения, а также различием в экситонных состояниях кристалла.

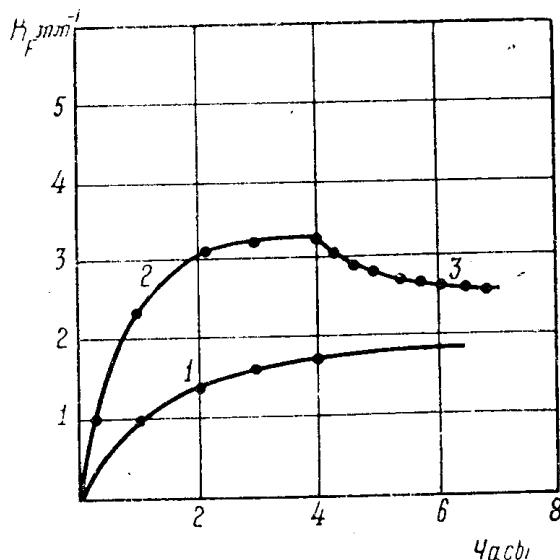


Рис. 1. 1 — кривая накопления F -центров в KCl, облученном жесткими рентгеновыми лучами; 2 — то же — мягкими рентгеновыми лучами. 3 — разрушение F -центров жесткими рентгеновыми лучами.

то воздействие на этот кристалл жесткой радиации приведет к их разрушению (рис. 1). Для выявления того, как влияет изменение интенсивности облучения в условиях нашего опыта, проводилось уменьшение интенсивности жесткого излучения в 9 раз. Различие результатов для использованного времени экспозиции лежит в пределах ошибок опыта, что указывает на значительно более сильное влияние изменения жесткости. Выдержка кристаллов в темноте от 12 до 36 часов вызвала незначительное обесцвечивание по сравнению с описанным выше эффектом.

Высвечивающее действие рентгеновых лучей в значительной степени зависит от чистоты кристаллов. Этот эффект увеличивается в кристаллах, активированных добавками, обладающими высокими акцепторными свойствами по отношению к электронам (рис. 2), и уменьшается в кристаллах, активированных добавками, улучшающими условия локализации дырок (рис. 3) [16].

Таким образом, наш опыт показывает, что уровень равновесия между процессами генерации и разрушения F -центров зависит не только от интенсивности [12] или температуры [11], а также от ряда других условий, в том числе от жесткости излучения. Установление подвижного равновесия между генерацией и обесцвечиванием F -цент-

Опыты проводились с чистыми и активированными кристаллами KCl марки ХЧ при комнатной температуре. Образцы выкалывались толщиной 0,2—0,3 мм. Источником рентгеновых лучей служила установка УРС-70 с трубками с медным антикатодом (мягкое излучение), работающей в режиме 47 кВ, 15 мА, и с вольфрамовым антикатодом (жесткое излучение), работающей в режиме 63 кВ, 8 мА. При работе с вольфрамовой трубкой излучение фильтровалось алюминиевым фильтром толщиной 2,04 мм. Спектр поглощения измерялся на спектрофотометре СФ-4. Опыт показывает, что если в облученном мягкими рентгеновскими лучами кристалле достигнута предельная концентрация F -центров,

ров будет происходить в любом случае, если в начальный момент это равновесие нарушено любым образом. Приведет ли установление равновесия к окрашиванию или обесцвечиванию кристалла зависит от того, в какую сторону отличалась неравновесная концентрация F -центров от равновесной.

Этот процесс можно описать с помощью дифференциального уравнения [1]

$$\frac{dn_F}{dt} = bn_i - \alpha n_F, \quad (3)$$

где n_i — плотность вакансий, которые могут превратиться в F -центры. Во всех рассмотренных опытах вариация условий облучения производится после того, как наступает равновесие между числом F -центров, созданных из первичных вакансий, и F -центров, разрушенных излучением. Кроме того, рассмотрим процесс за отрезок времени, достаточно малый, чтобы можно было пренебречь генерацией вакансий. Тогда

$$n_i = n_0 - n_F$$

и уравнение (3) примет вид

$$\frac{dn_F}{dt} = b(n_0 - n_F) - \alpha n_F. \quad (4)$$

Решение этого уравнения будет

$$n_F = n^* - [n^* - n_F(0)] e^{-b^*t}, \quad (5)$$

где $n_F(0)$ — начальная плотность F -центров.

Равновесная плотность F -центров n^* достигается при достаточно большом времени облучения. Она зависит от отношения констант обесцвечивания и генерации F -центров. Изменение условий облучения меняет эти константы, что приводит к изменению n^* и скорости процесса b^* .

Начальным условием $n_F(0)$

для новой стадии процесса будет конечное n_F предыдущей стадии.

При $n^* > n_F(0)$ уравнение (5) описывает кинетику роста плотности F -центров, при $n^* < n_F(0)$ — кинетику их разрушения.

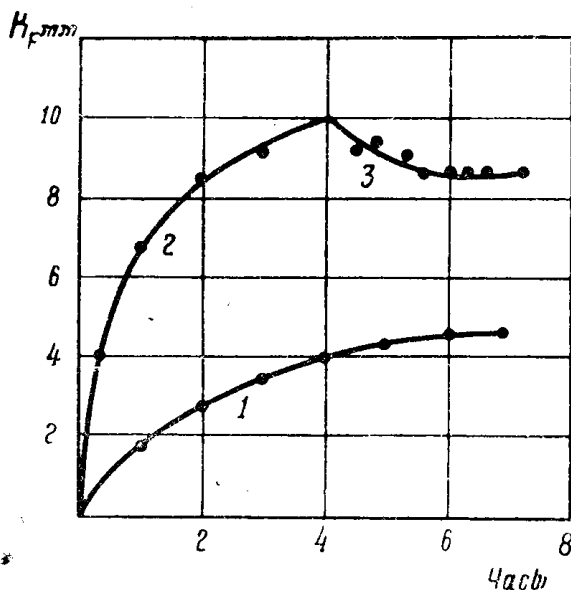


Рис. 2.1 — кривая накопления F -центров в $KCl \cdot Sr$, облученном жесткими рентгеновыми лучами; 2 — то же — мягкими рентгеновыми лучами; 3 — разрушение F -центров жесткими рентгеновыми лучами.

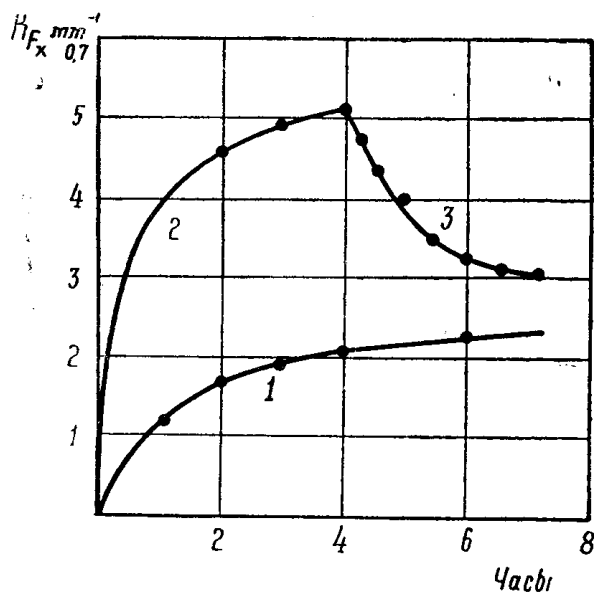


Рис. 3.1 — кривая накопления F -центров $KCl \cdot Pb$, облученном жесткими рентгеновыми лучами; 2 — то же — мягкими рентгеновыми лучами; 3 — разрушение F -центров жесткими рентгеновыми лучами.

Если отбросить сделанное нами при переходе от (3) к (4) упрощение, то результат будет более громоздким, но качественно тем же самым.

В нашей постановке опыта изменялись как интенсивность, так и жесткость излучения, что привело к изменению параметра b , пропорционального интенсивности излучения [2], а также к увеличению параметра α , не зависящего от интенсивности.

В настоящее время трудно понять причину увеличения константы радиационного распада с повышением энергии кванта. Можно лишь предположить, что с повышением энергии кванта растет доля энергии, расходуемая излучением на процесс возбуждения по сравнению с процессом ионизации. С другой стороны, экситоны, генерируемые при возбуждении ионов решетки, могут, взаимодействуя с F -центрами, ионизовать последние, что приведет к интенсификации процесса радиационного разрушения F -центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand and R. Smoluchowski. Phys. Rev. **117**, 442, 1960.
2. E. Abramson, M. E. Caspari. Phys. Rev. **129**, № 2, 539, 1963.
3. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян. Настоящий сборник.
4. Ч. Б. Лущик, Ф. Н. Зайтов, В. Я. Карк, Л. А. Тейсс, И. В. Яэк. Материалы V совещания по люминесценции. Тарту, стр. 75, 1957.
5. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдя. Труды ИФА АН ЭССР. № 7, 193, 1958.
6. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдя, Н. Б. Лущик, Л. А. Тейсс. Труды ИФА АН ЭССР, № 6, 63, 1957.
7. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лийдя. Материалы VII совещания по люминесценции Тарту, 1959, стр. 101.
8. Г. Г. Лийдя. Труды ИФА АН ЭССР. № 12, 149, 1960.
9. М. А. Эланго. Труды ИФА АН ЭССР. № 17, 135, 1961.
10. М. А. Эланго. Труды ИФА АН ЭССР. № 21, 1962.
11. H. I. Harten. Z. Phys. **126**, 7/9, 619, 1949.
12. P. G. Harrison. J. Chem. Phys. **37**, № 2, 388, 1962.
13. В. В. Антонов—Романовский. Изв. АН СССР, сер. физ. **13**, 91, 1949
- 15, 637, 1951.
14. M. Belar. Wein. Ber. II A, **135**, 187, 1926.
15. J. Przibram. Wein. Ber. II A, **135**, 192, 1926.
16. И. Я. Мелик-Гайказян, М. М. Ариштейн. Оптика и спектроскопия, **18**, 171, 1965.