

© 1992

## КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ $F_2^+$ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF ПРИ ИМПУЛЬСНОМ РАДИАЦИОННОМ ВОЗДЕЙСТВИИ

Л. А. Лисицына

Изложены результаты исследований кинетики релаксации  $F_2^+$  центров после воздействия импульса радиации на кристалл LiF с предварительно накопленными в нем центрами окраски. Изучена зависимость кинетики релаксации и ее стадий от температуры образца при облучении, плотности энергии импульса радиации, исходной дефектности. Установлены количественные связи между параметрами кинетики и перечисленными факторами. Построена математическая модель для описания кинетики релаксации  $F_2^+$  центров после воздействия импульса радиации.

Работа посвящена изучению процессов радиационного образования и разрушения  $F_2^+$  центров в кристаллах LiF при воздействии импульсов электронов высокой плотности. Исследовалось влияние режимов облучения на кинетику релаксации поглощения в максимуме  $F_2^+$  полосы, инициированную воздействием единичного импульса радиации (ИР) на кристалл с предварительно наведенной радиационной дефектностью. В качестве источника радиации использовался импульсный ускоритель электронов с параметрами  $t = 2 \cdot 10^{-8}$  с,  $E_{\text{ср}} = 0.2$  МэВ, работающий в режиме одиночных импульсов. Плотность энергии потока электронов варьировалась в пределах  $0.03-0.3$  Дж·см $^{-2}$ . Релаксация поглощения измерялась в диапазоне  $10^{-8}-10^4$  с после окончания ИР в области температур  $80-300$  К. Предварительно кристалл облучался на том же ускорителе до доз  $5 \cdot 10^3-10^6$  Гр. Для расширения диапазона измерений оптической плотности использовались две геометрии пропускания через образец зондирующего света: под углом  $45$  и  $7^\circ$  к облучаемой поверхности.

Воздействие ИР на кристалл с предварительно наведенными  $F$  и  $F_2$  центрами приводит к созданию в нем  $F_2^+$  центров. Кинетическая кривая релаксации поглощения в максимуме  $F_2^+$  полосы в таком кристалле после воздействия ИР при  $300$  К имеет вид, изображенный на рис. 1, и свидетельствует о наличии трех стадий образования  $F_2^+$  центров и о последующем их разрушении при  $t > 10^3$  с. Образование  $F_2^+$  центров на первой стадии происходит за время действия ИР, на второй и третьей — в микросекундном и секундном интервале времен после действия ИР при  $300$  К. На рис. 1 предельные концентрации образованных ИР  $F_2^+$  центров на каждой из трех стадий обозначены как  $\Delta F_2^+(I)$ ,  $\Delta F_2^+(II)$ ,  $\Delta F_2^+(III)$  соответственно. Нами изучалась зависимость предельной концентрации созданных центров и вида кинетики создания на каждой стадии от плотности энергии ИР, температуры образца, концентрации наведенных предварительным облучением  $F$  и  $F_2$  центров.

Установлено, что величина  $\Delta F_2^+(I)$  пропорциональна объемной плотности энергии в импульсе  $W$ , концентрации предварительно накопленных в кристалле

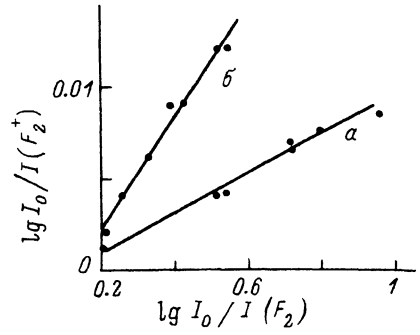
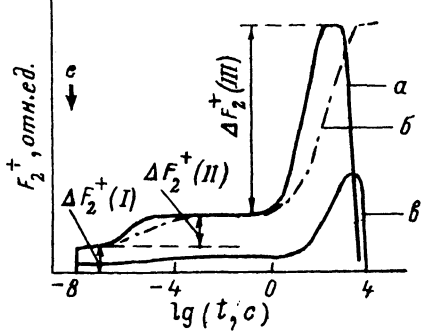


Рис. 1. Кинетика релаксации поглощения в максимуме  $F_2^+$  полосы, инициированная действием импульса радиации при 300 (а, в) и 270 К (б) на кристаллы, предварительно облученные дозой  $7.5 \cdot 10^5$  (а, б) и  $4 \cdot 10^4$  Гр (в) и содержащие  $F$  и  $F_2$  центры.

Рис. 2. Зависимость величин  $\Delta F_2^+(I)$  (а) и  $\Delta F_2^+(II)$  (б), образованных импульсом радиации, от концентрации предварительно накопленных в кристалле  $F_2$  центров.

$F_2$  центров (рис. 2, а) и не зависит от температуры кристалла при облучении (рис. 3, а). На основании проведенных исследований можно записать

$$\Delta F_2^+(I) = \gamma_1 W F_2, \quad (1)$$

где  $\gamma_1$  — коэффициент.

Кинетика образования  $F_2^+$  центров на второй стадии хорошо описывается выражением вида

$$\Delta F_2^+(II, t) = \Delta F_2^+(II) (1 - \exp(-t/\tau_2)), \quad (2)$$

где  $t$  — время с момента воздействия ИР,  $\tau_2$  — характеристическое время процесса образования  $F_2^+$  центров на второй стадии. Предельная концентрация образованных на этой стадии  $F_2^+$  центров  $\Delta F_2^+(II)$ , так же как и  $\Delta F_2^+(I)$ , прямо пропорциональна объемной плотности энергии ИР и концентрации предварительно накопленных  $F_2$  центров (рис. 2, б)

$$\Delta F_2^+(II) t = \gamma_2 W F_2, \quad (3)$$

где  $\gamma_2$  — коэффициент.

По температурной зависимости  $\tau_2$  определена энергия активации процесса образования  $F_2^+$  центров на второй стадии  $E_2$ , которая оказалась равной  $0.33 \pm \pm 0.01$  эВ и совпадающей с энергией активации движения  $V_k$  центров в кристаллах LiF [1].

Установлено, что как величина  $\Delta F_2^+(I)$ , так и сумма  $\Delta F_2^+(I) + \Delta F_2^+(II)$ , не зависит от температуры образца при облучении (рис. 3, б). Не зависит от температуры и число создаваемых ИР в необлученном кристалле  $V_k$  центров, измеренное в момент окончания ИР по величине оптической плотности в максимуме  $V_k$  полосы (рис. 3, в).

Наибольший вклад в общее число созданных ИР  $F_2^+$  центров вносит III стадия их образования. Кинетика образования  $F_2^+$  центров на этой стадии удовлетворительно описывается выражением вида

$$\Delta F_2^+(III, t) = \Delta F_2^+(III) (1 - \exp(-t/\tau_3)), \quad (4)$$

где  $\tau_3$  — характеристическое время образования  $F_2^+$  центров на третьей стадии.

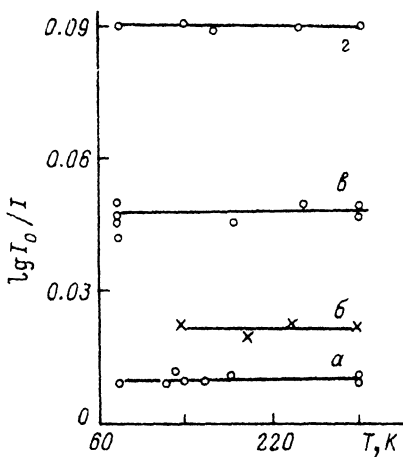


Рис. 3. Температурные зависимости  $V_K$  центров, созданных единичным импульсом радиации в необлученном кристалле (z), а также величин  $\Delta F_2^+(I)$  (a),  $\Delta F_2^+(I) + \Delta F_2^+(II)$  (б),  $\Delta F_2^+(III)$  (в), образованных импульсом радиации в предварительно облученных кристаллах, содержащих одинаковые концентрации  $F$  и  $F_2$  центров.

Температурное уширение полос учтено.

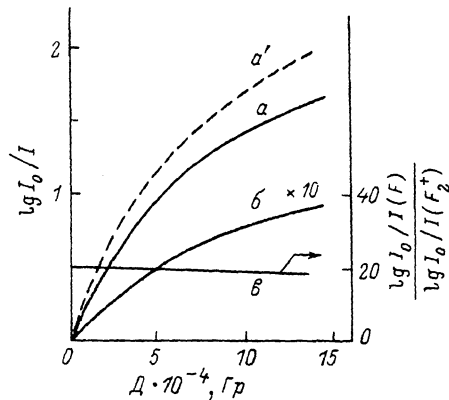


Рис. 4. Дозные зависимости эффективности накопления  $F$  центров при различных частотах следования ИР (a, a'), образования  $F_2^+$  центров на третьей стадии  $\Delta F_2^+(III)$  под действием единичного ИР (б), отношения числа предварительно накопленных  $F$  центров к числу созданных  $F_2^+$  центров на третьей стадии.

a, б, в-f =  $5 \cdot 10^{-3}$ ; a' =  $5 \cdot 10^{-2}$  Гц.

Установлено, что величина  $\Delta F_2^+(III)$  прямо пропорциональна объемной плотности поглощенной за импульс энергии и концентрации предварительно накопленных в кристалле  $F$  центров. При этом зависимость величины  $\Delta F_2^+(III)$  от дозы облучения подобна дозой зависимости числа накопленных в кристалле  $F$  центров (рис. 4).

По температурной зависимости  $\tau_3$  определена энергия активации процесса образования  $F_2^+$  центров на третьей стадии  $E_3$ , равная  $0.66 \pm \pm 0.01$  эВ.

Обнаружено, что величина  $\tau_3$  зависит от концентрации предварительно наведенных  $F$  центров и уменьшается с ростом их концентрации по закону, удовлетворительно описываемому выражением вида

$$\tau_3 = \tau_0 + K/F, \quad (5)$$

где  $K$  — коэффициент,  $\tau_0$  — предельное значение  $\tau_3$  при больших концентрациях  $F$  центров (рис. 5).

Температурная зависимость образования предельного значения  $F_2^+$  центров на третьей стадии исследовалась следующим образом. Кристаллы с одинаковой концентрацией предварительно созданных  $F$  центров облучались единичным ИР при заданной температуре  $T_0$  в диапазоне 80—250 К. Снимались кривые релаксации поглощения в  $F_2^+$  полосе при  $T_0$ , а затем в процессе нагрева кристалла до 300 К. Установлено, что в кинетике релаксации поглощения, измеренной при  $T_0$ , присутствовала либо только первая (при  $100 \text{ К} \geq T_0 \geq 80 \text{ К}$ ), либо первая и вторая стадии образования  $F_2^+$  центров ( $100 \text{ К} < T_0 \leq 250 \text{ К}$ ). Нагрев образцов до 300 К приводил к образованию  $F_2^+$  центров на третьей стадии. Оказалось, что величина  $\Delta F_2^+(III)$ , измеренная при 300 К, не зависит от  $T_0$  — температуры облучения образца единичным ИР (рис. 3, в).

На основании полученных закономерностей можно записать

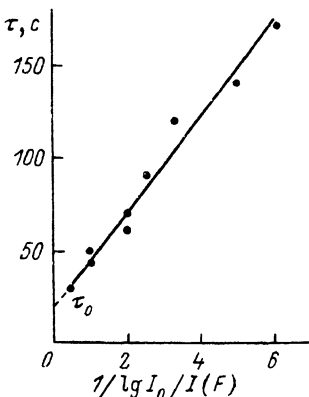


Рис. 5. Зависимость величины характеристического времени  $\tau_3$  от концентрации предварительно накопленных в кристалле  $F$  центров.

$$\Delta F_2^+ (III) = \gamma_3 F W, \quad (6)$$

где  $\gamma_3$  — коэффициент.

Как следует из рис. 1, после окончания действия ИР имеют место как процессы образования  $F_2^+$  центров, так и их последующее разрушение в области времен  $t > 10^3$  с при 300 К. Разрушение  $F_2^+$  центров удовлетворительно описывается функцией вида

$$\Delta F_2^+ (t) = \Delta F_2^+ \exp(-t/\tau_p),$$

$$\Delta F_2^+ = \Delta F_2^+ (I) + \Delta F_2^+ (II, t) + \Delta F_2^+ (III, t), \quad (7)$$

где  $\tau_p$  — характеристическое время разрушения  $F_2^+$  центров. Энергия активации процесса разрушения  $E_p$ , определенная по температурной зависимости  $\tau_p$ , найдена равной  $1 \pm 0.05$  эВ. Обнаружена зависимость  $\tau_p$  от дозы предварительного облучения кристалла. Так, при  $D = 1 \cdot 10^4$  Гр  $\tau_p = 2 \cdot 10^4$  с, а при  $D = 7.5 \cdot 10^5$  Гр —  $7 \cdot 10^3$  с. Зависимость  $\tau_p = f(D)$  приводит с ростом  $D$  к смещению положения максимума релаксационной кривой (рис. 1) в область меньших значений времени (кривые а, в).

Очевидно, что если выдержка кристалла после предварительного облучения меньше или сопоставима с  $\tau_p$ , в таком кристалле к моменту воздействия ИР помимо  $F$ ,  $F_2$  присутствуют и  $F_2^+$  центры. Это приводит к следующим изменениям на кинетике релаксации в  $F_2^+$  полосе. За время действия ИР имеет место как образование новых  $F_2^+$  центров по (1), так и разрушение имеющихся в кристалле  $F_2^+$  центров. При этом число разрушенных ИР  $F_2^+$  центров описывается следующим выражением:

$$\begin{aligned} F_2^+ &= \gamma_4 W F_2^+ (0), \quad W < W_0, \\ F_2^+ &= F_2^+ (0), \quad W \geq W_0, \end{aligned} \quad (8)$$

где  $F_2^+ (0)$  — число присутствующих в кристалле к моменту воздействия ИР  $F_2^+$  центров;  $\gamma_4$  — коэффициент;  $W_0$  — энергия в импульсе, приводящая к полному разрушению присутствующих  $F_2^+$  центров.

Как показали проведенные нами исследования, наличие  $F_2^+ (0)$  не влияет на характер протекания процессов образования  $F_2^+$  центров под действием ИР.

Таким образом, в общем виде релаксация  $F_2^+$  центров в кристалле при воздействии единичного ИР и после его окончания может быть описана функцией вида:

$$\Delta F_2^+ (t) = ((F_2^+ (0) - F_2^+) + W(\gamma_1 F_2 + \gamma_2 F_2 (1 - \exp(-t/\tau_2)) + \gamma_3 F (1 - \exp(-t/\tau_3)))) \exp(-t/\tau_p), \quad (9)$$

где

$$\begin{aligned} \tau_2^{-1} &= \nu_2 \exp(-E_2/kT), \quad \tau_3^{-1} = \nu_3 \exp(-E_3/kT), \\ \tau_p^{-1} &= \nu_p \exp(-E_p/kT), \quad \tau_3 = \tau_0 + K/F. \end{aligned}$$

Кинетика релаксации  $F_2^+$  центров со временем после воздействия ИР, описываемая (9), имеет максимум при  $t_0$

$$t_0 \approx \tau_3 \ln(\tau_p/\tau_3). \quad (10)$$

Из (9), (10) следует, что  $t_0$  уменьшается с ростом температуры образца и концентрации предварительно наведенных  $F$  центров (рис. 1).

Представленный анализ кинетики релаксации  $F_2^+$  центров, количественные оценки значений энергии активации процессов их образования и разрушения хорошо соответствуют следующим представлениям о физических процессах образования  $F_2^+$  центров.

Во время действия ИР часть накопленных предварительно облучением  $F_2$  центров преобразуется в  $F_2^+$  центры в результате захвата горячих дырок [2] по реакции



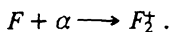
Характеристическое время этого процесса составляет  $\tau_1 \approx 10^{-2}$  с и меньше временного разрешения нашей установки. В том случае, если в кристалле предварительно облучением были наведены и  $F_2^+$  центры, последние в момент действия ИР эффективно преобразуются в  $F_2$  центры, захватывая электроны.

Наиболее вероятным механизмом образования  $F_2^+$  центров на II стадии является захват релаксированных дырок на  $F_2$  центрах



Вклады реакций (11) и (12) сопоставимы и не превышают 10% от общего числа созданных  $F_2^+$  центров.

Наиболее вероятной реакцией образования  $F_2^+$  центров на третьей стадии является диффузионно-контролируемое взаимодействие  $F$  и  $\alpha$  центров [4]



Тогда

$$\dot{F}_2^+ = \kappa F \alpha, \quad (13)$$

где  $\kappa$  — константа скорости реакции;  $F$  — число предварительно накопленных  $F$  центров в кристалле;  $\alpha$  — число  $\alpha$  центров, созданных за время действия ИР. (Существуют прямые эксперименты в пользу того, что  $\alpha$  центры не накапливаются в кристалле с ростом дозы облучения, например [3]).

Из (4), (6) начальная скорость образования  $F_2^+$  центров на третьей стадии равна

$$\Delta \dot{F}_2^+ (III) = \Delta F_2^+ (III) / \tau_3 = \gamma_3 F W / \tau_3. \quad (14)$$

Тогда из (13), (14) следует

$$\tau_3^{-1} = \kappa \alpha / \gamma_3 W, \quad (15)$$

$\alpha$  центры могут быть созданы либо в результате распада электронных возбуждений в первичном акте, либо при захвате дырок на существовавших в кристалле  $F$  центрах. В первом случае концентрация созданных ИР  $\alpha$  центров пропорциональна энергии радиации в импульсе ( $\alpha = \eta W$ ), во втором — числу  $F$  центров, накопленных к моменту воздействия ИР, и энергии радиации в импульсе ( $\alpha = \gamma_5 F W$ ). Тогда для этих двух вариантов создания  $\alpha$  центров выражение (15) должно быть записано в виде

$$\tau_3^{-1} = x\eta/\gamma_3, \quad (16)$$

$$\tau_3^{-1} = x\gamma_5 F/\gamma_3, \quad (17)$$

где  $\eta$  — энергетический выход образования  $\alpha$ — $\mathcal{F}$  пар,  $\gamma_5$  — коэффициент пропорциональности.

По (17)  $\tau_3 \sim 1/F$ , что подтверждается результатами проведенных нами экспериментов в области  $F \leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (рис. 5) и говорит в пользу вторичности процессов создания  $\alpha$  центров. Ситуация, при которой  $\tau_3 \rightarrow \tau_0$ , может быть обусловлена либо насыщающимся характером дозной зависимости числа накопленных  $F$  центров (рис. 4, а), либо увеличением вклада коррелированных  $F$ — $\alpha$  пар. Однако, поскольку энергия активации движения  $\alpha$  центров, как установлено нами, не зависит от концентрации  $F$  центров в кристалле, следует пренебречь корреляционными эффектами в образовании  $\alpha$  центров.

Пострадиационное разрушение  $F_2^+$  центров приводит к образованию в кристалле дополнительного числа  $F_2$  и  $F_3^+$  центров [4–6]. По-видимому, реориентационное движение  $F_2^+$  центров не играет определяющей роли в этих процессах ( $E_p > E_{op}$ ,  $E_{op} = 0.26 \text{ эВ}$  [7]). Однако не ясно, миграция  $F_2^+$  или предварительная их диссоциация приводит к коагуляционным эффектам.

Представленное математическое описание процессов образования  $F_2^+$  центров под действием единичного ИР позволяет прогнозировать развитие процессов при действии на кристалл серии ИР. Так, наличие максимума на кинетической кривой (рис. 1) со всей очевидностью предопределяет существование оптимальной частоты следования ИР  $f_0 = 1/t_0$ , при которой концентрация  $F_2^+$  центров будет максимальной при действии каждого ИР. С уменьшением  $f$  при  $f > f_0$  эффективность создания  $F_2^+$  центров будет увеличиваться. Поскольку определяющим механизмом создания  $F_2^+$  центров является взаимодействие  $F$  и  $\alpha$  центров, увеличение числа создаваемых ИР  $F_2^+$  центров с уменьшением  $f$  должно приводить к уменьшению эффективности накопления  $F$  центров в кристалле. Представленные на рис. 4 дозные зависимости числа накопленных  $F$  центров при различных частотах следования ИР подтверждают высказанное предположение.

В заключение автор выражает признательность В. А. Кравченко за участие в проведении эксперимента, В. М. Лисицыну за интересную дискуссию.

#### Список литературы

- [1] Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолуминесценция щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979. 244 с.
- [2] Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1869—1871.
- [3] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 6. С. 959—962.
- [4] Farge Y., Lambert M., Smoluchowski R. // Sol. Stat. Comm. 1966. V. 4. N 7. P. 333—336.
- [5] Шепина Л. И., Мартынович Е. Ф., Барышников В. Н., Г. Мунхогыйн, Колесникова Т. А. // Деп. в ВИНТИ. 1989. № 2590.
- [6] Nahum J. // Phys. Rev. V. 174. N 3. P. 1000—1003.
- [7] Georgion E., Pinto J. F., Pollock C. R. // Phys. Rev. B. V. 35. N 14. P. 7636—7645.

Томский  
инженерно-строительный институт

Поступило в Редакцию  
27 мая 1991 г.  
В окончательной редакции  
14 ноября 1991 г.