

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА ОБРАЗОВАНИЕ F_2 -ЦЕНТРОВ В РЕЗУЛЬТАТЕ ПЕРЕЗАРЯДКИ F_2^+ -ЦЕНТРОВ

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

Методами импульсной люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением исследован процесс образования F_2 -центров при локализации электронов на предварительно созданных в кристалле F_2^+ -центрах. Обнаружено, что система ($F_2^+ + e$) может находиться в излучательном синглетном и триплетном состояниях, последующие переходы из которых приводят к образованию F_2 -центров в основном синглетном состоянии с постоянными времени $\tau_1 \leq 2 \cdot 10^{-8}$ и $\tau_2 = 2.5 \times 10^{-2}$ с при 80 К. Установлено, что температурные зависимости эффективностей образования различных спиновых состояний F_2 -центров в интервале 80—300 К имеют антисимбатный характер при постоянном выходе общего числа F_2 -центров, образованных при локализации электронов на F_2^+ -центрах. В области 80 К преобладает образование F_2 -центров в излучательном синглетном состоянии.

Методом люминесцентной и абсорбционной спектроскопии с временным разрешением 10^{-8} с в интервале температур 80—300 К исследован процесс локализации электронов на предварительно созданных в кристалле F_2^+ -центрах окраски (ЦО) с образованием F_2 -центров.

Источником радиации служил импульсный ускоритель электронов с параметрами пучка: $t = 2 \cdot 10^{-8}$ с, $E_{\text{оп}} = 0.2$ МэВ, $j = 10^9$ 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.%. Подготовка кристаллов с целью создания различных соотношений концентрации F_2 - и F_2^+ -центров осуществлялась в соответствии с методиками, описанными в [1-3]. Соотношение $[F_2] \gg [F_2^+]$ получено в результате последовательного облучения кристалла импульсами электронов при 300 К. Соотношение $[F_2] \neq 0$, $[F_2^+] = 0$ достигалось либо путем облучения кристалла при 300 К и последующей выдержки при 300 К в течение нескольких суток, либо в результате дооблучения единичным импульсом радиации (ИР) при 80 К кристалла, предварительно облученного при 300 К. Соотношение $[F_2^+] \gg [F_2]$ достигалось в результате облучения кристалла при 220 К и последующего нагрева его до 300 К. Кристаллы с заданным соотношением концентрации F_2 - и F_2^+ -центров затем подвергались воздействию единичного ИР ($D = 5 \cdot 10^3$ Гр) при заданной температуре и исследовались выход η синглетной радиолуминесценции F_2 -центров ($\lambda_{\text{макс}} = 670$ нм) и кинетика релаксации поглощения в максимумах F_2 - и F_2^+ -полос во временном интервале 10^{-8} —1 с после воздействия ИР.

В результате исследований установлено, что действие ИР на кристалл, содержащий F_2^+ ЦО, приводит при всех температурах 80—300 К и дозах предварительного облучения до 10^5 Гр практически к полному (~ 90 %) безынерционному по отношению к длительности ИР разрушению F_2^+ -центров. При этом обнаружено, что вид кинетики релаксации поглощения в максимуме F_2 -полосы после дооблучения кристалла единичным ИР зависит от следующих параметров: температуры дооблучения и концентрации предварительно наведенных F_2^+ -центров.

Действие ИР на кристалл, не содержащий F_2^+ -центры, приводит к частичному разрушению F_2 ЦО за время $\leq 2 \cdot 10^{-8}$ с (рис. 1, а) во всей исследованной температурной области. Количество разрушенных F_2 -центров N_p зависит от концентрации предварительно накопленных в кристалле F_2 ЦО и от температуры дооблучения (рис. 2, а). Энергия активации процесса, ответственного за разрушение F_2 ЦО, определенная по температурной зависимости $N_p(T)$, равна 0.03 ± 0.005 эВ и совпадает с энергией активации процесса, ответственного за увеличение эффективности образования F -центров с ростом температуры, что свидетельствует в пользу разрушения F_2 ЦО H -центрами.

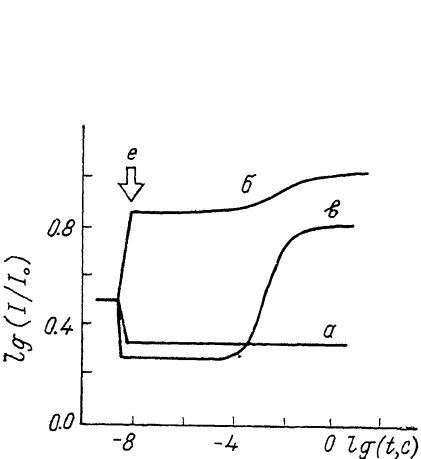


Рис. 1. Кинетики релаксации оптического поглощения в максимуме F_2 -полосы после воздействия им пульса электронного облучения на кристалл LiF, не содержащий (а) и содержащий (б, в) F_2^+ -центры. $T=80$ (а, б), 300 К (в).

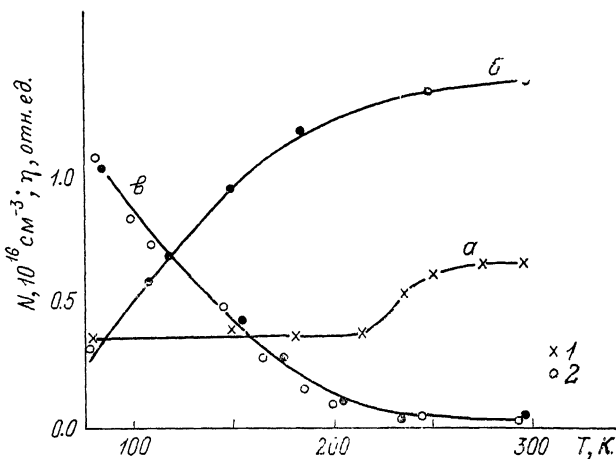


Рис. 2. Температурные зависимости числа^а разрушенных за время действия импульса радиации F_2 -центров в предварительно облученных кристаллах ($D=10^5$ Гр), не содержащих F_2^+ -центры (а); концентрации F_2 -центров, процесс образования которых характеризуется $\tau_2(N_2)$ (б); концентрации F_2 -центров, образованных за время действия ИР (N_1) (1), и выхода люминесценции F_2 -центров, возбуждаемой действием того же ИР (2).

Действие ИР на кристалл, содержащий F_2^+ ЦО, приводит при всех температурах к созданию за счет перезарядки F_2^+ -центров дополнительного числа F_2 -центров, о чем свидетельствует рост оптического поглощения в максимуме F_2 -полосы. При этом вид кинетики релаксации поглощения зависит от температуры дооблучения. При 300 К (рис. 1, в) в кинетике релаксации поглощения наблюдаются наносекундный компонент разрушения ($\tau_1 \leq 2 \cdot 10^{-8}$ с) и миллисекундный компонент роста поглощения, описываемый экспоненциальной зависимостью с постоянной времени τ_2 , зависящей от величины D — интегральной дозы предварительного облучения кристалла (при $D=10^4$ Гр $\tau_2=9 \cdot 10^{-2}$ с, при $D=10^6$ Гр $\tau_2=5 \cdot 10^{-2}$ с).

После воздействия единичного ИР при 80 К в кинетике релаксации поглощения в максимуме F_2 -полосы присутствуют два компонента роста поглощения — наносекундный и миллисекундный (рис. 1, б). Смена знака процесса (наносекундный компонент разрушения заменяется наносекундным компонентом роста числа F_2 -центров; рис. 1, б, в) свидетельствует о существовании в кристаллах, содержащих F_2^+ -центры, процесса образования F_2 -центров, по длительности сравнимого с длительностью ИР и по эффективности превосходящего процесс разрушения F_2 ЦО при 80 К при данном соотношении концентрации F_2 - и F_2^+ -центров. Температура смены знака процесса определяется соотношением концентрации F_2 и F_2^+ ЦО и при $[F_2^+]=\text{const}$ смещается в области низких температур с увеличением $[F_2]$.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, очевидно, что при любой температуре облучения изменение величины поглощения в максимуме F_2 -полосы за время действия ИР в спектре кристалла, содержащего F_2^+ -центры, есть результат двух процессов — образования и разрушения F_2 ЦО. При известной температурной зависимости числа разрушаемых ИР F_2 -центров (рис. 2, а) температурная зависимость числа созданных за время действия ИР с τ_1 F_2 -центров (N_1) (рис. 2, в) была получена нами как $N_1(T) = N_n(T) - N_p(T)$, где $N_n(T)$ — измеряемое изменение числа F_2 -центров за время действия ИР и $N_p(T)$ — число разрушенных ИР F_2 -центров при соответствующем значении температуры в кристалле, не содержащем F_2^+ -центры.

Как уже было отмечено выше, в кристаллах, содержащих F_2^+ -центры, процесс образования F_2 -центров под действием ИР, характеризуется двумя постоянными времени τ_1 и τ_2 . Из рис. 2, б, в следует, что температурные зависимости количества F_2 -центров, процессы образования которых характеризуются разными постоянными времени τ_1 (N_1) и τ_2 (N_2), имеют антибатный ход. Понижение температуры образца при облучении приводит к уменьшению величины N_2 и возрастанию величины N_1 . При этом оказалось, что общее количество F_2 -центров, образующихся под действием единичного ИР в наносекундном и миллисекундном временных интервалах ($N_1 + N_2$), практически не зависит от температуры, а определяется только исходной концентрацией предварительно созданных в кристалле F_2^+ -центров. Наличие корреляции между N_2 и концентрацией F_2 ЦО описано нами ранее в [3]. Примером зависимости N_1 от концентрации F_2^+ ЦО при $T = \text{const}$ служат данные рис. 1, а, б.

Логично предположить, что «быстрый» ($\tau_1 \leq 2 \cdot 10^{-8}$ с) процесс образования F_2 -центров, сопоставимый по длительности с разрешенными переходами, обусловлен созданием при перезарядке F_2^+ -центров синглетных состояний F_2 -центров, в том числе и излучательных. Действительно, в кристаллах LiF, содержащих F_2 и F_2^+ ЦО, под действием ИР наблюдается быстрозатухающая ($\tau \leq 2 \cdot 10^{-8}$ с) синглетная радиолоуминесценция (РЛ) F_2 ЦО. Если РЛ F_2 -центров и образование F_2 -центров за время действия ИР являются результатом одного процесса, то следует ожидать подобия температурных зависимостей выхода РЛ $\eta(T)$ и числа образованных F_2 -центров $N_1(T)$. Действительно, полученная нами зависимость $\eta(T)$ после нормировки совпала с зависимостью от температуры концентрации F_2 -центров (N_1), образованных за время действия ИР (рис. 2, в). Необходимо отметить, что, поскольку время затухания синглетной люминесценции F_2 -центров практически не зависит от температуры [4], а энергия возбуждения РЛ в проводимых нами экспериментах всегда была постоянной, под относительной величиной выхода РЛ $\eta(T)$ в наших экспериментах понималась зависимость интенсивной вспышки РЛ от температуры.

Нами исследована зависимость выхода РЛ F_2 -центров от соотношения концентраций имеющихся в кристалле F_2 - и F_2^+ -центров. Для этого кристалл облучался при 300 К различной величиной интегральной дозы D с целью создания в кристалле различной концентрации F_2 - и F_2^+ -центров окраски. Затем для каждого значения D измерялся выход РЛ, возбуждаемой первым и вторым импульсами радиации при 80 К. Как было показано выше, результатом действия первого ИР дооблучения при 80 К является разрушение практически всех имеющихся в кристалле F_2 ЦО с образованием F_2 -центров. Следовательно, перед началом действия второго ИР соотношение между F_2 - и F_2^+ -центрами изменится в пользу F_2 при $D \approx \text{const}$. Таким образом, выход РЛ, возбуждаемый при 80 К первым ИР, измерялся нами в кристалле, содержащем F_2^+ и F_2 ЦО, концентрации которых определялись величиной интегральной дозы, а выход РЛ, возбуждаемый при 80 К вторым ИР, измерялся уже в кристалле, содержащем F_2 и не содержащем F_2^+ ЦО. Результаты таких исследований (рис. 3) свидетельствуют о том, что, во-первых, выход РЛ существенно (на порядок) выше в образцах, содержащих F_2^+ -центры, и имеет тенденцию к насыщению с ростом величины интегральной дозы; во-вторых, выход РЛ в случае

отсутствия в кристалле F_2^+ ЦО не равен нулю и увеличивается с ростом D (рис. 3, б); в-третьих, при $D \leq 2 \cdot 10^5$ Гр существует прямая пропорциональная зависимость выхода РЛ F_2 ЦО от концентрации F_2^+ ЦО, имеющих в кристалле (рис. 3, вставка). (Зависимость $\eta(F_2^+)$ получена нами как зависимость разности значений выхода РЛ, возбуждаемой первым и вторым ИР при данном значении D , от соответствующей этому значению D концентрации F_2^+ -центров, наводимых при 300 К радиацией в кристалле).

Совокупность описанных экспериментов со всей очевидностью свидетельствует в пользу возникновения излучательного синглетного состояния F_2 ЦО при локализации электронов на F_2^+ -центрах при 80 К, предположенного впервые в [6].

Эффективность процесса образования F_2 -центров в излучательном синглетном состоянии, как было показано выше (рис. 2, е), уменьшается при

прочих равных условиях с повышением температуры кристалла при облучении. Проведенная нами оценка энергии термической активации процесса по зависимости $\eta(T)$ дает величину $E_1 \leq 0.06$ эВ.

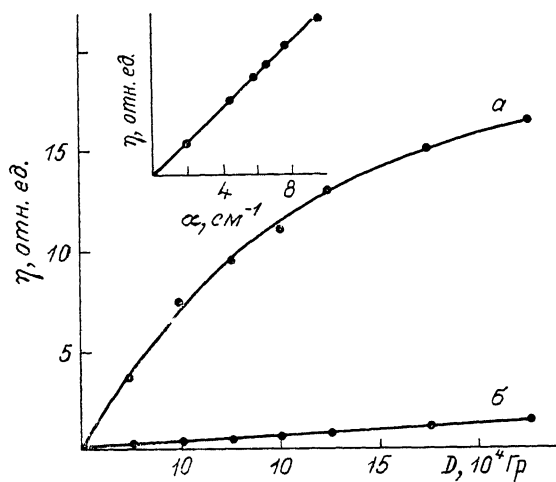


Рис. 3. Зависимость выхода люминесценции F_2 -центров, возбуждаемой действием первого (а) и второго (б) импульсов радиации при 80 К, от величины дозы предварительного облучения кристалла при 300 К.

На вставке — зависимость разности (а—б) для каждого значения интегральной дозы D от величины коэффициента поглощения в максимуме F_2^+ -полосы при соответствующем значении D .

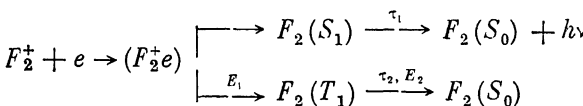
Как отмечено выше, в кристаллах, предварительно облученных, но не содержащих F_2^+ -центров (после длительного хранения или дооблучения кристалла при 80 К), нами наблюдалась РЛ F_2 -центров. Установлено, что интенсивность РЛ прямо пропорциональна концентрации F_2^+ -центров, имеющих в кристалле. Неожиданным оказался тот факт, что характер зависимости $\eta(T)$ одинаков для кристаллов, содержащих и не содержащих F_2^+ -центры, хотя абсолютный выход РЛ F_2 -центров в кристалле с $[F_2^+] = 0$ на порядок ниже. Поскольку известно, что при фотовозбуждении облученных кристаллов LiF выход люминесценции F_2 ЦО от температуры практически не зависит [4], следует полагать, что наблюдаемая РЛ F_2 ЦО при $[F_2^+] = 0$ не связана с такими механизмами возбуждения свечения, как реабсорбция света, излучаемого другими ЦО, или ударное возбуждение электронами, или возбуждение свободными экситонами. Совпадение температурной зависимости интенсивности РЛ F_2 -центров, возбуждаемой ИР в кристаллах без F_2^+ -центров, с аналогичной зависимостью, полученной на кристаллах с F_2^+ -центрами, однозначно указывает на единство механизма возбуждения РЛ в обоих случаях. Так как в случае $[F_2^+] \neq 0$ РЛ F_2 -центров обусловлена, как показано выше, преимущественно захватом электронов на предварительно накопленных F_2^+ -центрах, то механизм возбуждения РЛ F_2 -центров в кристаллах без F_2^+ ЦО заключается, очевидно, в последовательном захвате на F_2 -центрах за время действия ИР зонной дырки и электрона.

Таким образом, анализ изложенных экспериментальных результатов позволяет следующим образом представить процесс перезарядки F_2^+ -центров с образованием F_2 ЦО. При любой температуре в диапазоне 80—300 К в процессе локализации электронов на F_2^+ -центрах образуются F_2 -центры в двух энергетических состояниях, отличающихся значением спина: в возбужденном синглетном (S_1) и триплетном (T_1). В результате

последующих излучательных синглет-синглетных ($S_1 \rightarrow S_0$) и, по-видимому, безызлучательных триплет-синглетных ($T_1 \rightarrow S_0$) переходов, осуществляющихся с τ_1 и τ_2 соответственно, образуются F_2 -центры в основном синглетном состоянии (S_0). Результатом описанных процессов являются рост после окончания воздействия ИР оптического поглощения в F_2 -полосе с постоянными времени τ_1 и τ_2 , а также вспышка затухающей с τ_1 люминесценции F_2 -центров. Энергия активации, определенная по температурной зависимости τ_2 и равная $E_2=0.04$ эВ, имеет смысл барьера для $T_1 \rightarrow S_0$ перехода [6].

Процессы образования F_2 -центров в возбужденных S_1 или T_1 состояниях являются конкурирующими. В температурной области 80—160 К доминирующим является процесс образования F_2 -центров в S_1 состоянии, при $T \geq 160$ К — в T_1 состоянии. Природа стартового состояния, из которого образуются F_2 -центры в S_1 или T_1 состояниях, не ясна. Можно лишь утверждать, что им не может быть S_1 состояние, так как в [4] показано, что выход синглетной люминесценции при фотовозбуждении F_2 -центров уменьшается с ростом температуры в интервале 80—300 К лишь в 1.2 раза, что указывает на слабую зависимость от температуры вероятности интеркомбинационных переходов $S_1 \rightarrow T_1$. Следовательно, интеркомбинационной конверсией $S_1 \rightarrow T_1$ нельзя объяснить сильные температурные зависимости выхода синглетной люминесценции и эффективностей создания F_2 -центров в синглетном (N_1) и триплетном (N_2) состояниях, наблюдаемые в эксперименте (рис. 2, б, в).

Таким образом, общую схему процесса можно представить в следующем виде:



Следует отметить, что вопрос о причине конкуренции S_1 и T_1 состояний, а также о физической сущности термоактивационного барьера E_1 остается открытым. Прогресс в понимании возможен при изучении процессов перезарядки F_2^+ -центров с применением более коротких импульсов возбуждения и более высокого временного разрешения.

В заключение авторы выражают признательность В. Ю. Яковлеву и В. Ф. Штанько за полезные обсуждения результатов работы.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] Nahum J. // Phys. Rev. 1967. V. 158. N 3. P. 814—825.
- [2] Farge V., Lambert M., Smoluchowski P. // Solid State Commun. 1966. V. 4. N 7. P. 333—336.
- [3] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. // ЖПС. 1990. Т. 52. № 6. С. 147—152.
- [4] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск: Наука, 1984. 111 с.
- [5] Лобанов Б. Д., Максимова Н. Т., Щепина Л. И. // Опт. спектр. 1981. Т. 51. № 6. С. 1104—1105.
- [6] Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1863—1871.

Томский инженерно-строительный институт

Поступило в Редакцию
23 апреля 1990 г.