

04 Закономерности диффузии и агрегации собственных дефектов в диэлектрических кристаллах

© А.П. Войтович¹, В.С. Калинов¹, Е.Ф. Мартынович², А.Н. Новиков¹, А.П. Ступак¹

¹ Институт физики НАН Белоруссии,
Минск, Белоруссия

² Иркутский филиал Института лазерной физики СО РАН,
Иркутск, Россия

E-mail: voitovich@imaph.bas-net.by

(Поступила в Редакцию 11 января 2012 г.
В окончательной редакции 6 февраля 2012 г.)

Показано, что кинетика реакций, в которых участвуют подвижные собственные дефекты в кристалле, во многих случаях описывается экспоненциальной зависимостью. Исходя из такой зависимости и того факта, что в исследуемых случаях имеет место диффузия типа случайных блужданий, найдено распределение диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами до вступления в реакцию. Определено выражение для среднеарифметической величины этих путей. Для кристаллов фторида лития, облученных гамма-квантами, оценены предэкспоненциальные множители в зависимостях коэффициентов диффузии от температуры и коэффициенты диффузии для дефектов F_2^+ и анионных вакансий.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 10-02-90046-Бел) и Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (проект Ф10Р-145).

1. Введение

Радиационно модифицированные кристаллы широко используются в электронике, дозиметрии, лазерной технике [1–3]. Собственные подвижные дефекты, созданные в результате радиационного воздействия, диффундируют по кристаллу и вступают в реакции с локализованными дефектами. При протекании реакций замещения или агрегации происходит восстановление регулярности решетки или образование агрегатных дефектов (и центров окраски (ЦО)). Таким образом, диффузия подвижных дефектов во многом определяет свойства кристаллов. В связи с этим она интенсивно исследуется. Изучается кинетика реакций, в которых участвуют подвижные дефекты, находятся энергии активации их диффузии [4–7]. Одной из важнейших характеристик, определяющих закономерности кинетики, является распределение диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами до вступления в реакцию, по их величинам. Такое распределение адекватно распределению дефектов, участвующих в реакции, по расстояниям между ними. Нам неизвестны исследования, посвященные определению такого распределения. Некоторые модели распределения по расстояниям дефектов Френкеля (анионных вакансий, захвативших электроны, и междоузельных атомов галоида) в процессе их накопления при радиационном воздействии на кристалл рассмотрены в работе [8]. В ней исследуется низкотемпературная радиационно-стимулированная агрегатизация однопольных нейтральных дефектов. Изучаемая в данной работе кинетика агрегации разнотипных дефектов в условиях, когда некоторые из них подвижны, в [8] не рассматривается.

Цель настоящей работы состоит в нахождении распределения диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами в кристалле до вступления в реакцию, по их величинам. Распределение выводится из экспериментально найденных закономерностей кинетики реакций, в которых участвуют подвижные и локализованные дефекты в пострадиационный период. Демонстрируется использование полученных закономерностей и распределения для вычисления характеристик диффузии собственных подвижных дефектов (анионных вакансий v_a и ЦО F_2^+), а также для оценки концентраций вакансий и центров F_1^- в кристаллах фторида лития, облученных гамма-квантами. Интерпретируются экспериментально найденные изменения средних времен реакций с участием вакансий или центров F_2^+ во фториде лития в пострадиационный период при увеличении дозы облучения. Отметим, что в обозначениях центров F_n^- , F_n^+ , F_n нижний индекс n — это число положительно заряженных вакансий v_a , входящих в центр; верхние индексы „+“ или „-“ (отсутствие индекса) означают недостаток или избыток (равенство) электронов в центре по сравнению с числом вакансий. Как принято в литературе, используется терминология „диффузия вакансий и центров окраски“, хотя в действительности диффундируют ионы.

2. Методика эксперимента

Эксперименты проводились с кристаллами фторида лития (LiF). Выбор этих кристаллов обусловлен удобством измерения кинетики протекания реакций с участием подвижных и локализованных дефектов при различных температурах отжига. Партии пластинок раз-

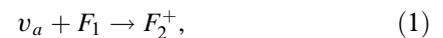
мерами $(0.7-1.5) \times (5-7) \times (7-10)$ mm, вырезанных из номинально чистого монокристалла LiF вдоль плоскости $\{100\}$, облучались гамма-квантами от источника ^{60}Co при температуре $T_{\text{ит}} = 77$ К. При этой температуре анионные вакансии локализованы. Для различных партий варьировалось время и, следовательно, доза облучения. Определить дозу, воздействующую на образцы, не представлялось возможным, так как облучение проводилось в нестандартных условиях: кристаллы располагались перед источником гамма-радиации в металлическом сосуде, заполненном жидким азотом. Сведения о дозах получались из измеряемых величин коэффициентов поглощения простейших центров F_1 . Используемые дозы облучения были относительно небольшими. Поэтому можно пренебречь образованием агрегатных ЦО во время облучения, когда вакансии неподвижны. В облученных кристаллах до начала их отжига существуют следующие представляющие для нас интерес дефекты: междоузельные ионы и атомы фтора, вакансии, электроны, V_k -центры, одновакантные центры F_1 и F_1^- [6]. После завершения облучения образцы последовательно извлекались из азота. Извлеченный образец помещался в устройство, обеспечивающее определенную стабилизированную температуру T , при которой проводились измерения кинетики реакций агрегации. Время перехода от температуры $T_{\text{ит}}$ к температуре измерения (отжига) T составляло 1.5–2.0 min. К началу измерений V_k -центров и свободных электронов в кристаллах не оставалось. В работе [6] показано, что на начальной стадии отжига пострадиационная трансформация дефектов происходит в результате диффузии вакансий v_a , а затем — за счет диффузии центров F_2^+ и вакансий (далее под вакансиями подразумеваются анионные вакансии). Температуры отжига T варьировались в интервале 283–313 К. При более низких температурах не удается получить за приемлемое время эксперимента достаточную для математической обработки базу данных по агрегации дефектов с участием центров F_2^+ , поскольку диффузия этих центров происходит медленно. При температурах отжига $T > 313$ К не фиксируются процессы агрегации с участием вакансий на начальной стадии отжига, так как они завершаются за время, равное или меньшее 2 min.

Для образцов каждой из партий измерялись зависимости интенсивностей I фотолюминесценции (ФЛ) центров окраски F_2^+ , F_2 , F_3 (R_2) и F_3^+ на длинах волн регистрации $\lambda_{\text{рег}}$, равных 890, 680, 480 и 530 nm соответственно, от времени t при различных температурах отжига. Каждая из зависимостей $I(t)$ регистрировалась в течение нескольких часов на спектрофлуориметре SFL-1211 A (SOLAR, Белоруссия) с усреднением сигнала в интервале 2 s. Возбуждение ФЛ осуществлялось на длинах волн 630, 446, 380 и 420 nm соответственно. Данные о спектрах ФЛ центров $F_3(R_2)$ взяты из [9], данные по всем другим спектрам ФЛ и поглощения исследуемых ЦО — из работы [10]. Длины волн возбуждения ФЛ выбраны так, чтобы повысить селективность возбуждения. Регистрация ФЛ проводилась на различных длинах волн, для каждой из которых обеспечива-

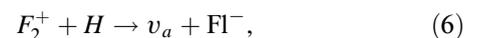
лось измерение излучения только одного выбранного типа ЦО. Поскольку оптические плотности поглощения на длинах волн возбуждения ФЛ намного меньше единицы (рис. 1, *a*), а также отсутствует реабсорбция излучения, интенсивности ФЛ пропорциональны концентрациям ЦО. Следовательно, зависимости $I(t)$ дают информацию о кинетике формирования центров и протекания соответствующих реакций. На спектрофотометре Cary-500 Scan (Varian, США) измерялись спектры поглощения образцов и оптические плотности на длине волны максимума ($\lambda = 248$ nm) F -полосы поглощения центров F_1 (или на другой длине волны в пределах этой полосы при больших значениях плотности). Значения оптических плотностей использовались для определения концентраций центров F_1 .

3. Закономерности кинетики агрегации

Все проведенные измерения показывают, что в исследуемых образцах концентрации центров F_2 , F_3^+ и $F_3(R_2)$ в процессе отжига растут, концентрация центров F_2^+ сначала растет, а затем уменьшается (рис. 1, *b*). Начальные (быстрые) стадии роста концентраций ЦО обусловлены диффузией созданных во время облучения вакансий, вступающих в реакции



Уменьшение концентраций центров F_2^+ происходит в результате их миграции по кристаллу и участия в процессах:



где Fl^- , I и H — ион фтора в узле решетки, междоузельный ион и атом фтора соответственно. В работе [6] на основе экспериментальных данных установлено протекание реакций (1)–(6) в кристаллах LiF в пострадиационный период. Отметим, что конечным продуктом реакции (6) является вакансия. Поэтому, несмотря на то что время жизни τ_v вакансий намного меньше времени жизни τ_2 центров F_2^+ , первые участвуют в процессах агрегации ЦО до тех пор, пока в кристалле существуют вторые [6].

Некоторые из экспериментальных данных по кинетике изменения концентраций центров показаны на рис. 2 в полулогарифмическом масштабе. Для центров F_2^+ и F_3^+ изучалась кинетика на первых (быстрых) стадиях роста концентраций, обусловленных реакциями (1) и (3) соответственно (рис. 2, *a*). Изменение концентраций ЦО F_3 (реакция (5)) и F_2^+ на конечной (длительной) стадии

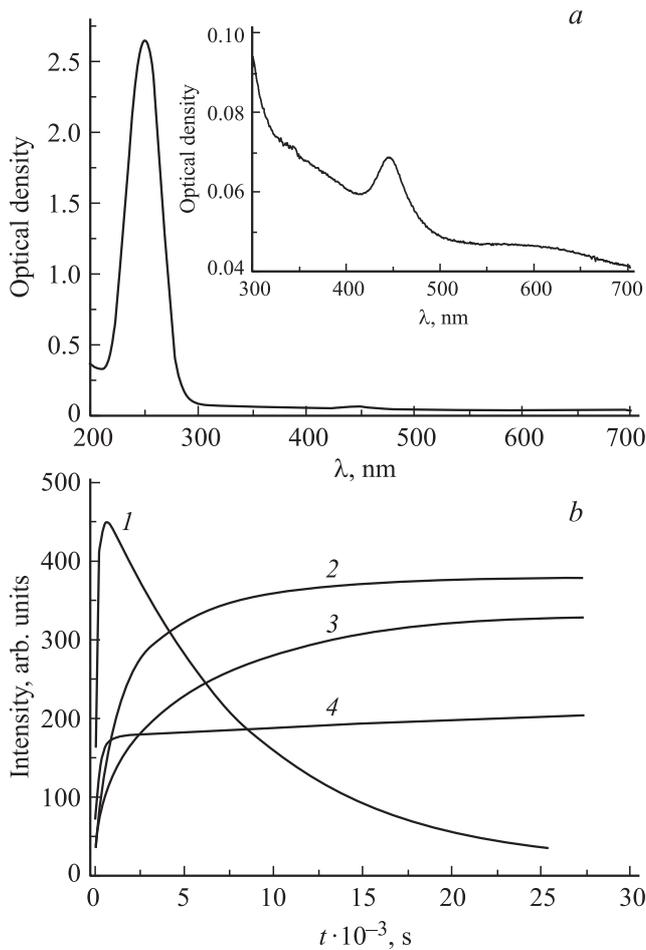


Рис. 1. *a)* Спектр поглощения одного из образцов. *b)* Интенсивность ФЛ центров F_2^+ (1), F_2 (2), F_3^+ (3) и F_3 (4) в зависимости от времени отжига кристаллов.

отжига представлено на рис. 2, *b*. Чтобы отобразить кинетику роста концентраций, на рис. 2 используются величины $\ln([I_{\text{fin}} - I(t)]/I_{\text{fin}})$, где I_{fin} — конечные значения интенсивностей ФЛ на рассматриваемых стадиях. Для представления кинетики уменьшения концентрации ЦО F_2^+ (реакции (4)–(7)) применяются величины $\ln(I(t)/I_{\text{max}})$, где I_{max} — максимальное значение интенсивности ФЛ (рис. 2, *b*). Представленные зависимости, а также зависимости для центров F_2 на первой (быстрой) стадии роста при всех используемых дозах облучения и температурах отжига хорошо описываются прямыми линиями. Это свидетельствует об экспоненциальном характере роста или убыли концентраций N ЦО в соответствующих интервалах времени

$$N = N_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right], \quad (8)$$

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (9)$$

где N_0 — конечная (в (8)) или начальная (в (9)) концентрация дефектов, образующихся или убывающих

в результате реакций, τ — постоянная времени реакции. Времена τ зависят от температуры отжига и, как легко показать, являются средними временами протекания реакций. Они определяются по измеряемым зависимостям $I(t)$.

Экспериментально было установлено, что в исследуемых нами образцах отсутствует градиент концентраций создаваемых дефектов. Поэтому диффузия дефектов в кристалле происходит равновероятно в трех взаимно перпендикулярных направлениях. Такую диффузию можно определить как диффузию типа случайных блужданий. Для нее характерны следующие закономерности [11]:

$$L^2 = 6Dt, \quad (10)$$

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right), \quad (11)$$

где L^2 — квадрат диффузионного пути дефектов (квадрат смещения из исходного положения) за время t ; D — коэффициент диффузии; E_a — энергия активации диффузии; k — постоянная Больцмана; T — температура сре-

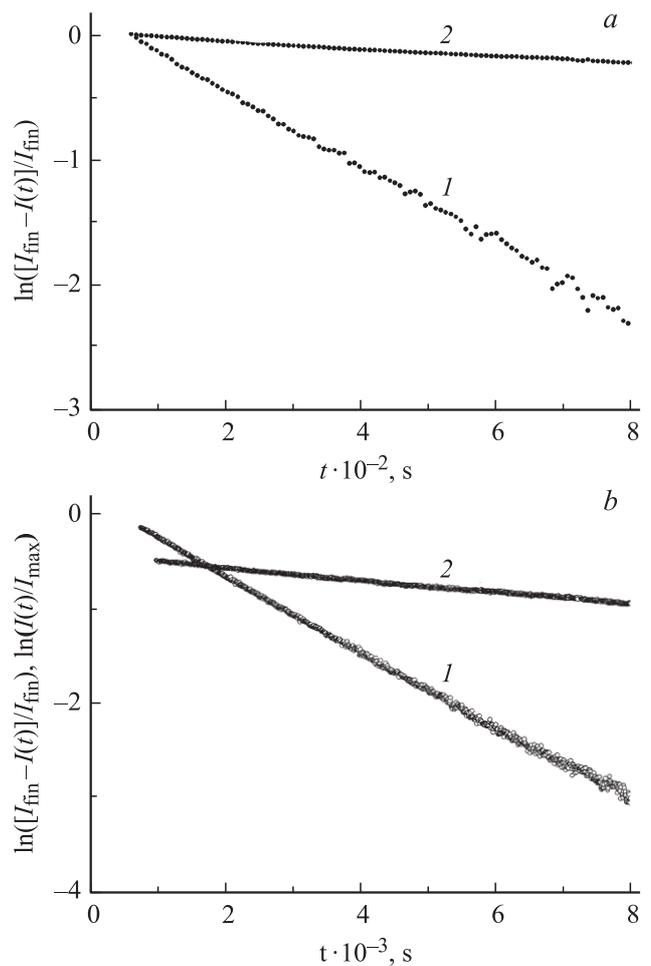


Рис. 2. Зависимости величины $\ln([I_{\text{fin}} - I(t)]/I_{\text{fin}})$ для центров F_2^+ (*a*, 1), F_3^+ (*a*, 2), F_3 (*b*, 2) и величины $\ln(I(t)/I_{\text{max}})$ для центров F_2^+ (*b*, 1) от времени отжига.

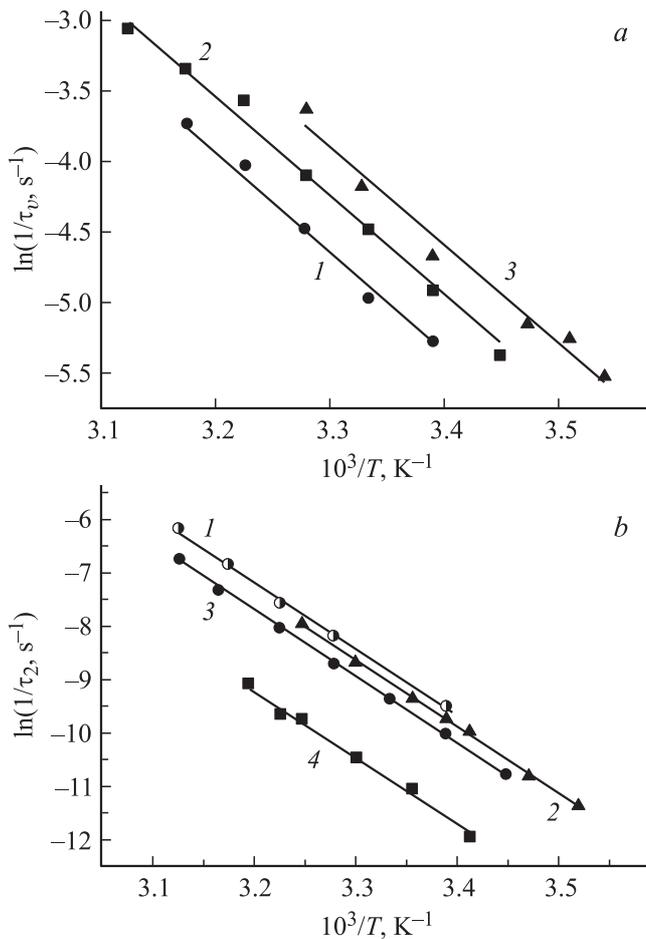


Рис. 3. *a*) Зависимости $\ln(1/\tau_v) = f(1/T)$ для начальной стадии формирования центров F_2^+ при различных дозах облучения (1–3). *b*) Зависимости $\ln(1/\tau_2) = f(1/T)$ в случае уменьшения концентраций центров F_2^+ при различных дозах облучения (1–3) и в случае роста концентраций центров F_3 (4). Дозы увеличиваются в последовательности 1 → 3. Точки — экспериментальные данные, линии — линейная аппроксимация.

ды, в которой наблюдается диффузия; D_0 — предэкспоненциальный множитель. Из соотношения (10) следует, что в самом начале отжига (малые значения времен t) в реакцию вступают подвижные дефекты, которым нужно пройти наименьший диффузионный путь L до встречи с локализованными партнерами по реакции. Другими словами, в начале отжига в реакцию партнеры с наименьшим расстоянием L между ними. В каждый последующий момент отжига в реакции участвуют дефекты с ббльшими начальными расстояниями между ними.

Математические описания зависимостей концентраций N от длины L диффузионного пути, проходимого подвижным дефектом из исходного положения до встречи с партнером по реакции, т.е. от расстояния L между реагирующими дефектами, получаются из уравнений (8), (9) с учетом закономерности (10). Они имеют

вид

$$N = N_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{L^2}{L_\tau^2}\right) \right], \tag{12}$$

$$N = N_0 \exp\left(-\frac{L^2}{L_\tau^2}\right), \tag{13}$$

где L_τ^2 — квадрат диффузионного пути, проходимого дефектом за время τ . Из уравнений (12), (13) следует, что величина L_τ^2 равна среднему значению квадратов диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами до их вступления в реакцию за все время ее протекания. Следовательно, эта величина равна также среднему значению L_{ms}^2 квадратов расстояний между реагирующими партнерами.

Среднее значение квадратов расстояний $L_{ms}^2 = L_\tau^2$ между реагирующими дефектами должно зависеть от дозы облучения кристалла, но оставаться постоянным при изменении температуры отжига. Подтверждение правильности этого положения следует искать в результатах эксперимента. Рассмотрим эти результаты. Из уравнений (10), (11) при $t = \tau$ и $L_2 = L_\tau^2$ получается следующее соотношение:

$$\ln\left(\frac{1}{\tau}\right) = \ln\left(\frac{6D_0}{L_\tau^2}\right) - \left(\frac{E_a}{k}\right)\left(\frac{1}{T}\right). \tag{14}$$

Если величина L_τ^2 не зависит от температуры среды, то экспериментально найденные функции $\ln(1/\tau) = f(1/T)$ графически должны отображаться прямыми линиями. Результаты экспериментального определения этих функций (рис. 3) для различных реакций показывают, что они хорошо аппроксимируются прямыми линиями. Из угла наклона этих прямых к оси абсцисс определяются энергии активации E_a диффузии подвижных дефектов, а из пересечения прямых с осью ординат — величины $6D_0/L_\tau^2$. Величина $L_\tau^2 = L_{ms}^2$, очевидно, должна определяться средней концентрацией реагирующих дефектов.

4. Распределение диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами до вступления в реакцию

Из соотношений (12), (13) следует уравнение

$$\frac{dN}{N_0 dL} = 2 \frac{L}{L_{ms}^2} \exp\left(-\frac{L^2}{L_{ms}^2}\right) = Y(L). \tag{15}$$

Это уравнение определяет относительное число подвижных дефектов, которые прошли диффузионный путь, лежащий в интервале от L до $L + dL$, из исходного положения до своего локализованного партнера по реакции. Следовательно, оно также определяет относительное число реагирующих партнеров, расстояния между которыми лежат в том же интервале.

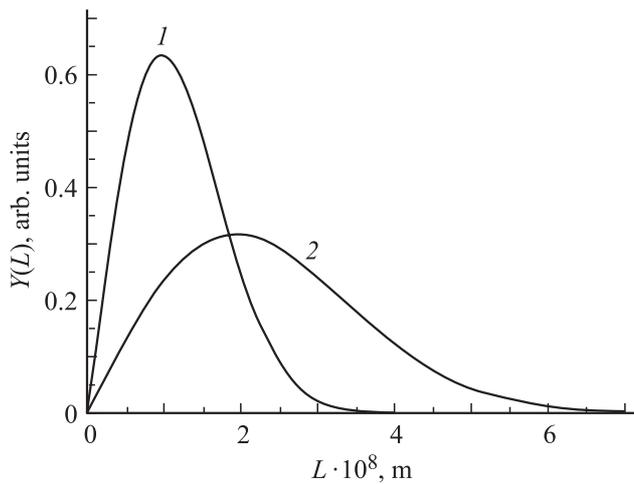


Рис. 4. Функция распределения дефектов двух типов по расстояниям между ними при значениях $L_{av} = 1.2 \cdot 10^{-8}$ (1) и $2.4 \cdot 10^{-8}$ м (2).

Заметим, что функция $Y(L)$ нормирована на единицу, т.е.

$$\int_0^{\infty} Y(L)dL = 1.$$

Ее максимум соответствует наиболее вероятному расстоянию L_m между реагирующими партнерами. Среднее расстояние L_{av} находится по обычному правилу определения среднего, что приводит к равенству

$$L_{av} = \frac{\sqrt{\pi}L_{ms}}{2}. \tag{16}$$

Применение правила определения среднего для среднего квадрата расстояний дает, как и следовало ожидать, значение L_{ms}^2 . Отметим, что $L_{ms} > L_{av} > L_m$.

Вид функции $Y(L)$ представлен на рис. 4. Используя эту функцию, можно рассчитать вероятности, с которыми расстояния между компонентами пар реагирующих дефектов находятся в определенных интервалах. Например, вероятности обнаружения пар с расстояниями в интервалах $L < L_{av}$ и $L > L_{av}$ равны 0.544 и 0.456 соответственно. Доли пар с расстояниями между компонентами в областях $L > 2.5L_{av}$ и $L < 0.1L_{av}$ равны 0.7 и 0.78% соответственно. Как видно из приведенных значений, дефекты с очень малыми и очень большими расстояниями между ними составляют незначительную долю от всех дефектов. Они вносят незначительный вклад в нормировочный интеграл, что и позволяет использовать в качестве пределов интегрирования нуль и бесконечность.

Распределение (15) записано как непрерывная функция расстояния L . Однако дефекты, например вакансии, двигаются скачками. Каждый скачок имеет определенную длину. Реагирующие дефекты распределены по расстояниям с шагом, примерно равным длине диффузионного скачка. Эти обстоятельства могут сказываться

на распределении $Y(L)$ только в области малых расстояний L , близких к длине скачка.

5. Оценка концентраций центров F_1^- и вакансий

Центры F_2^+ , F_2^- , F_3^+ образуются на начальной стадии отжига, когда вакансии, мигрируя по кристаллу, встречаются и вступают в реакции с партнерами — дефектами F_1, F_1^-, F_2 . Рост концентраций ЦО F_2^+ и F_3^+ происходит вследствие реакций (1) и (3) соответственно. Изменение концентраций дефектов F_2 определяется процессом, состоящим из двух элементарных реакций (2) и (3). При различных температурах отжига измерена кинетика формирования центров F_2^+, F_2^-, F_3^+ в образцах с одинаковой дозой облучения, при которой коэффициент поглощения k_{01} в центре F -полосы (поглощение ЦО F_1) составлял 56.8 cm^{-1} . По полученным данным определены значения величин $\ln(1/\tau_v)$ и $1/T$. Эти значения представлены точками на рис. 5.

Экспериментальные данные хорошо аппроксимируются прямыми линиями с наклоном, соответствующим энергии активации диффузии вакансий $E_{av} = 0.60 \text{ eV}$ [6]. Средние времена τ_{v1} и τ_{v3} реакций (1) и (3) определяют скорости $V_{v1,2} = (\tau_{v1,2})^{-1}$ образования ЦО F_2^+ и F_3^+ . Скорость V'_{v2} формирования центров F_2^- в результате процесса, состоящего из реакций (2) и (3), может быть записана в виде

$$V'_{v2} = V'_{v1} - V_{v2}, \tag{17}$$

где V'_{v1} — скорость реакции (2). Используя соотношения (17), (10), (11), можно показать, что процесс, состоящий из двух реакций (2), (3) и определяющий

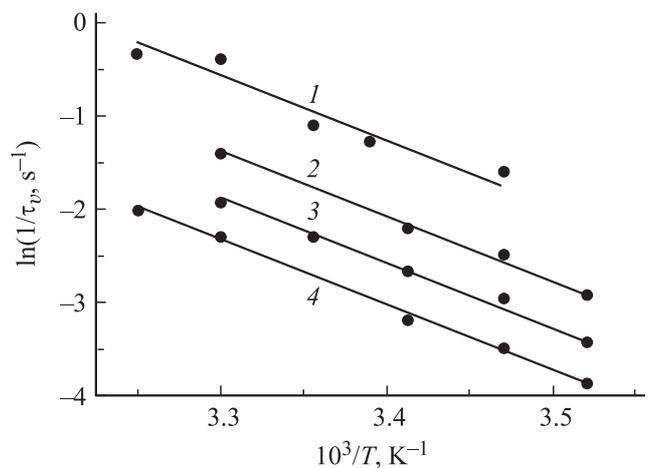


Рис. 5. Зависимости $\ln(1/\tau_v) = f(1/T)$ для реакций $v_a + F_1 \rightarrow F_2^+$ (1), $v_a + F_1^- \rightarrow F_2^-$ (2), $v_a + F_2 \rightarrow F_3^+$ (3) и для процесса, состоящего из реакций $v_a + F_1^- \rightarrow F_2^-$ и $v_a + F_2 \rightarrow F_3^+$ (4), для образцов, облученных одинаковой дозой. Экспериментальные измерения (1, 3, 4) и результаты расчета (2) по формуле (17) показаны точками.

изменение концентраций ЦО F_2 , описывается значениями энергии активации E_{av} и параметра D_{0v} , характерными для вакансий. Равенство (17) позволяет находить средние времена $\tau'_{v1} = 1/V'_{v1}$ для реакции (2). Зависимость (14) для рассчитанных времен τ'_{v1} представлена прямой 2 на рис. 5. Из данных рис. 5 следует иерархия реакций (1)–(3) по их скоростям. Быстрее других протекает реакция (1), в результате которой образуются дефекты F_2^+ . С меньшей скоростью вследствие реакции (2) создаются центры F_2 . Наконец, медленнее всего формируются как продукт реакции (3) центры F_3^+ . Уменьшение скоростей свидетельствует об убывании частоты встреч вакансий с партнерами F_1 , F_1^- и F_2 по реакциям (1)–(3) соответственно. Поэтому можно заключить, что значения концентраций N_1 , N'_1 и N_2 центров F_1 , F_1^- и F_2 соответственно удовлетворяют неравенству $N_1 > N'_1 > N_2$.

Пересечения прямых 1–3 на рис. 5 с осью ординат определяют значения величин $6D_{0v}/L_{ims}^2$, где L_{ims}^2 с $i = 1, 2, 3$ — средние значения квадратов диффузионных путей, которые необходимо пройти вакансиям для их вступления в реакции (1)–(3) соответственно. Эти величины дают отношения $L_{1ms}^2 : L_{2ms}^2 : L_{3ms}^2 = 1 : 2.25 : 3.6$ и $L_{1av} : L_{2av} : L_{3av} = 1 : 1.5 : 1.9$. Различия значений диффузионных путей являются следствием различий концентраций дефектов, принимающих участие в реакциях (1)–(3). Можно положить, что $L_{av} \approx N^{-1/3}$. Тогда получаем $N_1^{*-1/3} : N_2^{*-1/3} : N_3^{*-1/3} = 1 : 1.5 : 1.9$, где индексы 1–3 относятся к эффективным концентрациям N^* дефектов, принимающих участие в реакциях (1)–(3) соответственно.

В реакции (1) участвуют центры F_1 и вакансии. Обычно концентрация центров F_1 более чем на порядок превышает суммарную концентрацию всех других ЦО в облученных кристаллах фторида лития [12]. Таким образом, выполняется неравенство $N_1 \gg N_v$, где N_1 , N_v — концентрации центров F_1 и вакансий соответственно, и можно положить $N_1^* \approx N_1$. В случае реакции (3) на начальной стадии агрегации должно выполняться условие $N_v \gg N_2$, поскольку в образцах сразу после извлечения из жидкого азота центры F_2 должны отсутствовать или присутствовать в небольших концентрациях. Поэтому можно положить, что $N_3^* \approx N_v$ и средний диффузионный путь L_{3av} , проходимый вакансиями до вступления в реакцию (3), примерно равен среднему расстоянию между вакансиями, т.е. $L_{3av} \approx N_v^{-1/3}$. Следовательно, можно записать соотношение $N_1 : N_2^* : N_v = 1 : 0.30 : 0.15$.

Концентрация N_1 центров F_1 может быть определена по результатам измерений их коэффициентов поглощения с помощью формулы Смакулы для гауссовой формы контура поглощения

$$N_1 f = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{k_{01} \Delta n}{(n^2 + 2)^2}, \quad (18)$$

где f — сила осциллятора для поглощения, Δ — ширина (в eV) полосы поглощения на половине высоты, n — показатель преломления вещества на длине

волны максимума полосы поглощения, k_{01} — коэффициент поглощения (в cm^{-1}) на той же длине волны. Концентрация N_1 при взятых из литературы значениях $f = 0.56$, $\Delta = 0.76$ eV, $n = 1.42$ и измеренном значении $k_{01} = 56.8 \text{ cm}^{-1}$ равна $5.9 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Следовательно, для концентрации вакансий имеем $N_v \approx 8.9 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, а для эффективной концентрации центров F_1^- и вакансий, участвующих в реакции (2), получаем $N_2^* \approx 1.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Величина N_2^* примерно в 2 раза больше концентрации вакансий. Поэтому можно положить, что концентрации центров F_1^- и вакансий примерно равны, т.е. $N_v \approx N'_1$.

Условие электронейтральности кристалла для анионной компоненты в начале процесса отжига записывается в виде [6]

$$N_v \approx N'_1 + N_I, \quad (19)$$

где N_I — концентрация междоузельных ионов фтора. Учитывая, что $N_v \approx N'_1$, можно сделать заключение о незначительной концентрации междоузельных ионов фтора в пострадиационный период в кристаллах LiF, облученных гамма квантами при низких температурах. Поэтому реакция (7) может не учитываться при рассмотрении пострадиационной трансформации дефектов в кристаллах LiF.

6. Параметры диффузии подвижных дефектов в кристаллах LiF

Чтобы вычислить множитель D_{0v} для вакансий, необходимо при одних и тех же условиях эксперимента находить величины $6D_{0v}/L_{ms}^2$ и значения L_{ms}^2 средних квадратов диффузионных путей. Величины $6D_{0v}/L_{ms}^2$ определяются по данным, представленным на рис. 3, а. Для расчета значений L_{ms}^2 , как показано в предыдущем разделе, можно использовать данные по концентрациям N_1 центров F_1 , а также соотношения $L_{ms} = 2\pi^{-0.5} L_{av}$ и $L_{av} \approx N_1^{-1/3}$.

Для образцов, облученных различными дозами, были определены величины $6D_{0v}/L_{ms}^2$ и концентрации центров F_1 . С помощью полученных данных для вакансий найдено значение предэкспоненциального множителя $D_{0v} \approx 3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. В связи со сделанными предположениями погрешность определения величины D_{0v} может составлять примерно 100%. Знание множителя D_{0v} и энергии E_{av} активации диффузии позволяет рассчитывать коэффициенты диффузии D_v анионных вакансий в кристаллах фторида лития при различных температурах. Например, при температуре $T = 303$ К коэффициент диффузии $D_v \approx 3 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

В пострадиационный период в кристалле на стадии отжига, когда $t \gg \tau_v$, в результате реакции (5) образуются центры F_3 . Кинетика их образования определяется диффузионными характеристиками центров F_2^+ и средним расстоянием между реагирующими дефектами. Пересечение прямой 4 (рис. 3, б) с осью ординат дает

величину $\ln(6D_{02}/L_{ms}^2) = 30.6$, где D_{02} — предэкспоненциальный множитель в уравнении (11) для дефектов F_2^+ ; L_{ms}^2 — средний квадрат диффузионных путей, проходимых дефектами F_2^+ до их вступления в реакцию (5). Как и ранее при рассмотрении диффузии вакансий, оценим средний квадрат L_{ms}^2 , исходя из значения $L_{av} = N^{*-1/3}$, где N^* — сумма концентраций дефектов F_2^+ и F_1^- , участвующих в реакции (5). Как принималось при анализе реакции (2), предположим, что $N^* \approx 0.3N_1$. Концентрацию N_1 центров F_1^- рассчитаем по измеренному коэффициенту поглощения $k_{01} = 28.4 \text{ см}^{-1}$, используя соотношение (18). С учетом всего изложенного находим $D_{02} \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Принимая во внимание, что энергия активации диффузии центров F_2^+ равна 1.07 эВ [6], получаем для них при температуре $T = 303 \text{ К}$ коэффициент диффузии $D_2 \approx 3 \cdot 10^{-21} \text{ м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$. Он на два порядка меньше коэффициента диффузии вакансий.

Кинетика изменения концентрации центров F_2^+ в процессе отжига показана на рис. 1, *b* кривой 1. На начальной стадии центры формируются в результате реакции (1). Временная константа τ_v , характеризующая эту стадию, с ростом используемой дозы облучения уменьшалась от 233 до 135 с (при температуре отжига $T = 295 \text{ К}$). Концентрация сформировавшихся центров F_2^+ убывает, поскольку они мигрируют по кристаллу и вступают в реакции (4)–(6) с другими дефектами. Средние времена τ_2 убывания растут с увеличением используемой дозы облучения от $13.3 \cdot 10^3$ до $21.5 \cdot 10^3$ с (при $T = 295 \text{ К}$). Таким образом, отношение $\tau_2/\tau_v \approx 10^2$. Различия величин параметров τ_2 и τ_v обусловлены прежде всего различием величин коэффициентов диффузии для вакансий (D_v) и центров F_2^+ (D_2). Зависимости $\ln(1/\tau_2) = f(1/T)$ для различных доз облучения (рис. 3, *b*, линии 1–3) хорошо аппроксимируются прямыми.

Чтобы выяснить причины изменения величины τ_2 с ростом дозы облучения, рассмотрим реакции (4)–(6), в которых участвуют центры F_2^+ при временах $t \gg \tau_v$. В результате процессов (4), (5) формируются стабильные образования, и центры F_2^+ безвозвратно исчезают. Реакция (6) приводит к созданию анионных вакансий. Возникшие вакансии участвуют в трансформациях (1)–(3). Особый интерес представляет тот факт, что вследствие реакции (1) воспроизводятся центры F_2^+ . Покажем, что именно воспроизводством этих центров благодаря процессу, состоящему из реакций (6) и (1), объясняется увеличение времени τ_2 с ростом дозы облучения кристаллов.

Скорость $V_2 = 1/\tau_2$ уменьшения концентраций ЦО F_2^+ можно записать в виде

$$V_2 = V_{21} + V'_{21} + \frac{V_{2H}(V'_{v1} + V_{v2})}{(V_{v1} + V'_{v1} + V_{v2})}, \quad (20)$$

где V_{21} , V'_{21} , и V_{2H} — скорости реакций (4)–(6) соответственно. Скорости V_{v1} , V'_{v1} и V_{v2} характеризуют соответственно реакции (1)–(3), в которых принимают

участие вакансии, созданные в результате реакции (6). Увеличение времен $\tau_2 = V_2^{-1}$ с ростом дозы облучения означает, что уменьшение последнего слагаемого в (20) при этом росте превышает увеличение первых двух слагаемых. Такая ситуация может иметь место только за счет быстрого увеличения скорости V_{v1} . Равенство (20) свидетельствует также о том, что процесс уменьшения концентрации центров F_2^+ , несмотря на его сложность, характеризуется энергией активации диффузии этих центров. Точки пересечения зависимостей $\ln(1/\tau_2) = f(1/T)$ (рис. 3, *b*, прямые 1–3) с осью ординат определяются значением предэкспоненциального множителя D_{02} и величинами сложных комбинаций из расстояний между дефектами, участвующими в реакциях (4)–(6) и (1)–(3).

7. Заключение

Во многих случаях кинетика реакций, обусловленных диффузией подвижных дефектов в кристаллах, описывается экспоненциальной зависимостью. При диффузии типа случайных блужданий такая зависимость является следствием определенного распределения диффузионных путей, проходимых подвижными дефектами до встречи с локализованными партнерами по реакции. Это распределение характеризуется присущими ему наиболее вероятным, средним и среднеквадратичным путями. Величины этих характеристик зависят от концентрации реагирующих дефектов.

Распределение диффузионных путей по их величинам соответствует распределению реагирующих подвижных и локализованных дефектов по расстояниям между ними. Среднее расстояние между реагирующими дефектами может быть определено по их концентрации. С помощью этого обстоятельства, оценены концентрации анионных вакансий и центров F_1^- в кристаллах фторида лития, облученных гамма-квантами. Определены предэкспоненциальные множители в температурных зависимостях коэффициентов диффузии центров F_2^+ и анионных вакансий во фториде лития. Знание предэкспоненциальных множителей и энергий активации диффузии этих двух типов дефектов позволяет находить их коэффициенты диффузии при различных температурах.

Остается невыясненным вопрос о том, характеризуется ли распределение всех собственных дефектов по расстояниям между ними той же закономерностью, как и распределение реагирующих подвижных и локализованных дефектов.

Список литературы

- [1] V. Kozlovski, V. Abrosimova. Radiation defect engineering. Selected Topics in Electronics and Systems. World Scientific Publ. Co., Singapore (2005). 253 p.

- [2] C. Furetta, P.-S. Weng. Operational thermoluminescence dosimetry. World Scientific Publ. Co., Singapore (1998). 255 p.
- [3] T.T. Basiev, P.G. Zverev, S.B. Mirov. In: Handbook of laser technology and applications / Eds. C.E. Webb, J.D.C. Jones. Taylor & Francis Group, CRC Press, Boca Raton, Philadelphia, USA (2003). P. 499.
- [4] Л.А. Лисицына. ФТТ **34**, 2694 (1992).
- [5] G.D. Watkins. J. Appl. Phys. **103**, 106 106 (2008).
- [6] А.П. Войтович, М.В. Войткова, В.С. Калинов, Е.Ф. Мартынович, А.Н. Новиков, Л.П. Рунец, А.П. Ступак, Р.М. Монтереали, Дж. Балдакини. ЖПС **77**, 922 (2010).
- [7] Л.Ф. Макаренко, Ф.П. Коршунов, С.Б. Ластовский, Л.И. Мурин, М. Молл. Докл. НАН Беларуси **55**, 3, 49 (2011).
- [8] В.Л. Винецкий, Ю.Х. Калнинь, Е.А. Котомин, А.А. Овчинников. УФН **160**, 10, 1 (1990).
- [9] А.П. Войтович, В.С. Калинов, А.П. Ступак. ЖПС **73**, 775 (2006).
- [10] R.M. Montereali. In: Handbook of thin film materials / Ed. H.S. Nalwa. Academic Press, N.Y. (2002). P. 399.
- [11] Я.И. Френкель. Кинетическая теория жидкостей. Наука. Л. (1975). 592 с.
- [12] G. Baldacchini, R.M. Montereali, E. Nichelatti, V.S. Kalinov, A.P. Voitovich, A.T. Davidson, A.G. Kozakiewicz. J. Appl. Phys. **104**, 063 712 (2008).