

# Радиолуминесценция ионизованных электронных центров окраски в кристаллах LiF

© Л.А. Лисицына

Томский государственный архитектурно-строительный университет,  
634003 Томск, Россия

E-mail: lisitsyn@list.epd.tpu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 20 марта 2000 г.  
В окончательной редакции 19 мая 2000 г.)

Методами импульсной спектрометрии исследовалась фотолюминесценция (ФЛ), изменение оптического поглощения и радиолуминесценции (РЛ) со временем после окончания воздействия импульса электронов на кристаллы LiF при различных режимах облучения и исходной радиационной дефектности.

Выявлено различие свойств РЛ и ФЛ ионизованных  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центров, обнаружено существование нескольких механизмов радиационного создания каждого из центров, отличающихся энергетическими и кинетическими параметрами, а также характером температурных зависимостей. Доказано, что ионизованные центры в излучательном состоянии образуются в процессе взаимодействия соответствующего нейтрального центра с дырками разной степени термализации. Предложен механизм возбуждения свечения этих центров.

Работа выполнена при финансовой поддержке Миннауки (грант по направлению "Лазерная физика").

Накопление с ростом величины интегральной поглощенной дозы в материале центров окраски влияет на характер и эффективность первичных процессов взаимодействия излучения с веществом. Применение техники импульсных измерений позволяет прямыми методами исследовать взаимодействие электронных возбуждений с радиационными дефектами. Так, в частности, установлено, что с ростом поглощенной дозы уменьшается энергетический выход френкелевских пар и автолокализованных экситонов в регулярной решетке. При этом возрастает эффективность излучательного канала диссипации поглощенной энергии радиации [1]. Выяснение механизмов возбуждения свечения радиационных дефектов представляет несомненный интерес для описания процессов дефектообразования.

Настоящая работа посвящена исследованию радиолуминесценции ионизованных электронных центров окраски  $F_2^+$  и  $F_3^+$ .

## 1. Метод исследования

В кристалле предварительно создавались различные типы электронных центров ( $F$ ,  $F_2$ ,  $F_3$ ,  $F_2^+$ ,  $F_3^+$ ) в необходимом соотношении между ними путем варьирования температуры облучения, величины интегральной дозы, а также температуры и времени выдержки кристалла после окончания облучения. Затем кристалл подвергался воздействию единичного импульса электронов (ИЭ) со следующими параметрами: длительность ИЭ 20 ns, средняя энергия электронов — 200 keV и флюенс  $10^{11}$  см<sup>-2</sup>.

Во временном интервале  $10^{-8}$ – $10^3$  s после окончания воздействия ИЭ измерялись кинетические кривые релаксации поглощения в максимумах полос центров и кинетика затухания радиолуминесценции (РЛ) центров. Исследования проводились при различных температурах

кристалла при облучении в интервале 80–300 К и различной исходной радиационной дефектности материала.

Изменение концентрации центров оценивалось по изменению поглощения в максимуме соответствующих полос или интенсивности фотолюминесценции (ФЛ) этих центров. Поскольку центры создаются как за время действия ИЭ, так и пострадиационно, поглощение и ФЛ измерялись в облученном кристалле в заданном временном интервале после окончания воздействия ИЭ.

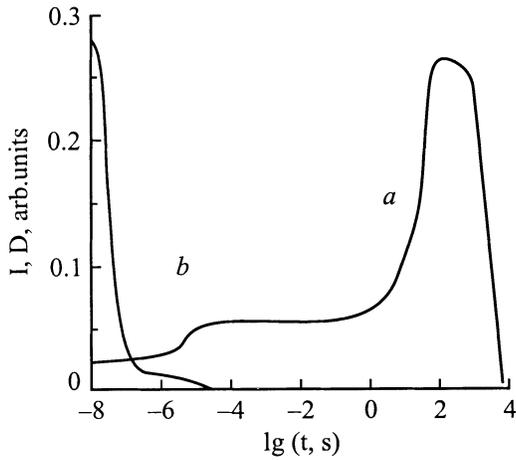
Измерения абсолютных значений концентрации  $F_3^+$ -центров в кристаллах LiF затруднено вследствие наложения полос поглощения этих центров (460 и 420 nm [2]) и полосы на 450 nm, обусловленной  $F_2$ -центрами. Поэтому для этих центров произведены оценки только относительных изменений концентрации по интенсивности ФЛ.

Дозная зависимость интенсивности РЛ и ФЛ центров при 300 К исследовалась следующим образом. Кристалл облучался серией ИЭ с частотой следования  $1 \cdot 10^{-2}$  Hz. Интенсивность РЛ центров измерялась через 10 ns после окончания действия каждого ИЭ серии, а интенсивность ФЛ — перед началом действия последующего ИЭ. При постоянной частоте следования ИЭ интенсивность ФЛ пропорциональна числу центров, созданных как за время действия ИЭ, так и во временном промежутке между последовательными ИЭ.

ФЛ центров исследовалась при возбуждении в соответствующих полосах поглощения: ФЛ  $F_2^+$ -центров — при возбуждении в полосе на 650 nm,  $F_2$ -центров — в полосе на 450 nm,  $F_3^+$ -центров — в полосе на 460 nm.

## 2. Результаты исследований

2.1. Радиационное создание  $F_2^+$ -центров. Ранее [3] было показано существование трех инициированных действием ИЭ стадий роста поглощения в макси-



**Рис. 1.** Кинетика релаксации поглощения в максимуме  $F_2^+$ -полосы (а) и свечения в полосе на 910 nm (b), инициированная воздействием ИЭ при 300 К на кристалл, содержащий до облучения  $F$ - и  $F_2$ -центры.

максимуме  $F_2^+$ -полосы на 650 nm (рис. 1): безынерционной по отношению к действию ИЭ и двух пострадиационных, характеристическое время роста поглощения на которых зависит от температуры кристалла при облучении. Каждая из стадий обусловлена соответствующим механизмом создания центров, отличающимся временными и энергетическими параметрами, а также характером температурной зависимости процессов.

Доказано, что первые две стадии роста обусловлены созданием центров в результате взаимодействия  $F_2$ -центров с дырками разной степени термализации, тогда как третья стадия — созданием  $F_2^+$ -центров в результате взаимодействия  $F$ -центров и анионных вакансий.

В результате воздействия на кристалл ИЭ возникает РЛ, спектр которой состоит из ряда полос. Спектральное положение одной из них — полосы на 910 nm, а также величина ее полуширины и закон изменения с температурой совпадают с соответствующими характеристиками ФЛ  $F_2^+$ -центров, возбуждаемой в  $F_2^+$ -полосе поглощения (650 nm).

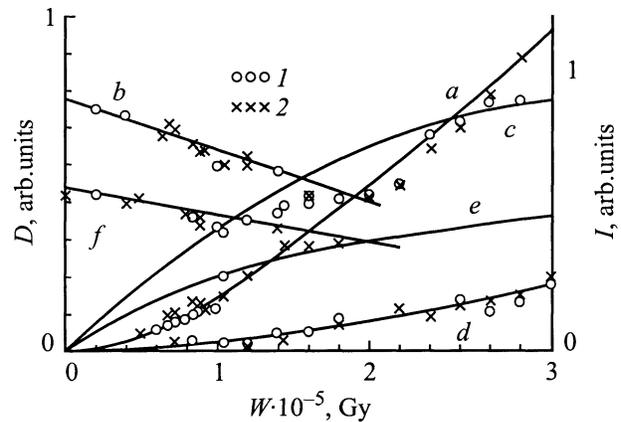
Импульс свечения на 910 nm имеет два компонента (рис. 1) — короткий, соизмеримый с длительностью ИЭ и присутствующий при любой температуре в интервале 80–300 К, и инерционный компонент, появляющийся при  $T \geq T_a$ , где  $T_a$  — температура делокализации  $V_k$ -центров в кристалле LiF (140 К).

Сравнительный анализ свойств ФЛ и РЛ  $F_2^+$ -центров показал следующее.

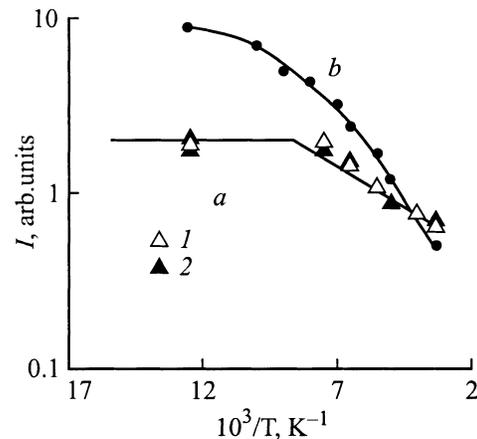
1) Существует линейная зависимость между интенсивностью РЛ  $F_2^+$ -центров и концентрацией присутствующих в кристалле  $F_2$ -центров, как при 300, так и при 80 К (кривые  $a, b$  на рис. 2). Из представленных на рис. 2, кривая  $a$ , результатов следует, что при 300 К дозные зависимости числа накопленных в кристалле  $F_2$ -центров и интенсивности возбуждаемой при этом РЛ  $F_2^+$ -центров

совпадают. При 80 К эксперимент, результаты которого приведены на рис. 2, кривая  $b$ , проводился следующим образом. В кристалле, облученном при 300 К, создавались следующие центры:  $F$ ,  $F_2$ ,  $F_2^+$ . Затем кристалл подвергался воздействию серии ИЭ при 80 К. Под действием дооблучения имело место разрушение накопленных центров и возбуждение свечения на 910 nm. В результате действия первого ИЭ серии полностью разрушались все предварительно накопленные  $F_2^+$ -центры, однако свечение на 910 nm наблюдалось не только в результате действия первого ИЭ серии, но и всех последующих. При этом изменение интенсивности свечения с ростом числа ИЭ (дозы дооблучения) было пропорционально изменению величины поглощения в максимуме  $F_2$ -полосы.

В отличие от РЛ интенсивность ФЛ  $F_2^+$ -центров не зависит от концентрации присутствующих в кристалле



**Рис. 2.** Дозная зависимость поглощения в максимуме полос  $F_2$ - (1а, 1b),  $F_2^+$ - (с) и  $F_3$ -центров (1d, 1f), интенсивности РЛ на 910 (2а, 2b) и 530 nm (2d, 2f), ФЛ  $F_3^+$ -центров (е). Частота следования ИЭ  $f = 1 \cdot 10^{-2}$  Hz при 300 (а, с-е) и 80 (b, f).



**Рис. 3.** Температурная зависимость интенсивности ФЛ на 910 nm, возбуждаемой в полосе 650 nm (1а); РЛ на 910 (2а) и 670 nm (b), инициированной воздействием единичного ИЭ на кристалл LiF, содержащий  $F$ - и  $F_2$ -центры.

$F_2$ -центров. Этот вывод следует из результатов прямых экспериментов по возбуждению ФЛ  $F_2^+$ -центров в кристаллах с различной концентрацией  $F_2$ -центров при  $F_2^+ = \text{const}$ .

2) Интенсивность РЛ  $F_2^+$ -центров, возбуждаемая единичным ИЭ, не зависит от концентрации  $F_2^+$ -центров, присутствующих в кристалле до облучения. Об этом свидетельствует различие дозных зависимостей РЛ  $F_2^+$ -центров, возбуждаемой действием каждого последующего ИЭ, и числа  $F_2^+$ -центров, создаваемых за время между двумя последовательными ИЭ (кривые 2а, с на рис. 2).

В отличие от РЛ интенсивность ФЛ  $F_2^+$ -центров пропорциональна концентрации  $F_2^+$ -центров в области исследованных концентраций ( $\leq 2 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ).

3) Температурные зависимости интенсивности короткого компонента РЛ и интенсивности ФЛ  $F_2^+$ -центров совпадают. Совпадают и значения энергий активации процессов температурного тушения РЛ и ФЛ при  $T \geq 130 \text{ K}$  (рис. 3).

4) Только на первой и второй стадиях создание  $F_2^+$ -центров сопровождается возникновением РЛ этих центров (рис. 1). На третьей стадии в секундном временном интервале после окончания ИЭ при 300 К  $F_2^+$ -центры создаются в основном состоянии.

2.2. Радиационное создание  $F_3^+$ -центров. В спектре возбуждаемой ИЭ РЛ кристалла LiF присутствует полоса на 530 nm, спектральное положение которой, величина полуширины и закон изменения ее с температурой совпадают с соответствующими характеристиками ФЛ  $F_3^+$ -центров.

Импульс РЛ на 530 nm, как и импульс описанной выше РЛ на 910 nm, имеет короткий компонент, соизмеримый с длительностью ИЭ, и инерционный, появляющийся при температуре делокализации  $V_k$ -центров в кристалле.

В отличие от ФЛ на 530 nm интенсивность РЛ в этой области не зависит от концентрации  $F_3^+$ -центров, присутствующих до облучения в кристалле. Об этом свидетельствует отсутствие совпадения характера дозной зависимости интенсивности РЛ  $F_3^+$ -центров, возбуждаемой действием ИЭ, и интенсивности ФЛ  $F_3^+$ -центров, пропорциональной концентрации этих центров, создаваемых за время действия ИЭ и во временном промежутке между двумя последовательными ИЭ (кривые 2d, e на рис. 2).

Интенсивность РЛ на 530 nm пропорциональна концентрации присутствующих до облучения в кристалле нейтральных  $F_3$ -центров, что следует из обнаруженной нами линейной корреляции между интенсивностью РЛ и величиной поглощения в максимуме полосы  $F_3$ -центров (375 nm) при 300 и 80 К (кривые f, d на рис. 2). Эксперимент, результаты которого приведены на рис. 2, кривая f, проводился следующим образом. В кристалле облучением при 300 К создавались следующие центры:  $F$ ,  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_3^+$ ,  $F_3$ . Затем кристалл подвергался воздействию серии ИЭ при 80 К. Полоса на 530 nm в спектре РЛ появилась не только в результате действия

первого ИЭ на кристалл, в котором присутствовали  $F_3^+$ -центры, но и при действии всех последующих ИЭ серии. С ростом числа ИЭ (дозы дооблучения) наблюдается корреляция в уменьшении интенсивности свечения в полосе на 530 nm и величины поглощения в максимуме  $F_3$ -полосы на 375 nm.

Из описанных выше результатов исследований радиационного создания  $F_3^+$ -центров можно сделать следующие выводы.

1) Создание под действием радиации  $F_3^+$ -центров в излучательном состоянии имеет место в двух временных интервалах: за время действия ИЭ и после его окончания с временной задержкой, определяемой временем жизни  $V_k$ -центров при соответствующей температуре. До начала наших исследований были известны только длинновременные пострадиационные стадии создания этих центров в основном состоянии в результате протекания двух процессов: при взаимодействии  $F_2$ -центров с анионными вакансиями и при взаимодействии  $F_2^+$ -центров с  $F$ -центрами [4-6].

2) Число создаваемых действием ИЭ  $F_3^+$ -центров в излучательном состоянии коррелирует с концентрацией предварительно созданных в кристалле нейтральных  $F_3$ -центров и не зависит от концентрации предварительно созданных  $F_3^+$ -центров.

### 3. Обсуждение результатов

В спектре РЛ, инициированной действием ИЭ на кристалл LiF, наряду с другими присутствуют полосы, по своим спектрально-кинетическим параметрам совпадающие с наблюдаемыми полосами свечения при оптическом возбуждении кристалла. В частности, свечение на 910 и 530 nm в спектре РЛ может быть возбуждено и оптически в полосе поглощения  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центров соответственно.

При сопоставительном анализе характеристик РЛ на 910 и 530 nm было установлено наличие следующих общих свойств.

1) Импульс РО как на 910, так и на 530 nm имеет безынерционный и инерционный компоненты, последний появляется выше температуры делокализации  $V_k$ -центров.

2) Интенсивности РЛ на 910 и 530 nm не зависят от концентрации присутствующих до облучения соответственно  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центров.

3) Интенсивности РЛ на 910 и 530 nm коррелируют с концентрацией присутствующих до облучения в кристалле соответственно  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центров.

Подобие свойств РЛ  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центров свидетельствует об одинаковом способе возбуждения свечения этих центров под действием ИЭ.

Совокупность полученных нами экспериментальных фактов по радиационному возбуждению свечения центров свидетельствует, с одной стороны, об идентичности спектральных и кинетических характеристик ФЛ и РЛ ионизованных центров, а с другой — о том, что присутствие в кристалле до облучения этих ионизованных

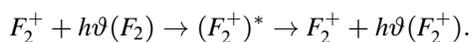
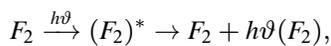
центров не влияет на выход возбуждаемого ИЭ свечения. Соединить эти на первый взгляд противоречивые факты можно, предположив, что в излучательное состояние под действием ИЭ переходят не присутствующие до облучения ионизованные центры, а ионизованные центры, создаваемые за время действия ИЭ. В самом деле, прямые количественные измерения показывают, что в кристалле, не содержащем до облучения  $F_2^+$  ионизованные центры, в результате действия ИЭ имеет место как их создание, так и возбуждение свечения в наносекундном и в микросекундном временных интервалах (см., например, рис. 1).

Если в кристалле до облучения присутствуют ионизованные центры, то при тех высоких плотностях возбуждения какие используются в настоящей работе они полностью разрушаются за время действия единичного ИЭ. При этом захват одного электрона  $F_2^+$ -центрами приводит к созданию  $F_2$ -центров в излучательном синглетном и триплетном состояниях [2], а последовательный захват двух электронов — к созданию  $F_2^-$ -центров в основном состоянии [7]. Разрушение  $F_3^+$ -центров под действием ИЭ в результате захвата одного или двух электронов сопровождается созданием соответственно  $F_3^-$  и  $F_3^0$ -центров.

Таким образом, в результате действия каждого ИЭ имеет место два альтернативных процесса: разрушение всех присутствующих до облучения ионизованных центров и создание дополнительного числа ионизованных центров. Появление РЛ, интенсивность которой, как и эффективность создания ионизованных центров, определяется концентрацией предварительно созданных соответствующих нейтральных центров, свидетельствует о том, что в излучательном состоянии находятся только вновь создаваемые ионизованные  $F_2^+$ - и  $F_3^+$ -центры.

Возможны следующие механизмы возбуждения свечения создаваемых центров: а) в результате реабсорбции свечения других центров; б) в результате передачи энергии электронного возбуждения создаваемому центру.

Известно, что в спектре кристалла LiF имеет место спектральное совпадение поглощательного перехода в  $F_2^+$ -центрах и излучательного перехода  $F_2$ -центров [8]. Возникновение свечения  $F_2^+$ -центров при оптическом возбуждении в полосе поглощения  $F_2$ -центров является следствием реабсорбции  $F_2^+$ -центрами излучения  $F_2$ -центров



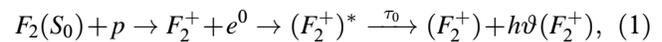
Поскольку в спектре РЛ подверженного воздействию ИЭ кристалла одновременно присутствуют полосы излучения как  $F_2^-$ , так и  $F_2^+$ -центров, отрицать наличие реабсорбционного механизма возбуждения свечения  $F_2^+$ -центров нет основания. Однако можно утверждать, что в процессе радиационного воздействия такой механизм не является определяющим. В самом деле, при

определяющем вкладе реабсорбционного механизма следует ожидать корреляцию между величинами интенсивностей РЛ  $F_2^-$  и  $F_2^+$ -центров. Однако такой корреляции не обнаружено ни с изменением температуры при облучении, ни при преднамеренном введении в кристалл при  $F_2 = \text{const}$  различной концентрации  $F_2^+$ -центров. Например, как установлено нами, РЛ  $F_2^-$ -центров претерпевает сильное тушение в области  $T \geq 80$  К, тогда как интенсивность РЛ  $F_2^+$ -центров остается неизменной до температуры 130 К, выше которой начинается тушение (рис. 3). В [9,10] было показано, что эффективность термоактивированного внутрицентрового интеркомбинационного перехода в  $F_2^-$ -центре, являющегося причиной тушения РЛ  $F_2^-$ -центров, не зависит от наличия или отсутствия в кристалле  $F_2^+$ -центров.

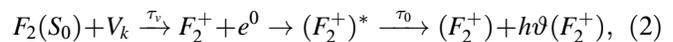
Таким образом, совпадение кинетических параметров релаксации свечения РЛ со временем жизни зонных и автолокализованных дырок в кристалле, корреляция выхода свечения с концентрацией предварительно введенных в кристалл соответствующих нейтральных центров и независимость выхода свечения от присутствующих в кристалле соответствующих ионизованных центров — все эти факты свидетельствуют о том, что, во-первых, центры в излучательном состоянии образуются в процессе создания, во-вторых, в создании ионизованных центров принимает участие соответствующий нейтральный центр, в-третьих, процесс создания связан как с зонными, так и автолокализованными дырками.

Предлагается следующий механизм создания ионизованных центров в излучательном состоянии. На первом этапе имеет место захват в области соответствующего нейтрального центра зонной или автолокализованной дырки. На втором этапе туннелирование электрона с нейтрального центра на дырку приводит к созданию ионизованного центра и околodefектного экситона. На третьем этапе происходит передача энергии от околodefектного экситона рядом расположенному ионизованному центру с последующим ее высвечиванием на нем. В соответствии с предложенным механизмом процессы создания, например  $F_2^+$ -центров, могут быть представлены в виде следующих реакций:

безынерционный процесс —



инерционный, определяемый подвижностью  $V_k$ -центров —



где  $\tau_0$  — радиационное время жизни центра;  $\tau_v$  — время жизни  $V_k$ -центров;  $e^0$  — околodefектное электронное возбуждение;  $p$ ,  $V_k$  — зонная и автолокализованная дырка соответственно;  $F_2(S_0)$  —  $F_2$ -центры в основном синглетном состоянии.

Создание  $F_3^+$ -центров в излучательном состоянии описывается подобными процессами, только исходным продуктом обеих реакций будут  $F_3^-$ -центры.

При соизмеримости величины радиационного времени жизни центров и длительности ИЭ оба продукта реакции (1) измеряются по окончании действия ИЭ: один по приросту поглощения в максимуме полосы поглощения, другой — по появлению безынерционного компонента свечения центров. Действительно, по [11,12]  $\tau_0$   $F_2^+$ -центров зависит от температуры и равно 30 ns при 80 и 15 ns при 300 K,  $\tau_0$   $F_3^+$ -центров равно 8 ns и не зависит от температуры.

Время создания ионизованных центров по (2) определяется подвижностью  $V_k$ -центров, величина которых, как известно, зависит от температуры кристалла при облучении. Кинетические и энергетические параметры этой реакции совпадают с соответствующими характеристиками, определенными по кинетическим кривым спада поглощения в  $V_k$ -полосе.

В соответствии с (1) и (2) кинетика релаксации поглощения в максимуме полосы ионизованных центров и кинетика разгорания РЛ этих центров должны содержать как наносекундный, так и инерционный компоненты, что и находит свое экспериментальное подтверждение (см., например, рис. 1).

Согласно (1) и (2), предполагается локализация дырки в области нейтрального радиационного дефекта. Одной из причин локализации может быть деформация решетки в области дефекта, приводящая к изменению условий для миграции электронных возбуждений в кристалле.

Релаксация решетки в области дефекта приводит к искажению потенциального рельефа в области дефекта по сравнению с идеальным кристаллом. Это искажение носит осциллирующий характер и простирается на расстояние в несколько параметров решетки. Существование барьера или потенциальной ямы в непосредственной близости от дефекта зависит от относительного размера дефекта замещения. По нашим оценкам [1], в ЦГК в области  $F$ -центра в непосредственной близости от него существует потенциальная яма для положительного заряда. Дырка, попадая в область искажения потенциального рельефа, может локализоваться в одном из его минимумов, находясь при этом на некотором расстоянии от дефекта. Надо полагать, что подобная ситуация должна наблюдаться не только в области  $F$ -центров, для которых были сделаны такие оценки, но и в области нейтральных дефектов типа  $F_2$ ,  $F_3$  и т.д.

Очевидно, что локализация в решетке заряда одного знака (дырки в рассматриваемом случае) инициирует притяжение в эту область заряда другого знака с созданием околodefектного экситона (ОЭ). Если имеет место захват на дырке зонного электрона, образуется ОЭ рядом с нейтральным центром, если туннелирование на дырку электрона с расположенного рядом дефекта — образуется ОЭ рядом с созданным в результате туннелирования ионизованным центром.

Безынерционное по отношению к действию ИЭ создание ионизованных центров с эффективностью, зависящей от концентрации соответствующего нейтрального центра и не зависящей от температуры, свидетельствует в пользу туннельного процесса их создания.

## Список литературы

- [1] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. Изв. вузов. Физика **39**, 11, 94 (1996).
- [2] Л.А. Лисицына. ФТТ **34**, 9, 2694 (1992).
- [3] Л.А. Лисицына. ФТТ **34**, 3, 961 (1992).
- [4] J. Nahum, L. Wiegand. Phys. Rev. **158**, 3, 814 (1967).
- [5] L. Zheng, Y. Ruan, S. Guo, L. Wan, H. Li. Acta Phys. Sinica **35**, 1148 (1986).
- [6] H. Gu, L. Qi, L. Wan, H. Guo. Opt. Commun. **70**, 3, 141 (1989).
- [7] Л.А. Лисицына, В.А. Кравченко, В.М. Рейтеров. ФТТ **33**, 3, 786 (1991).
- [8] К.К. Шварц, Я.Ж. Кристапсон, Д.Ю. Лусис, А.В. Подишь. В сб.: Радиационная физика. Vol. V. Зинатне, Рига (1967). С. 179.
- [9] Л.А. Лисицына, В.А. Кравченко, В.М. Рейтеров. ФТТ **33**, 10, 2801 (1991).
- [10] Л.А. Лисицына, И.В. Красноусов, В.М. Рейтеров. ФТТ **34**, 3, 823 (1992).
- [11] L. Bosi, C. Bussolati, G. Spinolo. Phys. Lett. **32A**, 3, 159 (1970).
- [12] T. Kurobori, T. Kanasaki, G. Imai, N. Takeuchi. J. Phys. C.: Solid Stat. Phys. **21**, L397 (1988).