

РОЛЬ ТРИПЛЕТНОГО СОСТОЯНИЯ F_2 -ЦЕНТРОВ В ОБРАЗОВАНИИ F_2^- -ЦЕНТРОВ

Л. А. Лисицына, В. А. Кравченко, В. М. Рейтеров

Методами импульсной спектроскопии с временным разрешением исследован механизм образования F_2^- -центров в кристаллах LiF под действием импульсного электронного облучения. Установлено влияние температуры облучения, концентрации F_2^+ - и F_2^- -центров на эффективность образования F_2^- -центров. Показано, что образование F_2^- -центров происходит за время $\leq 2 \cdot 10^{-8}$ с в основном синглетном состоянии в результате локализации электрона на F_2 -центре в триплетном состоянии и флип-эффекта. F_2^- -центры в триплетном состоянии образуются по двум каналам: в результате радиационного возбуждения F_2 -центров и в процессе локализации электрона на F_2^+ -центре.

Настоящая работа посвящена изучению методами импульсной спектроскопии с временным разрешением энергетических и временных параметров механизма образования F_2^- -центров в кристаллах LiF. Исследовались кинетические кривые релаксации поглощения в максимумах F_2^- - и F_2^- -полос во временном интервале 10^{-8} —1 с после окончания действия импульса радиации (ИР), а также выход η люминесценции F_2^- - и F_2^- -центров, возбуждаемой ИР.

Источником радиации служил импульсный ускоритель электронов с параметрами: $t = 2 \cdot 10^{-8}$ с, $E_{op} = 0.2$ МэВ, $j = 10^2$ А·см $^{-2}$. Исследования проводились на кристаллах LiF, выращенных методом Стокбаргера, прозрачных в интервале 110—3000 нм, с содержанием кислорода, по данным протон-активационного анализа, менее $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %. Воздействию ИР подвергались кристаллы, содержащие либо F^- - и F_2^- , либо F^- , F_2^- - и F_2^+ -центры. Предварительное создание этих центров осуществлялось облучением кристалла электронами при 300 К с последующей выдержкой в течение суток при 300 К (F^- , F_2^-) или облучением при 200 К с последующим кратковременным нагревом до 300 К (F^- , F_2^- , F_2^+).

В экспериментах энергия возбуждения радиoluminesценции (РЛ) F_2^- - и F_2^- -центров всегда была постоянной. Поэтому под относительным выходом РЛ η понималось произведение $I\tau$, где I — интенсивность, τ — длительность затухания РЛ при соответствующей температуре.

Кривая релаксации поглощения в максимуме F_2^- -полосы, инициированной воздействием ИР при 300 К на кристалл, содержащий F^- - и F_2^- -центры, представлена на рис. 1, а. Из представленных результатов следует, что действие ИР приводит к уменьшению поглощения в максимуме F_2^- -полосы за время $\tau_1 \leq 2 \cdot 10^{-8}$ с и восстановлению части разрушенных F_2^- -центров в миллисекундном временном интервале с $\tau_2 = 5 \cdot 10^{-3}$ с. Число восстанавливаемых в миллисекундном временном интервале F_2^- -центров N_2 увеличивается с ростом концентрации предварительно созданных в кристалле F_2^- -центров (рис. 2, б).

В кристалле, содержащем F^- , F_2^- - и F_2^+ -центры, вид кинетики релаксации поглощения в максимуме F_2^- -полосы при 300 К в результате воздействия ИР качественно подобен описанному и приведенному на рис. 1, а. Количественные изменения следующие: с увеличением $[F_2^+]$ при $[F_2^-] =$

$= \text{const}$ увеличиваются величина N_p и уменьшается N_p — измеряемое значение числа F_2 -центров, разрушенных за время действия ИР.

Как показано в [1, 2], наличие миллисекундной стадии роста поглощения в максимуме F_2 -полосы после воздействия ИР на кристаллы, содержащие F_2^+ -центры, обусловлено увеличением концентрации F_2 -центров в основном синглетном состоянии S_0 в результате триплет-синглетного перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Образование F_2 -центров в триплетном состоянии $F_2(T_1)$ происходит в процессе перезарядки F_2^+ -центров по реакции



По (1) выход $F_2(T_1)$ определяется концентрацией предварительно накопленных в кристалле F_2^+ -центров.

Обнаруженное нами наличие миллисекундной стадии роста поглощения в F_2 -полосе после воздействия ИР на кристалл, не содержащий F_2^+ -центры (рис. 1, а), свидетельствует о существовании еще одного канала образо-

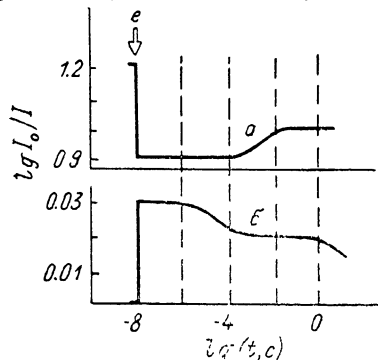


Рис. 1. Кинетики релаксации оптического поглощения в максимуме F_2 (а)- и F_2^- (б)-полосы после воздействия импульса радиации при 300 К на предварительно облученный кристалл LiF, содержащий F_2^+ и F_2 -центры.

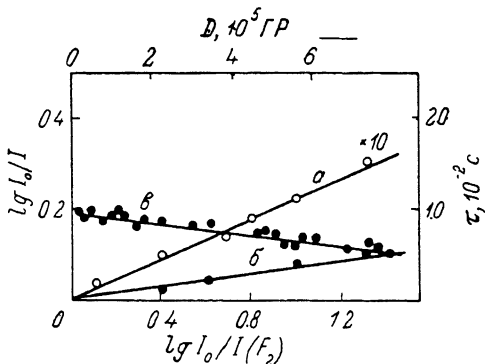
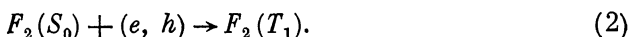


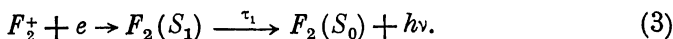
Рис. 2. Зависимость эффективности образования импульсом радиации F_2^- -центров (а), F_2 -центров в триплетном состоянии N_2 (б) от величины оптической плотности в максимуме F_2 -полосы. Дозная зависимость характеристического времени жизни F_2 -центров в триплетном состоянии при 300 К (в).

вания $F_2(T_1)$ — радиационное возбуждение части накопленных в кристалле F_2 -центров в основном синглетном состоянии ($F_2(S_0)$)



По (2) выход $F_2(T_1)$ определяется концентрацией предварительно накопленных в кристалле $F_2(S_0)$ -центров.

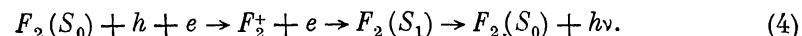
Как уже отмечалось выше, под действием радиации наблюдается разрушение F_2 -центров за время действия ИР, при этом измеряемое значение числа разрушенных F_2 -центров N_p зависит от температуры облучения и концентрации присутствующих в кристалле F_2^+ -центров [2, 3]. Как показано нами в [3], в присутствии F_2^+ -центров имеет место создание F_2 -центров в излучательном синглетном состоянии $F_2(S_1)$ с последующим переходом в основное синглетное состояние



Поскольку постоянная времени затухания синглетной люминесценции $\tau_1 = 17$ нс и сравнима с длительностью ИР, создание за время действия ИР дополнительного числа $F_2(S_0)$ по (3) регистрируется нами одновременно с N_p и проявляется в уменьшении этой величины по сравнению со значением N_p в кристалле, не содержащем F_2^+ -центры.

Необходимо отметить, что в кристаллах, не содержащих F_2^+ -центры, нами, как и в [4], наблюдалась синглетная люминесценция F_2 -центров под действием радиации, пропорциональная $[F_2]$. Следовательно, существует

помимо (3) еще один канал образования $F_2(S_1)$ — последовательный захват зонных дырки и электрона на присутствующих в кристалле F_2 -центрах



Однако в отличие от (3), по (4) в результате воздействия ИР не происходит образования дополнительных к имеющимся $F_2(S_0)$ центров.

Кинетика релаксации поглощения в максимуме F_2^- -полосы в результате воздействия ИР при 300 К представлена на рис. 1, б. Имеет место увеличение поглощения в F_2^- -полосе за время действия ИР и последующий многостадийный процесс пострадиационного разрушения созданных центров. Вид кинетики одинаков как в кристаллах, содержащих F^- , F_2^- -центры, так и в кристаллах, содержащих F^- , F_2^- и F_2^+ -центры. Количественные отличия заключаются в следующем. Увеличение $[F_2^+]$ приводит к росту числа F_2^- -центров, созданных за время действия ИР при $[F_2] = \text{const}$ (рис. 3). При $[F_2^+] = 0$ увеличение $[F_2]$ также приводит к росту числа созданных единичным ИР F_2^- -центров (рис. 2, а).

Поскольку F_2 -центры в кристалле, подвергнутом действию радиации, находятся, как показано выше, в S_0 , S_1 и T_1 состояниях, образование F_2^- -центров возможно в результате протекания следующих реакций:



Присутствие в кристалле F_2^+ -центров приводит к созданию под действием ИР по (3) и (4) дополнительного числа $F_2(S_1)$, $F_2(S_0)$, $F_2(T_1)$ -центров.

Нами измерены температурные зависимости создания под действием ИР числа F_2^- -центров и F_2 -центров в S_1 и T_1 состояниях. Характер температурной зависимости радиационного создания $F_2(S_1)$ определялся по характеру температурной зависимости выхода синглетной люминесценции F_2^- -центров, возбуждаемой ИР в кристалле. Температурная зависимость радиационного создания $F_2(T_1)$ оценивалась по числу F_2^- -центров, образованных при данной температуре в миллисекундном временном интервале после окончания действия ИР в результате интеркомбинационного перехода $T_1 \rightarrow S_0$. Температурная зависимость радиационного создания F_2^- -центров оценивалась по количеству F_2^- -центров, созданных за время действия ИР при соответствующей температуре облучения.

Исследование всех температурных зависимостей проведено на двух партиях кристаллов, содержащих одинаковые концентрации F_2^- -центров. Первая партия содержала F_2^+ -центры, концентрация которых сравнима с концентрацией F_2^- -центров. Вторая партия не содержала предварительно накопленных F_2^+ -центров.

Последнее обстоятельство особенно важно, так как позволяет исключить образование дополнительного к имеющимся числа $F_2(S_0)$ по (3), т. е. позволяет в чистом виде выяснить роль $F_2(S_1)$ -центров в создании F_2^- -центров по (6).

В результате проведенных экспериментов нами установлено, что при равных значениях $F_2(S_0)$ -центров в кристалле число созданных $F_2(S_1)$ -центров уменьшается с ростом температуры облучения (рис. 4, б), а $F_2(T_1)$ — увеличивается с ростом температуры облучения в области 80—200 К и остается неизменным при дальнейшем повышении температуры (рис. 4, а). (Увеличение числа $F_2(T_1)$ с ростом T в области 4—200 К при их оптическом создании обнаружено и в CaF_2 [5]). Зависимость $F_2^-(T)$ после нормировки совпала с температурной зависимостью числа образованных $F_2(T_1)$ -центров (рис. 4, а).

В кристаллах, содержащих F_2^+ -центры, характер температурных зависимостей образования $F_2(S_1)$, $F_2(T_1)$ и F_2^- -центров подобен изобра-

женным на рис. 4, отличаются лишь амплитудные значения измеряемых величин.

Из рис. 4 следует, что только температурные зависимости числа созданных ИР F_2^- - и $F_2(T_1)$ -центров — компонентов реакции (7) — совпадают (рис. 4, а). Температурные зависимости создания F_2^- - и $F_2(S_1)$ -центров — компонентов реакции (6) — носят антибатный характер (рис. 4, а, б). В реакции (5) вопрос о температурной зависимости $F_2(S_0)$ остается открытым, так как неизвестна температурная зависимость суммы $F_2(S_1) + F_2(T_1)$, слагаемые которой образованы из $F_2(S_0)$ по (2) и (4).

Таким образом, из рассмотрения возможных реакций образования F_2^- -центров можно исключить реакцию (6) из-за антибатного характера температурных зависимостей компонентов. Реакция (5), по-видимому, не является определяющей по следующим соображениям. При $F_2(S_0) = \text{const}$ можно изменить концентрацию созданных ИР при 300 К F_2^- -центров путем предварительного введения в кристалл F_2^+ -центров (рис. 3).

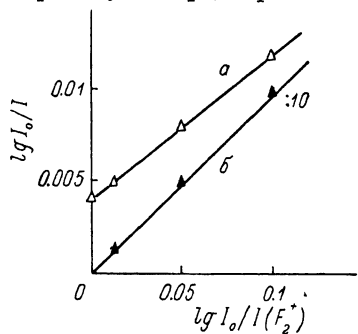


Рис. 3. Зависимость эффективности образования при 300 К импульсом радиации F_2^- -центров (а) и $F_2(T_1)$ -центров в триплетном состоянии ΔN_2 , дополнительных к созданным радиацией при $[F_2^+] = 0$ (б), от величины оптической плотности в максимуме F_2^+ -полосы. $[F_2] = 1.2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

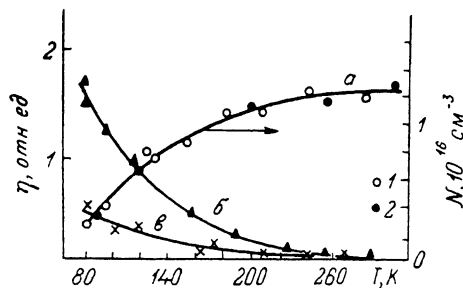


Рис. 4. Температурные зависимости а) эффективности образования импульсом радиации F_2^- (1)- и $F_2(T_1)$ -центров в триплетном состоянии N_2 (2) (кривые нормированы); б, в) выхода радиолуминесценции F_2^- - и $F_2(T_1)$ -центров соответственно.

При 300 К за время действия ИР локализация электронов на F_2^+ -центрах приводит к образованию дополнительного числа $F_2(T_1)$, а не $F_2(S_1)$, $F_2(S_0)$ -центров (рис. 4, а, б). Тогда корреляцию между числом созданных F_2^- -центров и присутствовавших в кристалле F_2^+ -центрах можно объяснить только образованием дополнительного числа $F_2(T_1)$ -центров по (1) и последующим захватом электрона по (7).

Таким образом, корреляция между числом $F_2(T_1)$ и F_2^- -центров, существующая как в кристаллах с различным содержанием F_2^+ -центров (рис. 3), так и в кристаллах, не содержащих F_2^+ -центры (рис. 2, а, б), совпадение температурных зависимостей образования F_2^- и $F_2(T_1)$ -центров (рис. 4, а) — все эти экспериментальные факты позволяют нам выдвинуть предположение о том, что образование F_2^- -центров происходит в результате локализации электронов на $F_2(T_1)$ -центрах. Время жизни $F_2(T_1)$ -центров $\tau_2 \sim 10^{-3} \text{ с}$, время образования F_2^- -центров $\leq 2 \cdot 10^{-8} \text{ с}$. Предшествует локализации электрона на $F_2(T_1)$ -центре флип-эффект. Обнаруженная нами зависимость времени жизни F_2^- -центров в триплетном состоянии τ_2 от величины интегральной дозы (рис. 2, в) может свидетельствовать о том, что флип-эффект имеет место и в процессах пострадиационного взаимодействия $F_2(T_1)$ с электронами, например, F -центров [6].

Одновременно с образованием F_2^- -центров наблюдается возникновение радиолуминесценции этих центров ($\lambda_{\text{max}} = 4100 \text{ нм}$), по спектральному составу и временным параметрам ($\tau = 70 \text{ нс}$ при 300 К) совпадающей с фотолуминесценцией F_2^- -центров [7]. Нами исследована температурная зависимость выхода РЛ F_2^- -центров в области 80—300 К. Результаты этих исследований представлены на рис. 4, в и свидетельствуют об уменьшении

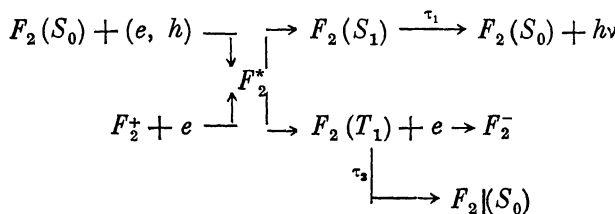
выхода РЛ F_2^- -центров с ростом температуры облучения кристалла. Из сравнения результатов (рис. 4, а, в) следует несовпадение температурных зависимостей выхода РЛ F_2^- -центров и эффективности их образования. Следовательно, образование и свечение F_2^- -центров не являются компонентами одного процесса. Свечение F_2^- -центров не есть результат последующей релаксации образованных F_2^- -центров в основное состояние, а, по-видимому, обусловлено реабсорбцией свечения, в частности, F_2^- - и F_2^+ -центров, интенсивность РЛ которых с уменьшением температуры увеличивается. Отсутствие в кинетике релаксации поглощения в F_2^- -полосе (рис. 1, б) участка нарастания поглощения с постоянной времени, равной τ затухания РЛ F_2^- -центров, свидетельствует о том, что число высветившихся F_2^- -центров много меньше числа образованных за время действия ИР. По результатам исследования релаксации поглощения в F_2^- -полосе и РЛ F_2^- -центров следует вывод об образовании F_2^- -центров в основном синглетном состоянии за время $\leq 2 \cdot 10^{-8}$ с.

Таким образом, на основании проведенных исследований установлено следующее.

1. В результате радиационного воздействия часть F_2^- -центров, находящихся в основном синглетном состоянии S_0 переходит в излучательное синглетное S_1 и в триплетное T_1 состояния. F_2^- -центры в S_1 и в T_1 состояниях образуются также и в процессе локализации электронов на F_2^- -центрах. Если условия облучения таковы, что в кристалле существуют одновременно F_2^- - и F_2^+ -центры, то F_2^- (S_1) и F_2^- (T_1) создаются по двум каналам: в результате радиационного возбуждения F_2^- -центров и в результате локализации электронов на F_2^+ -центрах.

2. Образование F_2^- -центра в основном синглетном состоянии происходит в результате локализации электрона на F_2^- -центре в триплетном состоянии и флип-эффекта. Количество образованных ИР F_2^- -центров определяется концентрацией F_2^- (T_1)-центров, которая в свою очередь является функцией концентрации в кристалле F_2^- - и F_2^+ -центров, температуры кристалла при облучении, плотности энергии радиации в импульсе.

Общую схему процесса можно представить в следующем виде:



Следует отметить, что вопрос о природе стартового F_2^* состояния и причине конкуренции S_1 и T_1 состояний остается открытым.

В заключение авторы выражают признательность В. М. Лисицыну и В. Ю. Яковлеву за полезные обсуждения результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 12. С. 3739—3740.
- [2] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 6. С. 959—962.
- [3] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. // Тез. докл. V Всес. совещ. «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1990. Ч. I. С. 71—72.
- [4] Луцкий И. Б., Махов В. Н., Сырейщикова Т. И., Якименко М. Н. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 6. С. 1696—1700.
- [5] Hayes W., Lambourn R. F., Smith P. H. S. // J. Phys. C: Sol. St. Phys. 1970. V. 3. P. 1797—1806.
- [6] Ortega J. M. // Phys. Rev. B. 1979. V. 19. N 4. P. 2369—2376.
- [7] Bosi L., Nimis M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1989. V. 152. P. 67—71.