

# Сила осцилляторов электронных центров окраски в монокристаллах KCl, облученных электронами и протонами

© М.М. Михайлов, В.М. Ардышев, М.В. Беляков

Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники, 634050 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 16 января 2001 г.)

Исследованы спектры поглощения монокристаллов KCl, облученных электронами и протонами с энергией 15 и 100 keV потоком  $5 \cdot 10^{12} - 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . В спектрах выделены элементарные полосы поглощения, обусловленные простыми ( $F$ -,  $F_a$ -,  $K$ -) и сложными ( $M$ -,  $R_2$ -,  $R_4$ -,  $N$ -) центрами окраски. Установлены корреляционные зависимости коэффициента поглощения  $M$ -,  $R_2$ -,  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения  $F$ -центров и коэффициента поглощения  $R_2$ -,  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения  $M$ -центров. Рассчитана сила осцилляторов  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров окраски.

Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) являются модельными объектами в радиационной физике твердого тела, и в 50–70 годах уделялось большое внимание изучению закономерностей образования и накопления в них центров окраски (ЦО). Полученные результаты используются и в настоящее время в радиационном материаловедении. Нами проводились исследования эффектов совместного действия различных излучений (эффектов аддитивности, синергетических эффектов) на материалы космической техники, которые работают в условиях одновременного или последовательного действия протонов и электронов с энергией в десятки и сотни keV [1]. Но в реальных материалах со сложным составом и структурой трудно изучать закономерности накопления дефектов в таких условиях и их влияние на деградацию рабочих характеристик. Поэтому в последние годы такие исследования проводили на ЩГК [2–4]. Несмотря на большое число работ, посвященных изучению закономерностей накопления ЦО в ЩГК, некоторые необходимые для расчетов параметры и коэффициенты не определены или противоречивы [5,6]. В частности, неизвестна сила осцилляторов сложных электронных ЦО, что затрудняет расчет их концентрации и интерпретацию результатов исследований. Цель работы — исследование корреляционных зависимостей между коэффициентом поглощения в максимумах  $F$ -,  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров окраски и оценка значений силы осциллятора этих центров при облучении монокристаллов KCl электронами и протонами.

## 1. Методика эксперимента

Методики подготовки образцов, их облучения протонами и электронами, регистрации спектров наведенного поглощения в вакууме (на месте облучения образцов), разложения спектров на элементарные составляющие с использованием известных данных о положении максимума ( $K_m$ ) и полуширины ( $H_{1/2}$ ) полос простых и сложных дефектов, а также условия облучения образцов описаны в [4–6]. Энергия протонов и электронов составляла 15 и 100 keV, плотность потока частиц —  $3 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , поток частиц для разных образцов

изменяли от  $5 \cdot 10^{12}$  до  $10^{15} \text{ cm}^{-2}$ . Энергию и поток частиц выбирали так, чтобы получить соотношения коэффициентов поглощения различных ЦО, по возможности в более широком диапазоне. Точность измерения коэффициента поглощения была не хуже 1% в УФ и видимой областях и не хуже 4% — в ближней ИК-области спектра [7].

## 2. Экспериментальные результаты

На рис. 1 показан экспериментальный спектр поглощения монокристалла KCl, облученного протонами. Здесь также приведена расчетная зависимость  $K = f(E)$ , полученная из суперпозиции элементарных полос поглощения (штриховые линии). В спектре разрешаются полосы  $F$ -,  $F_a$ -,  $M$ -,  $N$ -,  $R_2$ -,  $R_4$ -,  $R_6$ -,  $K$ - и  $V_1$ -центров поглощения. Видно хорошее соответствие расчетных и экспериментальных данных. Аналогичные спектры получены при других значениях потоков электронов и протонов, т. е. при других концентрациях ЦО и значениях

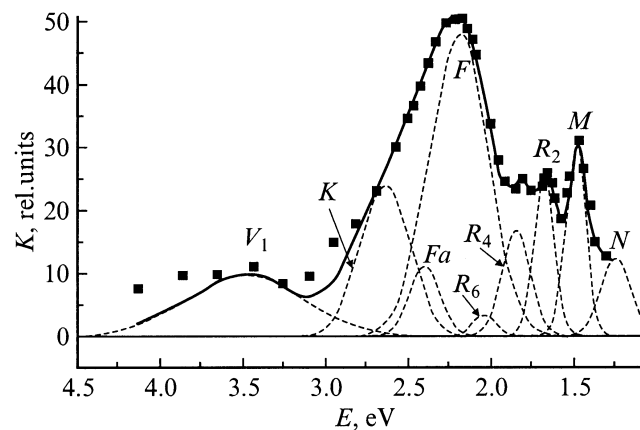
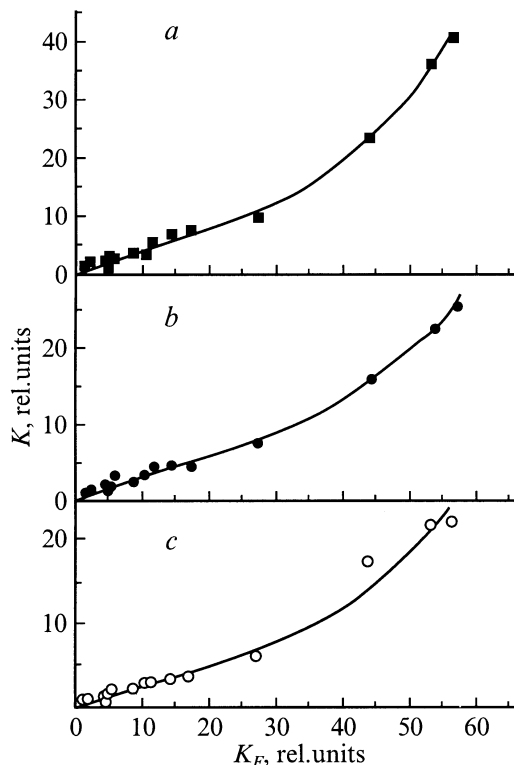
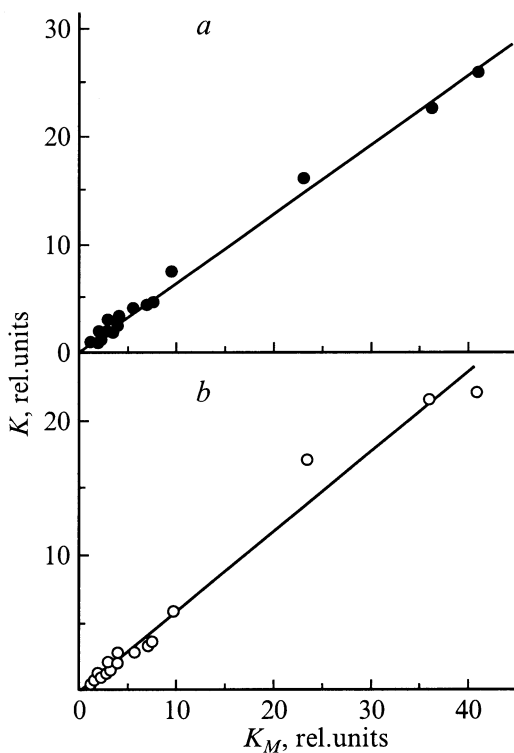


Рис. 1. Экспериментальный (точки), расчетный (сплошная линия) спектры поглощения и полосы поглощения собственных точечных дефектов (штриховые линии) монокристалла KCl, облученного протонами с энергией 100 keV потоком  $8.6 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .



**Рис. 2.** Зависимость коэффициента поглощения в максимумах полос  $M$ - (a),  $R_2$ - (b) и  $R_4$ -центров (c) от коэффициента поглощения в максимуме полосы  $F$ -центров окраски облученных монокристаллов KCl.



**Рис. 3.** Зависимость коэффициента поглощения в максимумах полос  $R_2$ - (a) и  $R_4$ -центров (b) от коэффициента поглощения в максимуме полосы  $M$ -центров окраски облученных монокристаллов KCl.

Значения корреляционных параметров и силы осцилляторов различных центров окраски при облучении кристаллов KCl электронами и протонами

Тип ЦО	Параметр				Сила осцилляторов
	A	B	n	C	
$M$	0.44	$1.5 \cdot 10^{-2}$	2.00	–	$0.45 \pm 0.15$
$R_2$	0.31	$6.1 \cdot 10^{-2}$	1.48	0.64	$0.34 \pm 0.07$
$R_4$	0.20	$9.9 \cdot 10^{-3}$	1.88	0.44	$0.6 \pm 0.2$

коэффициента поглощения. Кинетика накопления и соотношение коэффициентов поглощения анализировались только для  $F$ -,  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров.

На рис. 2 приведены зависимости коэффициента поглощения в максимумах полос  $M$ -,  $R_2$ -,  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения в максимуме  $F$ -полосы поглощения. Видно, что для исследуемых режимов облучения зависимости имеют два участка. На первом участке при значениях коэффициента поглощения в максимуме  $F$ -полосы ( $K_F$ ) примерно до 30 rel.units наблюдается линейная зависимость коэффициента поглощения в максимумах  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -полос ( $K_M$ ,  $K_{R_2}$ ,  $K_{R_4}$ ) от  $K_F$

$$K_M, K_{R_2}, K_{R_4} = AK_F, \quad (1)$$

на втором участке при  $K_F > 30$  rel.units — степенная зависимость вида

$$K_M, K_{R_2}, K_{R_4} = BK_F^n. \quad (2)$$

На рис. 3 представлены зависимости  $K_{R_2}$  и  $K_{R_4}$  от коэффициента поглощения в максимуме  $M$ -полосы ( $K_M$ ). Эти зависимости удовлетворительно описываются линейной функцией вида

$$K_{R_2}, K_{R_4} = CK_M. \quad (3)$$

В таблице приведены значения параметров  $A$ ,  $B$  и  $C$ , определенные методом наименьших квадратов по данным рис. 2 и 3.

### 3. Обсуждение результатов

В соответствии с современными представлениями  $F$ -центры окраски в ЩГК представляют собой анионные вакансии, захватившие по одному электрону,  $M$ -центры состоят из двух  $F$ -центров, расположенных на соседних анионных вакансиях,  $R_2$ - и  $R_4$ -центры окраски рассматриваются как три расположенных рядом  $F$ -центра, различным образом ориентированных в решетке.

В соответствии с изложенной структурой следует ожидать корреляции между концентрацией или коэффициентом поглощения рассматриваемых центров. Это подтверждается экспериментальными зависимостями  $K_M$ ,  $K_{R_2}$ ,  $K_{R_4}$  от  $K_F$  и  $K_{R_2}$  и  $K_{R_4}$  от  $K_M$ . Наличие двух участков (линейного и степенного) в зависимостях  $K_M$ ,  $K_{R_2}$ ,  $K_{R_4}$  от  $K_F$  ранее не регистрировали. Мы предполагаем, что

такой характер кривых обусловлен вкладом поверхности в накопление центров окраски при облучении.

Ранее регистрацию спектров поглощения после облучения монокристаллов KCl всегда осуществляли в атмосфере. При небольшой энергии заряженных частиц существенная часть центров окраски образуется в приповерхностном слое и на поверхности, поэтому они могут видоизменяться или гибнуть при взаимодействии с кислородом атмосферы. В нашем случае спектры поглощения регистрировали в вакууме, поэтому учитывался вклад поверхностных центров окраски в их общую концентрацию.

Если принять, что дефекты в KCl при облучении электронами и протонами образуются в результате "распада" электронных возбуждений [8], то корреляционные зависимости можно получить из системы уравнений

$$\frac{dN_{EV}}{dt} = G_{EE} - \frac{N_{EE}}{\tau_{EE}} - \alpha N_{EV} N_V, \quad (4)$$

$$\frac{dN_F}{dt} = \alpha N_{EE} N_V, \quad (5)$$

$$\frac{dN_M}{dt} = \beta \left( \frac{N_F}{N_0} \right) \alpha N_{EE} N_V, \quad (6)$$

$$\frac{dN_R}{dt} = \gamma \left( \frac{N_M}{N_0} \right) \alpha N_{EE} N_V, \quad (7)$$

где  $N_{EE}$ ,  $N_F$ ,  $N_M$ ,  $N_R$ ,  $N_V$  и  $N_0$  — концентрация электронных возбуждений ( $EE$ ),  $F$ -,  $M$ -,  $R$ -центров окраски, анионных вакансий и анионов соответственно,  $G_{EE} = \sigma_i N_0 J$  — генерационный член,  $\sigma_i$  — сечение ионизации,  $J$  — плотность потока частиц,  $\tau_{EE}$  — время жизни  $EE$  относительно ненасыщенных стоков,  $\alpha$  — постоянная захвата электрона анионной вакансией,  $\beta$ ,  $\gamma$  — конфигурационные множители.

Множители  $N_F/N_0$  и  $N_M/N_0$  определяют вероятность того, что образование  $F$ - и  $M$ -центров произойдет вблизи уже существующих  $F$ - или  $M$ -центров окраски соответственно. Из (4) и (5) с учетом (3) получены соотношения  $N_M \sim N_F^2$  и  $N_R \sim N_F^3$  при условии, что дефекты образуются по всей толщине облучаемого образца.

Экспериментальные результаты (рис. 2 и 3, таблица) не соответствуют этим соотношениям (с учетом пропорциональности концентрации центров окраски коэффициенту поглощения в максимуме полосы). Такое отличие, вероятно, обусловлено тем, что закономерности образования центров окраски в ШГК, в том числе и в KCl, при облучении электронами и протонами с энергией до 100 keV отличаются от закономерностей при облучении высокоэнергетическими частицами.

Кривые зависимости коэффициента поглощения  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения  $F$ -центров окраски (рис. 2) условно можно разделить на два участка. Первый участок — при  $K_F$  примерно до 30 rel.units — соответствует большей скорости роста  $K_F$  в зависимости от времени облучения, т.е. условиям, при которых насыщение  $K_F$  еще не достигнуто. Этот

участок — линейный для зависимости коэффициента поглощения всех трех центров окраски от  $K_F$ . Можно предположить, что при этих режимах облучения  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центры окраски образуются независимо от  $F$ -центров.

При значениях  $K_F > 30$  rel.units экспериментальные результаты не аппроксимируются линейной функцией, что свидетельствует о разных механизмах образования  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров окраски на первом и втором участках, т.е. в зависимости от концентрации  $F$ -центров.

Степенной характер зависимостей  $K_M$ ,  $K_{R_2}$ ,  $K_{R_4} = BK_F^n$  указывает на процесс комплексообразования  $M$ - и  $R$ -центров из  $F$ -центров. Для  $M$ -центров окраски показатель степени  $n$  равен двум, что соответствует известным представлениям о структуре этого центра, включающего два  $F$ -центра [6,7]. Для  $R_2$ - и  $R_4$ -центров этот показатель не только не равен трем, но и меньше двух.

Вероятно, такие значения показателя степени  $n$  обусловлены влиянием поверхности на процессы релаксации электронных возбуждений. При выбранных режимах облучения дефектный слой располагается непосредственно вблизи поверхности (облучали протонами с энергией 15 keV), поэтому полученные зависимости  $K_{M,R_2,R_4} = AK_F$  свидетельствуют о существенном вкладе рекомбинаций электронных возбуждений на поверхностных уровнях в концентрацию накопленных центров окраски.

Нами определены значения силы осцилляторов этих центров окраски ( $f$ ), исходя их экспериментальных данных и формулы Смакулы [6] в предположении, что изменения  $K_M$ ,  $K_{R_2}$  и  $K_{R_4}$  обусловлены увеличением концентрации соответствующих дефектов, а не изменением силы осцилляторов. Полученные значения приведены в таблице.

Если принять силу осциллятора  $F$ -центров равной 0.8 [6], то для  $M$ -центров полученное значение составляет 0.56 $f$ , что близко к значению 2/3 от  $f$ , приведенного в [9]. Следует отметить, что величины  $F$  для  $R_2$ -,  $R_4$ -центров различаются, что является, вероятно, отражением их различной конфигурации в решетке KCl.

Таким образом, в работе получены следующие результаты.

1) Определены зависимости коэффициента поглощения в максимумах полос  $F$ -,  $M$ -,  $R_2$ -,  $R_4$ -центров окраски монокристаллов KCl от режимов облучения электронами и протонами с энергией 15 и 100 keV.

2) Установлено, что зависимости коэффициента поглощения в максимуме полос  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения в максимуме полосы  $F$ -центра имеют два участка, описываемых линейной и степенной функциями.

3) Установлено, что зависимости коэффициента поглощения в максимумах полос  $R_2$ - и  $R_4$ -центров от коэффициента поглощения в максимуме полосы  $M$ -центров линейные.

4) Рассчитана сила осцилляторов  $M$ -,  $R_2$ - и  $R_4$ -центров окраски монокристаллов КСІ, равная  $0.45 \pm 0.15$ ,  $0.34 \pm 0.07$  и  $0.6 \pm 0.2$  соответственно.

## Список литературы

- [1] М.М. Михайлов. Прогнозирование оптической деградации терморегулирующих покрытий космических аппаратов. Наука, Новосибирск (1999). 192 с.
- [2] М.М. Михайлов, В.М. Ардышев. ФТТ **40**, 11, 2015 (1998).
- [3] М.М. Михайлов, В.М. Ардышев, М.В. Беляков. ФХОМ **5**, 31 (1998).
- [4] М.М. Михайлов, В.М. Ардышев. ФХОМ **3**, 9 (1999).
- [5] Л.Г. Косинин, М.М. Михайлов, Н.Я. Кузнецов. ПТЭ **4**, 176 (1985).
- [6] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Вост.-Сиб. кн. изд-во, Иркутск (1977). 208 с.
- [7] А.А. Воробьев. Центры окраски в ЩГК. Изд-во ТГУ, Томск (1968). 387 с.
- [8] В.М. Лисицин. Образование и релаксация первичной дефектности в ионных кристаллах. Известия ТПУ (Томск) **303**, 2, 7 (2000).
- [9] C.Z. Van Doorn. Phys. Rev. Lett. **3**, 236 (1960).