

© 1992

КИНЕТИКА РЕЛАКСАЦИИ ПОГЛОЩЕНИЯ F_2 -ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ LiF ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ ИМПУЛЬСА РАДИАЦИИ

Л. А. Лисицына

Методом импульсной спектроскопии с временным разрешением исследованы процессы образования и разрушения F_2 -центров в интервале времен 10^{-8} — 10^5 с после воздействия импульса радиации на кристалл LiF с предварительно наведенными F , F_2^- и F_2^+ -центрами. На основании совокупности исследований кинетик релаксации поглощения в максимумах F_2^+ , F_2 и F_2^- -полос при различных режимах облучения и соотношения предварительно наведенных центров окраски дано феноменологическое описание процессов, приводящих к изменению концентрации F_2 -центров под действием радиации. Определены их энергетические и кинетические параметры.

Работа посвящена изучению процессов образования и разрушения F_2 -центров в кристаллах LiF при действии импульсов электронов высокой плотности. Исследовались кинетики релаксации поглощения (КРП) в максимумах F_2^+ , F_2^- , F_2 -полос, инициированные действием единичного импульса радиации (ИР) на кристаллы с различной предварительно наведенной дефектностью. В качестве источника радиации использовался ускоритель электронов с параметрами: длительность ИР $2 \cdot 10^{-8}$ с, средняя энергия электронов 0.2 МэВ; плотность энергии за импульс варьировалась в пределах 0.01 — 0.3 Дж·см $^{-2}$. КРП исследовалась в диапазоне 10^{-8} — 10^5 с после окончания действия ИР в температурной области 80—300 К в кристаллах двух групп, отличающихся совокупностью предварительно наведенных центров окраски: I— F , F_2 ; II— F , F_2 , F_2^+ . Набор соответствующих центров был получен в результате предварительного облучения и последующего отжига кристаллов при различных температурах.

Исследовались чистые кристаллы LiF, прозрачные в области 110—3000 нм, содержащие следы кислорода, по данным протон-активационного анализа, не более $1 \cdot 10^{-5}$ мол. %.

Для расширения диапазона измерений оптической плотности использовались две геометрии пропускания зондирующего света через образец: под углом 45 и 7° к облучаемой поверхности.

Кинетика релаксации поглощения в F_2 -полосе, инициированная действием единичного ИР на кристалл, содержащий F_2 -центры, изображена на рис. 1, а и может быть представлена в виде совокупности пяти стадий: на I и II стадиях в наносекундном и микросекундном временных интервалах имеет место уменьшение поглощения, а на III, IV и V стадиях в миллисекундном, секундном и часовом временных интервалах после окончания ИР — увеличение поглощения. Амплитудные значения изменения концентрации центров на каждой стадии обозначены на рисунке как $\Delta F_2(i)$, где i — номер стадии. Ниже приведены результаты изучения влияния температуры облучения, плотности энергии ИР, концентрации и типа предварительно наведенных центров окраски на величины $\Delta F_2(i)$ и кинетические параметры релаксации на каждой стадии.

Рис. 1. Кинетики процессов поглощения в максимумах F_2 (а, б), F_2^+ (б), F_2^- (з) полос, инициированных действием импульса радиации при 300 (а, б, з) и 80 К (в) в предварительно облученном кристалле, содержащем F - и F_2 -центры.

1. Безынерционные процессы, приводящие к изменению поглощения в F_2 -полосе под действием ИР

Воздействие ИР на кристалл LiF I группы, содержащий предварительно наведенные F - и F_2 -центры, приводит при любой температуре в диапазоне 90—300 К к безынерционному по отношению к длительности ИР уменьшению величины поглощения в F_2 -полосе, свидетельствующему о разрушении части имеющихся в кристалле F_2 -центров под действием радиации. На рис.

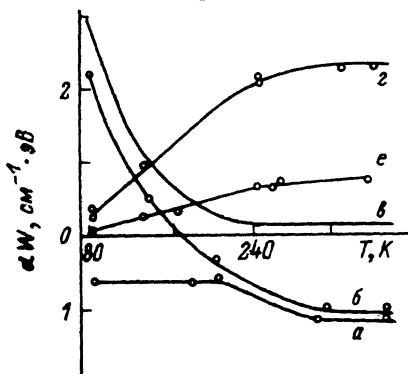
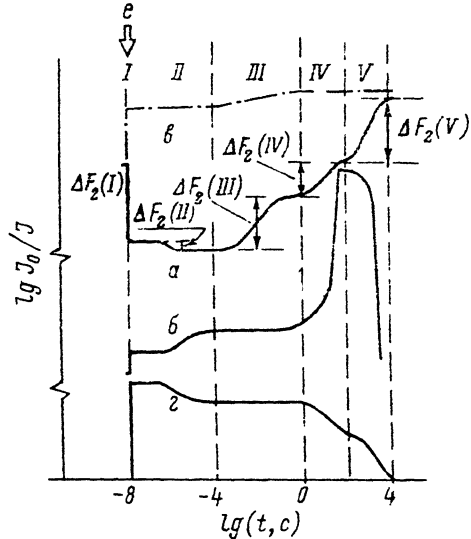
2, а приведена температурная зависимость количества разрушенных за время действия ИР F_2 -центров $\Delta F_2(I)$, рассчитанного по формуле Смакулы при известных значениях изменения величины поглощения и полуширины F_2 -полосы для каждой температуры. Как видно из представленных результатов, величина $\Delta F_2(I)$ практически не зависит от температуры в области 80—200 К и увеличивается с ростом температуры до 300 К. Энергия активации процесса радиационного разрушения F_2 -центров E_1 была определена нами по температурной зависимости $\Delta F_2(I) = f(T)$ и оказалась равной 0.03 ± 0.01 эВ и совпадающей с энергией активации процесса образования F -центров под действием ИР. Совпадение значений энергий активации процессов разрушения F_2 -центров и создания F -центров, а также совпадение температурных областей изменения эффективностей рассматриваемых процессов свидетельствуют о том, что оба процесса лимитируются движением одного и того же центра [1]. Таким центром является H -центр; следовательно, реакция разрушения F_2 -центров имеет вид



Очевидно, что число разрушаемых по (1) F_2 -центров пропорционально концентрации предварительно наведенных в кристалле F_2 -центров. Число же разделенных $F-H$ пар прямо пропорционально плотности энергии в импульсе в исследованном интервале $0.01-0.2$ Дж·см⁻², как показали проведенные нами исследования. Тогда число F_2 -центров, разрушенных при взаимодействии с H -центрами $\Delta F_2(I, H)$, может быть описано следующим выражением:

Рис. 2. Температурные зависимости эффективности образования величин $\Delta F_2(I)$ (а, б) и $\Delta F_2(I, F_2^+)$ (в) (см. текст), F_2 -центров в триплетном состоянии (з) и F_2^- -центров (е) при действии импульса радиации на кристалл, содержащий F - и F_2 -центры при $F_2^+ = 0$ (а, е) и $F_2^+/F_2 = 0.5$ (б, в, з).

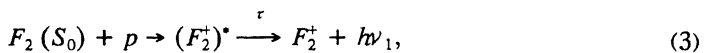
W — полуширина полос.



$$\Delta F_2(I, H) = -\gamma_1 W F_2 \exp(-E_1/kT), \quad (2)$$

где E_1 — энергия активации движения H -центра, W — объемная плотность энергии ИР, F_2 — исходная концентрация F_2 -центров, γ_1 — коэффициент.

Взаимодействие F_2 -центров с H -центрами не является единственным процессом разрушения F_2 -центров на безынерционной стадии I. Установлено, что за время действия ИР имеет место локализация зонной дырки на F_2 -центре с образованием F_2^+ -центра [2]. Для описания этого процесса нами предложена следующая реакция:

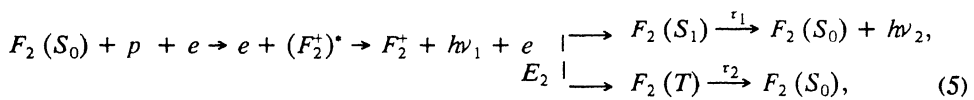


где τ — радиационное время жизни F_2^+ -центра, $F_2(S_0)$ — F_2 -центр в основном синглетном состоянии, p — зонная дырка. Доказательством протекания реакции (3) являются безынерционное образование F_2^+ -центров (рис. 1, б), а также возникновение радиoluminesценции F_2^+ -центров в кристаллах, не содержащих предварительно накопленные F_2^+ -центры.

Проведенными нами исследованиями установлено, что выход реакции (3) практически не зависит от температуры облучения, а количество образованных F_2^+ -центров, измеряемое по поглощению в максимуме F_2^+ -полосы, прямо пропорционально W и исходной концентрации F_2 -центров. Очевидно, что число образованного по (3) F_2^+ -центров равно числу F_2 -центров, разрушенных в результате локализации на них зонных дырок $\Delta F_2(I, p)$. Тогда

$$\Delta F_2(I, p) = -\Delta F_2^+(I, p) = -\gamma_2 F_2 W. \quad (4)$$

Еще одной причиной уменьшения за время действия ИР поглощения в максимуме F_2 -полосы является стимулированный радиацией интеркомбинационный переход F_2 -центров из основного синглетного в триплетное состояние. Как нами установлено, при длительности ИР, большей, чем радиационное время жизни F_2^+ -центра, имеет место последовательная локализация на F_2 -центре сначала зонной дырки по (3), а затем электрона с образованием F_2 -центров в излучательном синглетном (S_1) и триплетном (T) состояниях [3, 4]



где τ_1, τ_2 — время жизни F_2 -центра в S_1 - и T -состояниях.

Образование F_2 -центров в возбужденном синглетном состоянии не приведет к уменьшению поглощения в F_2 -полосе, так как радиационное время жизни $F_2(S_1) - \tau_1$ равно 17 нс [5] и меньше длительности ИР. Образование F_2 -центров в триплетном состоянии и большое время жизни его в этом состоянии ($\tau_2 \sim 10^{-3}$ с при 300 К) приведет к уменьшению числа F_2 -центров в основном синглетном состоянии, находящихся в кристалле до момента воздействия ИР, на величину $\Delta F_2(I, F_2(T))$. Доказательством протекания реакции (5) являются пострадиационное восстановление исходной концентрации F_2 -центров в миллисекундном временном интервале после воздействия ИР на кристалл и вспышка радиoluminesценции F_2 -центров.

Изучение зависимости эффективности реакции $F_2(S_0) \rightarrow F_2(T)$ от исходной концентрации F_2 -центров, плотности энергии ИР, температуры образца при облучении привело нас к заключению о наличии следующей связи между $F_2(T)$ и вышеперечисленными параметрами:

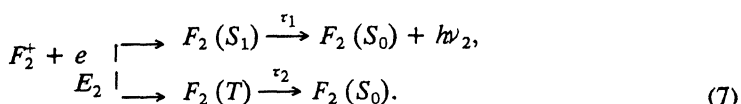
$$\Delta F_2(I, F_2(T)) = -\kappa \gamma_2 F_2 W (1 - \exp(-E_2/kT)), \quad (6)$$

где E_2 — энергия активации интеркомбинационного S — T перехода, равная 0.06 ± 0.01 эВ [3]; κ — коэффициент.

Изложенные выше процессы, приводящие к разрушению под действием ИР части имеющихся в кристалле F_2 -центров, имеют место в кристаллах I группы, содержащих только F и F_2 -центры. Наличие в кристалле F_2^+ -центров дополнительно к F - и F_2 (кристаллы II группы) может приводить в зависимости от соотношения концентрации F_2^+ - и F_2 -центров к существенному изменению характера безынерционной стадии КРП в максимуме F_2 -полосы. Установлено, что при $F_2^+/F_2 \gg 0.3$ при 80 К имеет место не уменьшение, а рост поглощения в F_2 -полосе за время действия ИР (рис. 1, в), свидетельствующий об образовании дополнительного к имеющимся числа F_2 -центров [6]. Рост температуры облучения приводит к уменьшению измеряемого числа образованных F_2 -центров в таких кристаллах, а начиная с некоторой температуры — к преобладанию разрушения F_2 -центров над процессом их создания, как и в кристаллах I группы (рис. 2, а, б). Температура смены знака процесса на рис. 2, б зависит от соотношения исходных концентраций F_2^+ - и F_2 -центров. При $F_2^+ \ll F_2$ изменения знака процесса при 80 К не наблюдается, а создание дополнительного числа F_2 -центров косвенно проявляется в виде незначительного уменьшения измеряемого числа разрушенных F_2 -центров по сравнению с кристаллом, не содержащим F_2^+ -центры при равной концентрации F_2 -центров.

Очевидно, что образование F_2 -центров за время действия ИР в кристаллах, содержащих F_2 - и F_2^+ -центры, протекает одновременно с рассмотренными выше процессами безынерционного их разрушения. Поэтому дополнительное число образованных F_2 -центров $\Delta F_2(I, F_2^+)$ при данной температуре определялось как разница значений измеряемых величин $\Delta F_2(I)$ для соответствующей температуры в кристаллах II и I групп с равными исходными концентрациями F_2 -центров. Полученная таким способом зависимость $\Delta F_2(I, F_2^+) = f(T)$ (рис. 2, в) свидетельствует об уменьшении с ростом температуры числа F_2 -центров, образуемых в результате захвата электронов на F_2^+ -центрах.

Как установлено нами ранее [3, 4], локализация электрона на F_2^+ -центре приводит к образованию F_2 -центров в излучательном синглетном S_1 и долгоживущем триплетном состояниях, эффективность создания которых с температурой имеет антибатный характер: образование $F_2(S_1)$ уменьшается, а $F_2(T)$ увеличивается с ростом температуры в области 80—200 К (рис. 2, в, г). Энергия активации S — T перехода E_2 определена равной 0.06 ± 0.01 эВ, а реакция образования F_2 -центра при локализации электрона на F_2^+ -центре имеет вид



Образование по (7) $F_2(S_0)$ центров за время действия ИР приводит к возрастанию поглощения в F_2 -полосе (рис. 1, в) и вспышке радиoluminesценции F_2 -центров. Установлено, что число образованных F_2 -центров при этом пропорционально исходной концентрации F_2^+ -центров в кристалле, плотности энергии ИР и хорошо описывается выражением вида

$$\Delta F_2(I, F_2^+) = \gamma_3 F_2^+ W \exp(-E_2/kT), \quad (8)$$

где E_2 — энергия активации S — T перехода F_2 -центра.

Следует отметить, что отличие реакции (7) от (5) заключается в том, что по (7) образуется по обоим каналам дополнительное число F_2 -центров, тогда как (5) — обратимая реакция.

Еще одной причиной уменьшения поглощения в F_2 -полосе за время действия ИР является образование F_2^- -центров, о чем свидетельствует безынерционное увеличение поглощения в максимуме F_2^- -полосы (рис. 1, *з*). Концентрация созданных ИР F_2^- -центров увеличивается с ростом температуры в области 80—200 К и практически неизменна при увеличении температуры до 300 К (рис. 2, *е*). По зависимости $F_2^- = f(T)$ определена энергия активации процесса, равная 0.06 ± 0.01 эВ и совпадающая с E_2 — энергией активации $S-T$ перехода F_2 центра. Обнаруженная связь между величиной F_2^- , исходной концентрацией F_2 -центров в кристалле, параметрами облучения может быть представлена в виде

$$F_2^- = W^2 F_2 \eta (1 - \exp(-E_2/kT)).$$

Очевидно, что число образованных F_2^- -центров равно числу F_2 -центров, разрушенных за время действия ИР $\Delta F_2(I, F_2^-)$,

$$\Delta F_2(I, F_2^-) = -F_2^- = -W^2 F_2 \eta (1 - \exp(-E_2/kT)). \quad (9)$$

В основе механизма образования F_2^- -центров лежит предположение о взаимодействии зонного электрона с F_2 -центром в триплетном состоянии, приводящем к флип-эффекту и образованию F_2^- -центра в основном синглетном состоянии [3, 4]



Таким образом, проведенный выше анализ полученных нами экспериментальных результатов позволяет утверждать, что величина изменения оптического поглощения в F_2 -полосе за время действия ИР зависит от соотношения предварительно накопленных в кристалле F_2^+ - и F_2 -центров, от температуры образца и плотности энергии ИР. Изменение концентрации F_2 -центров на I стадии кинетики релаксации поглощения в максимуме F_2 -полосы в кристаллах, содержащих F^- и F_2^- -центры, равно сумме величин, определяемых по (2), (4), (6), (9) соответственно

$$\Delta F_2(I) = \Delta F_2(I, H) + \Delta F_2(I, p) + \Delta F_2(I, F_2(T)) + \Delta F_2(I, F_2^-) = \Delta F_2(I, F_2). \quad (11)$$

Величина изменения концентрации F_2 -центров для кристаллов, содержащих F^- , F_2^- , F_2^+ -центры, равна сумме величин, определяемых по (11) и (8)

$$\Delta F_2(I) = \Delta F_2(I, F_2) + \Delta F_2(I, F_2^+). \quad (11a)$$

По нашим оценкам, в кристаллах I группы при длительности ИР $2 \cdot 10^{-8}$ с и поверхностной плотности энергии ИР 0.2 Дж·см⁻² при 300 К имеет место следующее соотношение вкладов различных механизмов, приводящих к уменьшению числа F_2 -центров в основном синглетном состоянии: 1% имеющихся в кристаллах F_2 -центров разрушается в результате перезарядки F_2 -центра при локализации зонных дырок по (3), 6—8% — в результате перехода F_2 -центров в триплетное состояние по (5), около 10% — за счет разрушения F_2 -центров

при взаимодействии с H -центрами по (1), 5% — в результате образования F_2^- -центров по (10).

2. Пострадиационные процессы, приводящие к изменению поглощения в F_2^- -полосе

Разрушение F_2^- -центров на II стадии в микросекундном временном интервале после окончания воздействия ИР имеет место в кристаллах как I, так и II группы и хорошо описывается выражением вида

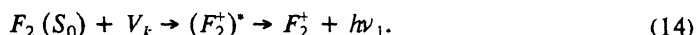
$$\Delta F_2^-(II, t) = -\Delta F_2^-(II) \exp(-t/\tau_{II}), \quad (12)$$

где t — время с момента импульсного воздействия, τ_{II} — характеристическое время процесса на II стадии, $\Delta F_2^-(II)$ — амплитудное значение изменения концентрации F_2^- -центров на II стадии.

По температурной зависимости τ_{II} определена энергия активации процесса $E_{II} = 0.32 \pm 0.01$ эВ, величина которой совпадает с величиной энергии активации движения V_k -центров в LiF [7]. Амплитудное значение изменения концентрации F_2^- -центров на II стадии определяется концентрацией предварительно накопленных в кристалле F_2^- -центров, плотностью энергии радиации в импульсе и не зависит от температуры облучения

$$\Delta F_2^-(II) = -\gamma_4 F_2^- W. \quad (13)$$

Проведенные нами исследования показали, что эффективность образования V_k -центров также не зависит от температуры облучения в области 80—300 К. Совокупность имеющихся экспериментальных фактов позволяет предполагать, что на II стадии КРП имеет место разрушение F_2^- -центров при захвате на них автолокализованных дырок



В пользу существования реакции (14) говорит также наличие микросекундной стадии образования F_2^- -центров на КРП в максимуме F_2^- -полосы (рис. 1, б) при одновременном разрушении V_k -центров и появлении микросекундного компонента свечения F_2^- -центров при температуре делокализации V_k -центров ($T \geq 115$ К).

На III, миллисекундной, стадии КРП в F_2^- -полосе имеет место увеличение поглощения (рис. 1, а). Изменение концентрации F_2^- -центров на III стадии описывается выражением вида

$$\Delta F_2^-(III, t) = \Delta F_2^-(III) (1 - \exp(-t/\tau_{III})). \quad (15)$$

Энергия активации процесса, определенная по температурной зависимости $\tau_{III} = E_{III}$, равна 0.04 ± 0.005 эВ и характеризует величину барьера для интеркомбинационного перехода F_2^- -центра из триплетного в основное синглетное состояние [3, 8].

Установлено, что нарастание поглощения в F_2^- -полосе на III стадии КРП обусловлено переходом F_2^- -центров из триплетного в основное синглетное состояние. Образование F_2^- -центров в триплетном состоянии осуществляется как в процессе последовательной локализации зонных дырки и электрона на F_2^- -центре по (5), так и в процессе локализации зонного электрона на предварительно накопленных в кристалле F_2^- -центрах по (7). В общем случае число F_2^- -центров, образованных в основном синглетном состоянии в результате триплет-синглетного ($T \rightarrow S_0$) перехода, определяется концентрацией имеющихся в кристалле F_2^- - и F_2^+ -центров, плотностью энергии ИР и увеличивается с ростом температуры

облучения в области 80—200 К (рис. 2, α). Амплитудное значение прироста числа F_2 -центров на III стадии будет равно

$$\Delta F_2(\text{III}) = (\chi\gamma_2 F_2 W + W\gamma_3 F_2^+) (1 - \exp(-E_2/kT)) \quad (16)$$

где E_2 — энергия активации синглет-триплетного ($S-T$) преобразования F_2 -центра по (5) и (7). При этом $\tau_2 \equiv \tau_{\text{III}}$ в (5), (7), (15).

Нами, как и в [9] для кристаллов KCl, обнаружена зависимость времени жизни триплетных F_2 -центров от концентрации предварительно накопленных в кристалле F -центров (рис. 3, a). Так, при концентрациях F -центров $1 \cdot 10^{17}$ и $8 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ величина τ_{III} при 300 К равна 10 и 5 мс соответственно. Уменьшение τ_{III} по [9] связано с обменным взаимодействием между F - и $F_2(T)$ -центрами.

На IV, секундной, стадии КРП в максимуме F_2 -полосы имеет место увеличение поглощения со временем после окончания ИР (рис. 1, a). Изменение концентрации F_2 -центров на этой стадии описывается следующим выражением:

$$\Delta F_2(\text{IV}, t) = \Delta F_2(\text{IV}) (1 - \exp(-t/\tau_{\text{IV}})). \quad (17)$$

Энергия активации процесса $E_{\text{IV}} = 0.66 \pm 0.01$ эВ и совпадает с величиной энергии активации процесса образования F_2^+ -центров в том же временном интервале после окончания ИР.

Обнаружено, что величина τ_{IV} зависит от концентрации предварительно накопленных в кристалле F -центров (рис. 3, b) по закону, удовлетворительно описываемому выражением вида

$$\tau_{\text{IV}} = \tau_0 + K/F,$$

где K — коэффициент, τ_0 — предельное значение τ_{IV} при $F \gg 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Такой же характер дозной зависимости обнаружен нами и для характеристического времени протекания реакции образования F_2^+ -центров в секундном временном интервале после окончания ИР в результате взаимодействия F - и α -центров.

На рис. 3 представлены полученная в процессе предварительного облучения зависимость числа накопленных в кристалле F_2 -центров от концентрации F -центров (z) и значение величины $\Delta F_2(\text{IV})$ (δ), образованной в результате воздействия единичного ИР на предварительно облученный кристалл с соответствующим соотношением F - и F_2 -центров. Из представленных результатов очевидно

отсутствие связи между F_2 и $\Delta F_2(\text{IV})$ — величиной прироста F_2 -центров на IV стадии. В самом деле, при $F = 2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ $\Delta F_2(\text{IV})$ составляет более 100% от исходной концентрации F_2 -центров, а при $F = 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$ — только 20%. Изображенная на рис. 3, b зависимость свидетельствует о прямой пропорциональности между $\Delta F_2(\text{IV})$ и концентрацией предварительно на-

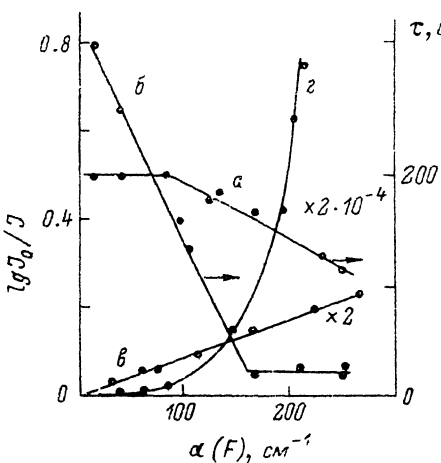


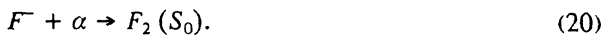
Рис. 3. Зависимость τ_{III} (a), τ_{IV} (b) и числа накопленных F_2 -центров (z) от концентрации F -центров в кристалле.

δ — величина $\Delta F_2(\text{IV})$ (см. текст), созданная в результате действия импульса радиации на кристалл с соответствующим содержанием F - и F_2 -центров.

копленных в кристалле F -центров. В области больших значений $F = 10^{17} \text{ см}^{-3}$, когда $\tau_{IV} = \tau_{IV}$, величина $\Delta F_2(IV)$ пропорциональна объемной плотности энергии ИР. Доказано отсутствие связи между величиной $\Delta F_2(IV)$ и числом предварительно накопленных в кристалле F_2^+ -центров. На основании изложенных экспериментальных фактов величина $\Delta F_2(IV)$ может быть описана следующим выражением:

$$\Delta F_2(IV) = \gamma_5 F W. \quad (18)$$

Совпадение энергетических и кинетических параметров, определяющих процессы увеличения поглощения в F_2^- - и F_2^+ -полосах в секундном временном интервале после окончания ИР, свидетельствует об участии α -центров в образовании как F_2^+ -, так и F_2^- -центров



Характеристическое время протекания обеих реакций в зависимости от F имеет одинаковый закон, энергия активации и время протекания обеих реакций совпадают. Выход как реакции (19), так и (20) определяется исходной концентрацией F -центров в кристалле. Обе реакции являются реакциями второго порядка в области $F \leq 2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ и первого порядка — в области больших значений F -центров. Изменение порядка реакции не приводит к изменению величины энергии активации как процесса образования F_2^+ по (19), так и F_2^- -центров на IV стадии КРП.

Однако до настоящего времени отсутствует информация о F^- -центрах в кристаллах LiF — компоненте реакции (20). По результатам расчета [10], длинноволновый край F^- -полосы в LiF лежит в области 400 нм. Обнаружена полоса на 350 нм неизвестной природы [11]; в проведенных нами экспериментах обнаружен секундный компонент разрушения этой полосы с $\tau = \tau_{IV}$. Однако значительные трудности при исследовании природы полосы в области 350 нм обусловлены присутствием в указанной спектральной области еще V_k (348 нм)- и F_3^- -полос (320 и 375 нм).

Очевидным же к настоящему времени является наличие в кристалле LiF неглубоких электронных ловушек, освобождение электронов с которых приводит к образованию F_2^- -центров. Об этом говорят известные данные об образовании F_2^- -центров при нагреве кристалла после облучения при низких температурах [12–14], а также наличие обнаруженного нами пика термостимулированного тока электронной природы на 320 К в облученном кристалле LiF [15].

На V, часовой, стадии КРП в максимум F_2^- -полосы наблюдается значительное увеличение поглощения со временем после окончания ИР (рис. 1, а). Одновременно в кристалле имеет место разрушение F_2^+ - и F_2^- -центров (рис. 1, б, в).

Изменение величины поглощения в F_2^- -полосе на V стадии КРП описывается выражением вида

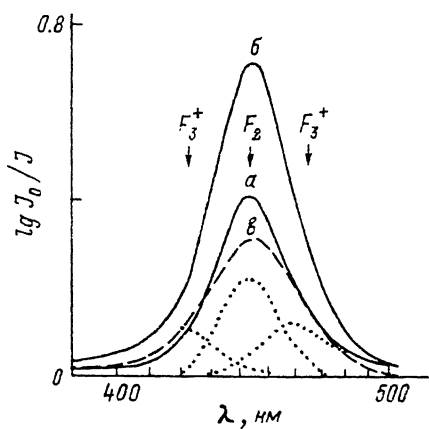
$$\Delta M(V, t) = \Delta M(V) (1 - \exp(-t/\tau_V)). \quad (21)$$

Энергия активации процесса, определенная из зависимости $\tau_V = f(T)$, равна 1.1 ± 0.1 эВ и совпадает с энергией активации процесса пострадиационного разрушения как F_2^+ , так и F_2^- -центров на V стадии КРП.

Обнаружена слабая зависимость τ_V от концентрации предварительно накопленных в кристалле F -центров: при $F \leq 10^{18} \text{ см}^{-3}$ $\tau_V = 2 \cdot 10^4$ с, а при больших значениях $F = 7 \cdot 10^3$ с. Такие же значения имеет характеристическое время процесса разрушения F_2^+ - и F_2^- -центров.

Рис. 4. Спектры поглощения в области F_2 -полосы, измеренные через 10^2 (а) и $5 \cdot 10^4$ с (б) после воздействия при 300 К импульса радиации на предварительно облученный кристалл LiF.

б — разностный спектр.



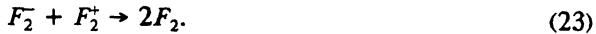
Корреляции между концентрацией накопленных в кристалле F_2^- -центров и величиной ΔM (V) и совпадение энергетических и кинетических параметров разрушения F_2^- и роста поглощения в F_2 -полосе на V стадии КРП прямо свидетельствуют о том, что на этой стадии увеличение поглощения в F_2 -полосе обусловлены преобразованием F_2^- -центров. В [12] предложена реакция преобразования F_2^- -центров, приводящая к росту поглощения в F_2 -полосе



в предположении о том, что F_3^+ -полоса лежит на 460 нм и практически совпадает с положением максимума F_2 -полосы (445 нм). Полученные нами экспериментальные результаты (см. выше) не противоречат реакции (22), а о появлении дополнительной полосы свидетельствует действительно наблюдаемое на V стадии КРП значительное уширение F_2 -полосы. Однако при анализе причин этого уширения нами установлено наличие в области F_2 -полосы двух полос с максимумами на 420 и 465 нм (рис. 4). Мы предполагаем, что обе эти полосы принадлежат одному центру — F_3^+ . В пользу этого предположения говорят одинаковые закономерности в спектральном положении полос, принадлежащих F_3^- -центрам (680 и 790 нм), и двух полос, приписываемых нами F_3^+ -центрам. Так, расстояние между положениями максимумов в дублете, принадлежащем как F_3^- , так и F_3^+ -центрам, одинаково и равно 0.3 эВ; отношения длин волн, определяющих положение максимумов в дублете, одинаково как для F_3^- , так и для F_3^+ -полос; коротковолновые полосы поглощения F_3^- и F_3^+ -центра (420 и 680 нм) смещены относительно друг друга, как и длинноволновые (460 и 790 нм), на одну и ту же величину, равную 1.1 эВ.

В пользу выдвигаемого нами предположения о принадлежности полос на 420 и 460 нм центрам одной природы говорит также наличие этих полос в спектре возбуждения фотолюминесценции F_3^- -центров на 530 нм [14, 16].

По нашим оценкам, вклад F_3^- -полос в величину ΔM (V) — прирост поглощения в максимуме F_2 -полосы в часовом временном интервале после действия ИР — составляет не более 30% при $F_2/F_2^- = 5$. Остальное увеличение поглощения в F_2 -полосе обусловлено ростом концентрации F_2 -центров, образующихся, вероятно, по реакции



В пользу (23) говорит совпадение энергетических и временных параметров разрушения F_2^- - и F_2^+ - и роста F_2 -центров на V стадии КРП (рис. 1, а, б, г). (Энергия активации процессов образования как F_3^+ по (22), так и F_2 по (23) одинакова и равна энергии активации движения F_2^- -центров).

В пользу реакции (23) свидетельствует также соотношение в изменении концентрации F_2^- и F_2^+ -центров на V стадии КРП. Оказалось, что количество образованных на этой стадии F_2^- -центров (с учетом вклада в поглощение F_2^+ -центров) с точностью до 30% равно удвоенному числу разрушенных на этой же стадии F_2^+ -центров, что и ожидается по (23). Оценка концентрации была выполнена при следующих параметрах: $f(F_2) = 0.2$, $W(F_2) = 0.18$ эВ, $f(F_2^-) = 0.03$ [17], $W(F_2^-) = 0.16$ эВ.

Амплитудное значение прироста концентрации F_2^- -центров на V стадии КРП по (23) определяется концентрацией F_2^+ - и F_2^- -центров, участвующих в этой реакции

$$\Delta F_2(V) = \sigma F_2^+ F_2^-, \quad (24)$$

где σ — коэффициент.

Изменение концентрации F_2^- -центров со временем после окончания ИР описывается следующим выражением:

$$\Delta F_2(V, t) = \Delta F_2(V) (1 - \exp(-t/\tau_V)), \quad (25)$$

где τ_V — характеристическое время процесса, описываемого реакцией (23). Энергия активации процесса образования F_2^- -центров на V стадии КРП E_V определена из зависимости $\tau_V = f(T)$ и равна 1.1 ± 0.1 эВ.

Следует отметить, что разрушение F_2^- -центров возможно не только в результате диффузии F_2^+ -центров к F_2^- по (23), но и при воздействии света лазера ЛГИ-21 ($\lambda = 337$ нм), по-видимому, в результате протекания следующих реакций:



Временная задержка лазерного воздействия по отношению к импульсу электронов и мощность лазерного излучения будут определять временной интервал проявления дополнительных реакций (26) на КРП в максимуме F_2^- -полосы. Так, воздействие лазерного излучения на кристалл на V стадии КРП за счет одновременного протекания реакций (23) и (26) приводит без изменения величины $F_2(V)$ к уменьшению τ_V — характеристического времени процесса образования F_2^- -центров на этой стадии. Воздействие лазерного излучения на IV стадии КРП приводит к увеличению измеряемой величины $F_2(IV)$ за счет наличия дополнительно к (20) реакции образования F_2^- -центров по (26). При этом очевидно уменьшение вклада реакции (23) на V стадии КРП, что подтверждается результатами проведенных нами исследований.

Таким образом, пострадиационное изменение поглощения в F_2^- -полосе в интервале 10^{-6} — 10^5 с после действия ИР на II—V стадиях КРП обусловлено следующими процессами: разрушением F_2^- -центров в результате захвата на них термоактивированных автолокализованных дырок по (14); изменением спинового состояния F_2^- -центра в результате термоактивированного интеркомбинационного перехода $T-S_0$ по (5) и (7); образованием дополнительного числа F_2^- -центров в результате взаимодействия F^- - и α -центров по (20) и F_2^+ - и F_2^- -центров по (23), образованием по (22) F_2^+ -центров, имеющих полосы поглощения в области F_2^- -полосы.

Представленные результаты исследований свидетельствуют о наличии пяти различающихся по энергетическим и кинетическим параметрам стадий изменения

поглощения в F_2 -полосе при воздействии импульса радиации наносекундной длительности на предварительно облученный кристалл LiF.

Релаксация поглощения в F_2 -полосе в интервале 10^{-8} — 10^5 с после воздействия ИР обусловлена изменением концентрации F_2 -центров, величина которого может быть представлена в виде

$$\Delta F_2(t) = \sum_{i=1}^V \Delta F_2(i, t),$$

где $\Delta F_2(i, t)$ — изменения концентрации F_2 -центров на каждой из пяти стадий, описанные соответственно выражениями: I — (11), (11a); II — (12), (13); III — (15), (16); IV — (17), (18); V — (24), (25). Скорость процессов, приводящих к изменению концентрации F_2 -центров, определяется температурой кристалла

$$\tau_i^{-1} = \nu_i \exp(-E_i/kT),$$

где E_i — энергия активации процесса, равная на каждой из инерционных стадий соответственно: $E_{II} = 0.32$, $E_{III} = 0.04$, $E_{IV} = 0.66$, $E_V = 1.1$ эВ.

Проведенные исследования позволили установить зависимость изменения числа F_2 -центров на каждой стадии от плотности энергии в импульсе, температуры образца при облучении, исходной дефектности (концентрации предварительно наведенных F^- , F_2^- , F_2^+ , F_2^- -центров), определить зависимость временных параметров релаксации от концентрации наведенных центров. Впервые удалось оценить вклад необратимых процессов разрушения F_2 -центров в результате перезарядки и взаимодействия с H -центрами, показать наличие обратимых процессов изменения величины спина F_2 -центра под действием радиации, представить феноменологическое описание и оценить вклады трех механизмов образования F_2 -центров, отличающихся энергетическими и временными параметрами. Полученное математическое описание изменения концентрации F_2 -центров при воздействии ИР достаточно хорошо соответствует результатам исследований и может быть использовано для прогнозирования результатов воздействия радиации при заданных условиях эксперимента.

Показано, что на V стадии в часовом временном интервале после окончания ИР помимо F_2 -центров имеет место образование F_3^- -центров, спектральное положение полос поглощения которых (420 и 460 нм) практически совпадает с положением F_2 -полосы в спектре кристалла LiF. В работе приведены аргументы в пользу принадлежности обеих полос F_3^- -центрам.

В заключение автор выражает признательность В. М. Рейтерову за предоставление образцов для исследования и В. А. Кравченко — за участие в проведении исследований.

Список литературы

- [1] Лисицын В. М., Яковлев В. Ю., Корепанов В. И. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 731—733.
- [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. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 786—790.
- [4] Лисицына Л. А. // Изв. вузов. Физика. 1991. № 10. С. 109—120.
- [5] Непомнящих А. И., Раджабов Е. А., Егранов А. В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск: Наука, 1984. 111 с.
- [6] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М. // Тез. докл. V Всесоюзного совещания «Радиационные гетерогенные процессы». Кемерово, 1990. С. 71—72.
- [7] Алукер Э. Д., Флеров В. И., Чернов С. А. // ФТТ. 1978. Т. 20. № 3. С. 785—787.
- [8] Адуев Б. П., Вайсбурд Д. И. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 6. С. 1796—1797.
- [9] Ortega J. M. // Phys. Rev. B. 1979. N 4. P. 2369—2376.
- [10] Lynch D. W., Robinson D. A. // Phys. Rev. 1968. V. 174. N 3. P. 1050—1059.

- [11] Schulman L. H., Boag J. W. // *Phys. Stat. Sol.* 1963. V. 3. P. 516—522.
- [12] Nahum J. // *Phys. Rev.* 1967. V. 158. N 3. P. 814—825.
- [13] Farge V., Lambert M., Smoluchowski R. // *Sol. St. Commun.* 1966. V. 4. N 7. P. 333—336.
- [14] Zheug L., Ruan G., Guo S., Wan L., Li H. // *Acta Phys. Sinica.* 1986. V. 35. N 9. P. 1148—1157.
- [15] Лисицына Л. А., Кравченко В. А., Рейтеров В. М., Галанов Ю. И. // Тез. докл. VII Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов. Рига, 1989. Ч. I. С. 248—249.
- [16] Ивахненко П. С., Костенко С. С. // Сб. «Влияние электромагнитного излучения на физические свойства материалов». Хабаровск, 1987. С. 29—41.
- [17] Лисицына Л. А. // Деп. в ВИНТИ. Томск, 1991, № 1030.

Томский инженерно-строительный институт

Поступило в Редакцию
10 декабря 1991 г.