

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

**В.М. Лисицын**

**РАДИАЦИОННАЯ ФИЗИКА  
ТВЕРДОГО ТЕЛА**

*Рекомендовано УМО по образованию в области  
приборостроения и оптотехники в качестве учебного пособия  
для студентов высших учебных заведений, обучающихся  
по направлению подготовки 200200 – Оптотехника*

Издательство  
Томского политехнического университета  
2008

УДК 539.21:539.16(075.8)  
ББК 22.37:22.383я73  
Л63

**Лисицын В.М.**

Л63 Радиационная физика твердого тела: учебное пособие / В.М. Лисицын. – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 172 с.

ISBN 5-98298-777-6

В пособии изложены основные представления о взаимодействии жесткого излучения с веществом, процессах образования и преобразования радиационных дефектов, структуре радиационных дефектов в основном для диэлектрических материалов. Пособие предназначено для студентов, магистрантов, аспирантов, специализирующихся в области физики конденсированного состояния, взаимодействия излучения с веществом.

Пособие разработано в рамках реализации Инновационной образовательной программы ТПУ по направлению «Неразрушающий контроль» и соответствует программам дисциплин «Радиационная физика твердого тела» и «Методы исследований в физике твердого тела» для специальности 200203 «Оптико-электронные приборы и системы» направления 200200 «Оптотехника».

УДК 539.21:539.16(075.8)  
ББК 22.37:22.383я73

*Рецензенты*

Доктор технических наук,  
профессор Санкт-Петербургского государственного университета  
информационных технологий, механики и оптики (ЛИТМО)

*Э.С. Путилин*

Доктор физико-математических наук,  
профессор Кемеровского государственного университета

*В.Г. Кригер*

ISBN 5-98298-777-6

© Лисицын В.М., 2008  
© Томский политехнический университет, 2008  
© Оформление. Издательство Томского  
политехнического университета, 2008

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	4
Глава 1. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИИ С ВЕЩЕСТВОМ.....	7
1.1. Виды жесткой радиации .....	7
1.2. Упругие столкновения .....	12
1.3. Потенциалы взаимодействия.....	19
1.4. Прохождение тяжелых заряженных частиц через вещество .....	21
1.5. Прохождение электронов через вещество .....	24
1.6. Прохождение $\gamma$ -излучения через вещество .....	25
1.7. Прохождение нейтронов через вещество.....	27
1.8. Единицы измерения дозы .....	29
Глава 2. РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ .....	32
2.1. Введение .....	32
2.2. Электроны и дырки .....	36
2.3. Экситоны .....	41
2.4. Структура F-центров окраски в щелочногалоидных кристаллах .....	52
2.5. Свойства F-центров .....	55
2.6. F-центры в кристаллах оксидов металлов.....	60
2.7. Сложные электронные центры окраски .....	62
2.8. Дырочные центры окраски .....	71
Глава 3. ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ .....	82
3.1. Введение .....	82
3.2. Ударный механизм образования дефектов .....	82
3.3. Образование дефектов при распаде электронных возбуждений .....	87
3.4. Пространственное разделение посредством фокусирующихся соударений.....	95
3.5. Пространственное разделение первичных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента.....	103
3.6. Функция начального распределения F–H пар .....	116
3.7. Влияние дефектов решетки на распад электронных возбуждений на пары дефектов .....	121
3.8. Влияние мощности потока радиации на процессы создания дефектов .....	128
Глава 4. ЭВОЛЮЦИЯ И ПРЕОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ. ....	136
4.1. Введение .....	136
4.2. Эволюция первичной дефектности в ионных кристаллах .....	136
4.3. Миграция дефектов в поле других дефектов.....	143
4.4. Образование сложных центров окраски .....	151
4.5. Кинетика преобразования F <sub>2</sub> - в F-центры при импульсном облучении.....	155
4.6. Старение оптических материалов в поле радиации.....	159
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	166
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ .....	169

## ВВЕДЕНИЕ

В 1885 г. Беккерель, в 1896 г. Гольдштейн в своих статьях описали интересное явление: окрашивание щелочногалоидных кристаллов катодными, рентгеновскими лучами, ультрафиолетовым излучением. Это явление привлекло внимание не только своей экзотичностью, но и тем, что стало очевидным: воздействие радиации приводит к изменению свойств конденсированных сред. Во время начала исследований ядерных реакций это открытие было весьма актуальным. Отсюда следовало, что радиация небезопасна.

Прошло несколько десятилетий, прежде чем удалось приблизиться к разгадке природы явления радиационного окрашивания. Было показано, что окраска является следствием образования в кристаллах дефектов – центров окраски: F-, M(F<sub>2</sub>)-, R(F<sub>3</sub>)-центров, дырочных V<sub>K</sub>-, H-, V-центров. Долгое время существовало мнение о том, что центры окраски образуются при захвате электронов и дырок существовавшими в кристалле до облучения дефектами, вакансиями. Но к концу 50-х гг. XX в. стало известно, что в щелочногалоидных кристаллах образуются одинаковые дефекты при ультрафиолетовом и реакторном облучении, что радиационных дефектов может быть накоплено много больше, чем возможных дефектов в кристалле до облучения, что топография образования дефектов не соответствует топографии распределения, существовавшей до облучения дефектности.

Стало очевидным, что образование центров окраски в диэлектрических материалах, или по крайней мере в щелочногалоидных кристаллах, не является следствием упругих столкновений налетающих частиц с ионами кристалла. Центры окраски в щелочногалоидных кристаллах создаются и при воздействии ультрафиолетового, рентгеновского излучений. Следовательно, ионизации материала, создания электронно-дырочных пар достаточно для того, чтобы в материале появились центры окраски. В 1966 г. Витол, Луцик, Эланго, Херш и Пули обосновали возможность распада электронных возбуждений на пары френкелевских дефектов. Это открытие позволило объяснить высокую чувствительность диэлектрических материалов к действию радиации. Действительно, энергия падающей на материал радиации преимущественно расходуется на создание электронных возбуждений. Лишь малая ее доля расходуется на прямые соударения с ядрами атомов среды и создание дефектов. Поэтому включение в процесс дефектообразования канала распада электронных возбуждений на пары дефектов значительно увеличивает вероятность образования дефектов.

Существенно расширили представления о процессах дефектообразования исследования процессов с высоким временным разрешением, которые стали возможными после появления лазеров, импульсных высокопоточных ускорителей электронов (сначала наносекундных, сейчас уже фемтосекундных). Эти исследования позволили прямыми методами

определить количественные характеристики процессов образования дефектов, их эволюцию после создания. С появлением синхротронного излучения появилась возможность исследовать спектры создания дефектов: установление вида электронных возбуждений, способных распадаться на пары структурных дефектов.

И, тем не менее, представления о процессах образования дефектов остаются во многом неясными. Это естественно, т. к. исследование процессов непременно выявляет новые проблемы, что в свою очередь требует новых подходов в их решении.

В процессе эксплуатации различные приборы и устройства могут быть подвержены воздействию жесткой радиации. Результатом такого воздействия может быть изменение параметров приборов вследствие изменения физических свойств конструкционных материалов приборов, их элементов и деталей. Этим вызвана потребность в прогнозировании изменений параметров приборов при работе в полях радиации.

Взаимодействие радиации с веществом приводит к сложной совокупности процессов в веществе, зависящей от дозы, мощности и вида радиации, условий, при которых вещество подвергается воздействию радиации. Еще большая трудность заключается в прогнозировании изменения характеристик прибора в поле радиации в целом, поскольку для каждого материала характерна своя реакция на воздействие, а набор материалов в приборе всегда чрезвычайно широк и часто меняется.

Поэтому, чтобы составить прогнозы изменений параметров приборов, необходимо детально проанализировать основные возможные пути изменения свойств материалов, выбрать наиболее уязвимые к воздействию радиации элементы приборов, разработать экспериментальные и теоретические приемы оценки изменения свойств материалов.

Радиационная физика и химия твердого тела в Томске и Томском политехническом университете является одним из основных научных направлений. Как научное направление «Радиационная физика и химия твердого тела» была создана Александром Акимовичем Воробьевым, учеником Петра Саввича Тартаковского. А.А. Воробьев под руководством П.С. Тартаковского исследовал внутренний фотоэффект в диэлектриках, преимущественно в щелочногалоидных кристаллах, в сильных электрических полях. На базе исследований Тартаковского и его первых учеников в Сибирском физико-техническом институте образовалась Томская научная школа физики диэлектриков, которая сконцентрировалась затем в Томском политехническом институте.

А.А. Воробьев, защитив в 1936 г. кандидатскую диссертацию и в 1939 г. докторскую, переходит на работу в Томский индустриальный институт. В 1944 г. Томский индустриальный институт преобразован в политехнический, А.А. Воробьев становится его ректором. С огромной

энергией и размахом он разворачивает научные исследования, строительство и развитие материальной базы института. При нем политехнический институт становится одним из ведущих вузов и научных учреждений Советского Союза.

По инициативе А.А. Воробьева создается научно-исследовательский институт ядерной физики при Томском политехническом институте (сейчас – НИИ ЯФ при ТПУ). Один за другим сооружаются источники излучений: синхротрон «Сириус», рассчитанный на ускорение электронов до 1,5 ГэВ; электростатический ускоритель; микротроны и бетатроны; циклотрон, позволяющий ускорять протоны, альфа-частицы и легкие ионы; исследовательский ядерный реактор. В сравнительно короткие сроки Томский политехнический входит в десятку мировых центров ядерной физики и техники по уникальному набору разнообразных источников ядерных излучений.

Одним из первых А.А. Воробьев осознает, что ядерная техника становится неотъемлемой частью жизни человечества. Это создает целый ряд проблем: создание радиационно-стойких и радиационно-чувствительных материалов (радиационное материаловедение), защита от ядерных излучений, разнообразное техническое использование излучений в технологии обработки материалов и приборов, в химии, биологии, медицине, в неразрушающем контроле структуры и качества изделий производства. Уже со второй половины 50-х гг. XX в. в Томском политехническом институте начинаются исследования в области радиационной физики и химии твердого тела. А.А. Воробьев создает проблемную лабораторию электроники диэлектриков и полупроводников (лаб. ЭДИП), которая объединяет научную деятельность многих кафедр, становится известным научным центром в стране.

В настоящее время Томский политехнический университет является одним из ведущих в России центров в области радиационной физики твердого тела. Созданное А.А. Воробьевым научное направление получило развитие в работах его учеников: профессоров И.Я. Мелик-Гайказян, Д.И. Вайсбурда, О.Б. Евдокимова, Ю.А. Захарова, Б.А. Кононова, В.М. Лисицына и др. Развивается экспериментальная база для исследований в области радиационной физики твердого тела, разрабатываются перспективные радиационные технологии модифицирования материалов, новые методы контроля качества изделий и материалов, создаются и совершенствуются испытательные стенды. ТПУ является центром проведения международных конференций по радиационной физике и химии неорганических материалов. Научное направление «Радиационная физика и химия твердого тела» тесно связано с образовательным процессом в ТПУ: программы многих направлений и специальностей физического и электротехнического профиля предполагают изучение отдельных аспектов радиационной физики.

# Глава 1

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАДИАЦИИ С ВЕЩЕСТВОМ

### 1.1. Виды жесткой радиации

Под жесткой будем понимать такую радиацию, взаимодействие которой с веществом приводит к ионизации атомов. Радиация, в поле которой в практике возможна работа приборов, материалов, представляет собой большой набор различающихся по своему характеру видов. Жесткая радиация разделяется на электромагнитную и корпускулярную (потoki быстрых заряженных и нейтральных частиц). Наиболее различающимися по результату воздействия на вещество и характеру взаимодействия с веществом являются следующие виды радиации:

1. Ультрафиолетовая радиация.
2. Рентгеновская радиация.
3. Гамма-радиация.
4. Потoki ускоренных электронов.
5. Потoki тяжелых заряженных частиц.
6. Потoki нейтронов.
7. Мощные импульсные потoki радиации.
8. Комплексные (смешанные) потoki радиации.
9. Космическое излучение.

Рассмотрим кратко основные характеристики этих видов радиации. Отметим сразу же, что наибольшую плотность повреждений структуры материала создают потoki частиц относительно низких энергий, нерелятивистских. Для обработки материалов используются также частицы нерелятивистских энергий. Поэтому ниже при характеристике видов радиации не будем рассматривать процессы, приводящие к инициированию ядерных реакций, которые имеют место при очень высоких энергиях налетающих частиц. Хотя после высоких доз облучения ядерные реакции в атомах вещества могут обуславливать изменение физических свойств вещества.

1. Ультрафиолетовая радиация (УФ-радиация) представляет собой поток квантов электромагнитного излучения коротковолновой области спектра. Условно границы энергий квантов УФ-радиации, или спектра УФ-диапазона, можно определить следующим образом. Нижней границей энергий следует считать энергии квантов, способных производить ионизацию атомов вещества. Прохождение такой радиации через вещество характеризуется высокими коэффициентами поглощения до  $10^4 \dots 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Каждому веществу характерен свой порог ионизации, поэтому нижняя

граница УФ-области должна привязываться к материалу, с которым радиация взаимодействует. Нижняя граница УФ-радиации может иметь величину энергии квантов в несколько электрон-вольт (эВ).

Верхней границей УФ-радиации следует считать энергии квантов до тысячи электрон-вольт. Отличить УФ-радиацию высоких энергий от рентгеновской можно лишь по принципу их получения. Источником УФ-радиации является нагретое до высоких температур тело, плазма газового разряда, синхротрон; излучать в УФ-области спектра могут возбужденные твердые тела; имеются лазеры УФ-диапазона.

Основным первичным результатом воздействия УФ-радиации на вещество является ионизация атомов, ионов, создание различного рода электронных возбуждений в веществе.

2. Рентгеновская радиация ( $x$ -радиация) возникает в результате переходов электронов с верхних на внутренние оболочки атомов при ионизации последних высокоэнергетическими электронами. Набором таких возможных переходов в различных атомах и определяются границы диапазона энергий рентгеновских квантов, рентгеновского спектра. Диапазон рентгеновских квантов включает энергии от сотен электрон-вольт до сотен килоэлектрон-вольт. В качестве источника рентгеновской радиации используются обычно металлические среды, возбуждаемые ускоренными электронами. Существуют лазеры, работающие в рентгеновском диапазоне спектра.

Основным результатом взаимодействия рентгеновской радиации с веществом является ионизация (возбуждение) атомов вещества. В отличие от УФ-радиации рентгеновская радиация может производить ионизацию не только валентных электронов, но и электронов внутренних оболочек атомов. Созданные таким образом высокоэнергетические возбуждения распадаются за времена, меньшие  $10^{-13}$  с, на низкоэнергетические, представляющие собой возбуждения валентных электронов. Рентгеновская радиация имеет невысокий коэффициент поглощения, зависящий от энергии квантов и химического состава материала. Глубина прохождения рентгеновского излучения через твердое тело может меняться от долей миллиметров до десятков сантиметров при повышении энергии квантов.

3. Гамма-радиация ( $\gamma$ -радиация) является по спектру более высокоэнергетической, чем рентгеновская, появляется в результате радиоактивного распада ядер, при прохождении элементарных частиц через среду в результате их торможения или взаимодействия с ядрами атомов. По характеру воздействия с веществом  $\gamma$ -радиация подобна рентгеновской. Отличие заключается в том (впрочем, это характерно и для высокоэнергетической рентгеновской радиации), что  $\gamma$ -кванты способны пе-



передавать свою энергию веществу частями, инициировать ядерные реакции, вызывать появление в веществе электронов высоких энергий. Конечным результатом взаимодействия  $\gamma$ -радиации с веществом является создание в веществе низкоэнергетических электронных возбуждений, как и в случае рентгеновской радиации.

$\gamma$ -радиация имеет значительно большую глубину прохождения через вещество, чем рентгеновская. Глубина прохождения возрастает с ростом энергии квантов.

4. Потоки ускоренных электронов. При прохождении через вещество электроны любых энергий (выше энергий ионизации атомов вещества) производят ионизацию атомов, генерируют рентгеновскую и  $\gamma$ -радиацию при взаимодействии с электронной и ядерной подсистемой вещества. При достаточно высоких энергиях (как правило, около и выше ста килоэлектрон-вольт) налетающие электроны могут передавать свою кинетическую энергию ядрам, вызывая тем самым смещение атомов из равновесных положений в веществе. Большая доля энергии потока электронной радиации передается электронной подсистеме вещества, результатом чего является создание электронных возбуждений. Эта доля обычно имеет величину не менее 99 %. Лишь менее одного процента энергии потока (когда энергии электронов превышают пороговую, достаточную для смещения атомов) может расходоваться на смещение атомов и другие процессы.

Налетающие электроны передают свою энергию электронам, ядрам атомов вещества путем электростатического взаимодействия с ними. Поскольку плотность электронов в веществе велика, пробег налетающих электронов в веществе мал. Глубина проникновения зависит от их энергии, состава вещества, составляет величину порядка нескольких миллиметров при энергиях электронов в 1 МэВ. При равных энергиях глубина проникновения  $\gamma$ -квантов много больше, чем электронов.

5. Потоки тяжелых заряженных частиц (протоны,  $\alpha$ -частицы, осколки деления ядер). В основном взаимодействие тяжелых заряженных частиц с веществом подобно взаимодействию электронов с веществом. Значительная доля энергии потока тяжелых заряженных частиц (более 99 %) расходуется на создание низкоэнергетических электронных возбуждений (основным механизмом взаимодействия тяжелых заряженных частиц с веществом так же, как и электронов, является электростатическое). Отличительной особенностью результата взаимодействия с веществом тяжелых заряженных частиц является создание высоких локальных плотностей электронных возбуждений в треке частицы. Это может проявляться затем в инициировании коллективных эффектов.

Около (менее) 1 % энергии потока передается непосредственно ядерной подсистеме, что приводит к смещению атомов из равновесных положений. При достаточно высоких энергиях тяжелые заряженные частицы могут инициировать при соударениях с ядрами вещества ядерные реакции.

Тяжелые заряженные частицы вследствие меньших скоростей при равных с электронами энергиях сильнее взаимодействуют с веществами, что проявляется в существенно меньших пробегах по сравнению с электронами.

6. Потоки нейтронов. Нейтрон при прохождении через вещество частично передает свою энергию на возбуждение, ионизацию атомов вследствие магнитного взаимодействия с электронами. Сечение такого взаимодействия значительно меньше, чем электростатического. Поэтому пробег нейтронов в веществе очень велик. Соответственно, по сравнению с тяжелыми заряженными частицами нейтрон с большей вероятностью может взаимодействовать с ядерной подсистемой, инициируя ядерные реакции, передавая атомам кинетическую энергию, достаточную для их смещения. Созданные в результате ядерных реакций осколки деления ядер, а также получившие большие энергии ядра взаимодействуют с веществом в дальнейшем как тяжелые заряженные частицы.

Доминирующая доля энергии потока налетающих нейтронов расходуется на создание низкоэнергетических электронных возбудителей. Лишь небольшая доля энергии нейтронов расходуется на смещение атомов.

7. Мощные импульсные потоки радиации. В последние десятилетия в технике появились и стали широко применяться различные генераторы мощных импульсных потоков радиации: электронов и  $\gamma$ -радиации (сильноточные импульсные ускорители электронов), рентгеновской радиации (рентгеновские лазеры), УФ-радиации (лазеры УФ-диапазона), тяжелых заряженных и нейтральных частиц (ускорители, реакторы). Широкое распространение получили в технологии методы внедрения ускоренных атомов в вещество (имплантация). Достижение наибольшего эффекта воздействия на вещество при минимальных габаритах установок обеспечивается обычно использованием импульсных потоков с высокой пиковой мощностью.

Результат взаимодействия мощных импульсных потоков радиации с веществом в основном подобен описанному выше для стационарных существенно менее мощных потоков радиации. Так же, как и для стационарных потоков, основным результатом взаимодействия мощных потоков радиации является создание электронных возбудителей. По-

сколькo импульсное возбуждение имеет высокую мощность, возможно проявление при облучении коллективных эффектов.

Воздействие на вещество мощных импульсных потоков радиации, как заряженных, так и нейтральных, приводит к наведению в диэлектрических материалах сильных электрических полей вследствие инъекции и перераспределения зарядов, а также эмиссии с поверхности. Наведенные электрические поля могут приводить к инициированию электрического пробоя в веществе, генерации мощных потоков электромагнитного излучения, к хрупкому разрушению материалов. Мощные потоки тяжелых частиц приводят к распылению поверхности.

8. Комплексные (смешанные) потоки радиации встречаются часто. Генерируемые ядерными реакторами потоки нейтронов всегда сопровождаются потоками  $\gamma$ -радиации. Потоки ускоренных электронов, частиц при взаимодействии со средой генерируют рентгеновское и  $\gamma$ -излучение, которые взаимодействуют с этой же средой. Поэтому в веществе потоки частиц преобразуются в комплексные. Результат воздействия комплексного потока можно рассматривать как сумму не связанных друг с другом потоков элементарных частиц (квантов): при умеренных плотностях потока взаимное влияние маловероятно. Следовательно, энергия комплексных потоков преимущественно расходуется на создание электронных возбуждений. И лишь малая часть энергии потока расходуется на прямые смещения атомов.

9. Космическое излучение. Космическое излучение у границы земной атмосферы представляет собой потоки высокоэнергетических протонов (90 % от общего числа частиц),  $\alpha$ -частиц ( $\sim 7\%$ ), более тяжелых ядер ( $\sim 1\%$ ), электронов и позитронов ( $\sim 1\%$ ),  $\gamma$ -квантов, УФ-радиации. Энергетический спектр частиц очень широк. Наблюдаются частицы в диапазоне энергий от  $10^{21}$  до единиц электрон-вольт. Плотность потока космических частиц (без УФ-радиации) на границе атмосферы составляет величину около единиц частиц на квадратный сантиметр в секунду. Значительная доля космического излучения поглощается атмосферой, у поверхности земли первичное излучение составляет около 1 %, доминирующим является вторичное излучение, получившееся от реакций взаимодействия первичного излучения с атмосферой. Во вторичном излучении выделяют мягкий компонент, представляющий собой потоки электронов и позитронов ( $\sim 5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ), и жесткий – в основном из потоков мюонов ( $\sim 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ см}^{-2} \text{ с}^{-1}$ ). Атмосфера прозрачна в области спектра выше 180 нм. Поэтому часть жесткого УФ-излучения, способного производить ионизации узкозонных материалов, с мощностью около  $1 \text{ мВт/см}^2$  достигает поверхности земли. Космическое излучение

отличается от других рассмотренных видов радиации малой мощностью, но оно действует всегда.

Приведенный краткий анализ характера взаимодействия различных видов радиации с веществом позволяет сделать следующие выводы:

1. Воздействие радиации на вещество приводит к двум основным эффектам, способным изменить свойство вещества:

- а) созданию низкоэнергетических электронных возбуждений (электронно-дырочных пар, экситонов);
- б) прямому смещению атомов из равновесных положений в материале.

Оба эффекта имеют место при воздействии потоков жесткого электромагнитного излучения и корпускулярной радиации. Соотношение вкладов этих эффектов зависит от вида радиации. Доминирующая доля потока радиации (около 99 %) расходуется на создание низкоэнергетических возбуждений.

2. Поглощательная способность различных видов радиации существенно различается. УФ-радиация поглощается в слоях менее  $10^{-6}$  м, затем по глубине прохождения через вещество при равных энергиях квантов или частиц следуют тяжелые и легкие частицы, электроны, рентгеновская и гамма-радиация, нейтроны. По мере увеличения массы налетающих частиц растет неоднородность распределения созданных низкоэнергетических возбуждений, смещенных атомов. В треках тяжелых заряженных частиц имеет место высокая плотность создаваемых электронных возбуждений, смещенных атомов. Такая же плотность возбуждений, смещенных атомов может быть достигнута при облучении импульсными токами радиации высоких мощностей.

3. Взаимодействие импульсных видов радиации в основном приводит к тем же первичным процессам, что и стационарных. Однако, вследствие того, что импульсные виды радиации имеют высокие пиковые мощности, превышающие средние стационарные на много порядков, есть следующие особенности их воздействия на материал. Возможны:

- а) реализация коллективных эффектов в образовании дефектов;
- б) создание в материалах сильных электрических полей;
- в) генерация в материалах мощных акустических импульсов.

## **1.2. Упругие столкновения**

При упругих столкновениях частицы обмениваются кинетической энергией и импульсом, возбуждения электронной и ядерной подсистем при этом не происходит. Результаты упругих столкновений, очевидно, определяются потенциалами взаимодействия между частицами потока падающей радиации и вещества. Но некоторые важные соотношения для

формирования представлений о результате столкновений, такие как соотношения между массами, энергиями, импульсами сталкивающихся частиц и углами разлета, можно получить на основе законов сохранения энергии и импульса без знания потенциалов взаимодействия. Такой подход позволяет получить информацию о характеристиках частиц на больших расстояниях от места столкновения: направления движения частиц после столкновения, их энергии, импульсы. Анализ, основанный на законах сохранения энергии, импульса, позволяет пренебречь криволинейностью траектории частиц вблизи места их кратчайшего сближения.

Для решения задачи рассмотрим процесс столкновения в двух системах координат: лабораторной системе координат (ЛСК) и системе центра инерции (СЦИ). Обычно в ЛСК представляют экспериментальные результаты, т. к. в этой системе они наиболее наглядны, привычны. Однако часто преобразования и анализ значительно проще делать в СЦИ. В этой системе неподвижной точкой, принятой за начало координат, выбран общий центр инерции сталкивающихся частиц. Тогда задача о движении системы, состоящей из двух взаимодействующих частиц, может быть существенно упрощена путем разложения движения системы на движение центра инерции и движение частиц относительно друг друга.

Введем предположение. Пусть скорость налетающей частицы много больше скорости движения частиц среды – мишени. Это условие обычно выполняется. Будем считать, что скорость движения частицы мишени равна нулю. Будем также считать, что имеют место только центральные взаимодействия, что позволяет рассматривать столкновения частиц как материальных точек с центром, совпадающим с центром частиц.

На рис. 1.1 представлена схема столкновения частиц в лабораторной системе координат. Показаны векторы импульсов (скоростей) частиц. Пусть налетающая частица имеет массу  $m_1$ , скорость, импульс и кинетическую энергию до столкновения  $v_0$ ,  $p_0 = m_1 v_0$  и  $E_0 = m_1 v_0^2 / 2$ . Частица-мишень имеет массу  $m_2$ , до столкновения она неподвижна (рис. 1.1, а).

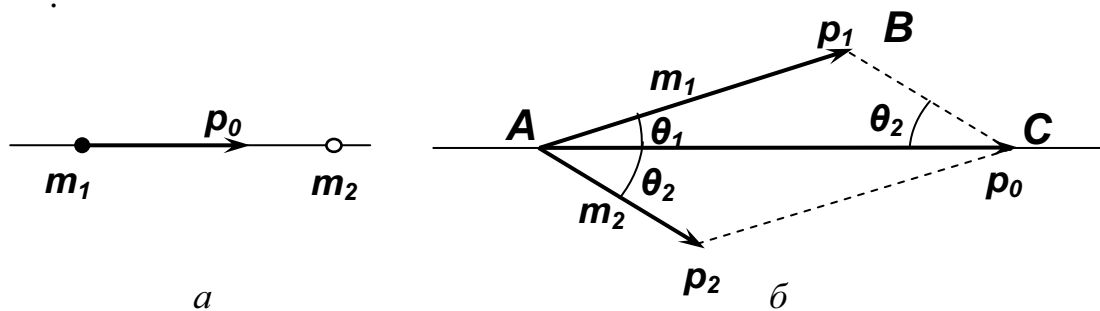


Рис. 1.1. Схема столкновения частиц в ЛСК:  
а) до столкновения; б) после столкновения

После столкновения налетающая частица  $m_1$  приобретает скорость  $v_1$  и движется под углом  $\theta_1$  к направлению начального движения, а частица-мишень  $m_2$  движется со скоростью  $v_2$  под углом  $\theta_2$  (рис. 1.1, б)

Законы сохранения энергии и импульса частиц в скалярной форме имеют следующий вид:

$$m_1 v_0^2 = m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2; \quad (1.1)$$

$$m_1 v_1 \sin \theta_1 = -m_2 v_2 \sin \theta_2; \quad (1.2)$$

$$m_1 v_0 = m_1 v_1 \cos \theta_1 + m_2 v_2 \cos \theta_2. \quad (1.3)$$

Уравнение (1.2) показывает равенство проекций импульсов на ось, перпендикулярную направлению движения налетающей частицы, а уравнение (1.3) – равенство суммы проекций импульсов на ось, совпадающую с этим направлением в соответствии с рис. 1.1, б с исходным импульсом.

Решение системы уравнений (1.1–1.3) имеет вид квадратного уравнения относительно скорости  $v_1$ :

$$(v_1 / v_0)^2 - 2(v_1 / v_0)(m_1 / (m_1 + m_2)) \cos \theta_1 + (m_1 - m_2) / (m_1 + m_2) = 0. \quad (1.4)$$

Решение этого квадратного уравнения дает значение скорости  $v_1$ , в зависимости от угла рассеяния  $\theta_1$ :

$$v_1 = v_0 [m_1 \cos \theta_1 \pm (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}] / (m_1 + m_2). \quad (1.5)$$

Из этой же системы уравнений (1.1–1.3) можно найти зависимость скорости  $v_1$  от угла  $\theta_2$

$$v_1^2 = v_0^2 [1 - 4m_1 m_2 \cos^2 \theta_2 / (m_1 + m_2)^2], \quad (1.6)$$

а также значение скорости  $v_2$

$$v_2 = v_0 2m_1 \cos \theta_2 / (m_1 + m_2). \quad (1.7)$$

Анализируя уравнения закона сохранения импульса и сравнивая треугольники на рис. 1.1, построенные на векторах  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_0$ , легко увидеть, что импульсы  $p_1$  и  $p_2$  образуют параллелограмм, диагональю которого является импульс  $p_0$ . Подчеркнем, что в подобной векторной диаграмме скоростей скорость  $v_0$  не является диагональю параллелограмма, построенного на векторах  $v_1$  и  $v_2$ . Исключение составляет случай, когда  $m_1 = m_2$ .

Векторы  $p_1$ ,  $p_2$  и  $p_0$  образуют треугольник. Применяя к этому треугольнику теорему косинусов, находим

$$p_2^2 = p_0^2 + p_1^2 - 2p_0 p_1 \cos \theta_1. \quad (1.8)$$

Используя теорему синусов, получаем

$$p_1 = p_0 \sin \theta_2 / \sin(\theta_1 + \theta_2). \quad (1.9)$$

Так как  $p_1 = m_1 v_1$ , а  $p_0 = m_1 v_0$ , то  $m_1$  можно сократить и записать для скорости  $v_1$

$$v_1 = v_0 \sin \theta_2 / \sin(\theta_1 + \theta_2). \quad (1.10)$$

Таким же образом получаем формулу для импульса  $p_2$

$$p_2 = p_0 \sin \theta_1 / \sin(\theta_1 + \theta_2), \quad (1.11)$$

но теперь массы сократить нельзя, т. к. в импульсе  $p_2$  стоит масса  $m_2$ , а в импульсе  $p_0$  – масса  $m_1$ . На основе формул (1.4) и (1.6) можно получить значение энергии налетающей частицы  $E_1$  и частицы мишени  $E_2$  после столкновения:

$$E_1 = E_0 [m_1 \cos \theta_1 \pm (m_2^2 - m_1^2 \sin^2 \theta_1)^{1/2}]^2 / (m_1 + m_2)^2; \quad (1.12)$$

$$E_2 = E_0 \cdot 4m_1 m_2 \cos^2 \theta_2 / (m_1 + m_2)^2. \quad (1.13)$$

Таким образом, с использованием только ЛСК можно найти энергии частиц после их столкновения. Но остаются неизвестными углы, под которыми эти частицы будут продолжать свое движение. Найти эти углы можно, используя СЦИ.

Рассмотрим процесс столкновения в системе центра инерции (СЦИ). Задача о взаимном движении двух частиц в СЦИ сводится к двум отдельным задачам: о движении одной частицы с массой, равной приведенной массе, в поле неподвижного центра и о движении центра инерции. Центр инерции – это такая геометрическая точка, положение которой характеризует распределение масс в системе частиц. Координаты центра масс (центра инерции) определяются выражениями:

$$x = m_1 v_{1x} + m_2 v_{2x} / m_1 + m_2; \quad (1.14)$$

$$y = m_1 v_{1y} + m_2 v_{2y} / m_1 + m_2; \quad (1.15)$$

$$z = m_1 v_{1z} + m_2 v_{2z} / m_1 + m_2. \quad (1.16)$$

Под приведенной массой понимается масса, удовлетворяющая выражению

$$\mu = m_1 m_2 / m_1 + m_2. \quad (1.17)$$

Схема взаимодействия частиц показана на рис. 1.2. Две взаимодействующие частицы с массами  $m_1$  и  $m_2$  действуют друг на друга с равными и противоположно направленными силами  $F$  и  $-F$ , которые зависят только от расстояния между частицами  $r = |r_1 - r_2|$ . Поэтому силы будут действовать вдоль линии, соединяющей частицы. Пусть векторы  $r_1$  и  $r_2$  характеризуют положения частиц.

Тогда уравнения движения для обеих частиц имеют следующий вид:

$$m_1 (d^2 r_1 / dt^2) = F(r), \quad (1.18)$$

$$m_2 (d^2 r_2 / dt^2) = -F(r). \quad (1.19)$$

Для решения этой системы уравнений необходимо ввести начальные условия. Но тогда решение оказывается сложным. Его можно значительно упростить, если движение системы частиц свести к движению одной частицы с ее центром инерции.

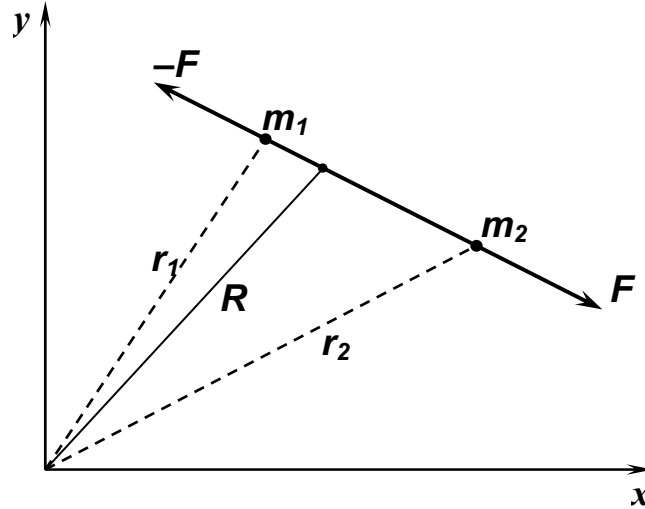


Рис. 1.2. Схема столкновения двух частиц (показан случай центральных сил отталкивания), иллюстрирующая сведение задачи о столкновении двух частиц к задаче о движении одной частицы с массой, равной приведенной, в центральном поле

Координаты центра инерции системы определяются следующим образом:

$$R = (m_1 r_1 + m_2 r_2) / (m_1 + m_2). \quad (1.20)$$

Действительно, при  $m_1 = m_2 r_1 = r_2 = R$ ; при  $m_1 \ll m_2 R \rightarrow r_1$ . Дважды продифференцируем (1.20) по времени

$$d^2 R / dt^2 = [m_1 (d^2 r_1 / dt^2) + m_2 (d^2 r_2 / dt^2)] / (m_1 + m_2). \quad (1.21)$$

Видно, что числитель правой части уравнения (1.21) равен нулю, т. к. в соответствии с (1.19) оба слагаемых в квадратной скобке равны и противоположны по знаку.

Таким образом, имеем

$$(m_1 + m_2) d^2 R / dt^2 = 0. \quad (1.22)$$

Уравнение (1.22) показывает, что имеет место равномерное и прямолинейное движение центра инерции, поскольку никакие силы на него не действуют.

Теперь рассмотрим движение одной частицы с массой, равной приведенной. Умножим уравнение (1.18) на  $m_2$ , а уравнение (1.19) на  $m_1$  и вычтем второе из первого. Тогда получаем

$$m_1 m_2 [(d^2 r_1 / dt^2) - (d^2 r_2 / dt^2)] = (m_1 + m_2) F(r). \quad (1.23)$$



Очевидно, что

$$d^2 / dt^2 |r_1 - r_2| = d^2 r / dt^2 = (d^2 r_1 / dt^2) - (d^2 r_2 / dt^2). \quad (1.24)$$

Таким образом из (1.23) получаем

$$[m_1 m_2 / (m_1 + m_2)] (d^2 r_2 / dt^2) = F(r). \quad (1.25)$$

Вводя приведенную массу, получим уравнение движения частицы массы  $m$  в поле сил  $F(r)$

$$\mu (d^2 r_2 / dt^2) = F(r). \quad (1.26)$$

Таким образом, задача о движении двух частиц свелась к задаче о движении одной частицы с массой, равной приведенной, в поле центральных сил.

Схема движения частиц при столкновении в СЦИ показана на рис. 1.3. Поскольку частица-мишень покоится, центр инерции движется прямолинейно в направлении параллельно направлению первоначального движения налетающей частицы.

Центр инерции расположен между частицами на расстоянии  $r_1$  от частицы  $m_1$  и  $r_2$  от частицы  $m_2$ . Расстояния  $r_1$  и  $r_2$  находятся в соотношении  $r_1 m_1 = r_2 m_2$ . Масса центра инерции равна  $m_1 + m_2$ , скорость его движения обозначим как  $v_C$ . Скорость центра инерции можно найти из закона сохранения импульса

$$(m_1 + m_2) v_C = m_1 v_0. \quad (1.27)$$

Откуда

$$v_C = m_1 v_0 / (m_1 + m_2). \quad (1.28)$$

Импульс центра инерции равен импульсу налетающей частицы

$$p_C = (m_1 + m_2) v_C = m_1 v_0 = p_0. \quad (1.29)$$

Полная кинетическая энергия всей системы определяется в нашем случае только падающей частицей. Она равна  $E_0 = m_1 v_0^2 / 2$ .

Центр инерции уносит часть кинетической энергии, а именно

$$E_C = (m_1 + m_2) v_C^2 / 2 = E_0 m_1 / (m_1 + m_2). \quad (1.30)$$

Движение частиц вместе с центром инерции называют переносным движением частиц.

Оставшаяся часть энергии – это энергия относительного движения частиц:

$$E_{\text{отн}} = E_0 - E_C = E_0 m_2 / (m_1 + m_2) = \mu v_0^2 / 2, \quad (1.31)$$

где  $\mu$  – приведенная масса (1.17).

Относительной энергией определяется относительное движение, и только оно изменяется при столкновении. Теоретический анализ процессов столкновения обычно проводят, учитывая только относительное

движение. В неупругих столкновениях только относительная энергия может идти на изменение состояния системы.

В СЦИ две сталкивающиеся частицы до столкновения движутся навстречу друг другу с равными по абсолютной величине и противоположно направленными импульсами, как это показано на рис. 1.3, следовательно, полный импульс системы до столкновения равен нулю.

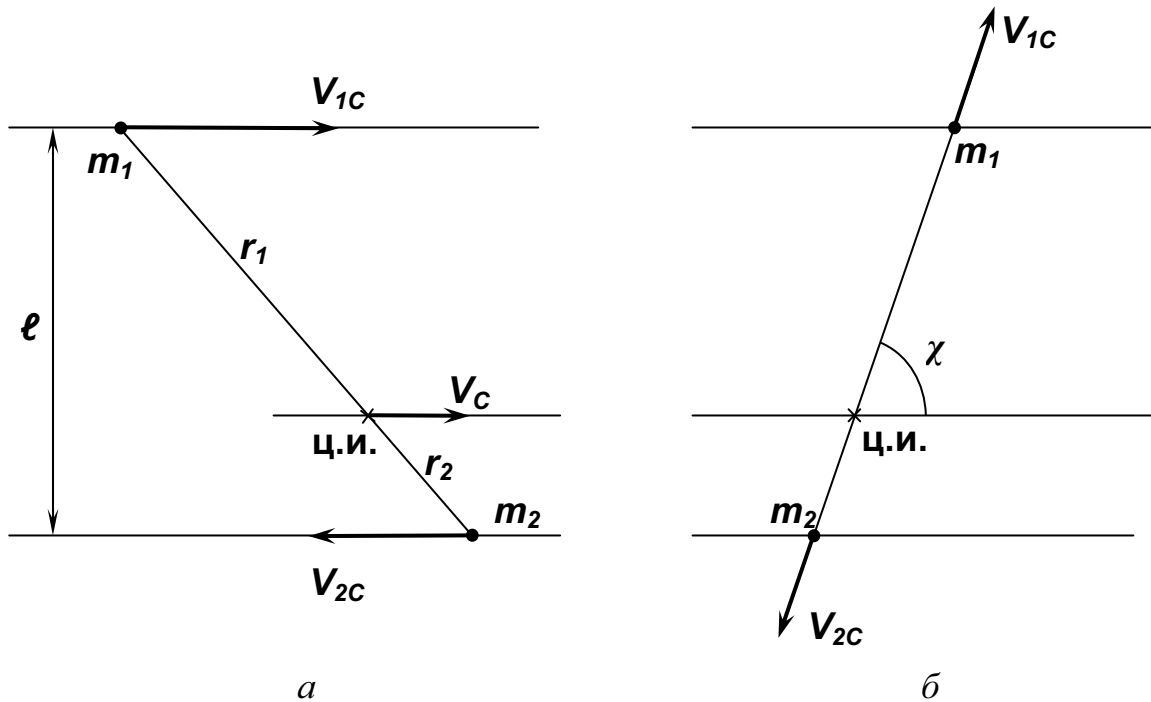


Рис. 1.3. Схема столкновения частиц в СЦИ:  
а) до столкновения; б) после столкновения

Скорости частиц в СЦИ как до, так и после столкновения равны

$$v_{1c} = v_0 - v_C = m_2 v_0 / (m_1 + m_2) = \mu v_0 / m_1; \quad (1.32)$$

$$v_{2c} = v_C = m_1 v_0 / (m_1 + m_2) = \mu v_0 / m_2. \quad (1.33)$$

Импульсы частиц в СЦИ как до, так и после столкновения равны

$$p_{1c} = p_{2c} = m_1 m_2 v_0 / (m_1 + m_2) = \mu v_0. \quad (1.34)$$

Так как столкновение упругое, то, следовательно, и после столкновения полный импульс равен нулю и значит импульсы разлетающихся после столкновения частиц остаются равными по величине и противоположными по направлению, а в силу закона сохранения энергии не изменяется и их абсолютная величина. Однако направление их движения после столкновения уже не совпадает с первоначальным. Другими словами, результатом упругого столкновения является поворот скоростей частиц на один и тот же угол  $\chi$ , который называется углом рассеяния в СЦИ.

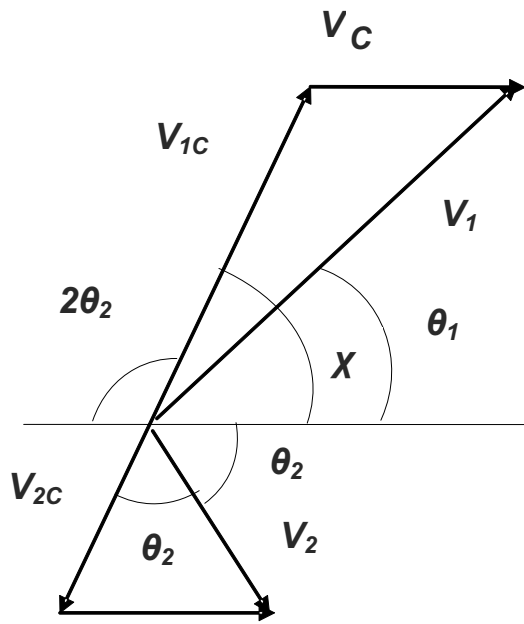


Рис. 1.4. Векторная диаграмма скоростей движения частиц после столкновения в ЛСК и СЦИ

екций скоростей  $V_{1C}$  и  $V_C$  на соответствующие оси:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \theta_1 &= [v_{1C} \cos((\pi/2) - \chi)] / [v_{1C} \sin((\pi/2) - \chi) + v_C] = \\ &= (v_{1C} \sin \chi) / [v_{1C} \cos \chi + v_C] = \sin \chi / [\cos \chi + (v_C / v_{1C})]. \end{aligned} \quad (1.36)$$

Подставляя сюда значения  $V_{1C}$  и  $V_C$  из (1.28) и (1.32), получим

$$\operatorname{tg} \theta_1 = \sin \chi / [\cos \chi + (m_1 / m_2)]. \quad (1.37)$$

Используя выражение (1.35), получаем формулы, связывающие углы  $\theta_1$  и  $\theta_2$ ,

$$\operatorname{tg} \theta_1 = (\sin 2\theta_2) / [(m_1 / m_2) - \cos \theta_2] \quad (1.38)$$

или

$$\cos 2\theta_2 + \operatorname{ctg} \theta_1 \sin 2\theta_2 = m_1 / m_2. \quad (1.39)$$

Таким образом, с использованием СЦИ удастся найти углы движения частиц после их упругого столкновения.

### 1.3. Потенциалы взаимодействия

Сближение атомов приводит к изменению их потенциальных энергий. Зависимость потенциальной энергии от расстояния между взаимодействующими атомами,  $V(r)$ , называется потенциалом взаимодействия. Потенциал взаимодействия есть характеристика конкретной пары взаимодействующих частиц.

При сближении атомов начинают перекрываться заполненные оболочки, сначала внешние, затем внутренние. И, наконец, при близких расстояниях между ядрами растет отталкивание ядер.

Если векторные схемы столкновения в пространстве скоростей в ЛСК и СЦИ совместить на одном графике, то получим векторную диаграмму, показанную на рис. 1.4.

Из диаграммы видно, что векторы скоростей  $V_1$  и  $V_2$  в ЛСК после столкновения равны векторным суммам скоростей соответственно  $V_{1C}$  и  $V_{2C}$  в СЦИ и скорости центра инерции  $V_C$ .

Видно также, что имеет место следующая связь между углами:

$$\theta_2 = (\pi - \chi) / 2. \quad (1.35)$$

Тогда угол  $\theta_1$  может быть найден из векторной диаграммы следующим образом. Тангенс этого угла равен отношению сумм про-

Очевидно, что по мере сближения атомов потенциал взаимодействия изменяется сложным образом. При медленном сближении атомов с заполненными электронными оболочками перекрытие заполненных оболочек невозможно, т. к. это противоречит принципу Паули. Поэтому имеет место отталкивание атомов, которое описывается так называемым потенциалом Борна-Майера. Это лишь один из часто используемых потенциалов при слабых взаимодействиях, который имеет вид

$$V(r) = A \exp(-r / b), \quad (1.40)$$

где  $A$ ,  $b$  – константы потенциала.

При очень близких расстояниях между ядрами доминирующими являются потенциалы отталкивания ядер.

$$V(r) = Z_1 Z_2 \varepsilon / r. \quad (1.41)$$

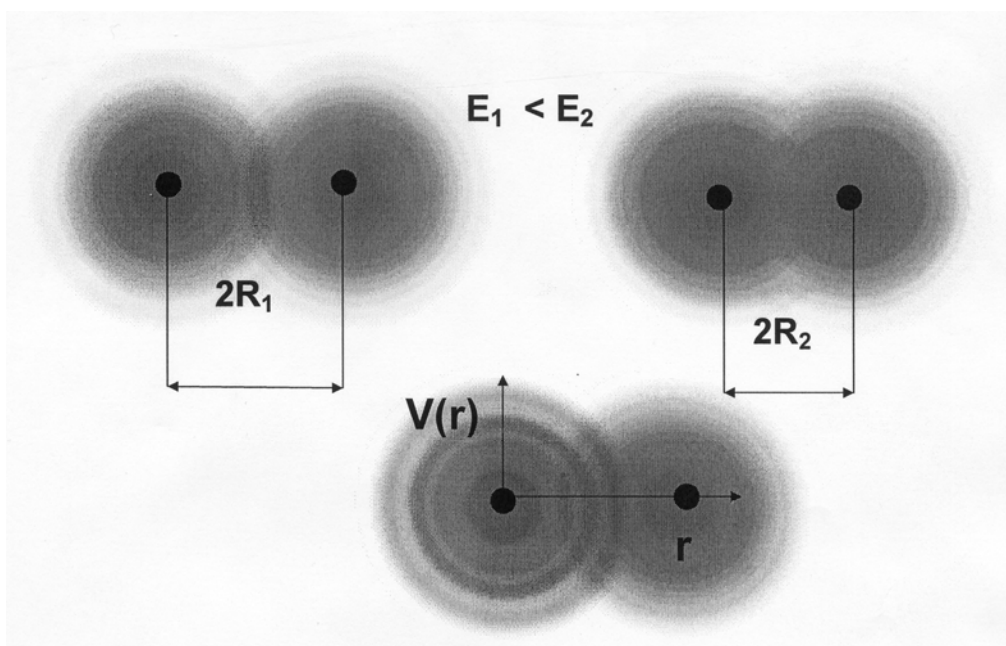


Рис. 1.5. Зависимость расстояния между атомами от энергии взаимодействия между ними

В области промежуточных расстояний, когда между ядрами возможно наличие электронов атомов, потенциалы отличаются от этого из-за экранирования кулоновского отталкивания ядер электронами между ядрами. Поэтому выбор потенциала взаимодействия сталкивающихся (взаимодействующих) атомов представляется трудной задачей. Минимальное расстояние между ядрами, которое возможно при лобовом столкновении атомов, определяется их кинетической энергией

Расстояние между ядрами тем меньше, чем выше кинетическая энергия сталкивающихся атомов. При прямом столкновении атомов должно выполняться условие равенства кинетической и потенциальной энергий при минимальном расстоянии между ними:

$$V(r) = E_{1k} + E_{2k}. \quad (1.42)$$

Принято считать, что минимальное расстояние между сталкивающимися атомами равно сумме радиусов этих атомов. Таким образом, радиус атома есть величина, зависящая от энергии взаимодействующих частиц. Схематически зависимость минимального расстояния между ядрами сталкивающихся атомов от энергии налетающего атома показана на рис. 1.5.

В радиационной физике ионных кристаллов, оптических материалов, в которых дефекты создаются преимущественно посредством неударных процессов, для анализа используются потенциалы для слабо-взаимодействующих частиц, например, потенциал Борна-Майера.

#### 1.4. Прохождение тяжелых заряженных частиц через вещество

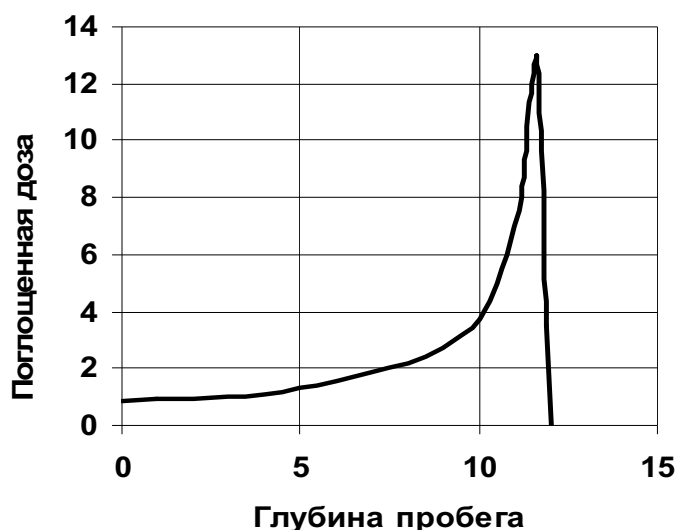
По совокупности процессов взаимодействие тяжелых заряженных частиц с электронами и ядрами вещества (мишени) слабо различается. Взаимодействие имеет электростатический характер. Вероятность передачи энергии электронам много больше, чем ядрам, т. к. электронов много больше, чем ядер. Поэтому большая часть энергии налетающей тяжелой заряженной частицы расходуется на ионизацию вещества. Потери энергии  $dE/dx$  при прохождении тяжелых заряженных частиц через вещество определяется выражением вида

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{\text{инп}} = \frac{4\pi z^2 e^4}{M_A v^2 \left(1 + \frac{m}{M_A}\right)} n Z^2 \ln \frac{2}{\theta_{\text{мин}}}, \quad (1.43)$$

где  $z$ ,  $Z$ ,  $m$ ,  $M_A$  – соответственно, заряды и массы налетающей частицы и атомов среды,  $\theta_{\text{мин}} \approx b/a_b$  – величина нижнего предела угла рассеяния частицы, который обусловлен экранированием ядра электронной оболочкой.

Средний угол рассеяния налетающей частицы обратно пропорционален ее энергии, соотношению масс взаимодействующих частиц. Поэтому трек тяжелой частицы представляет собой узкий цилиндр. Диаметр трека частицы зависит от соотношения масс налетающей частицы и частиц вещества. Угол рассеяния тяжелых заряженных частиц электронами мал. Рассеяние определяется в основном взаимодействием с ядрами вещества.

Потери энергии налетающей частицы на атомах и ядрах мишени обратно пропорциональны его энергии. Поэтому потери энергии резко возрастают по мере прохождения частицы через вещество и резко обрываются при падении энергии до величины, когда ее энергии уже недостаточно для смещения, ионизации (рис. 1.6).



*Рис. 1.6. Распределение дозы в веществе при прохождении пучка тяжелых заряженных моноэнергетических частиц*

Длина пробега тяжелой заряженной частицы определяется ее столкновениями в основном с атомами (ядрами) вещества. Столкновения с электронами, имеющими много меньшую массу, приводят к передаче энергии электронам атомов, начальное направление движения которых может быть каким угодно, но преимущественно вдоль оси движения налетающей частицы.

Для описания распределения поглощенной дозы в материале поглотителя используются представления о треке частицы. Объем вокруг геометрической траектории частицы в поглотителе, внутри которого имеют место потери энергии частицы, называется треком. Трек может иметь сложную форму, простейшая из которых – цилиндрическая.

Радиус трека определяется пробегом вторичных электронов с максимальной энергией, зависит от скорости первичной частицы, ее заряда и массы.

Длина трека определяется длиной пробега частицы в поглотителе, величина которого зависит от эффективного заряда, плотности поглотителя и энергии частицы. Величина пробега определяется только скоростью первичных частиц (которой определяется энергетический спектр  $\delta$ -электронов), величина диаметра – линейными потерями энергии частицы и зависит при постоянной скорости от заряда частиц.

Поэтому трек тяжелой заряженной частицы можно представить в виде узкого цилиндра со смещенными атомами вещества (область перемешанных атомов вещества диаметром около 1...2 нм), окруженного цилиндром большего диаметра (около 5...10 нм), в котором большая часть частиц расположена в своих регулярных местах, но в которой имеет место очень высокая плотность ионизации. И, наконец, весь трек

окрыжен атомами вещества со спадающей по радиусу трека плотностью ионизации. Треки тяжелых заряженных частиц изучены экспериментально. Схематически сечение трека тяжелой заряженной частицы представлено на рис. 1.7.

Потери энергии в треке определяются выражением

$$dE / dR \approx m4\pi e^4 Z^2 / E, \quad (1.44)$$

где  $dE / dR$  – тормозная способность или линейные потери;  $m$ ,  $E$ ,  $z$  – масса, энергия, заряд частицы;  $R$  – пробег частицы;  $N$  – число атомов поглотителя в  $\text{см}^3$ .

Пробег частицы (длина трека) определяется выражением

$$R = 10^{-4} a E^{3/2} / \rho Z^{2/3} \text{ см}, \quad (1.45)$$

где  $a$ ,  $\rho$  – атомная масса и плотность поглотителя,  $E$  – энергия частицы в МэВ,  $Z$  – эффективный заряд поглотителя.

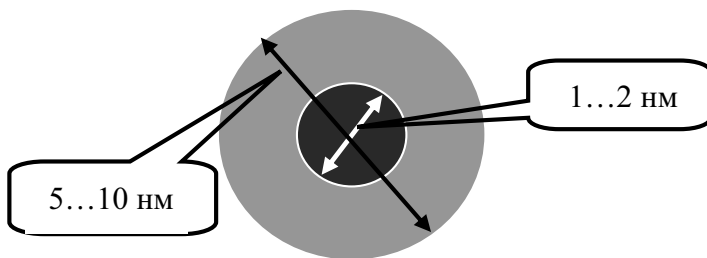
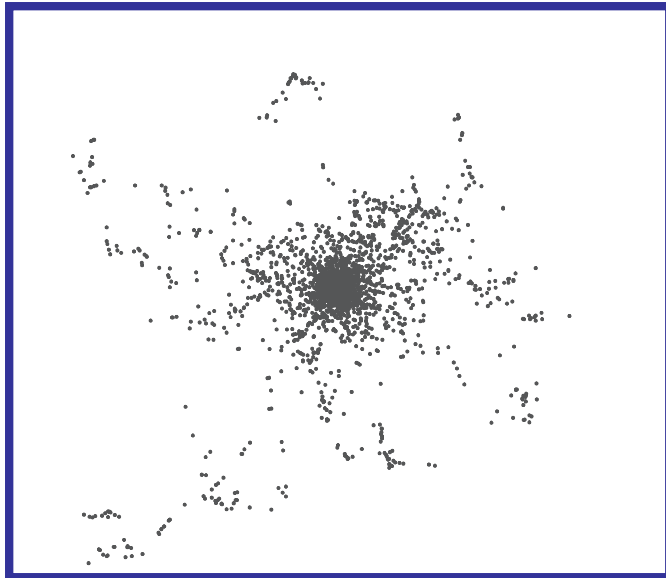


Рис. 1.7. Сечение трека тяжелой заряженной частицы.

Вверху – рассчитанный каскад электронов в сечении трека. Внизу – схема трека: ядро с перемешанными атомами, область с очень высокой плотностью ионизации

#### ПРИМЕР.

Пробег альфа-частицы с энергией 5 МэВ в кожном покрове равен  $46,10^{-4}$  см, а в воздухе – 3,7 см.

Следует подчеркнуть, что резко неоднородное распределение поглощенной энергии в треке тяжелой частицы приводит к тому, что в месте трека имеет место и резко неоднородное распределение температуры после попадания частицы. В центре трека температуру можно считать превышающей температуру плавления материала. Со временем, которое равно около  $10^{-9}$  с, температура образца в области трека уравнивается с температурой образца в целом. Но за короткое время в области трека могут протекать реакции со скоростями, соответствующими

щими высоким температурам. Это может сказаться на результате изменений структуры и свойств вещества в области трека.

### 1.5. Прохождение электронов через вещество

Электроны – это легкие заряженные частицы. Взаимодействие электронов с веществом приводит преимущественно к ионизации атомов и радиационным потерям (испусканию фотонов при кулоновском взаимодействии с атомными электронами и ядрами). Ионизационные потери при прохождении электронов через вещество описываются выражением для нерелятивистского случая

$$\left( - \frac{dE}{dx} \right)_{\text{ион}}^e = \frac{4 \pi e^4}{m_e v^2} nZ \left[ \ln \frac{m_e v^2}{2 I_{\text{ион}}} - \frac{1}{2} \ln 2 + \frac{1}{2} \right], \quad (1.46)$$

где  $v$  – скорость частицы;  $Z$ ,  $n$  – заряд, массовое число ядер вещества;  $I$  – потенциал ионизации.

Радиационные потери возникают при прохождении электронов при движении по прямой с ускорением или по криволинейной траектории в неоднородной среде. Доля радиационных потерь увеличивается с ростом энергии налетающих электронов и становится доминирующей при энергии электронов в твердом теле выше

$$T_{\text{кр}}^{\text{твердые}} = \frac{610 \text{ МэВ}}{Z + 1,24}. \quad (1.47)$$

Результатом торможения электронов в веществе является высокоэнергетическое электромагнитное излучение. При движении электрона в среде со скоростью, превышающей скорость света, наблюдается черенковское излучение. Причиной этого явления является запаздывание поляризации среды и, как следствие, возникновение излучения под углом к направлению распространения частицы. Возбуждение налетающими электронами внутренних оболочек атомов завершается излучением квантов рентгеновского излучения при переходе электронов с внешних оболочек на внутренние. Создаваемое при прохождении электронов через вещество высокоэнергетическое излучение в свою очередь поглощается тем же веществом по законам, характерным для прохождения рентгеновского излучения и гамма-излучения. Конечным продуктом потерь энергии налетающих электронов все равно является ионизация и возбуждение атомов вещества. Пробег электронов в веществе описывается сложной функцией. Пример потерь электронов при прохождении через вещество показан на рис. 1.8.



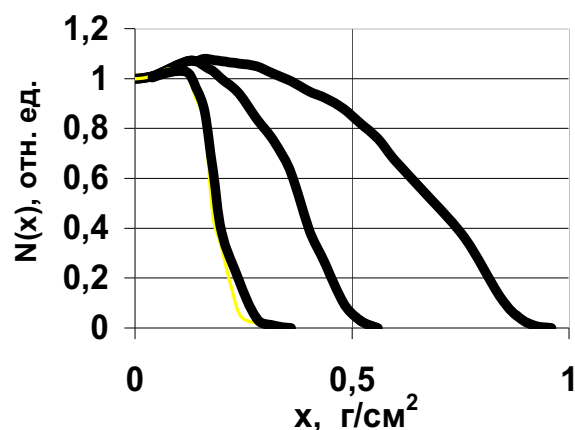


Рис 1.8. Распределение количества поглощенных электронов с энергиями 0,4; 1,0 и 1,7 МэВ в зависимости от толщины слоя вещества

Зависимости средней длины пробега электронов от энергии измерены для многих материалов. Для алюминия эти зависимости для разных энергий имеют вид:

$$R = 0,407E_e^{1,38} \text{ г/см}^2 \text{ для } 0,15 \text{ МэВ} < E_e < 0,8 \text{ МэВ}; \quad (1.48)$$

$$R = 0,562E_e^{-0,094} \text{ г/см}^2 \text{ для } E_e > 0,6 \text{ МэВ}; \quad (1.49)$$

$$R = 0,542E_e^{-0,133} \text{ г/см}^2 \text{ для } 0,8 \text{ МэВ} < E_e < 3 \text{ МэВ}; \quad (1.50)$$

$$R = 0,246E_e^{-0,106} \text{ г/см}^2 \text{ для } 10 \text{ МэВ} < E_e < 23 \text{ МэВ}. \quad (1.51)$$

Поскольку электроны имеют малую массу, при прохождении их через вещество имеет место преимущественно рассеяние на электронах вещества. Результатом такого рассеяния является возбуждение и ионизация атомов вещества.

## 1.6. Прохождение $\gamma$ -излучения через вещество

Падающие на вещество  $\gamma$ -кванты взаимодействуют с атомами, их ядрами и электронами. Имеет место несколько механизмов передачи энергии веществу: фотоэффект, комптоновское рассеяние (комpton-эффект). Возможно взаимодействие с ядрами атомов вещества.

При фотоэффекте вся энергия  $\gamma$ -квантов передается электрону вещества. В результате получается высокоэнергетический электрон. Дальнейшие процессы передачи энергии полностью подобны рассмотренным при взаимодействии электронов с веществом.

Комптон-эффектом называется рассеяние  $\gamma$ -квантов на свободных электронах. Этот эффект имеет место в том случае, когда энергия связи электрона в атоме много меньше энергии  $\gamma$ -кванта. При этом часть энергии передается электрону вещества, далее распространяется  $\gamma$ -квант с энергией, уменьшенной на переданную электрону величину.

Подобным образом описывается взаимодействие рентгеновских квантов ( $x$ -квантов) с веществом. Но поскольку энергия рентгеновских квантов ниже, то доминирующим при воздействии их на вещество является фотоэффект.

Таким образом, воздействие  $\gamma$ - и  $x$ -квантов на вещество приводит в основном к ионизации вещества, передаче энергии электронам вещества. К подобному эффекту приводит и взаимодействие квантов УФ-излучения с веществом, если энергия квантов достаточна для ионизации. Поскольку результатом воздействия  $\gamma$ -,  $x$ - и УФ-квантов на вещество является ионизация, то дальнейшие процессы релаксации возбуждения вещества подобны. Ниже УФ-кванты, способные к ионизации вещества, будут называться жесткими. Отметим, что при таком определении жесткими называются кванты разных энергий для различных материалов. Но совокупность всех последующих процессов после воздействия УФ-квантов на вещество является подобным для всех материалов.

Поглощение квантов электромагнитного излучения веществом описывается выражением вида

$$I = I_0 \exp(-\mu l), \quad (1.52)$$

где  $I_0$ ,  $I$  – интенсивности излучения, падающие на поверхность и на глубине  $l$ ;  $\mu$  – показатель поглощения веществом (линейный коэффициент поглощения). Под глубиной проникновения излучения в вещество понимается такая, при которой интенсивность излучения уменьшается в  $e$  раз:  $l_{np} = 1 / \mu$ .

Показатель поглощения электромагнитного излучения веществом очень сильно зависит от энергии кванта и изменяется от  $10^6$  в области собственного поглощения материала до значений много меньших единицы. Поэтому в УФ-области излучение поглощается полностью в субмикронной области, тогда как высокоэнергетические  $\gamma$ -кванты проникают сквозь многометровые толщины.

Сечение взаимодействия  $\gamma$ -квантов с веществом удовлетворительно описывается выражением вида

$$(\sigma_{\text{фот}}) K = 1,34 \cdot 10^{-33} \frac{Z^5}{\hbar \nu}, \quad (1.53)$$

где  $\hbar \nu$  измеряется в МэВ, сечение – в  $\text{см}^2$ . Некоторые численные значения поглощения приведены в табл. 1.1 для алюминия, свинца, воды, воздуха.

Таблица 1.1

*Линейные коэффициенты поглощения энергии  $\gamma$ -излучения  
для некоторых материалов, см<sup>-1</sup>*

Энергия $\gamma$ -излучения, МэВ	Вода	Алюминий	Железо	Свинец	Воздух
0,03	0,1450	2,420	57,305	315,447	0,1880
0,04	0,0624	0,905	24,806	150,915	0,0804
0,05	0,0386	0,459	12,482	82,422	0,0486
0,06	0,0302	0,275	7,442	50,040	0,0371
0,08	0,0252	0,142	3,242	22,127	0,0303
0,10	0,0250	0,099	1,719	24,510	0,0299
0,15	0,0276	0,076	0,630	12,255	0,0322
0,20	0,0297	0,074	0,382	6,797	0,0344
0,30	0,0318	0,076	0,265	2,825	0,0371
0,40	0,0328	0,077	0,240	1,520	0,0318
0,50	0,0332	0,078	0,231	1,012	0,0387
0,60	0,0328	0,077	0,224	0,770	0,0383
0,80	0,0320	0,075	0,214	0,540	0,0372
1,0	0,0310	0,072	0,205	0,434	0,0361
1,5	0,0283	0,066	0,185	0,318	0,0330
2,0	0,0260	0,061	0,172	0,280	0,0303
3,0	0,0227	0,054	0,160	0,276	0,0265
4,0	0,0205	0,051	0,155	0,287	0,0239
5,0	0,0190	0,048	0,155	0,200	0,0224
6,0	0,0179	0,048	0,155	0,312	0,0211
8,0	0,0164	0,045	0,158	0,331	0,0194
10,0	0,0154	0,044	0,162	0,350	0,1850

### 1.7. Прохождение нейтронов через вещество

Нейтроны взаимодействуют преимущественно с ядрами атомов. Электромагнитное взаимодействие нейтронов с электронами мало. Оно обусловлено магнитным взаимодействием нейтронов и электронов, имеет малое сечение, прямые столкновения нейтронов с электронами приводят к ионизации вещества.

Большая часть энергии налетающих нейтронов передается ядрам атомов. Энергия при этом передается посредством преимущественно короткодействующих ядерных сил. Попадание нейтрона в ядро вызывает совокупность реакций с испусканием  $\gamma$ -квантов, с образованием протонов,  $\alpha$ -частиц, продуктов деления ядер. Продукты реакций –  $\gamma$ -кванты, тяжелые заряженные частицы – взаимодействуют с веществом по законам, рассмотренным для этих частиц. Результатом их взаимодействия является преимущественно ионизация вещества.

Сечение взаимодействия нейтронов с веществом зависит от их энергии. Для быстрых нейтронов сечение взаимодействия ограничивается примерным соотношением

$$\sigma \approx 2\pi R^2, \quad (1.54)$$

где  $R$  – радиус ядра, зависящий от величины массового числа ядра  $A$ ,

$$R = (1,37A^{1/3} + 1,3)10^{-13} \text{ см.} \quad (1.55)$$

Для легких ядер

$$R = (1,37A^{1/3} + 0,5)(1 - e^{-0,49\sqrt{A}})10^{-13} \text{ см.} \quad (1.56)$$

Уменьшение величины потока нейтронов по мере прохождения через вещество в первом приближении описывается выражением

$$N = N_0 \exp(-1 / n\sigma l), \quad (1.57)$$

где  $\sigma$  – сечение взаимодействия нейтронов с атомами,  $n$  – концентрация атомов. Средняя длина пробега нейтронов определяется, соответственно, следующим образом:

$$l_{np} = 1 / n\sigma.$$

Значения сечений взаимодействия нейтронов с некоторыми атомами приведены в табл. 1.2.

Поскольку сечение взаимодействия нейтронов с атомами вещества мало, нейтроны проникают в вещество на большую глубину. Но после столкновения образующиеся частицы, особенно тяжелые, имеют малую длину пробега. Поэтому распределение поглощенной энергии вдоль пучка падающих на вещество нейтронов представляет собой распределенные в пространстве (по глубине) области с высокой плотностью ионизации, смещений атомов.

Таблица 1.2

*Значения сечений взаимодействия нейтронов с некоторыми атомами*

Элемент	Сечение, $\sigma$ (барн)	
	поглощения $\sigma_a$	рассеяния $\sigma_{pac}$
H	$5 \cdot 10^{-4}$	7,0
Li	71	1,4
Be	$10^{-2}$	7,0
B	755	4,0
C	$3,8 \cdot 10^{-3}$	4,8
O	$2 \cdot 10^{-4}$	4,2
F	$< 10^{-2}$	3,9
Na	0,53	4,0
Al	0,23	1,4
Cu	3,77	7,2
Ag	63	6,0
Au	98,8	9,3

## 1.8. Единицы измерения дозы

Флюенсом частиц (фотонов) ( $\Phi$ ) называется число частиц (фотонов)  $\Delta N$ , проходящих через единицу поверхности  $\Delta S$  образца за заданный промежуток времени,

$$\Phi = \Delta N / \Delta S. \quad (1.58)$$

Поток энергии излучения ( $F$ ) – энергия потока излучения  $\Delta E$  (частиц, фотонов), проходящего через единицу поверхности  $\Delta S$  образца за заданный промежуток времени

$$F = \Delta E / \Delta S = \Delta N \varepsilon / \Delta S = \Phi \varepsilon, \quad (1.59)$$

при  $\Delta E = \Delta N \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  – энергия одной частицы.

Интенсивность излучения ( $I$ ) – поток энергии излучения в единицу времени:

$$I = \Delta F / \Delta t. \quad (1.60)$$

Поглощенная доза ( $D$ ) – величина энергии, переданной единице массы облученного вещества, занимающей объем  $\Delta V$ :

$$D = \Delta E / \Delta m = \Delta E / \Delta \rho V. \quad (1.61)$$

Единица измерения поглощенной дозы в СИ: грей (Гр). 1 Гр = 1 Дж/кг. Внесистемная единица поглощенной дозы – рад. 1 рад = 0,01 Гр.

Поглощенную дозу ( $D$ ) часто называют удельной поглощенной энергией.

Мощность поглощенной дозы ( $P_D$ ) определяется как величина энергии, поглощенной единицей массы вещества в единицу времени,

$$P_D = \Delta D / \Delta t. \quad (1.62)$$

В СИ  $P_D$  измеряется в Дж/кг с = Вт/кг.

Фотоны, заряженные и нейтральные частицы, попадая в вещество (поглотитель), производят ионизацию атомов поглотителя. Для сравнительной оценки энергии радиации от различных источников берется один и тот же поглотитель (сухой воздух при нормальных условиях) и измеряется количество пар ионов, созданных излучением в нем. Для характеристики меры воздействия радиации на такой поглотитель вводятся понятия «экспозиционная доза» и «мощность экспозиционной дозы».

Экспозиционная доза ( $D$ ) – величина, равная отношению величины заряда  $\Delta Q$ , созданного излучением в результате ионизации воздуха, к массе облученного воздуха  $\Delta m$ :

$$D = \Delta Q / \Delta m, \quad (1.63)$$

Поскольку  $\Delta m = \rho \Delta V$ , где  $\rho$  – плотность воздуха, выражение для экспозиционной дозы запишется в виде

$$D = \Delta Q / \Delta m = \Delta Q / \rho \Delta V. \quad (1.64)$$

Единица измерения экспозиционной дозы в СИ – 1 Кл/кг характеризует собой такое излучение, которое в 1 кг сухого воздуха при нормальных условиях создает ионы, несущие заряд в 1 Кл каждого знака.

Внесистемная, весьма распространенная единица измерения удельной экспозиционной дозы – Рентген. Удельная экспозиционная доза равна 1 Рентген, если излучение создает в 1 г воздуха при нормальных условиях ионы, несущие 1 единицу СГСЭ заряда каждого знака ( $1,61 \cdot 10^{12}$  пар ионов).

$$1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг} \quad (1 \text{ СГСЭ} = 0,33 \cdot 10^{-9} \text{ Кл}).$$

При известном значении энергии ионообразования воздуха (34 эВ) можно пересчитать экспозиционную дозу в единицах энергии:  $1 \text{ Р} = 7,06 \cdot 10^4 \text{ МэВ/см}^3 = 5,47 \cdot 10^7 \text{ МэВ/г}$  – энергетические эквиваленты Рентгена.

Мощность экспозиционной дозы ( $P$ ) представляет собой величину экспозиционной дозы в единицу времени:

$$P = \Delta D / \Delta t. \quad (1.65)$$

Эффективность взаимодействия частицы радиации с веществом характеризуется эффективным сечением. Эффективное сечение обычно определяют как площадь поперечного сечения взаимодействующих частиц, при встречном прохождении которого они испытывают взаимное влияние. Результатом этого влияния является изменение траектории их распространения. Согласно определению сечение взаимодействия измеряется в единицах размерности площади. Часто в качестве единицы сечения взаимодействия используют единицу, называемую барн (б):

$$1 \text{ б} = 10^{-24} \text{ см}^{-2} = 10^{-28} \text{ м}^{-2}.$$

Для описания распределения поглощенной дозы в материале поглотителя используются представления о треке частиц и о так называемой функции близости, с помощью которой можно характеризовать степень перекрытия треков. Радиус трека определяется пробегом вторичных электронов с максимальной энергией, зависит от скорости первичной частицы, ее заряда и массы. Длина трека определяется длиной пробега частицы в поглотителе, величина которого зависит от эффективного заряда, плотности поглотителя и энергии частицы.

Для описания пространственного распределения переданной энергии мишени вводится понятие функции близости  $T(x)$ . Функция  $T(x)$  представляется в виде суммы двух компонентов  $T_r$  и  $T_y$ , один из которых –  $T_r$  описывает радиальное распределение энергии в треке, и второй  $T_y$  – энергию, переданную вдоль оси трека, пропорциональную тормозной способности. Величина  $T_r$  определяется только скоростью первичных частиц, которая определяет энергетический спектр  $\delta$ -электронов, величина  $T_y$  – линейными потерями энергии частицы и зависит при постоянной скорости от заряда частиц.

Характер радиационных повреждений в поглотителе с увеличением флюенса частиц (дозы радиации) можно описать в виде двух компонентов: первый зависит только от энергии частицы и не зависит от количества падающих частиц и второй не зависит от энергии частицы и пропорционален величине поглощенной дозы. При этом первый компонент характеризуется пространственным распределением плотности ионизации в объеме трека отдельных частиц и называется внутритрековым. Второй – межтрековый компонент – характеризуется средней плотностью ионизации в объеме поглотителя, которая увеличивается с увеличением флюенса частиц, попадающих на поглотитель. Характер распределения в объеме поглотителя поглощенной энергии радиации определяет начальное пространственное распределение электронных возбуждений и электронно-дырочных пар, образующихся в результате ионизации атомов поглотителя. Для сопоставления характера поглощения энергии радиацией вводится понятие «коэффициент качества излучения». Ниже приведены примеры значения коэффициента качества для некоторых видов излучения.

Таблица 1.3

*Величина коэффициента качества излучения ( $K_k$ ), тормозной способности и числа пар ионов, созданных соответствующим излучением в воздухе на единице длины пробега при одинаковой энергии 5 МэВ/нуклон*

Коэффициент качества, $K_k$	Типы радиации	Тормозная способность (кэВ/мкм)	N зарядов/мкм
1	$\gamma$ -излучение	3,5	102
1	электроны	8,4	250
5	протоны	34	1 000
40	ядра углерода	282	8 300

### Задания

1. Найдите минимальное расстояние между ядрами при лобовом столкновении атомов с энергиями 10 эВ. Для расчетов примите следующие значения параметров потенциала Борна-Майера:  $A = 0,6$  эВ;  $a = 0,03$  нм.
2. Рассчитайте глубину проникновения  $\gamma$ -излучения с энергией 1 МэВ в воде, алюминии, железе, свинце и воздухе.
3. Рассчитайте и постройте зависимость глубины проникновения  $\gamma$ -излучения в алюминий от энергии в диапазоне 0,3...10 МэВ.
4. Рассчитайте и постройте зависимость длины пробега электронов в алюминии в диапазоне 0,15...20 МэВ.
5. Найдите в литературе примеры глубины пробега тяжелых заряженных частиц разных энергий.
6. Сопоставьте значения глубины проникновения  $\gamma$ -излучения, электронов, нейтронов, тяжелых заряженных частиц с энергиями 1 МэВ в алюминии. Значения глубин проникновения рассчитайте, найдите в литературе.

## Глава 2 РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ

### 2.1. Введение

Под дефектами понимают любые отклонения электронной или атомной структуры кристаллической решетки от идеальной, существующие время, превышающее период собственных колебаний решетки. Существует множество кристаллических решеток. В настоящем пособии будут рассматриваться примеры дефектов и процессов в простейших кристаллических структурах: гранецентрированной (щелочногалоидные кристаллы), флюорита (кристаллы фторидов щелочноземельных металлов), рутила (кристаллы фторида магния). Структура названных идеальных кристаллических решеток представлена на рис. 2.1.

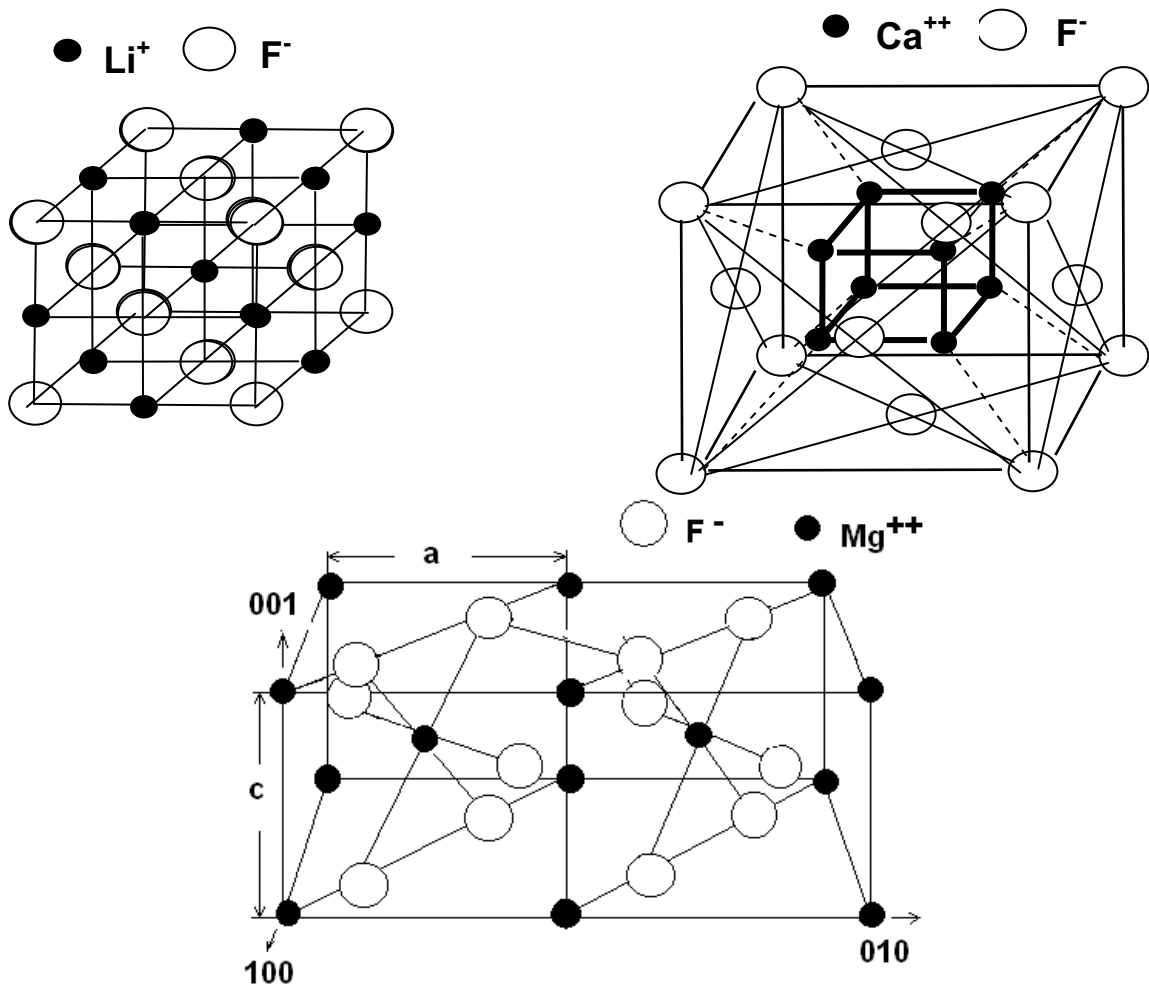


Рис. 2.1. Структура кристаллических решеток каменной соли, флюорита, рутила



Решетка каменной соли (пример – кристалл LiF) является кубической гранецентрированной и представляет собой ряды чередующихся ионов металла и галоида с равными расстояниями между ними. Решетку флюорита можно представить как гранецентрированную кубическую из ионов фтора со встроенной внутри кубической из ионов металла. Решетка рутила является тетрагональной: расстояния между одноименными ионами в двух взаимно перпендикулярных направлениях различны. Решетку рутила легко представить как совокупность плоскостей, составленных из расположенных в углах квадрата ионов металла и двух ионов фтора в одной из диагоналей квадрата. Лежащая ниже (выше) следующая подобная плоскость сдвинута на расстояние до середины исходного квадрата и повернута на 90 градусов.

### **Принята следующая классификация дефектов кристаллической решетки.**

Электронные дефекты:

1. Электроны и дырки в зонах (свободные или зонные электроны и дырки) переносят заряд и энергию при движении по кристаллу.
2. Экситоны (связанные электронно-дырочные пары) при движении по кристаллу переносят энергию.
3. Электронно-дырочные пары создаются при возбуждении межзонных переходов, разделяются и перемещаются по кристаллу каждый по своим законам, при встрече рекомбинируют.
4. Захваченные электроны и дырки образуются при автолокализации или захвате на существовавших точечных дефектах зонных электронов и/или дырок.

Точечные дефекты (дефекты атомарной протяженности):

1. Вакансия – отсутствие иона (атома) в узле решетки; вакансия имеет эффективный заряд, равный заряду отсутствующего иона противоположного знака.
2. Междоузельный ион (атом) в решетке занимает место в междоузельном пространстве.
3. Дефекты по Френкелю – пара точечных дефектов, вакансия и ион (атом) в междоузлии; в ионных кристаллах такая пара обеспечивает электронейтральность кристалла при смещении иона из узла решетки в междоузлие.
4. Дефекты по Шоттки – пара точечных дефектов, вакансий противоположного заряда в ионных кристаллах; такая пара обеспечивает электронейтральность кристалла при образовании вакансий путем переноса ионов на поверхность.

5. Агрегаты вакансий или атомов (ионов) – большое скопление вакансий, которое представляет собой пору, скопление атомов (ионов); могут представлять собой уже иную фазу, например, микровключение металла (коллоида) в ионном кристалле.
6. Сложные смешанные дефекты, представляющие собой комплексы из дефектов кристаллической решетки и предварительно введенных примесных атомов (ионов), одиночных или комплексных.

Линейные, плоскостные:

1. Дислокации (лишние плоскости, полуплоскости, изгиб плоскостей относительно друг друга).
2. Границы кристаллов, зерен.

**Существует несколько способов классификация точечных дефектов.**

По структуре:

1. Собственные (в структуру входят только дефекты идеальной решетки).
2. Примесные (в структуру входят введенные в решетку примесные ионы, атомы, их агрегаты).
3. Комбинированные (в структуру входят собственные возле примесных, агрегаты собственных и примесных).

По зарядовому состоянию:

1. Электронные (имеющие отрицательный заряд относительно заряда в месте размещения).
2. Дырочные (имеющие положительный заряд относительно заряда в месте размещения).

По происхождению:

1. Первичные (созданы в результате первичного акта воздействия радиации).
2. Вторичные (созданы в результате реакций между первичными, существовавшими или между первичными и существовавшими).

### **Радиационные дефекты**

К настоящему времени имеется следующая экспериментально полученная информация о радиационных дефектах в щелочногалоидных кристаллах и кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. Экспериментально обоснована структура следующих дефектов.

1. Электронно-дырочная пара, которая образуется при ионизации атомов, ионов кристалла и представляет собой пару зонных носителей заряда как связанных, так и не связанных друг с другом.

2. Экситон, представляющий собой связанную электронно-дырочную пару с нейтральным суммарным зарядом и высокой подвижностью. Экситон может быть прямо создан возбуждением светом в экситонной полосе поглощения.

3. F-центр, представляющий собой анионную вакансию с захваченным на ней электроном.

4. H-центр – молекулярный ион галоида вида  $X_2^-$ , где X – атом галоида, расположенный в одном анионном узле решетки. H-центр в решетке кристалла эквивалентен атому галоида в междоузлии.

5. F-, H-пара есть пара Френкеля. F- и H-центры имеют зарядовое состояние такое же, как и анион в узле решетки. Поэтому эти центры называются электронейтральными по отношению к решетке.

6.  $\alpha$ -центр представляет собой анионную вакансию решетки.

7. I-центр – ион галоида вида  $X^-$ , где X – атом галоида, расположенный в междоузлии.

8.  $\alpha$ -, I-пара – также пара Френкеля. Но  $\alpha$ - и I-центры имеют зарядовое состояние, отличное от зарядового состояния аниона в узле и междоузлии решетки. Поэтому эти центры называются заряженными по отношению к решетке.

9. Автолокализованная дырка в релаксированном состоянии называется  $V_k$ -центром и представляет собой молекулярный ион галоида вида  $X_2^-$ , расположенный в двух анионных узлах решетки и с центром молекулы, совпадающим с центром симметрии двух соседних узлов решетки.  $V_k$ -центр в решетке имеет единичный положительный заряд относительно заряда двух соседних анионов в узлах, поэтому и называется автолокализованной дыркой.

10. Автолокализованная дырка в нерелаксированном состоянии называется B-центром и представляет собой молекулярный ион галоида вида  $X_2^-$ , расположенный в двух анионных узлах решетки и сильно возбужденный колебательно. B-центр так же, как и  $V_k$ -центр в решетке, имеет единичный положительный заряд и называется автолокализованной дыркой.

11. Автолокализованный экситон может существовать в нескольких структурных состояниях, из которых экспериментально выделяются по крайней мере двухгалоидный центральносимметричный и двухгалоидный нецентральносимметричный. Автолокализованный двухгалоидный центральносимметричный экситон представляет собой  $V_k$ - или B-центр с локализованным в его поле электроном.  $V_k$ -центр автолокализованного двухгалоидного нецентральносимметричного экситона смещен относительно центра симметрии двух соседних узлов решетки. Автолокализованный двухгалоидный экситон с ядром в виде  $V_k$ -центра обычно обо-

значается аббревиатурой АЛЭ или STE. Автолокализованный двухгалоидный экситон с ядром в виде В-центра – I-STE. Центральносимметричный автолокализованный двухгалоидный экситон обозначается как on-STE, нецентральносимметричный – off-STE.

12. Разделенные пространственно компоненты первичных пар могут преобразовываться в более сложные дефекты. F-центры, например, преобразуются в  $F_1^j$ -центры:  $F_2$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2^-$ ,  $F_3$ ,  $F_3^+$ ,  $F_3^-$  и тому подобные центры (существует и другая система обозначения этих центров: M,  $M^+$ ,  $M^-$ , R,  $R^+$ ,  $R^-$  и т. д.). Конечным продуктом коагуляции центров является образование коллоидных центров: наноразмерных металлических частиц. F-,  $F_1^j$ -центры могут создавать комплексные дефекты при взаимодействии с дефектами, существовавшими в кристалле до облучения.

13. Разделенные пространственно компоненты первичных пар преобразуются в устойчивые центры при условиях эксперимента. H-центры, например, преобразуются в устойчивые  $V_2^-$ ,  $V_3^-$  и тому подобные центры посредством вторичных реакций H – друг с другом, I-,  $V_k$ -центрами или существовавшими до облучения дефектами решетки.

Возможны и другие состояния первичных дефектов. Например, нет сомнений в существовании одногалоидного состояния экситона, представляющего собой электрон, локализованный на релаксированной дырке (N-STE) на одном анионном узле решетки. Однако экспериментального проявления такого состояния еще не найдено. Также очевидна возможность существования автолокализованных экситонов различной степени релаксации и симметрии. Исходные дефекты могут быть структурными элементами первичных дефектов. После образования первичные дефекты могут преобразовываться в более устойчивые путем взаимодействия друг с другом и с предварительно введенными дефектами решетки.

## 2.2. Электроны и дырки

Каждый связанный электрон системы имеет некоторый уровень энергии. Энергия ионизации уровня часто называется энергией связи электрона на уровне. Вид волновой функции зависит от поля сил, в котором электрон находится. В валентном приближении все электроны атома в основном состоянии можно разделить на две группы.

1. Электроны, потенциал которых определяется только ядром и остальными электронами своего атома (остовные электроны).

2. Электроны, потенциал которых определяется также и полем атомов окружения (валентные электроны).

К группе остовных электронов можно отнести все электроны изолированных атомов и электроны внутренних оболочек атомов в молекулах и в конденсированном состоянии вещества. К группе валентных электро-

нов относятся электроны внешних электронных оболочек неизолированных атомов, которые обеспечивают возникновение химической связи и в значительной степени коллективизируются в поле всех ядер системы.

Многие процессы, стимулированные радиацией в твердом теле, определяются количеством созданных электронных возбуждений: электронно-дырочных пар, экситонов. Поэтому для количественных оценок эффективности процессов необходимо знание количества (концентрации) электронов в зоне проводимости и дырок в валентной зоне. Количество созданных электронно-дырочных пар  $N_{eh}$  можно оценить из соотношения

$$N_{eh} = \Delta E_r / E_{eh}, \quad (2.1)$$

где  $\Delta E_r$  – поглощенная образцом энергия радиации,  $E_{eh}$  – средняя энергия, расходуемая на образование одной электронно-дырочной пары.

Падающий на среду поток радиации доминирующую часть своей энергии расходует на возбуждение и ионизацию атомов среды. Каждая частица потока радиации передает свою энергию атомам среды до тех пор, пока ее энергия не станет меньше необходимой для ионизации (возбуждения). Точно так же теряют свою энергию в среде вторичные частицы, созданные при взаимодействии налетающей частицы радиации с атомами среды. В случае передачи энергии диэлектрической среде минимальные энергии, которые могут быть переданы среде при возбуждении, находятся в пределах от  $E_1$  до  $E_3$  (рис. 2.2). Результатом передачи энергии является

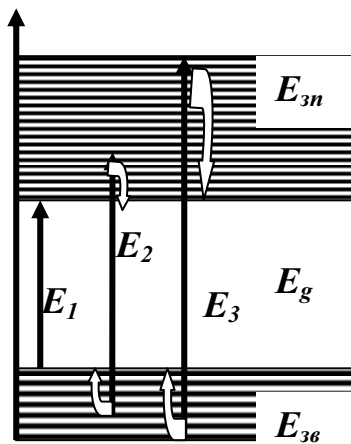


Рис. 2.2. Схема возможных переходов валентных электронов в диэлектрике при возбуждении потоком радиации

образование электрона в зоне проводимости шириной  $E_{3n}$  и дырки в валентной зоне шириной  $E_{3e}$ . Минимальная энергия, которая может быть передана среде для возбуждения, равна ширине запрещенной зоны  $E_g$ . Меньшие значения энергии частиц потока радиации (или вторичных) уже не расходуются на возбуждение атомов, вся их энергия передается среде на нагревание.

Очевидно, электроны верхней части зоны проводимости, так же как и дырки нижней части валентной зоны, опускаются до дна зоны проводимости (поднимаются до потолка валентной зоны), передавая свою энергию также на нагрев среды. Отсюда нетрудно увидеть, что для создания одной электронно-дырочной пары необходима некая средняя между  $E_1$  и  $E_3$  энергия.

Таким образом, потери энергии первичных и размножение вторичных частиц происходит до тех пор, пока их энергии будет достаточно для создания электронно-дырочной пары. При большом количестве возбуждений вероятности переходов из любого подуровня валентной зоны на любой подуровень зоны проводимости равны. Поэтому при равномерном распределении уровней в зоне средняя энергия образования одной электронно-дырочной пары может быть определена как

$$E_{eh} = 0,5 E_{зв} + E_g + 0,5 E_{зн}. \quad (2.2)$$

На самом деле плотность электронных состояний в зоне распределяется сложным образом, в простейшем случае – параболической зависимостью. Плотность состояний у дна зоны низка и растет по мере смещения к потолку зоны. Поэтому оценку энергии образования сделать трудно. Поскольку ширина валентной зоны меньше ширины зоны проводимости (см. табл. 2.1), принято считать, что энергия образования электронно-дырочной пары  $E_{eh}$  в диэлектриках равна  $1,5...2 E_g$ . В полупроводниках принято считать, что  $E_{eh} \approx 3...4 E_g$ .

Таблица 2.1

*Значения ширин запрещенной  $E_g$ , валентной  $E_v$  зон и сродства к электрону  $\chi$  некоторых ЩГК, эВ*

Кристалл	$E_g$	$E_v$	$\chi$
LiF	14,2	6,1	0
NaF	11,7...11,9	4,9	...
KF	11,4	3,7	0,1
RbF	10,3...10,4	1,6...3,1	0,1
CsF	9,8...10,0	1,7...2,9	...
LiCl	9,4	4,5...5,0	0,1
NaCl	8,8	3...4	...
KCl	8,7	2,7	0,2
RbCl	8,3	2,3	0,5
CsCl	8,3	1,8	...
LiBr	7,5	4,8	0,2
NaBr	7,1	3,8...5,5	0,4
KBr	7,4...7,5	2,6	0,7
RbBr	7,3	2,9	0,7
CsBr	7,2	2,1	...
LiI	6,2	...	1,4
NaI	5,9	...	1,5
KI	6,3	2,8	1,0
BrI	6,3...6,4	3,1	1,0
CsI	6,0	2,4...2,5	0,7

Средняя концентрация электронов или дырок в зонах в любой момент времени определяется скоростями их создания и рекомбинации.

Поскольку время жизни их в свободном состоянии мало, то и концентрация их в зонах на много порядков меньше создаваемых в единицу времени. Например, в ковалентном кристалле (алмазе) эффективное время жизни электрона  $\tau_{эф}$  имеет величину около  $10^{-9}$  с, подвижность электрона  $\mu_e \approx 10^3 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . В диэлектрике  $\text{SiO}_2$  –  $\tau_{эф} \approx 10^{-12}$  с,  $\mu_e \approx 1 \dots 10 \text{ см}^2\text{В}^{-1}\text{с}^{-1}$ . Поэтому проводимости этих кристаллов различаются на 6 порядков. Отметим, что электронная (дырочная) проводимость диэлектриков и полупроводников в очень сильной степени зависит от дефектности материала. Дефекты могут быть источниками носителей заряда или их ловушками, а также влияют на подвижность носителей.

Электрон, переведенный из валентной зоны в зону проводимости, называется зонным электроном. Зонный электрон быстро релаксирует, опускаясь ко дну зоны проводимости. Затем в результате взаимодействия с решеткой кристалла преобразуется в полярон, т. е. в электрон, окруженный локальной поляризацией решетки. Движение полярона рассматривается как движение электрона с некоторой эффективной массой, отличной от массы свободного электрона.

Подобным образом можно представить и движение дырки, образованной радиацией. Движение зонной дырки также обуславливает электропроводимость материала. Образованная зонная дырка релаксирует, всплывая к потолку валентной зоны. Однако дальнейшая релаксация дырки существенно отлична от таковой для электрона. Зонную дырку в щелочногалогидном кристалле можно представить в виде отсутствия электрона на ионе галоида, т. е. в виде атома галоида  $X^0$  в узле решетки. Такое состояние оказывается неустойчивым. В результате электрон-фононного взаимодействия происходит релаксация состояния, которая завершается образованием вместе с соседним ионом галоида  $X^-$  молекулярного иона  $X_2^-$ . По мере релаксации дырки ее уровень отщепляется от потолка валентной зоны, происходит автолокализация дырки. Последнее состояние называется автолокализованной двухгалогидной дыркой, способной существовать продолжительное время. Смещение автолокализованной двухгалогидной дырки возможно только при передаче энергии, достаточной для активации процесса. Ее миграция происходит путем серии последовательных единичных скачков из узла в соседний узел. Об автолокализованной двухгалогидной дырке как дефекте решетки и ее свойствах будет сказано ниже.

Поскольку движение автолокализованной дырки является термически активированным, то ее подвижность может быть определена из соотношения Эйнштейна

$$\frac{\mu}{D} = \frac{e}{kT}, \quad (2.3)$$

где  $\mu$  – подвижность,  $D$  – коэффициент диффузии,  $e$  – заряд,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – температура. Подвижность автолокализованной дырки  $\mu_p$  при температуре 300 К в кристаллах KCl, NaJ, KJ равна  $\approx 1 \cdot 10^{-10}$ ,  $1 \cdot 10^{-3}$ ,  $4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2 \text{ В}^{-1} \text{ с}^{-1}$ , соответственно. Как видно из сравнения, подвижность автолокализованной дырки на 3...10 порядков ниже, чем подвижность электрона. Подвижность зонной дырки близка к подвижности зонного электрона.

Автолокализация дырки представляет собой многостадийный процесс. За время  $\approx 10^{-14} \dots 10^{-13}$  с энергия зонной дырки уменьшается в результате ее взаимодействия с оптическими, а затем акустическими фононами. Через  $\approx 10^{-11} \dots 10^{-10}$  с завершается образование двухгалоидной дырки. Естественно, подвижность дырки уменьшается в процессе автолокализации. Часто дырку до момента автолокализации называют «горячей дыркой». За время локализации дырка может пройти достаточно большой путь, что может привести к реализации реакций рекомбинации, возбуждению свечения. В табл. 2.2 представлены для примера значения длин пробега  $R$  «горячей дырки» в различных кристаллах и произведения длин пробега на сечения захвата дырки  $\sigma$  ловушкой (центром рекомбинации). Как следует из таблицы, до автолокализации дырка успевает пройти путь от десятков до тысяч постоянных решетки. Поскольку каждый акт смещения дырки является случайным, среднее смещение дырки от места ее рождения оказывается равным 3...10 постоянных решетки.

Таблица 2.2

*Значения длин пробега  $R$  «горячей дырки» в различных кристаллах и произведения длин пробега на сечения захвата дырки  $\sigma$  ловушкой*

Кристалл	$R \sigma 10^{-20}, \text{ см}^{-3}$	$R, a$
KCl – Tl	1,4	60
KCl – Ag	2,1	90
KCl – In	7,0	300
KBr – Ag	4,0	180
NaCl – Ag	1,0	80

Дырочная автолокализация имеет место не только в решетке ЦГК, но и в других широкозонных диэлектриках с решеткой рутила, перовскита, флюорита, в кристаллах с решеткой инертных газов. Барьера для автолокализации дырки в ЦГК нет, но в AgCl он равен 20 meV.

Вероятность автолокализации дырки определяется шириной валентной зоны, которая в свою очередь определяет эффективную массу дырки до автолокализации. Чем шире валентная зона, тем меньше масса свободной дырки. При ширине зоны, равной 10 эВ, масса дырки имеет



величину порядка массы свободного электрона, при ширине 1 эВ – масса дырки значительно больше массы электрона.

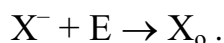
В кристаллах с одним типом решетки (например, ЩГК) чем больше относительный размер иона металла, тем меньше взаимное перекрывание электронных оболочек галоидных ионов, тем меньше ширина валентной зоны, тем больше масса свободной дырки, тем меньше ее скорость, тем больше вероятность автолокализации. В ряду ЩГК ширина валентной зоны изменяется в диапазоне 1...4 эВ.

В кристалле  $MgF_2$  (решетка рутила), где на сегодняшний день автолокализованной дырки не обнаружено, ширина валентной зоны равна 6 эВ.

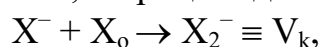
Автолокализация дырки в ЩГК осуществляется в диапазоне 0,1...2,3 пс, сравнимом с периодом колебаний продольных оптических фононов (125 фс в NaCl).

В ЩГК создание молекулярного дырочного полярона можно представить в виде последовательности следующих событий:

1. Создание при поглощении энергии  $E$  одногалоидной свободной дырки в виде ионизованного иона:



2. Автолокализация дырки в результате возникновения ковалентной связи между свободной дыркой и рядом расположенным ионом галоида  $X^-$ , находящимся в узле решетки, – процесс димеризации:



где  $V_k$  – общепринятое обозначение автолокализованной дырки.

3. Релаксация решетки в области создания димера, т. к. образованная двухгалоидная дырка занимает два соседних галоидных узла решетки с расстоянием  $r$  между ионами галоида меньшим, чем расстояние между ними в решетке ( $d$ ). Например, в LiF  $d = 2,84$ ;  $r(V_k) = 2,01$  А; в RbBr  $d = 4,86$ ;  $r(V_k) = 2,93$  А.

4. Поляризация решетки в области создания димера.

Суммарная энергия автолокализации дырки, например в KCl, равна 1 эВ. Экспериментальные и расчетные значения этой величины совпадают.

### 2.3. Экситоны

Измерениями спектров поглощения тонких слоев чистых кристаллов ЩГК в УФ-области спектра обнаружена сложная структура полос. Поскольку поглощение очевидно обусловлено самим кристаллом, но не дефектами, такое поглощение называют собственным. Пример такого спектра представлен на рис. 2.3. Показатель поглощения в максимумах полос имеет огромную величину и достигает  $10^4 \dots 10^6 \text{ см}^{-1}$ . Это означает, что всё излучение в этой области поглощается в слоях нанометровой толщины. Измерения спектра фотопроводимости в этой же области

спектра показали, что, по крайней мере, в области первой длинноволновой полосы величина проводимости мала. С повышением энергии квантов (уменьшением длины волны) при достижении энергии, достаточной для реализации межзонных переходов, величина фотопроводимости резко увеличивается.

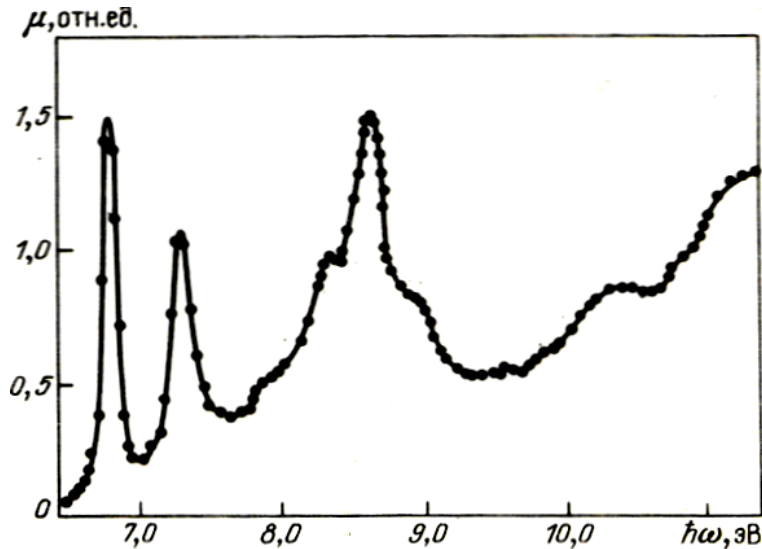


Рис. 2.3. Спектр поглощения кристалла KBr в УФ-области

Описанные эксперименты однозначно свидетельствуют о том, что по крайней мере первая длинноволновая полоса спектра поглощения не связана с переходом электронов из валентной зоны в зону проводимости. Следовательно, этот пик обусловлен созданием в кристалле неких новых электронных возбуждений – экситонов. Экситоном называется электронное возбуждение, обусловленное переходом электрона в состояние, расположенное ниже дна зоны проводимости. Экситон можно представить как связанную электронно-дырочную пару. Экситон является подвижным состоянием. Известно, что создание экситонов приводит к возникновению люминесценции, т. е. экситоны переносят по кристаллу энергию, достаточную для возбуждения центров свечения. Отметим, что в большинстве кристаллов в длинноволновой части УФ-спектра собственного поглощения обнаруживается несколько экситонных полос поглощения. Межзонный переход (переход электронов из валентной зоны в зону проводимости) проявляется в спектре характерным уступом после первых экситонных пиков. Более коротковолновые полосы поглощения в УФ-области связывают с образованием катионных экситонов.

Итак, экситон – это подвижное электронное возбуждение, способное переносить энергию, но не переносящее заряд. В табл. 2.3 приведены примеры положения полос экситонного поглощения и значения ширины запрещенной зоны некоторых ЦГК.

Таблица 2.3

Энергии образования экситонов  $E_{ex}$  ширины запрещенной зоны  $E_g$  в ЩГК

Кристалл	$E_{ex}$ (эВ)	$E_g$ (эВ)
LiF	13,08	13,6
NaCl	7,95	8,60
KCl	7,75	8,70
KBr	6,77	7,40
KI	5,81	6,30
RbCl	7,51	8,20
RbBr	6,60	7,25

Экситон может быть создан не только путем прямого их создания оптическим излучением, но и при встрече зонных электрона и дырки.

Экситон в ЩГК можно представить как дырку (атом галоида) с электроном, локализованным на окружающих атом галоида ионах катионов. Такой экситон называется свободным.

#### Автолокализация экситона

Известно, что любой носитель заряда, электрон или дырка, после создания поляризуют своим полем окружающий их кристалл. Поляризация кристалла означает некоторое уменьшение энергии носителя заряда. Движение такого носителя заряда с переносом поляризации кристаллической решетки отличается от движения свободного носителя. Электрон в созданном им самим поляризационном поле называется поляроном и имеет эффективную массу в полтора раза большую, чем свободный. Дырка изначально имеет большую массу, поэтому способна обеспечить большую степень поляризации решетки и, следовательно, большее изменение эффективной массы. Это приводит к замедлению скорости движения дырки и, в конце концов, к остановке движения. Результатом такого процесса является создание автолокализованной одногалоидной дырки, которая в процессе дальнейшей релаксации преобразуется затем в автолокализованную двухгалоидную. Последняя представляет собой в ЩГК молекулярный ион галоида вида  $X_2^-$ , занимающий два смежных узла решетки. Одногалоидная автолокализованная дырка экспериментально не обнаружена, возможно, из-за малого времени ее существования. Подробно о структуре и свойствах двухгалоидной автолокализованной дырки будет сказано ниже.

Таким образом, носители заряда, электроны и дырки после их создания релаксируют (термализуются, отдают свою энергию решетке), подвижность их падает, появляется энергетический зазор между их энергетическими уровнями и дном зоны проводимости (для электрона)

и потолком валентной зоны (для дырки). Процесс может, по крайней мере для дырки, завершиться полной потерей подвижности, т. е. автолокализацией.

Можно представить, что подобным должен быть процесс релаксации и экситона. Созданный оптически экситон теряет свою подвижность, происходит его автолокализация в основном из-за локализации дырочного компонента до состояния однополоидного, ядром которого является один атом галоида, затем до состояния, когда ядром экситона становится двухполоидная автолокализованная дырка. Очевидно, между обозначенными крайними вариантами состояний экситона существуют и промежуточные, что обусловлено дискретностью структуры кристалла. Возможно существование экситона с разной степенью автолокализации его дырочного компонента (см. рис. 2.4). До автолокализации экситон может пройти достаточно большое расстояние от места его создания. Длину пробега экситона до автолокализации можно определить из зависимости интенсивности люминесценции кристаллов с введенными центрами свечения от концентрации введенной примеси. Следует знать, что длина пробега экситона до автолокализации зависит от температуры образца. Пример значений величин пробега экситона до автолокализации при разных температурах приведен в табл. 2.4.

Таблица 2.4

*Длина свободного пробега экситона до автолокализации при различных температурах*

Кристалл	$L$ (число постоянных решетки)	$T$ , К
KCl – Tl	2	80
KCl – Tl	20	4,2
KCl – Ag	20	4,2
KI – Tl	235	80
KI – Tl	2 000	5
KI – In	10 000	5

В том случае, когда радиацией создаются разделенные электрон и дырка, экситон может образоваться при захвате электрона полем дырки. Дырка, как уже было сказано, более склонна к автолокализации и организует себе в процессе автолокализации существенно более глубокую ловушку. Вероятность захвата электрона, как более подвижного компонента, дыркой происходит с тем большей вероятностью, чем выше степень автолокализации дырки. Поэтому можно полагать, что при захвате электрона дыркой с большей вероятностью сразу же образуются экситоны с высокой степенью автолокализации.

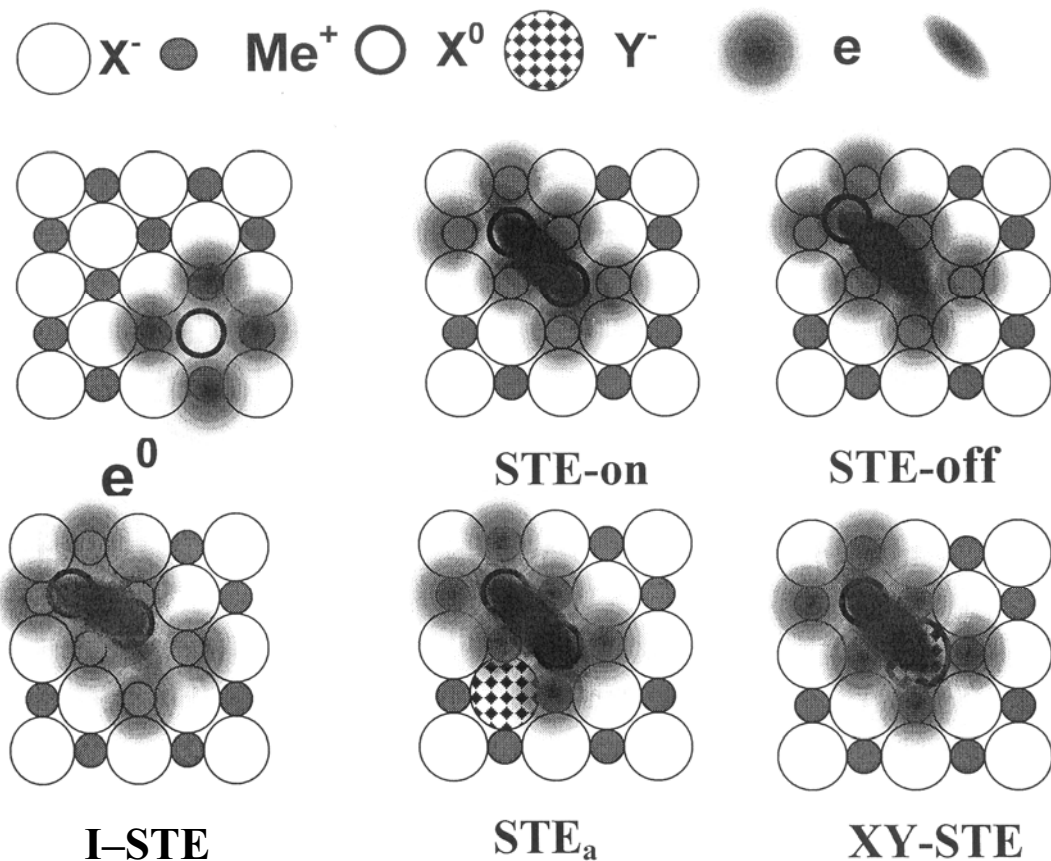


Рис. 2.4. Структура экситонов собственных и связанных с примесью в ЩГК

Захват электрона на автолокализованной дырке происходит за время, зависящее от концентрации электронов в зоне проводимости и при  $N = 10^{17} \dots 10^{18} \text{ см}^{-3}$  равно 10 пс (верхний предел). Связанное состояние автолокализованная двухгалоидная дырка – электрон  $(X_2^- + e)^* \equiv (V_k + e)^*$  представляет собой автолокализованный экситон (АЛЭ).

Таким образом, возникновение ковалентной связи в нековалентной решетке есть одна из основных причин того, что связанное электронно-дырочное состояние является локализованным и имеющим молекулярную протяженность.

### Энергия экситона

В конденсированной системе, которую представляет собой щелочногалогидные кристаллы, ионы галоида ( $X^-$ ) и металла ( $M^+$ ) являются единицами строительного материала. Валентная зона в основном состоянии создана ионами  $X^-$ , имеющими заполненные  $p$  – оболочки ( $p^6$ ). В нулевом приближении нижайшее возбужденное состояние кристалла можно представить как такое, в котором один из его ионов возбужден, а остальные находятся в основном состоянии –  $(X)^* \equiv (X_0 + e)^* \equiv (h + e)^*$ , где  $X_0$  – ионизованный ион галоида, или дырка ( $h$ );  $e$  – электрон.

Если электрон и дырка, находясь в связанном состоянии, локализованы в области пространства, соизмеримого с параметром решетки, такая квазичастица называется экситоном Френкеля, или экситоном малого радиуса.

Используя ряд упрощающих предположений, решение уравнения Шредингера для системы электрон-дырка в твердом теле при  $E < 0$ , т. е. для связанного состояния, дает следующее значение полной энергии, отсчитываемой от дна зоны проводимости:

$$E = E_g - E(n) + E(k) = E_g - m^* e^4 / 2h^2 \xi^2 n^2 + h^2 k^2 / 2M, \quad (2.4)$$

где  $E_g$  – ширина запрещенной зоны;  $m^*$  – приведенная масса экситона  $m^* = m_e m_h / (m_e + m_h)$ ;  $M = (m_e + m_h)$  – масса, определяющая движение экситона, как целого;  $m_e, m_h$  – эффективные массы электрона и дырки, соответственно;  $k$  – волновой вектор;  $hk$  – квазиимпульс АЭ;  $\xi$  – диэлектрическая проницаемость среды;  $n$  – главное квантовое число  $n = 1, 2, 3, \dots$

При  $k \neq 0$  экситон обладает кинетической энергией, величина которой определяется вторым слагаемым в (2.4). Можно говорить о квазичастице, обладающей квазиимпульсом  $hk$ . Кинетическая энергия такой квазичастицы принимает непрерывный ряд значений, образуя экситонную энергетическую зону. В силу трансляционной симметрии кристалла энергия экситона будет передаваться от иона к иону, распространяясь в виде волны, бегущей через весь кристалл. Такие экситоны называются когерентными, или свободными.

Рассмотрим предельный случай. Если в (2.4)  $M$  аномально велика, то скорость движения экситона, определяемая как  $V = hk / M$ , стремится к нулю. Такой экситон неподвижен, или локализован, по терминологии Френкеля. Характер движения такого локализованного экситона осуществляется в виде случайных перескоков с одного узла решетки на другой, что так же, как и при движении волнового пакета, приводит к миграции энергии электронного возбуждения по кристаллу, однако механизм передачи уже не когерентный. Можно говорить о диффузии экситона в кристалле при использовании соответствующего математического аппарата для ее описания.

Ясно, что локализованный экситон определяется заданием не волнового вектора, а узла кристаллической решетки, на которой он локализован.

Из (2.4) очевидно, что при  $k = 0$  спектр возможных значений (см. рис. 2.5) энергии экситона представляет собой ридберговскую последовательность:

$$E_n = E_g - m^* e^4 / 2h^2 \xi^2 n^2, \quad (2.5)$$

$n$  – главное квантовое число.

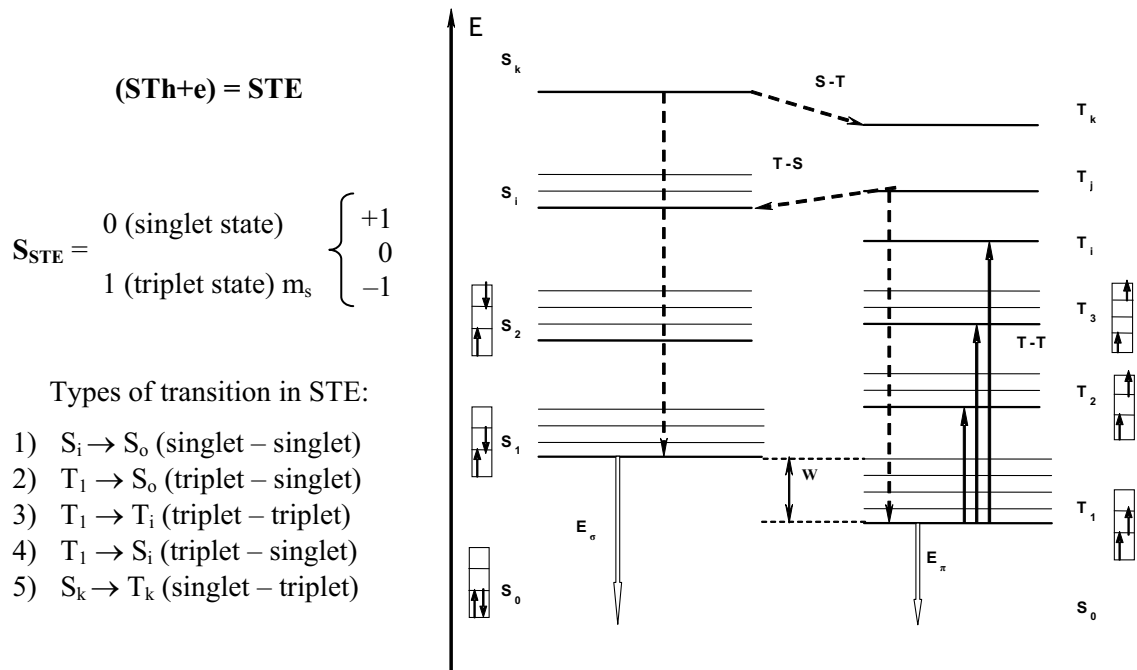


Рис. 2.5. Энергетические уровни АЛЭ

Можно оценить энергию связи АЛЭ  $E$  (эВ) и его эффективный радиус  $R^*$  (см):

$$E = m^*e^4 / 2h^2 \xi^2 \approx m^*13,6 / m_e \xi^2; \quad (2.6)$$

$$R^* = h^2 \xi / m^*e^2 \approx \xi m_e 5,10^{-9} / m^*. \quad (2.7)$$

Оценочные значения этих величин в полупроводниках  $E \approx 10^{-2}$  эВ,  $R^* \approx 10^{-6}$  см, в ЦГК –  $E \approx 1$  эВ,  $R^* \approx 10^{-8}$  см.

В зависимости от величины суммарного спина мультиплетность состояния двухгалоидного АЭ может быть равна единице (при  $s = 0$ ) и трем (при  $s = 1$ ). Следствием этого каждый электронный уровень, характеризующийся значением главного квантового числа  $n$ , расщепляется на два подуровня: синглетный ( $S$ ) и трехкратно вырожденный триплетный ( $T$ ).

Таким образом, последовательность возможных значений энергии АЭ представляется в виде наборов электронных подуровней  $S$  и  $T$ , причем для каждого значения  $n$ , в соответствии с правилом Гунда, триплетный уровень ниже синглетного на величину энергии Ферми  $W$ , которая определяется как

$$E_n(S) - E_n(T) = 2W. \quad (2.8)$$

На рис. 2.6 изображена конфигурационно-координатная диаграмма, представляющая собой энергетические поверхности АЛЭ в основном и возбужденном состояниях (в адиабатическом и гармоническом приближениях).

На рис. 2.6 прямой АВ изображен процесс поглощения энергии экситоном, приводящий к переходу АЛЭ в возбужденное состояние. Последующее радиальное смещение ближайших ионов приводит к смещению минимума энергии АЛЭ в возбужденном состоянии на величину так называемой обобщенной координаты  $Q$ , которая характеризует степень деформации решетки в результате оптического возбуждения АЛЭ.

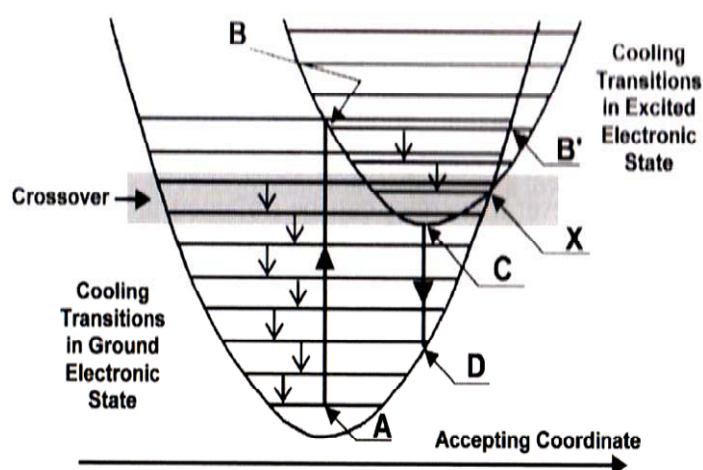


Рис. 2.6. Конфигурационно-координатная диаграмма, представляющая энергетические поверхности АЭ в основном и возбужденном состояниях (в адиабатическом и гармоническом приближениях)

Чем больше при этом изменение  $Q$ , тем больше расстояние между минимумом энергии в основном (А) и релаксированном возбужденном (С) состояниях. Х – точка пересечения двух адиабатических поверхностей, описывающих основное и возбужденное состояния АЛЭ. Прямая CD характеризует излучательный переход из возбужденного состояния в основное.  $(E_{AB} - E_{CD})$  – так называемый стоксов сдвиг, величина которого свидетельствует о степени релаксации решетки в области АЭ, т. е. о величине  $Q$ . Если  $E_{AB} = E_{CD}$ , то изменение  $Q = 0$ . ХА – безызлучательный переход в основное состояние, который является термоактивированным. Величина  $E_{CX}$  – эффективная энергия активации для такого перехода. Параметр  $\Omega = E(AB) / E(XC)$  определяет эффективность безызлучательной или излучательной релаксации АЛЭ. Если  $\Omega \leq 0,25$ , то реализуется процесс  $C \rightarrow D$ . Если  $\Omega \geq 0,5$ , то процесс  $X \rightarrow A$ .

### Типы излучательной конверсии АЛЭ в ЩГК

На рис. 2.7 представлен фрагмент энергетической диаграммы АЛЭ, который содержит два энергетических уровня со значениями  $n = 1$  и  $n = 2$ .

На рис. 2.7  $\Sigma_g^+$  – основное синглетное состояние;  $^1\Sigma_u^+$  – нижайшее синглетное возбужденное состояние ( $n = 1$ );  $^3\Sigma_u^+$  – нижайшее триплетное возбужденное состояние ( $n = 1$ );  $^1\Pi_u^+$ ,  $^3\Pi_u^+$  – более высокие возбужденные триплетное и синглетное состояния, соответствующие ( $n = 2$ ).



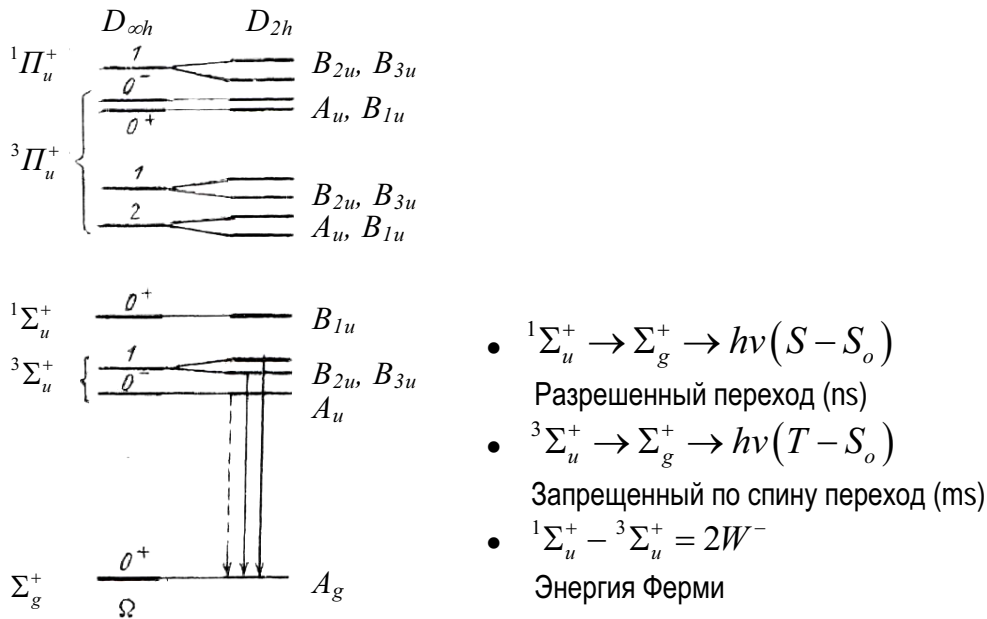


Рис. 2.7. Энергетическая диаграмма АЛЭ в ЩГК ( $X_2^- + e$ )

АЛЭ является эксимером, т. е. центром, существующим короткое время и только в возбужденном состоянии. В процессе релаксации АЭ, независимо от типа его исходной мультиплетности, распадается на два иона галоида  $X^-$  в основном синглетном состоянии  $S_o$  с восстановлением кристаллической решетки.

### Типы релаксации: излучательная и безызлучательная

Излучательная самопроизвольная релаксации АЛЭ имеет место в процессе  $S - S_o$  перехода (синглетное свечение) и  $T - S_o$  перехода (триплетное свечение). Рассмотрим эти переходы.

1.  $S \rightarrow S_o$  излучательный переход может быть описан в виде:

$$S_i \rightarrow S_1 \rightarrow S_o + h\nu \equiv S_o + E_\sigma. \quad (2.9)$$

Как правило, независимо от того, на каком  $S$  уровне первоначально находился электрон, излучение идет с нижайшего возбужденного уровня  ${}^1\Sigma_u^+$  при ( $n = 1$ ) в основное синглетное состояние  $\Sigma_g^+$ . Это объясняется высокой скоростью безызлучательных переходов с высоких синглетных состояний  $S_j \rightarrow S_l$  в силу следующих обстоятельств: 1) из-за малого значения энергетического интервала между соседними уровнями в высоких возбужденных состояниях; 2) из-за смешивания электронно-колебательных уровней разных электронных состояний одной и той же мультиплетности.

Синглетное свечение АЛЭ ( $\sigma$ -свечение) обладает следующими свойствами в ЩГК:

- свечение поляризовано – электрический вектор  $E_\sigma$  параллелен оси галоидной молекулы  $X_2^-$  (дырки), называемой ядром АЭ;

- время жизни АЭ в возбужденном синглетном состоянии (единицы наносекунд) практически не зависит от температуры во всех ЩГК, а малая его величина говорит о разрешенном электрическом дипольном переходе;
  - пик синглетного свечения  $E_\sigma$  лежит в УФ-области спектра и имеет величину стоксового сдвига в ряду ЩГК в пределах 1...3 эВ.
2.  $T \rightarrow S_o$  излучательная релаксация АЭ может быть описана следующим образом:

$$T_j \rightarrow T_1 \rightarrow S_o + h\nu \equiv S_o + E_\pi \quad (2.10)$$

Излучательным является переход из нижайшего трехкратно вырожденного триплетного уровня  $^3\Sigma_u^+$  в основное синглетное состояние  $\Sigma_g^+$ .

Триплетное свечение ( $\pi$ -свечение) обладает следующими свойствами:

- время создания АЛЭ в излучательном нижайшем триплетном состоянии равно в NaCl 50 пс и 210 пс в KI при 4 К;
- свечение поляризовано – электрический вектор  $E_\pi$  перпендикулярен оси молекулярного ядра АЛЭ;
- выход триплетного свечения АЭ в NaI при 7 К равен 1 (1 фотон на одну созданную электронно-дырочную пару), а в KCl – 0,1 относительно NaI. Имеет место следующая закономерность: в ЩГК с тяжелым галоидом и легким металлом наблюдается более высокий выход свечения;

Таблица 2.5

Спектральное положение синглетного  $E_\sigma$  и триплетного  $E_\pi$  переходов в АЛЭ

Crystal	$E_\sigma$ [eV]	$E_\pi$ [eV]
LiF	–	3,50
NaF	4,27	2,70
KF	3,20	2,48
NaCl	5,35	3,36
KCl	–	2,31
RbCl	–	2,23
NaBr	–	4,62
KBr	4,42	2,28
RbBr	4,15	2,20
KI	4,13	3,31
RbI	3,95	3,10

- пик триплетного свечения  $E_\pi$  лежит в более длинноволновой области спектра по сравнению с положением пика синглетного свечения в спектре данного кристалла (см. табл. 2.5) и имеет величину стоксового сдвига в пределах 1,5...5 эВ в ряду ЩГК;
- переход  $T-S_o$  является запрещенным по спину, вероятность его реализации мала. Этим объясняется большое время жизни АЛЭ в триплетном состоянии: от миллисекунд до сотен наносекунд при гелиевых температурах.

### Пространственная структура АЛЭ

В ЩГК, как предположил Канно, возможно существование трех типов АЛЭ, различающихся структурой. В кристаллах первой группы ядро АЛЭ занимает два галоидных узла (АЛЭ он-типа с симметрией  $D_{2h}$ ), в

кристаллах третьей группы – один галоидный узел (АЛЭ off-типа с симметрией  $C_{2v}$ ), второй группы – некоторое промежуточное нецентрально-симметричное положение. Смещение ядра из центральносимметричного положения в нецентральносимметричное приводит к уменьшению степени пространственного перекрытия волновых функций ядра и электрона и, соответственно, к увеличению времени жизни АЛЭ.

В момент автолокализации экситона имеет место нарушение как трансляционной симметрии в области рождения АЛЭ, так и инверсионной симметрии в процессе интеркомбинационного  $S-T$  перехода в АЛЭ. Все это служит причиной возникновения адиабатической неустойчивости, спонтанно приводящей в некоторых ЩГК к образованию АЛЭ off-конфигурации.

Предполагается, что величина энергетического барьера для перехода АЛЭ из on- в off-конфигурацию зависит от спинового состояния АЛЭ и много больше для АЛЭ(S), чем для АЛЭ(T). Именно поэтому АЛЭ(S) не наблюдается в off-конфигурации. Таким образом, предполагается, что, находясь в излучательном S состоянии, АЛЭ во всех ЩГК имеет точечную симметрию  $D_{2h}$ , а в излучательном T состоянии – более низкую. Разная степень релаксации решетки в S и T состояниях предопределяет разную величину запасенной энергии и, соответственно, излучаемой при распаде АЛЭ.

Нагревание кристалла приводит к падению интенсивности  $\pi$ -свечения АЛЭ с ростом температуры по закону:

$$I(T) = I_0 \tau(T) / \tau_r, \quad (2.11)$$

где  $\tau_r$  – радиационное время жизни АЛЭ(T), не зависящее от температуры;  $\tau(T)$  – время жизни АЭ в триплетном состоянии при данной температуре,  $I_0; I(T)$  – интенсивность свечения при гелиевой и данной температуре, соответственно. Пример такой зависимости приведен на рис. 2.8.

Температурная зависимость характеристического времени отжига нижайшего триплетного состояния АЭ описывается уравнением вида

$$\tau(T) = [1 / \tau_r + \nu \exp(-E / kT)]^{-1}, \quad (2.12)$$

где  $k$  – постоянная Больцмана,  $E$  – энергия активации процесса отжига,  $\nu$  – частотный фактор.

Второе слагаемое в (2.12) описывает процесс безызлучательной релаксации АЛЭ. Когда безызлучательный канал становится сравнимым по вкладу с излучательным, наблюдается температурная зависимость времени жизни АЭТ и, следовательно, интенсивности излучательных переходов.

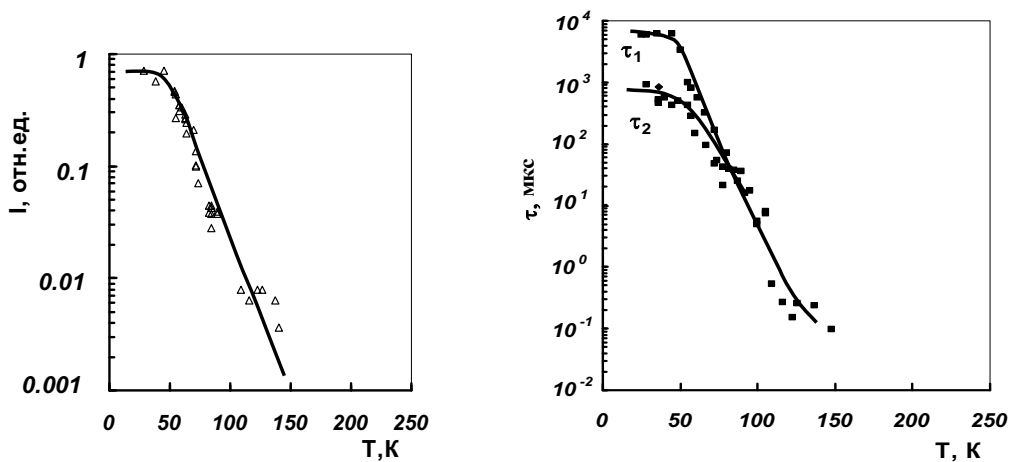


Рис. 2.8. Температурная зависимость времени жизни и интенсивности  $\pi$ -люминесценции АЛЭ в  $MgF_2$

Возможны следующие механизмы тушения свечения АЛЭ(Т) с ростом температуры:

- переход АЛЭ(Т) в основное состояние связан с необходимостью преодоления барьера  $E$ , определяемого положением точки пересечения конфигурационно-координатных кривых двух состояний – основного и возбужденного;
- возможно активируемое температурой преобразование конфигурации АЛЭ. Преобразование сопровождается изменением спектрального положения излучательного  $T-S_0$  перехода, как это показано для кристалла LiF.

## 2.4. Структура F-центров окраски в щелочногалогидных кристаллах

Первые представления о структуре F-центров окраски были составлены еще в 30-е гг. XX в. на основании следующих экспериментов. Было показано, что F-центры в ЩГК могут быть получены не только при облучении, но и при аддитивном окрашивании – нагревании кристалла в парах щелочного металла. Этот факт послужил основанием для заключения о том, что F-центр есть анионная вакансия с захваченным на ней электроном. Таким образом, F-центр можно представить в виде электрона, распределенного по ближайшим к вакансии галоида атомам щелочного металла.

К настоящему времени установлено, что действительно электронная плотность распределения в F-центре в основном сосредоточена в ближайшей к вакансии области. Пример распределения электронной плотности в области F-центра приведен в табл. 2.6.

Таблица 2.6

*Распределение электронной плотности в области F-центра  
в кристалле KCl*

Ион, координата	K <sup>+</sup> (001)	Cl <sup>-</sup> (011)	K <sup>+</sup> (111)	Cl <sup>-</sup> (002)
Относительная плотность распределения электрона в %	83	13	1,3	1,8

Поскольку анионная вакансия имеет положительный эффективный заряд, то F-центр можно рассматривать как квазиатом водорода. Если это так, то должна существовать связь энергии переходов между уровнями квазимолекулы с размерами вакансии. Такая связь была установлена Мольво:

$$a_0^2 \cdot \nu = const, \quad (2.13)$$

где  $a_0$  – параметр решетки,  $\nu$  – частота электромагнитного излучения, соответствующего максимуму полосы.

Структура F-центра подтверждена исследованиями электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Ожидаемый ЭПР спектр F-центра можно представить следующим образом. F-центр имеет один неспаренный электрон и, следовательно, является парамагнитным центром. Уровень этого центра в магнитном поле расщепляется на два, соответствующих двум возможным направлениям спина электрона относительно приложенного поля. Единственный электрон естественно занимает нижний уровень. При поглощении электромагнитного излучения возможен переход электрона с нижнего на верхний уровень. Электрон F-центра находится в поле совокупности магнитных полей всех близко расположенных к F-центру элементарных частиц вещества, которые имеют свой спин, – электронов, ядер. Но все ионы кристалла, допустим щелочногалоидного, имеют полностью заполненные оболочки, результирующий магнитный момент электронов иона равен нулю. Ядра ионов имеют спин, отличный от нуля. Поэтому электрон F-центра находится в поле магнитных моментов ядер. Ближайшими в окружении F-центра являются ядра катионов. Следовательно, магнитное поле в области F-центра будет суперпозицией приложенного внешнего и обусловленного ядрами окружающих ионов внутреннего поля. Спины ядер в свою очередь ориентируются внешним магнитным полем, что обуславливает образование набора дискретных результирующих магнитных полей  $M$  ядер ближайших к F-центру 6 катионов:  $M = \sum m_j$ , где  $m_j$  – проекция магнитного момента ядра катиона на направление приложенного поля. Таким образом, электроны F-центров в кристалле оказываются в магнитных полях различных дискретных значений напря-

женности. Это должно проявляться в расщеплении уровня электрона F-центра на ряд дискретных. Очевидно, это расщепление, называемое сверхтонким, может быть использовано для получения информации о структуре окружения F-центра.

Расщепление уровней F-центра в магнитном поле определяется выражением

$$\Delta E = g\mu H = h\nu, \quad (2.14)$$

где  $H$  – напряженность магнитного поля,  $\mu$  – магнетон Бора,  $g$  – фактор, близкий к 2 (так и называется,  $g$ -фактор), который является характеристикой парамагнитного центра,  $h\nu$  – энергия кванта электромагнитного излучения, необходимая для перевода электрона на вышележащий уровень.

Условие резонансного перехода между уровнями парамагнитных центров при напряженности магнитного поля  $\sim 1$  А/м выполняется в диапазоне гигагерцовых частот. Поэтому чаще всего в ЭПР спектрометрах используются резонаторы с частотой  $\nu = 35$  Гц (8 мм СВЧ диапазон). Спектр резонансного поглощения образца с парамагнитными центрами, помещенного в резонатор, измеряется в координатах: коэффициент поглощения – напряженность магнитного поля при постоянной частоте электромагнитного поля. Область поглощения представляет собой набор отдельных линий, соответствующих переходам  $\Delta E_i$  электрона F-центра в магнитных полях, которые являются результатом суперпозиции внешнего поля и полей, окружающих F-центр ядер катионов.

Рассмотрим для примера спектр поглощения F-центра в кристалле KCl. Ближайшим окружением F-центра являются 6 катионов  $K^+$  с ядром, имеющим спин  $3/2$ . В магнитном внешнем поле ядра катионов ориентируются таким образом, что проекции их спинов на направление внешнего поля могут быть равными  $3/2, 1/2, -1/2, -3/2$ . Результирующее магнитное поле в каждом конкретном F-центре определяется суммой их магнитных моментов любой из возможных комбинаций: 1) все спины 6 ядер катионов направлены вдоль внешнего поля,  $M = 6 \cdot 3/2 = 9$ ; 2) спины 5 ядер катионов направлены вдоль внешнего поля, проекция спина одного ядра равна  $1/2$ :  $M = 5 \cdot 3/2 + 1/2 = 8$ ; 3) спины 4 ядер катионов направлены вдоль внешнего поля, проекция спинов двух ядер равна  $1/2$ :  $M = 4 \cdot 3/2 + 2 \cdot 1/2 = 7$  и т. д. Нетрудно увидеть, что всего имеется 19 комбинаций возможных суммарных магнитных моментов, окружающих F-центр катионов. Поэтому следует ожидать, что в спектре ЭПР сверхтонкого поглощения должно наблюдаться 19 линий. Можно определить и число возможных размещений проекций спинов ядер для получения каждого из перечисленных суммарных моментов. Соотно-

шение числа размещений равно для перечисленных комбинаций (рис. 2.9):

1:6:21:56:120:216:336:456:546:580:546:456:336:216:120:56:21:6:1.

Результаты экспериментальных исследований хорошо соответствуют ожидаемым, что является доказательством структуры центра.

Так же хорошо известно, что в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов структура F-центра подобна описанной для ЩГК. В кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$ ,  $\text{BaF}_2$  с решеткой флюорита,  $\text{MgF}_2$  с решеткой рутила F-центр представляет собой вакансию иона фтора с электроном, распределенным преимущественно на окружающих ионах металла.

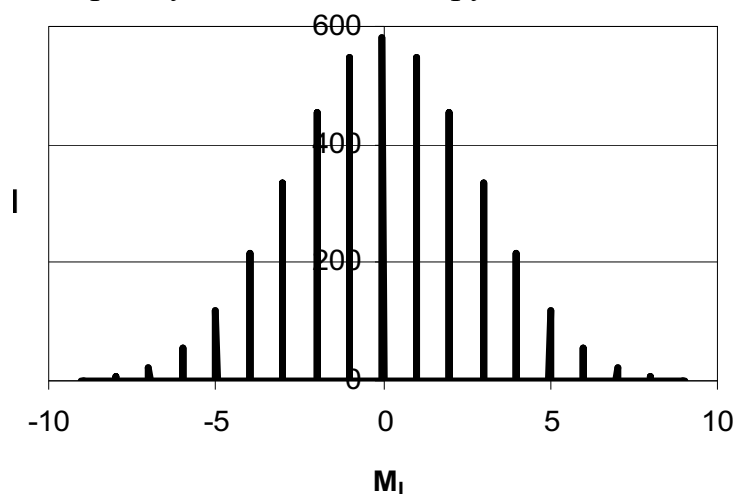


Рис. 2.9. Теоретически ожидаемое соотношение линий парамагнитного поглощения в кристалле KCl

Особенность структуры F-центра в кристалле фторида магния в сравнении с ЩГК заключается в том, что положение максимума полосы поглощения F-центров в  $\text{MgF}_2$  зависит от направления зондирующего света относительно оптической оси кристалла. При распространении света вдоль оптической оси максимум приходится на 4,86 эВ, а при распространении света перпендикулярно оптической оси – на 4,68 эВ. Это связано с тетрагональным строением решетки кристалла, что обуславливает наличие анизотропии поглощения.

## 2.5. Свойства F-центров

Облучение кристаллов жесткой радиацией приводит к их характерному окрашиванию вследствие наведения радиационных дефектов. Наличие радиационных дефектов в большинстве кристаллов щелочных и щелочноземельных металлов проявляется в наличии характерных полос поглощения в спектре. Основные полосы поглощения, в том числе обусловленные F-центрами окраски, находятся в видимой спектральной об-

ласти, поэтому наличие центров окраски проявляется в видимом окрашивании прозрачного кристалла до облучения. Этим обусловлено принятое название радиационных дефектов в оптически прозрачных кристаллах центрами окраски. Пример наведенного радиацией спектра поглощения в кристалле KBr приведен на рис. 2.10. Спектр поглощения содержит явно различимые F-, H-, I-,  $\alpha$ -полосы. В видимой спектральной области поглощения наибольшей полосой в спектре при умеренных дозах облучения является F-полоса, обусловленная F-центрами окраски. Поэтому цвет кристалла определяется преимущественно F-центрами окраски. Каждому облученному кристаллу свойственен свой характерный цвет.

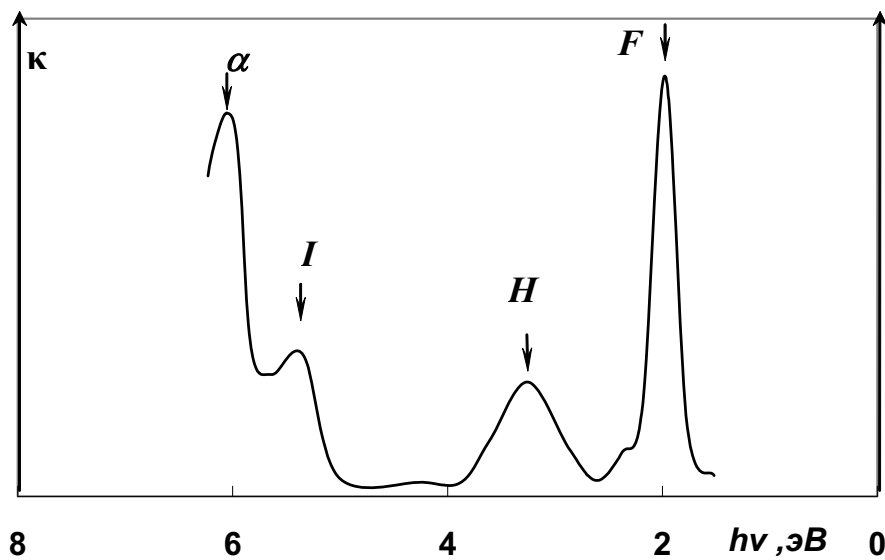


Рис. 2.10. Спектр наведенного поглощения в кристалле KBr, облученном рентгеновским излучением при 4,2 К

Обусловленные центрами окраски полосы поглощения характеризуются следующими параметрами: положение полосы и полуширина полосы на полувысоте, свойственные каждому кристаллу для каждого центра. В табл. 2.7 приведены значения положений F-полос поглощения и их полуширин для щелочногалоидных кристаллов. Нетрудно представить, что площадь полосы поглощения связана с концентрацией центров, ответственных за поглощение. Для определения концентрации центров пользуются так называемой формулой Смакулы:

$$n_d = 0,87 \cdot 10^{17} \cdot \frac{1}{f} \cdot \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \cdot \kappa_{\max} \cdot H, \quad (2.15)$$

где  $n_d$  – концентрация центров поглощения, обычно рассчитываемая на  $1 \text{ см}^3$ ;  $f$  – значение величины силы осциллятора;  $n$  – показатель погло-



щения материала в максимуме полосы поглощения;  $H$  – полуширина полосы поглощения в эВ;  $\kappa_{max}$  – показатель поглощения в максимуме полосы в  $\text{см}^{-1}$ .

Таблица 2.7

*Характеристики полос поглощения F-центров в ЩГК, эВ*

Кристалл	T = 5 К		T = 300 К	
	$E_{max}$ , эВ	$\Delta E$	$E_{max}$ , эВ	$\Delta E$
LiF	5,08	0,61	4,93	0,80
NaF	3,71	0,37	3,59	0,47
NaCl	2,75	0,26	2,65	0,46
KCl	2,30	0,17	2,20	0,37
RbCl	2,04	0,15	1,95	0,34
CsCl	2,17	0,13	2,08	0,35
NaBr	2,35	0,29	2,26	0,57
KBr	2,06	0,16	1,97	0,43
RbBr	1,85	0,14	1,76	0,36
CsBr	1,95	0,14	1,80	0,31
NaI	2,06	0,26	3,36	0,50
KI	1,87	0,14	2,01	0,36
CsI	1,72	0,15	1,63	0,36

Все величины формулы хорошо определяются экспериментально известными методами. Трудность представляет определение величины силы осциллятора. Для известных центров поглощения в определенных средах, например красителей в растворах, сила осциллятора может быть определена экспериментально сопоставлением определенной по формуле концентрации и реально введенной в раствор. Для центров окраски сделать это трудно. Но возможно определение концентрации центров и другими способами. Тогда силу осциллятора можно найти из сопоставления разными методами определенной концентрации. К настоящему времени достаточно хорошо определены значения сил осцилляторов для некоторых центров, хотя и с некоторыми приближениями. Например, значения сил осцилляторов для F-полос в кристаллах галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов находятся в диапазоне 0,7...0,8.

Полуширина полосы поглощения центра всегда зависит от температуры образца. Поэтому для корректного определения концентрации центров окраски в кристалле необходимо проводить полные измерения формы полосы с тем, чтобы можно было определять ее полуширину. Обойтись без сложной процедуры полных измерений спектра можно, воспользовавшись следующим приемом. Известно, что полуширина полосы поглощения при температуре  $T$  связана с ее величиной при нулевой температуре ( $T = 0$ ) следующим соотношением:

$$H^2(T)/H^2(0) = \text{cth}(h\nu/2kT), \quad (2.16)$$

где  $H(0)$  – полуширина полосы поглощения при нулевой температуре, под которой понимается температура в диапазоне 4...20 К;  $\nu$  – частота зондирующего излучения;  $h$  и  $k$  – постоянные Планка и Больцмана, соответственно.

Указанное соотношение получено из описания возможных изменений формы полосы при рассмотрении возможных переходов в конфигурационных координатах. Предполагается, что конфигурационные кривые для уровней основного и возбужденного состояний имеют параболический вид.

Отметим также, что с ростом температуры имеет место смещение полос поглощения в сторону больших длин волн. Смещение полосы с ростом температуры можно объяснить увеличением средней величины параметра решетки при нагревании кристалла.

Переход электрона из возбужденного состояния F-центра в основное сопровождается люминесценцией. Как и следует ожидать, максимум полосы люминесценции F-центров смещен в красную область. Например, в кристалле KBr максимум полосы поглощения, обусловленной F-центрами при 20 К приходится на 2,06 эВ, люминесценции – на 0,95 эВ. С ростом температуры интенсивность люминесценции резко уменьшается. Например, в кристалле KCl выход интенсивности люминесценции F-центров почти не зависит от температуры вплоть до  $\approx 100$  К и резко, почти до нуля, падает при повышении температуры до 150 К. Столь резкое снижение выхода люминесценции объясняется возможностью перехода электрона из возбужденного состояния в зону проводимости из-за пересечения конфигурационных кривых возбужденного состояния и уровня дна зоны проводимости.

Созданные F-центры сохраняются лишь частично. Большая часть их исчезает в короткое время после создания. Пример кинетики релаксации концентрации F-центров после возбуждения кристалла импульсом радиации наносекундной длительности при различных температурах представлен на рис. 2.11. Температурно-временная зависимость релаксации имеет сложный характер. Но хорошо выделяются следующие свойства:

1. С повышением температуры образца от азотной растёт скорость уменьшения F-полосы в области коротких времен.
2. С повышением температуры образца растёт доля оставшегося после начального спада концентрации F-центров.
3. С повышением температуры начинается и ускоряется процесс спада концентрации F-центров в области больших времен.

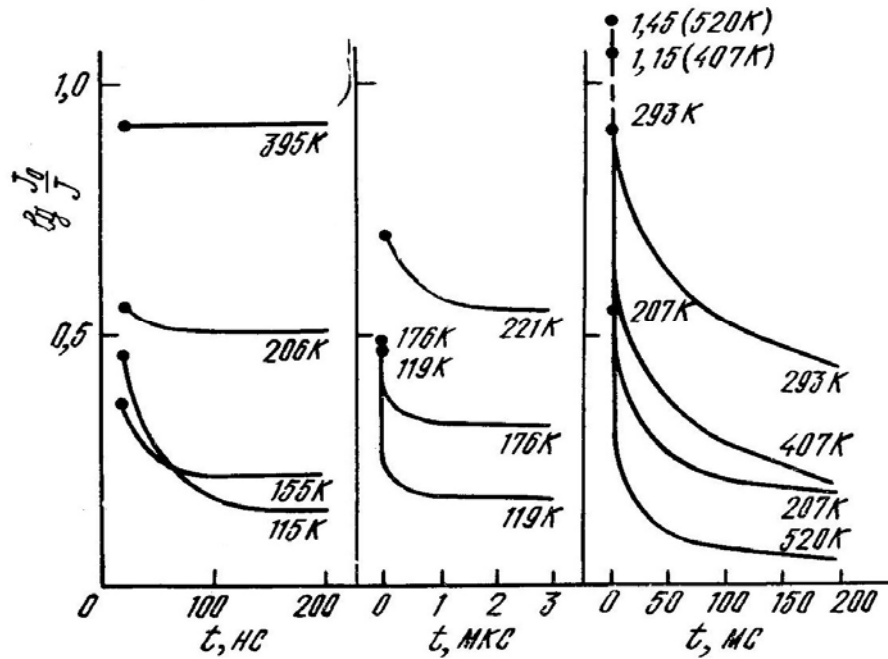


Рис. 2.11. Кинетические кривые релаксации F-центров после воздействия импульса радиации наносекундной длительности в кристалле KCl при различных температурах

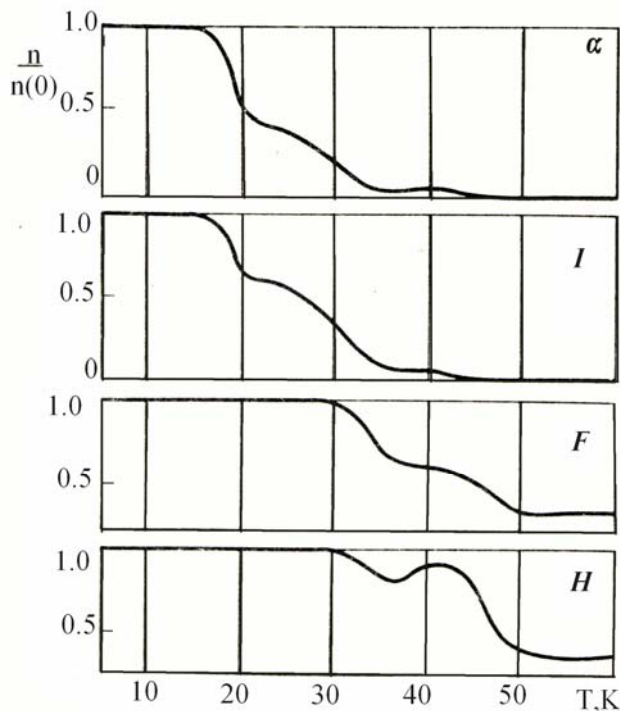


Рис. 2.12. Кривые отжига  $\alpha$ -, I-, F-, H- центров окраски в кристаллах KCl, облученных при 5 K рентгеновским излучением

Нагревание облученного кристалла с наведенными F-центрами приводит к отжигу созданных центров. Температура отжига зависит от того, при какой температуре были созданы F-центры. На рис. 2.12 представлены результаты исследования термического изохронного отжига  $\alpha$ -, I-, F-, H-центров окраски в кристаллах KCl, облученных при 5 K рентгеновским излучением.

Отжиг F-центров имеет многостадийный характер, сопровождается изменениями и концентрации H-центров. Это свидетельствует о том, что изменения концентрации происходят одновременно с обоими компонентами пары Френкеля. Отжиг F-центров сопровождается восстановлением кристаллической решетки. Это

подтверждается экспериментально: создание дефектов при облучении приводит к увеличению объема кристалла (создаются пары Френкеля), нагрев – к восстановлению. Следовательно, отжиг есть результат рекомбинации F-центра с дефектом, представляющим собой второй компонент пары Френкеля, дырочный центр окраски. Как будет показано ниже, с ростом температуры имеет место преобразование дырочных центров окраски в более стабильные, т. е. температура отжига F-центров определяется стабильностью дырочного компонента.

Здесь же показаны кривые отжига  $\alpha$ -, I-пар, которые также являются комплементарными дефектами пары Френкеля, но заряженными по отношению к заряду узла решетки.

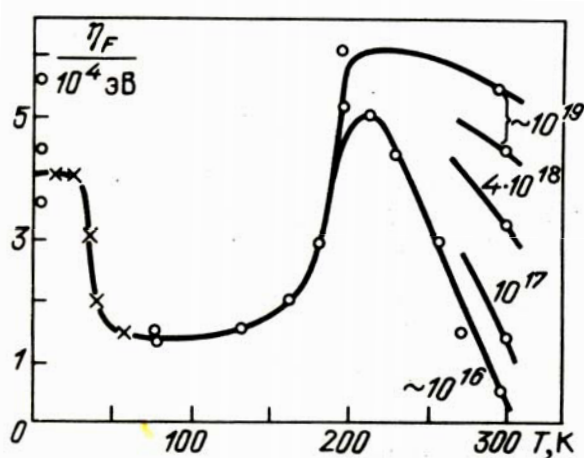


Рис. 2.13. Зависимость эффективности накопления F-центров от мощности поглощенной дозы облучения. Мощность дозы показана в  $\text{эВ}/\text{см}^3\text{с}$

Стабильность наведенных F-центров зависит от дозы облучения, мощности дозы облучения. На рис. 2.13 показано, что температурная зависимость числа наведенных F-центров при стационарном облучении в области высоких температур в сильной мере зависит от мощности дозы облучения. F-центры, накопленные при больших мощностях, дозах облучения, более стабильны. Объясняется это тем, что с ростом мощности дозы облучения, дозы облучения происходит преобразование дырочных центров окраски в более стабильные.

## 2.6. F-центры в кристаллах оксидов металлов

Установлено, что электронные центры окраски создаются и в кристаллах оксидов металлов: MgO, CaO,  $\alpha$  –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и др. Имеются отличия в структуре F-подобных центров окраски в кристаллах оксидов металлов по сравнению с теми, что образуются в ЩГК. В кристаллах оксидов металлов анионом является двухвалентный ион  $\text{O}^{2-}$ . Поэтому на анионной вакансии может быть захвачен 1 либо 2 электрона. При этом образуются F-центры (с двумя электронами на вакансии) или  $\text{F}^+$ -центры (с одним электроном на вакансии).

Оптическое поглощение может быть наведено как путем облучения потоками радиации, так и путем аддитивного окрашивания при высоких

температурах, близких к температуре плавления, в парах металла – катиона. Наиболее заметными в спектрах являются F- и F<sup>+</sup>-полосы. Например, в кристалле α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> доминирующими в спектрах являются F-полоса с максимумом на 6,05 эВ, полушириной 0,42 эВ и F<sup>+</sup>-полосы с основными максимумами на 5,4 и 4,8 эВ, полушириной 0,41 эВ каждая.

Возбуждение светом из области полос поглощения приводит к внутрицентральной люминесценции. Переход из любого возбужденного состояния F<sup>+</sup>-центра обуславливает свечение в полосе с максимумом на 3,8 эВ, F-центров – 3,0 эВ. Независимость спектров свечения F- и F<sup>+</sup>-центров длины волны возбуждения в области соответствующих полос поглощения позволяет использовать этот эффект для исследования полос поглощения. Действительно, спектр возбуждения люминесценции при этом должен полностью совпадать со спектром поглощения соответствующих центров по форме. Известно, что люминесценция измеряется с высокой чувствительностью. Без особых ухищрений с помощью ФЭУ можно измерять потоки люминесценции до 10<sup>10</sup> кв/с. Это означает, что при умеренном квантовом выходе люминесценции и мощности потока возбуждения можно наблюдать свечение центров в количестве 10<sup>10</sup>...10<sup>12</sup>. Поэтому по измеренным спектрам возбуждения можно получать информацию о спектрах поглощения объектов с малым числом центров, т. е. исследовать вид спектра поглощения с высокой чувствительностью. Использование этого эффекта позволяет проводить исследования зависимости изменений спектров поглощения от воздействия

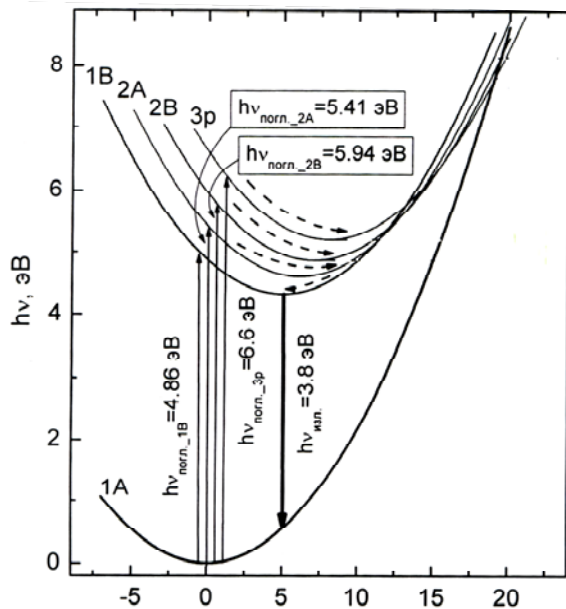


Рис. 2.14. Модель F<sup>+</sup>-центра в конфигурационных координатах

различных факторов при малых количествах центров поглощения или малых изменениях их концентрации.

Комплексными исследованиями наводимых в кристалле α – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спектров поглощения установлено, что F-центрами обусловлено поглощение у в области 203 нм, F<sup>+</sup>-центрами обусловлено поглощение по крайней мере в 4-х полосах: на 4,86; 5,41; 5,94; 6,60 эВ. Возбуждение в любой из этих полос приводит к люминесценции кристалла в области 3,8 эВ, затухающей после возбуждения с одним и тем же характеристическим

временем, равным 2,1 нс. Возможность реализации такого процесса может быть легко объяснена с использованием конфигурационных кривых (рис. 2.14).

Поглощение обусловлено переходами из основного 1А состояния в возбужденные 1В, 2А, 2В, 3р. Излучение же всегда происходит из состояний 1В в 1А из-за того, что точка пересечения уровней 2А, 2В, 3р с уровнем 1В находится ниже точек, на уровнях, соответствующих переходам при поглощении. Поэтому при релаксации после любого поглощающего перехода электрон обязательно из-за пересечения конфигурационных кривых окажется на самом низком уровне, т. е. на уровне 1В.

## 2.7. Сложные электронные центры окраски

С повышением концентрации создаваемых F-центров появляется вероятность их образования в соседних узлах решетки (см. рис. 2.15). Центр, представляющий собой два смежных F-центра, является простейшим из сложных электронных F-агрегатных центров. Такой дефект решетки называется F<sub>2</sub>-центром (или M-центром).

Убедительным доказательством такой структуры F<sub>2</sub>-центра является существование хорошо выраженной квадратичной зависимости между концентрациями наведенных F- и F<sub>2</sub>-центров:

$$n(F_2) = \sigma \cdot n^2(F), \quad (2.17)$$

где  $n(F)$  и  $n(F_2)$  – концентрации соответствующих центров, измеренные в одинаковых условиях в изодозно облученных кристаллах;  $\sigma$  – коэффициент пропорциональности, характеризующий сечение захвата одного F-центра другим.

Подчеркнем, что F<sub>2</sub>-центр образуется и в том случае, если два F-центра окажутся в области, в которой их связь будет безусловно осуществлена. Другими словами, F<sub>2</sub>-центр может быть создан из двух F-центров безусловно, если расстояние между ними будет составлять не одно, а несколько межионных. Это возможно в том случае, если один из F-центров будет находиться в возбужденном состоянии. При этом условие (2.17) также будет выполняться. Подтверждения структуры F<sub>2</sub>-центра были получены из исследований дихроизма поглощения и поляризованной люминесценции. Пример доказательства будет показан ниже. Осью F<sub>2</sub>-центра в ЦГК является направление <110>, в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, галогенидов цезия – <010>. Как и в отдельном F-центре, распределение электронной плотности двух смежных F-центров в ЦГК преимущественно приходится на окружающие их катионы. Очевидно, существует три неэквивалентных направления в распределении электронной плотности в окружении F<sub>2</sub>-центра

(см. рис. 2.16), что обуславливает возможность трех различных электронных переходов при поглощении света  $M_1$ ,  $M_2$ ,  $M_3$ . Поэтому должно наблюдаться три полосы поглощения  $F_2$ -центрами. Одна полоса,  $M_1$ , основная, должна быть обусловлена поглощением света с электрической напряженностью вдоль оси центра, две других полосы – перпендикулярно этой оси. Нетрудно увидеть, что последние две полосы ( $M_2$ ,  $M_3$ ) обусловлены переходами в структуре распределения электронной плотности, близкой к той, которая есть у  $F$ -центра. Поэтому эти полосы должны быть близкими по положению к  $F$ -полосе. Основная полоса поглощения  $F_2$ -центров должна быть сдвинута в длинноволновую область спектра по отношению к  $F$ -полосе, т. к. электронная плотность вдоль оси является более протяженной.

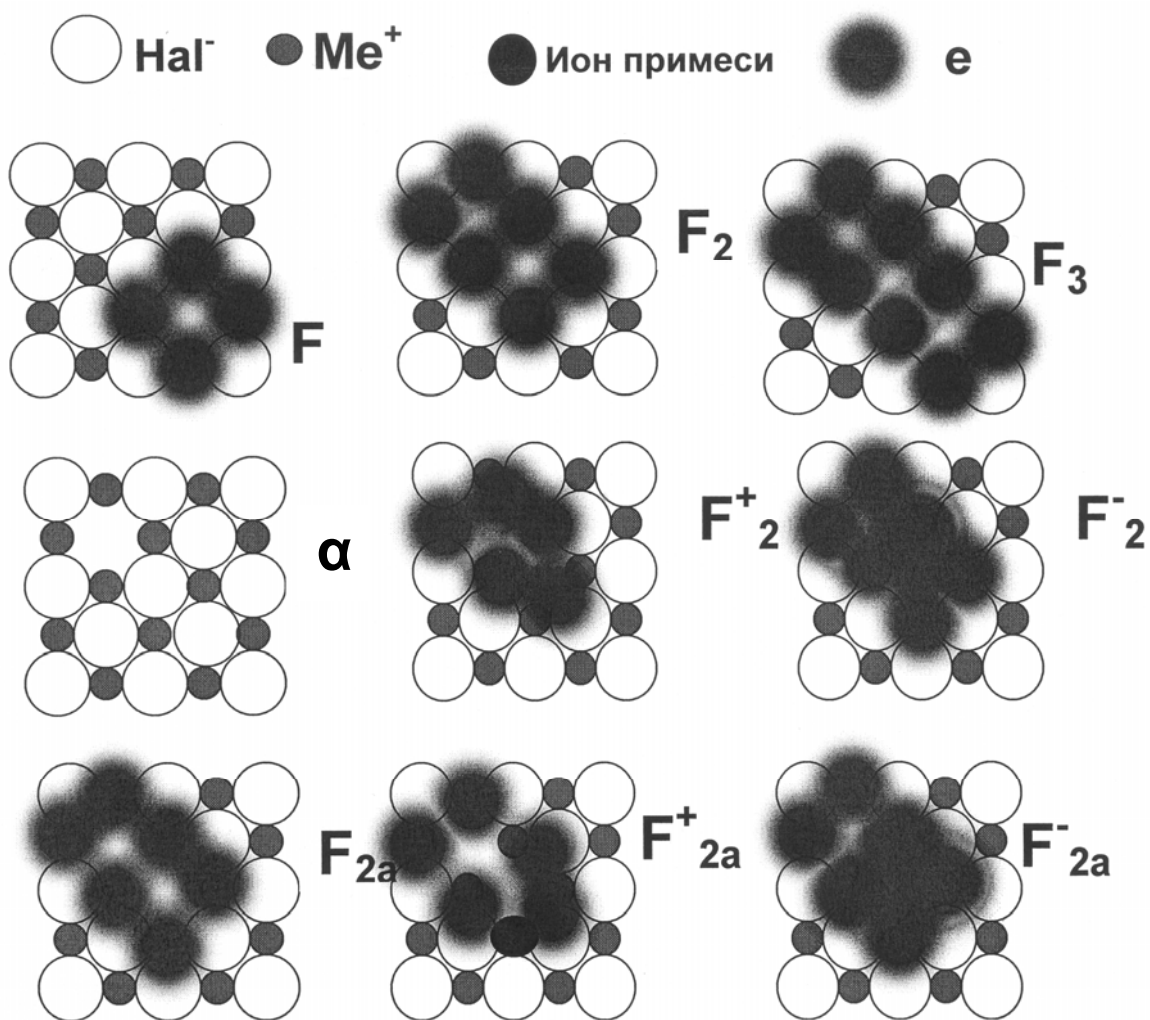


Рис. 2.15. Структура сложных центров окраски в чистых ( $F_2^-$ ,  $F_2^+$ ,  $F_2$ ) и легированных ( $F_{2a}^-$ ,  $F_{2a}^+$ ,  $F_{2a}$ ) ЦГК

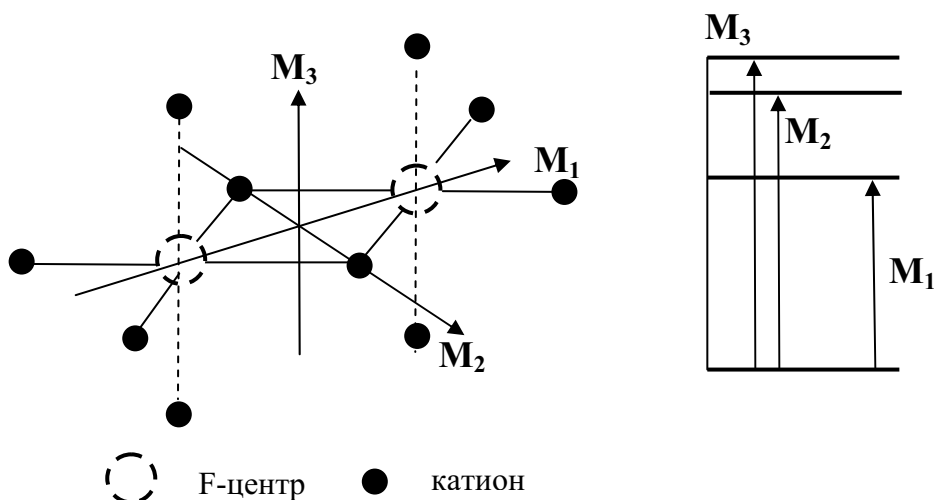


Рис. 2.16. Пространственная и энергетическая структура  $F_2$ -центра в ЦГК

В табл. 2.8 приведены характеристики полос поглощения некоторых агрегатных электронных центров окраски в ЦГК, измеренные при 77 К.

Таблица 2.8

Характеристики основных полос поглощения некоторых агрегатных электронных центров окраски в ЦГК при 77 К, эВ

Кристалл	$F_2 (M)$		$F_3$	
	$E_{max}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ	$E_{max}$ , эВ	$\Delta E$ , эВ
LiF	2,82	0,24	3,96	0,26
NaF	2,47	0,12	3,10	0,13
KF	1,95	0,08	2,35	0,10
NaCl	1,74	0,12	2,28	0,16
KCl	1,53	0,07	1,87	0,09
RbCl	1,41	0,09	1,68	0,09
KBr	1,39	0,07	1,70	0,10
KI	1,23	0,07	1,50	0,10

С дальнейшим увеличением концентрации наводимых радиацией дефектов могут образовываться и более сложные дефекты:  $F_3^-$ ,  $F_4^-$  и т. д. Большой агрегат из F-центров уже является полостью, внутри которой находятся катионы с распределенными на них электронами. Очевидно, по мере увеличения такое состояние становится нестабильным: между атомами металла внутри этой полости возникает прочная металлическая связь, образуется коллоид, наночастица металла в кристалле.

Известно, что коллоидные частицы являются центрами рассеяния света. Спектр рассеяния коллоидными частицами, как это показали Релей и Ми, представляет собой выраженную полосу с максимумом и по-



лушириной, зависящими от размеров рассеивающих частиц. Избирательное рассеивание наблюдается при размерах частиц, превышающих 5 нм. Наиболее заметным и выраженным в спектре является рассеяние частицами с размерами в десятки нанометров. При увеличении размеров коллоидных частиц от 20 до 100 нм максимум полосы рассеивания смещается в кристалле NaCl с 570 до 690 нм.

Образование коллоидных частиц при облучении обнаружено и в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, в кристаллах лейкосапфира ( $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$ ). Размеры частиц алюминия в кристаллах лейкосапфира достигают 50...100 нм. Интересно, что в лейкосапфире наблюдается дихроизм поглощения коллоидными частицами. Обусловлено это тем, что наночастицы в лейкосапфире представляют собой плоские образования, ориентированные перпендикулярно оптической оси кристалла.

Таким образом, облучением можно ввести в кристалл достаточно большое количество наночастиц с контролируемыми размерами для изучения их свойств, а также свойств конденсированной среды с наночастицами.

$F_2$ -центры в ЩГК, кристаллах фторидов щелочноземельных металлов могут выступать в роли центров захвата как электронов, так и дырок. Захват носителей заряда приводит к перезарядке центров. Образуются заряженные  $F_2^-$ ,  $F_2^+$ -центры. В общем виде перезарядка может привести к созданию совокупности различных центров типа  $F_j^i$ -, где  $i$  и  $j$  – заряд и количество элементарных F-центров в сложном электронном центре.

$F_2$ -центры, так же как и их заряженные аналоги, обладают хорошими излучательными характеристиками. Возбуждение кристалла с  $F_2$ -центрами поляризованным светом вдоль оси центра приводит к появлению люминесценции, также поляризованной вдоль этой оси. Например, в кристалле KCl излучение  $F_2$ -центров происходит в полосе на 1,2 эВ. Люминесценция  $F_2$ -центров имеет высокий квантовый выход, который сохраняется и при достаточно высоких, комнатных температурах, время свечения составляет  $10^{-8} \dots 10^{-7}$  с. В табл. 2.9 показаны для сопоставления положения полос поглощения и излучения F- и  $F_2$ -центров в ЩГК.

В кристаллах LiF сложные центры окраски имеют высокую стойкость к фотовозбуждению, могут сохраняться при комнатной температуре в течение нескольких лет. Поэтому кристаллы LiF со сложными центрами окраски являются перспективными материалами для создания оптических лазерных сред. В табл. 2.10 приведены положения полос поглощения  $F_2^i$ -центров в LiF.

Таблица 2.9

Положения полос поглощения и излучения F- и F<sub>2</sub>-центров в ЦГК

Кристалл	F-центр		F <sub>2</sub> -центр	
	Максимум полосы поглощения	Максимум полосы излучения	Максимум полосы поглощения	Максимум полосы излучения
NaF	3,72	1,66	2,49	1,88
NaCl	2,77	0,98	1,74	1,16
KCl	2,31	1,22	1,55	1,17
CsBr	1,93	0,91	1,19	0,85

Таблица 2.10

Положения полос поглощения F<sub>2</sub><sup>i</sup>-центров в LiF

Кристалл	Максимум полосы поглощения (эВ)		
	F <sub>2</sub> <sup>+</sup>	F <sub>2</sub>	F <sub>2</sub> <sup>-</sup>
LiF	1,94	2,85	1,29

Особый интерес представляют исследования сложных центров окраски в кристалле MgF<sub>2</sub>. Кристалл MgF<sub>2</sub> имеет решетку рутила, F<sub>2</sub>-центры в которой могут существовать в четырех различающихся пространственных конфигурациях. В MgF<sub>2</sub> возможно образование F<sub>2</sub>-центров C<sub>1</sub>-, C<sub>2h</sub>-, D<sub>2h</sub>-, C<sub>2v</sub>-симметрии, которые показаны на рис. 2.17.

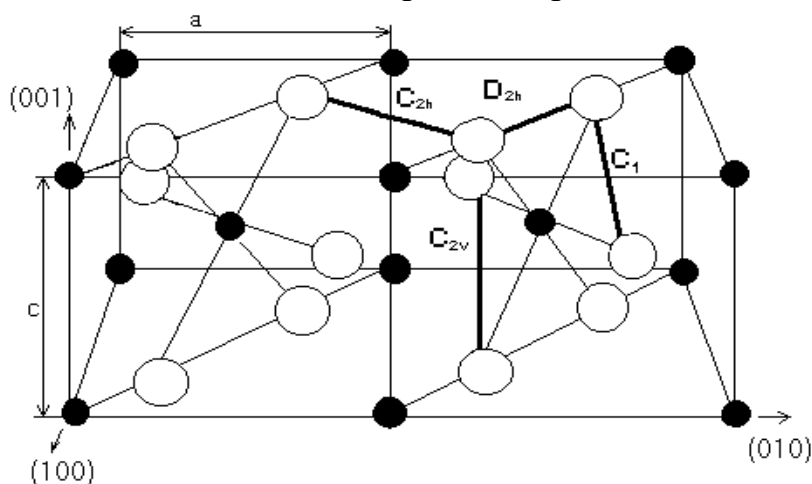


Рис. 2.17. Решетка MgF<sub>2</sub> с четырьмя возможными типами F<sub>2</sub>-центров разной симметрии

Анализ показывает, что вероятность образования F<sub>2</sub>-центров в кристалле MgF<sub>2</sub> может быть представлена как вероятность появления F-центра в одном из узлов окружения другого F-центра. Тогда концен-

трации создаваемых  $F_2$ -центров разной ориентации должны быть в соотношении  $F_2(C_1)-:F_2(C_{2h})-:F_2(D_{2h})-:F_2(C_{2v}) = 8:2:1:2$ .

Экспериментально определенное соотношение явно отличается от предсказанного. Соотношение между концентрациями центров в облученных при температуре выше комнатной достаточно большими дозами кристаллах следующее:  $F_2(C_{2h})- > F_2(C_1)- > F_2(D_{2h})- > F_2(C_{2v})$ . Более того, нетрудно увидеть, что  $F_2(C_{2h})-$ ,  $F_2(D_{2h})-$ ,  $F_2(C_{2v})$  могут преобразовываться каждый в  $F_2(C_1)-$  восемью равновероятными единичными скачками, тогда как существует лишь 1 вариант преобразования единичным скачком  $F_2(C_1)-$  в  $F_2(D_{2h})-$ , по 2 варианта перехода  $F_2(C_1)-$  в  $F_2(C_{2h})-$ ,  $F_2(C_{2v})$ . Следовательно, соотношение между концентрациями наведенных  $F_2$ -центров разной ориентации определяется в основном не статистическим взаимным распределением F-центров и статистикой их взаимной реориентации, а вероятностью их реориентации в более устойчивые конфигурации:  $F_2(C_{2h})- > F_2(C_1)- > F_2(D_{2h})- > F_2(C_{2v})$ . Наименее низкосимметричная конфигурация  $F_2(C_{2v})$ , очевидно, должна быть и наименее устойчивой.

На рис. 2.18 показаны спектры поглощения кристаллов  $MgF_2$  после

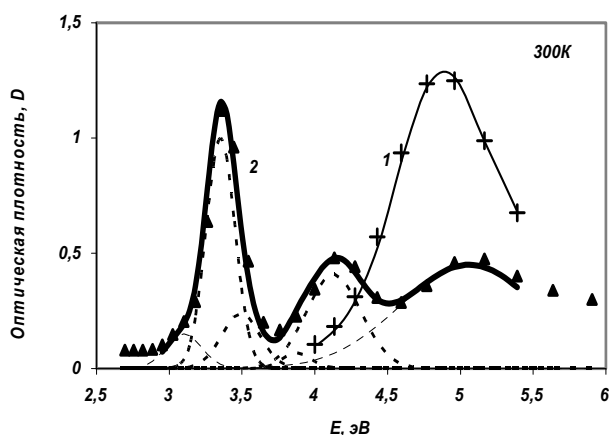


Рис. 2.18. Спектры поглощения кристалла  $MgF_2$  после облучения электронами (1) и после высвечивания линией 253,7 нм ртутной лампы (2)

облучения электронами с энергией 1,2 МэВ дозой  $3 \cdot 10^8$  Рад (кривая 1) и после высвечивания при 300 К линией ртутной лампы 253,7 нм (спектр 2). Видно, что возбуждение F-центров приводит к их разрушению и появлению новых центров, спектр поглощения которых (2) состоит из гауссовых полос с максимумами в области 4,68...5,06; 4,13; 3,87; 3,50; 3,35; 3,10 эВ. Ясно, что в результате оптического возбуждения F-центров создаются сложные электронные центры окраски.

Путем воздействия света, тепла полученный спектр можно преобразовывать таким образом, что соотношение полос изменяется. Появляется возможность выделения одного типа  $F_2$ -центров из совокупности. На рис. 2.19 показаны выделенные в результате фототермических преобразований спектры поглощения  $F_2$ -центров  $C_1-$ ,  $C_{2h}$ -симметрии (кривые 1 и 2) и полученные из спектров возбуждения полосы поглощения  $F_2$ -центров  $D_{2h}$ -симметрии. Посредством фототермических воздействий возможно многократное преобразование  $F_2$ -центров одной симметрии в другую. Существенными являются два обстоятельства:

1. При фототермическом преобразовании центров не происходит их потерь: сумма  $F_i$ -центров ( $F$ - и  $F_2$ -центров разной симметрии) остается постоянной!
2. При фототермическом преобразовании центров не происходит образование заряженных сложных электронных центров.

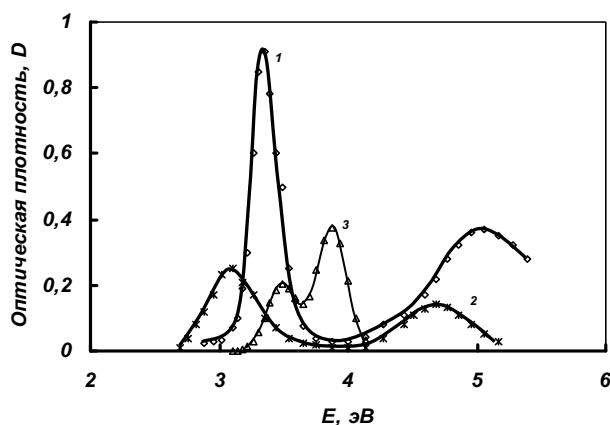


Рис. 2.19. Спектры поглощения  $F_2$ -центров в кристаллах  $MgF_2$ .  
1 –  $C_{2h}$ -симметрия; 2 –  $C_1$ -симметрия;  
3 –  $D_{2h}$ -симметрия

цию осей этих центров относительно кристаллографических направлений кристалла, а также принадлежность полос 5,06 и 4,68 эВ  $F_2(C_{2h})$ - и  $F_2(C_1)$ -центрам, соответственно.

Таблица 2.11

Положение полос поглощения и люминесценции  $F_2$ -центров окраски в  $MgF_2$  при 300 К

Тип центра	Поглощение ( $E$ ; эВ)	Излучение ( $E$ ; эВ)
$F_2(C_1)$	4,68; 3,10	2,10; 2,25
$F_2(C_{2h})$	5,06; 3,35	2,95; 1,44
$F_2(D_{2h})$	3,50; 3,87	2,73; 1,38

Кристалл  $MgF_2$  является анизотропным. Это означает, что в кристалле имеет место естественная анизотропия ориентации  $F_2$ -центров разных типов. Поскольку каждому типу  $F_2$ -центров соответствуют свои хорошо выделенные полосы поглощения и люминесценции, центры являются удобными для изучения их структуры поляризационными методами.

Поглощение и излучение сильно анизотропных центров можно описать с помощью линейных и круговых осцилляторов, жестко связанных с осью симметрии центра. Длинноволновое поглощение приписывают электрическому диполю, ось которого совпадает с осью  $F_2$ -центра, а коротковолновое – электрическому ротатору, плоскость которого перпендикулярна оси центра. Длинноволновое поглощение максимально при

ориентации электрического вектора зондирующего света параллельно оси центра. Люминесценция описывается электрическим дипольным переходом (поляризация совпадает с осью центра).

Рассмотрим для примера расчет азимутальных зависимостей степени поляризации излучения  $F_2$ -центров в кристаллах  $MgF_2$ . Определяются относительные вероятности возбуждения отдельных групп осцилляторов с ориентацией  $i$ , пропорциональные квадрату косинуса угла между направлениями электрического вектора ( $\vec{E}$ ) возбуждающего света и оси осциллятора, если поглощают линейные осцилляторы, и квадрату синуса этого угла, если поглощают круговые осцилляторы. Затем определяются относительные вероятности излучения этих групп осцилляторов в направлении наблюдения. И, наконец, вычисляются относительные интенсивности излучения в направлении регистрации каждой группой осцилляторов параллельно и перпендикулярно  $\vec{E}$  ( $I_{\parallel}, I_{\perp}$ ) как произведение вероятности поглощения на вероятность излучения соответствующих осцилляторов. Суммарные излучения определяются как  $I_{\parallel} = \sum_i I_{i\parallel}$ ,  $I_{\perp} = \sum_i I_{i\perp}$ , а степень поляризации по формуле  $P = (I_{\parallel} - I_{\perp}) / (I_{\parallel} + I_{\perp})$ . Подробно анализ дихроизма поглощения и азимутальных зависимостей степени поляризации излучения описан в монографии П.П. Феофилова.

Рассчитанная таким образом степень поляризации  $P(\alpha)$  для образцов фторида магния, вырезанных в виде пластин параллельно плоскости (001) ( $\alpha$  – угол между  $\vec{E}$  и направлением  $\langle 110 \rangle$ ) и плоскости (100) ( $\alpha$  – угол между  $\vec{E}$  и направлением  $\langle 001 \rangle$ ) для центров  $F_2(C_{2h})$ -симметрии, описывается следующими выражениями:

### 1. Образец вырезан параллельно плоскости (001)

1.1. Длинноволновое возбуждение (полоса  $\sigma$  поляризована, поглощает и излучает электрический диполь):

$$P(\alpha) = 0,5 [\cos^2 2(\alpha - \varphi) + \cos^2 2(\alpha + \varphi)], \quad (2.18)$$

где  $\varphi \approx 12^\circ$  – угол между осью  $F_2(C_{2h})$ -центра и направлением  $\langle 110 \rangle$  кристалла.

1.2. Коротковолновое возбуждение (полоса  $\pi$  поляризована, поглощает электрический ротатор, а излучает электрический диполь):

$$P(\alpha) = -0,5 [\cos^2 2(\alpha - \varphi) + \cos^2 2(\alpha + \varphi)]. \quad (2.19)$$

### 2. Образец вырезан параллельно плоскости (100)

Степень поляризации излучения при длинноволновом и коротковолновом возбуждении описывается одинаковым выражением:

$$P(\alpha) = -\cos 2\alpha. \quad (2.20)$$

Экспериментально азимутальные зависимости степени поляризации излучения измеряются с использованием схемы, представленной на рис. 2.20.

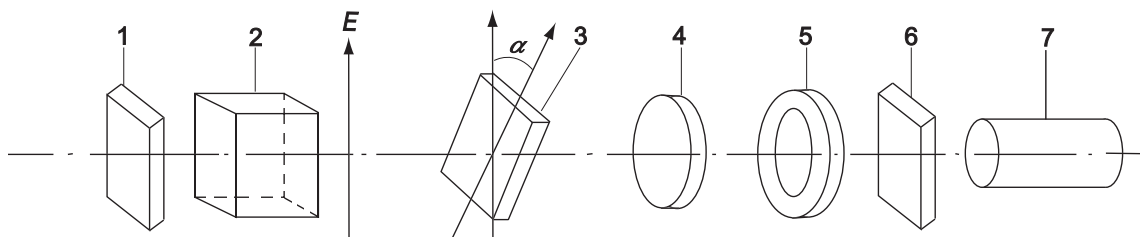


Рис. 2.20. Схема наблюдения для измерения азимутальной зависимости поляризации излучения:

1 – фильтр; 2 – поляризатор; 3 – образец; 4 – линза;  
5 – анализатор; 6 – фильтр; 7 – фотоприемник

Графически рассчитанные зависимости  $P(\alpha)$  показаны на рис. 2.21. Для этих же условий наблюдения степени поляризации, зависимости  $P(\alpha)$  для полосы излучения 2,95 эВ  $F_2(C_{2h})$ -центров в  $MgF_2$  были измерены экспериментально при возбуждении в области 5,06 и 3,35 эВ (рис. 2.21, б). Из сравнения этих результатов с рассчитанными зависимостями можно сделать однозначный вывод: полосы поглощения 5,06 и 3,35 эВ обусловлены  $F_2$ -центрами  $C_{2h}$ -симметрии.

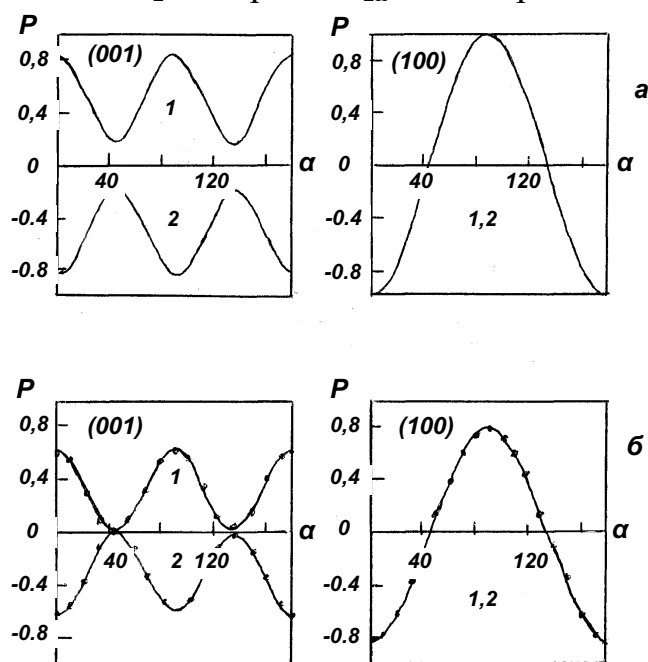


Рис. 2.21. Азимутальные зависимости степени поляризации люминесценции  $F_2$ -центров  $C_{2h}$ -симметрии в образцах кристалла  $MgF_2$ , вырезанных параллельно плоскостям (001) и (100):

а – расчет; б – эксперимент; 1 – длинноволновое возбуждение;  
2 – коротковолновое возбуждение

Поскольку  $F_2$ -центры  $C_1$ -симметрии в кристалле фторида магния имеют 16 возможных ориентаций (рис. 2.17), то суммарная степень поляризации излучения этих центров низка при любых направлениях на-

блюдения. Экспериментальное исследование  $P(\alpha)$  для полосы излучения 2,1 эВ при возбуждении в полосах поглощения 4,68 и 3,1 эВ не выявило зависимости степени поляризации излучения  $P$  от угла поворота  $\alpha$ . Этот факт дает основание отнести полосы 4,68 и 3,1 эВ к поглощению  $F_2(C_1)$ -центрами.

Подобная ситуация имеет место и в кристаллах лейкосапфира ( $\alpha - Al_2O_3$ ). Кристаллы  $\alpha - Al_2O_3$  имеют естественную анизотропию, что обуславливает возможность существования в них четырех типов  $F_2$ -центров. Достаточно обосновано существование двух типов  $F_2$ -центров, один из которых состоит из двух F-центров, расположенных в плоскости, перпендикулярной оптической оси, другой – из двух F-центров, расположенных в смежных плоскостях.

## 2.8. Дырочные центры окраски

Предположение о том, что дырочные центры,  $V_k$ - и H-центр, имеют структуру молекулярного иона галоида, было высказано Гершем, Кенцигом. Было показано, что растворы, содержащие молекулярные ионы галоидов в виде  $X_2^-$ , имеют в спектрах полосы поглощения, близкие по положению к приписываемым  $V_k$ - и H-центрам в облученных ЩГК. Положения же  $V_k$ - и H-полос в кристаллах близки. Некоторое различие в спектрах поглощения  $V_k$ - и H-центров объясняется их разной пространственной структурой.

О том, что  $V_k$ -центр представляет собой автолокализованную дырку, свидетельствуют многочисленные экспериментальные факты. При температурах, когда  $V_k$ -центр становится подвижным, наблюдаются процессы, подобные известным при захвате дырок (термолюминесценция, например).  $V_k$ -центры можно навести облучением лишь в том случае, если в кристалле имеются центры захвата электронов, например, ионы примеси или другие центры окраски.

При делокализации H-центра имеет место исчезновение F-центров, что свидетельствует о том, что H-центр есть «антидефект» F-центра. H-центры образуются в чистых кристаллах одновременно с F-центрами. H-центр называется дырочным центром, хотя его заряд равен заряду узла решетки, в котором он располагается. Но его заряд на единицу меньше заряда двух ионов, из которых он состоит.

Позднее были получены прямые доказательства структуры  $V_k$ - и H-центров методами дихроизма поглощения, ЭПР. Рассмотрим для примера спектр ЭПР  $Cl_2^-$  в кристалле KCl. Как уже было сказано при рассмотрении структуры F-центра, спектр парамагнитного поглощения определяется расщеплением уровня единственного электрона центра в поле магнитных моментов ближайших ядер. Электрон может иметь спин

$m_s = \pm 1/2$ . Это проявляется в том, что в магнитном поле его энергетический уровень расщепляется на подуровни с противоположными направлениями спина. Поглощение энергии приводит к переводу электрона из состояния с низкой энергией ( $m_s = -1/2$ ) в более высокое ( $m_s = +1/2$ ). В молекуле  $\text{Cl}_2^-$  единственный электрон занимает, естественно, состояния с более низкой энергией.

При измерении ЭПР спектра электрон находится не только в поле внешнего магнитного поля, но и в магнитном поле ближайших к нему ядер. Изотоп  $^{35}\text{Cl}$  имеет ядерный спин  $3/2$ . Следовательно, для каждого ядра возможны следующие варианты проекций спина относительно внешнего магнитного поля  $m$ :  $+3/2, +1/2, -1/2, -3/2$ . Для двух ядер центра результирующее магнитное квантовое число может принимать значения  $m_i = m_1 + m_2$ :  $3 = 3/2 + 3/2$ ;  $2 = 3/2 + 1/2 = 1/2 + 3/2$ ;  $1 = 1/2 + 1/2 = 3/2 - 1/2 = +1/2 + 3/2$ ;  $0 = 3/2 - 3/2 = 1/2 - 1/2 = -1/2 + 1/2$ ;  $= -3/2 + 3/2$ ;  $-1 = \dots$ ;  $-2 = \dots$ ;  $-3 = \dots$ . Таким образом, электрон молекулы в кристалле может находиться еще и в 7 вариантах магнитного поля ядер, что приводит к сверхтонкому расщеплению уровней электрона. Из представленных вариантов результирующих магнитных моментов ядер видно, что 7 вариантов получаются в соотношении  $1:2:3:4:3:2:1$ . Поэтому следует ожидать, что ЭПР спектр молекулы  $\text{Cl}_2^-$  в кристалле должен иметь 7 линий с соотношением интенсивностей  $1:2:3:4:3:2:1$  (см. рис. 2.22, б). Действительно, измерения ЭПР спектров кристаллов с  $V_k$ -центрами показали наличие 7 линий в спектре с указанным соотношением их интенсивностей.

Дополнительным аргументом в пользу рассматриваемой структуры молекулы  $\text{Cl}_2^-$  в кристалле является изотопический эффект спектра ЭПР. Дело в том, что в природе имеется два основных изотопа  $\text{Cl}$  –  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ , с относительным содержанием  $0,75:0,25$ . Изотопы  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  имеют одинаковые спины ядер, но несколько отличающиеся ядерные магнитные моменты:  $\mu(^{35}\text{Cl}) / \mu(^{37}\text{Cl}) = 1,2$ . Поэтому спектр ЭПР молекул  $\text{Cl}_2^-$ , состоящих из изотопов  $^{37}\text{Cl}$  в кристалле  $\text{KCl}$ , должен также состоять из 7 линий, но с несколько иными расстояниями между ними. Вероятность образования

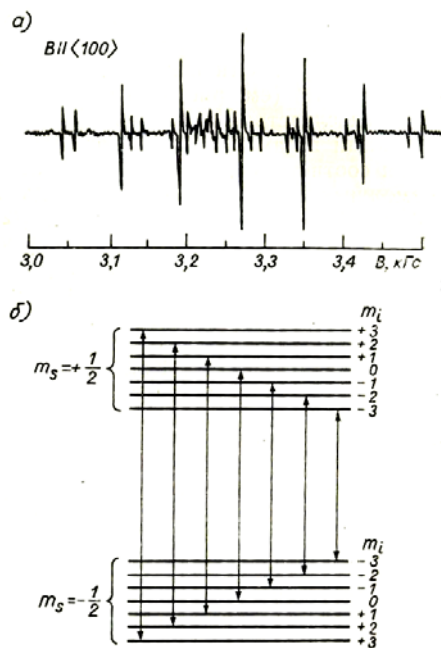


Рис. 2.22. Спектр ЭПР  $\text{Cl}_2^-$ -центра в кристалле  $\text{KCl}$  (а) и схема уровней электрона в поле ядер  $^{35}\text{Cl}$  молекулы



молекул  $\text{Cl}_2^-$ , состоящих из изотопов  $^{37}\text{Cl}$ , мала. Следовательно, и вклад в поглощения этими центрами мал. Существенно больше вероятность образования молекул  $\text{Cl}_2^-$ , состоящих из комбинации изотопов  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$ . Комбинаций суммарных спинов ядер в таких молекулах также 7, но комбинаций суммарных магнитных моментов – 16. Действительно, в таких молекулах суммарные магнитные моменты ядер  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  с одинаковыми спинами не равны. Например, суммарный спин ядер, равный 0, может быть при комбинациях:  $3/2 - 3/2$ ,  $+1/2 - 1/2$ ,  $-1/2 + 1/2$ ,  $-3/2 + 3/2$ . Но для каждой из этих комбинаций суммарный магнитный момент будет разным! Поэтому для таких молекул должно быть 7 групп линий с суммарным соотношением 1:2:3:4:3:2:1, но расщепленных на 1, 2, 3, 4, 3, 2, 1 подуровня, соответственно. Для каждой из 16 возможных комбинаций должен быть свой результирующий магнитный момент.

Таким образом, на основной спектр из 7 линий, обусловленный расщеплением в поле ядер  $^{35}\text{Cl}$ , должен налагаться спектр ЭПР из 16 линий, обусловленный поглощением электронами, находящимися в поле комбинации ядер  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  и только в поле ядер  $^{37}\text{Cl}$ . Поэтому в спектре, на 75 % обусловленном расщеплением в поле ядер  $^{35}\text{Cl}$ , должны наблюдаться дополнительные линии меньшей интенсивности, с другим расстоянием между ними, обусловленные возможностью образования молекул  $\text{Cl}_2^-$  с комбинацией ядер  $^{35}\text{Cl}$  и  $^{37}\text{Cl}$  и еще меньшей интенсивностью – с ядрами из  $^{37}\text{Cl}$ .

На рис. 2.22 представлен ЭПР спектр поглощения  $V_k$ -центрами в кристалле  $\text{KCl}$ , а также схема возможных переходов электрона в поле магнитных моментов ядер, находящихся во внешнем магнитном поле.

Поскольку в эксперименте при измерениях ЭПР спектра можно легко изменять положение кристалла относительно направления магнитного поля, ориентационные зависимости позволяют просто и точно определить направление оси парамагнитного центра. В рассматриваемом случае центр, молекула  $\text{Cl}_2^-$ , очевидно является анизотропным. Величина ЭПР сигнала должна быть максимальной, когда направление внешнего магнитного поля совпадает с направлением оси молекулы. Таким образом, было показано, что в кристалле  $\text{KCl}$   $V_k$ -центры ориентированы точно в направлении  $\langle 110 \rangle$ . Так же ориентированы относительно кристаллографических осей  $V_k$ -центры и в других ЩГК.

Установлено, что образование молекулярного иона  $X_2^-$  ( $V_k$ - или  $H$ -центра) в кристалле приводит к установлению ковалентной связи между ними и существенному изменению их взаимного расстояния. Примеры изменения расстояний между атомами в решетке и в  $V_k$ -центре показаны в табл. 2.12.

Таблица 2.12

Расстояние между ионами галоида в  $V_k$ -центрах

Кристалл	$d, \text{Å}$	$r_e, \text{Å}$
LiF	2,84	2,01
NaCl	3,98	2,64
KCl	4,44	2,61
RbCl	4,65	2,61
NaBr	4,21	3,00
KBr	4,65	2,95
RbBr	4,86	2,93

Примечание:  $d$  – расстояние между ионами галоида в идеальной решетке,  $r_e$  – расстояние между ионами галоида в  $V_k$ -центре.

ЭПР спектр Н-центров подобен наблюдаемому для  $V_k$ -центров. Некоторое отличие заключается в том, что каждая линия спектра Н-центров расщепляется на группы из подобных спектров. Объясняется это тем, что Н-центр в ЩГК имеет в ближайшем окружении вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  близко расположенные ионы галоида. Н-центр представляет собой дефект, структурно подобный  $V_k$ -центру, но в более плотной цепочке. Поэтому Н-центр можно рассматривать как молекулярный ион  $X_2^-$  ( $X$  – атом галоида), расположенный в одном галоидном узле решетки и тесно связанный с двумя соседними вдоль оси  $\langle 110 \rangle$  ионами галоидами. Можно представить структуру Н-центра и как  $X_4^{3-}$ , занимающий три анионных узла решетки. Плотность электронов на центральных анионах выше, чем на периферийных.

Структура  $V_k$ - и Н-центров схематически представлена на рис. 2.23. На этом же рисунке показана схематически дырка (р) и В-центр –  $V_k$ -центр с еще не релаксированным («горячим») ядром.

$V_k$ - и Н-центры имеют выраженные полосы поглощения. Примеры положения  $V_k$ - и Н-полос поглощения  $E_{max}$  приведены в табл. 2.13.

Таблица 2.13

Оптические и термические характеристики  $V_k$ - и Н-центров в некоторых кристаллах

Кристалл	$E_{max}, \text{эВ}$		$\Delta E, \text{эВ}$	$T_p, \text{К}$		$T_d, \text{К}$	
	$V_k$	Н	$V_k$	$V_k$	Н	$V_k$	Н
LiF	3,56		1,20			125	
NaCl	3,28	3,85	1,11	133		168	26...39
KCl	3,40	3,69	0,81	173	10	208	35...46
KBr	3,22	3,26	0,73	143	13	172	31...41
CsBr	3,16	2,84	0,72			140	9...14
NaI	2,87		0,90			58	
KI	3,10	2,78	0,55	93		110	
CsI	3,02		0,35			95	
CaF <sub>2</sub>	3,88		1,00			130	

Примечание:  $T_p, T_d$  – температуры реориентации и разрушения  $V_k$ - и Н-центров.

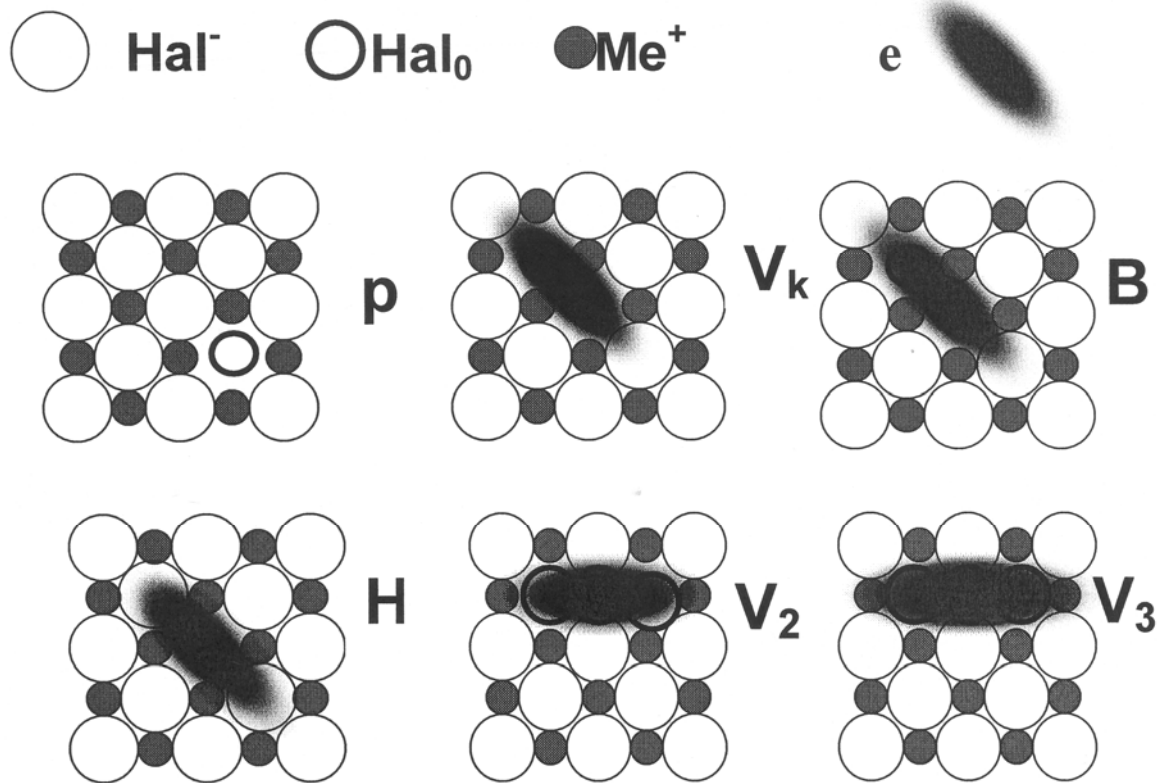


Рис. 2.23. Структура дырочных центров окраски в ЦГК

$V_k$ -центры стабильны после их образования только в области низких температур. При нагревании  $V_k$ -центры становятся подвижными. Движение  $V_k$ -центра в ЦГК можно представить в виде последовательных реориентационных скачков. При нагревании кристалла имеет место повышение амплитуд азимутальных колебаний, колебаний вдоль оси (координата  $Q_1$ ), между ядрами (координата  $Q_2$ ). При азимутальных колебаниях  $V_k$ -центра возможен перенос связи (дырки) на соседний ион галоида с поворотом оси центра на  $60^\circ$ . Такой поворот центра уже есть пространственное смещение центра молекулы  $Cl_2^-$ . Совокупность таких поворотов представляет смещение центра в пространстве. Температуры, при которых появляется возможность реориентации  $V_k$ -центра, для некоторых кристаллов показаны для примера в табл. 2.13. Там же приведены значения температур, при которых реализуется процесс их движения, завершающийся разрушением (исчезновением) центра. Отметим, что в некоторых ЦГК, CsBr например, реориентация центра происходит на  $90^\circ$ .

Нагрев кристалла с H-центрами проявляется также в возбуждении колебаний центра вокруг и вдоль оси. С повышением амплитуды колебаний возможна реориентация центра или его перескок в соседний узел. В отличие от того, что было сказано для  $V_k$ -центров, реориентация H-центра не приводит к смещению его центра относительно начального.

Реориентация Н-центра не приводит к его перемещению в пространстве. Пространственное перемещение Н-центра как целого происходит в результате смещения центра вдоль его оси. При смещении возникает связь переднего смещаемого атома со следующим ионом в цепочке, разрывается связь с ионом, ранее бывшим в составе центра. В табл. 2.13. приведены значения положений полос поглощения Н-центра, температур реориентации и разрушения. Отметим, что энергии активации реориентации  $V_k$ - и Н-центров  $E_p$  (величина энергетического барьера, который нужно преодолеть центру для реализации единичного акта поворота) заметно различаются. Так, для кристаллов KCl и KBr  $E_p(V_k)$  равны 0,44 и 0,40 эВ, а  $E_p(H) - 0,031$  и  $0,037$  эВ, соответственно.

Как следует из сопоставления температур реориентации и разрушения, с повышением температуры кристалла с Н-центрами начинается вращение центров без их смещения в пространстве, затем смещение и движение центров при более высоких температурах.

Движение  $V_k$ - и Н-центров по кристаллу приводит в основном к их исчезновению (разрушению) в результате рекомбинационных процессов. Встреча  $V_k$ -центра с электронным центром (имеющим избыточный отрицательный заряд по отношению к решетке), собственным или примесным, приводит к рекомбинации. Результатом рекомбинации является излучение энергии (люминесценция) или передача энергии решетке (нагрев). Встреча Н-центра с F-центром приводит к восстановлению решетки с более сложным электронным центром, т. е. к его упрощению.

Часть  $V_k$ - и Н-центров преобразуется в более устойчивые дырочные центры при взаимодействии между собой или с дефектами кристаллической решетки. В ЩГК всегда существует достаточно большое количество катионных вакансий. Энергия образования дефектов по Шоттки в ЩГК ниже, чем по Френкелю. При условии термодинамического равновесия в идеальном ЩГК при комнатной температуре существует около  $10^{14}$  см<sup>-3</sup> пар анионных и катионных вакансий. В реальных условиях их еще больше: сохраняется термодинамически равновесная концентрация для более высоких температур, при которых был кристалл в процессе роста и охлаждения. Наличие катионных вакансий способствует преобразованию подвижных при высоких температурах  $V_k$ - и Н-центров в устойчивые центры. Захват на катионной вакансии  $V_k$ - и Н-центров приводит к образованию устойчивых при комнатной температуре и выше комнатной так называемых V-центров, представляющих собой молекулярные ионы типа  $X_3^-$ ,  $X_3^{2-}$ , расположенные в двух анионных и одной катионной вакансиях вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . Имеются свидетельства в пользу возможности существования таких центров, хотя и не столь убе-

дительные, как для  $V_k$ - и Н-центров. Структура некоторых V-центров схематически представлена на рис. 2.23.

В табл. 2.14 приведены положения некоторых V-полос поглощения в ЩГК.

Таблица 2.14

*Полосы поглощения дырочных центров в ЩГК*

Кристалл	Дефект			
	Н	$V_2$	$V_3$	$V_4$
NaCl	3,85	5,56	5,90	...
KCl	3,69	5,32	5,74	4,90
KBr	3,26	4,55	5,39	4,45

В кристаллах фторидов щелочных металлов ( $MeF_2$ ) облучением при низких температурах наводятся дырочные центры окраски, подобные описанным. В кристаллах  $CaF_2$ ,  $BaF_2$ ,  $SrF_2$  методами ЭПР обнаружено образование  $V_k$ -центров, представляющих собой молекулярные ионы галоида  $F_2^-$ , которые ориентированы вдоль оси  $\langle 100 \rangle$ . С несколько меньшей достоверностью показана возможность образования в этих кристаллах Н-центров. ЭПР исследованиями облученных кристаллов  $MgF_2$  показана возможность образования в этих кристаллах  $V_k$ - и Н-центров. Но  $V_k$ - и Н-центры кристаллов фторидов щелочноземельных металлов стабильны только при низких температурах. При повышении температуры  $V_k$ - и Н-центры разрушаются, структура дырочных центров окраски, существующих при температурах близких или выше комнатной, неизвестна. Существенной трудностью в исследованиях дырочных центров окраски в кристаллах  $MeF_2$  является сложность спектров оптического поглощения в области, где они должны проявляться.

Известно, что кристаллы фторидов щелочных металлов при температурах выше температуры делокализации Н-центров являются более стойкими к действию радиации. Это объясняется тем, что преобразование создаваемых радиацией  $V_k$ - и Н-центров в более устойчивые в кристаллах  $MeF_2$  затруднено. Известно также, что совокупность процессов накопления и разрушения хорошо экспериментально контролируемых радиационных дефектов в этих кристаллах подобна известной для ЩГК. Например, в кристалле  $MgF_2$  найдены три ступени отжига созданных радиационных дефектов: при  $T > 60$  К,  $T > 160$  К и  $T > 680$  К. Следовательно, в кристалле  $MgF_2$  должно иметь место разрушение (а значит и существование) при нагревании по крайней мере трех типов дырочных центров. Известен лишь один из них – Н-центр, который разрушается при 60 К.

Как было сказано выше, в ЩГК преобразование создаваемых в начальных актах (или при низких температурах) дырочных центров окраски в устойчивые при условиях эксперимента происходит с участием

этих же центров, других создаваемых радиацией или существовавших до облучения. В ЦГК стабилизация дырочных центров происходит с участием дефектов катионной подрешетки. В кристаллах  $\text{MeF}_2$  такое невозможно: энергия образования дефектов катионной подрешетки много больше энергии образования дефектов анионной подрешетки. Это видно из представленных в табл. 2.15 данных об энергии образования дефектов по Френкелю и Шоттки в ряде кристаллов.

Следовательно, стабилизация дырочных центров при высоких температурах возможна в основном с участием дефектов анионной подрешетки. Такими дефектами могут быть сами  $V_k$ - и Н-центры, ионы (атомы) галоида в междоузлии. Дырочные центры, создаваемые при температурах более высоких, чем температура делокализации Н-центра, непарамагнитны: попытки найти парамагнитные дырочные центры в облученных при высоких температурах кристаллах  $\text{MeF}_2$  оказались безуспешными.

Таблица 2.15

*Энергии образования дефектов по Френкелю в анионной ( $E_{фа}$ ), катионной ( $E_{фк}$ ) и Шоттки ( $E_{ш}$ ) в ионных кристаллах*

Кристалл	$E_{фа}$ , эВ	$E_{фк}$ , эВ	$E_{ш}$ , эВ
NaCl	4,60	2,88	1,88
KCl	3,73	3,46	1,90
KBr	4,17	3,15	1,81
$\text{CaF}_2$	2,63	8,45	7,00
$\text{SrF}_2$	2,39	8,15	6,90
$\text{BaF}_2$	1,92	7,77	6,32
$\text{MgF}_2$	3,20	17,5	7,40

Представляется разумным следующее предположение о структуре устойчивых при высоких температурах центрах. Устойчивые дырочные центры в кристаллах  $\text{MeF}_2$  представляют собой молекулы фтора в междоузлиях. Такие центры непарамагнитны, прочны (энергия связи атомов фтора в молекуле составляет 1,5 эВ), малоактивны оптически (поэтому плохо проявляются в спектрах поглощения). Существенным является то, что молекулы фтора в междоузлиях должны иметь малое сечение захвата электронов и дырок. Поэтому они неактивны во вторичных процессах, протекающих после создания радиацией первичных дефектов.

Образование молекул фтора в междоузлиях возможно несколькими путями. Создание молекулы в междоузлии возможно при встрече двух Н-центров; путем реакций  $V_k$ - и Н-центров с ионами фтора в междоузлиях, введенными вместе с примесными ионами или созданными термодинамически. Возможны и другие более сложные реакции.

Эффективным центром стабилизации  $V_k$ - и H-центров в кристаллах являются ионы примеси в кристаллах. Наличие в ЦГК катионозамещающих ионов приводит к тому, что  $V_k$ - и H-центры локализируются в непосредственной близости от них (см. пример на рис. 2.24), образуя так называемые  $V_{kA}$ - и  $H_A$ -центры. Такие центры имеют более высокую термическую стойкость: разрушаются при температурах на 30...100 К выше, чем  $V_k$ - и H-центры.

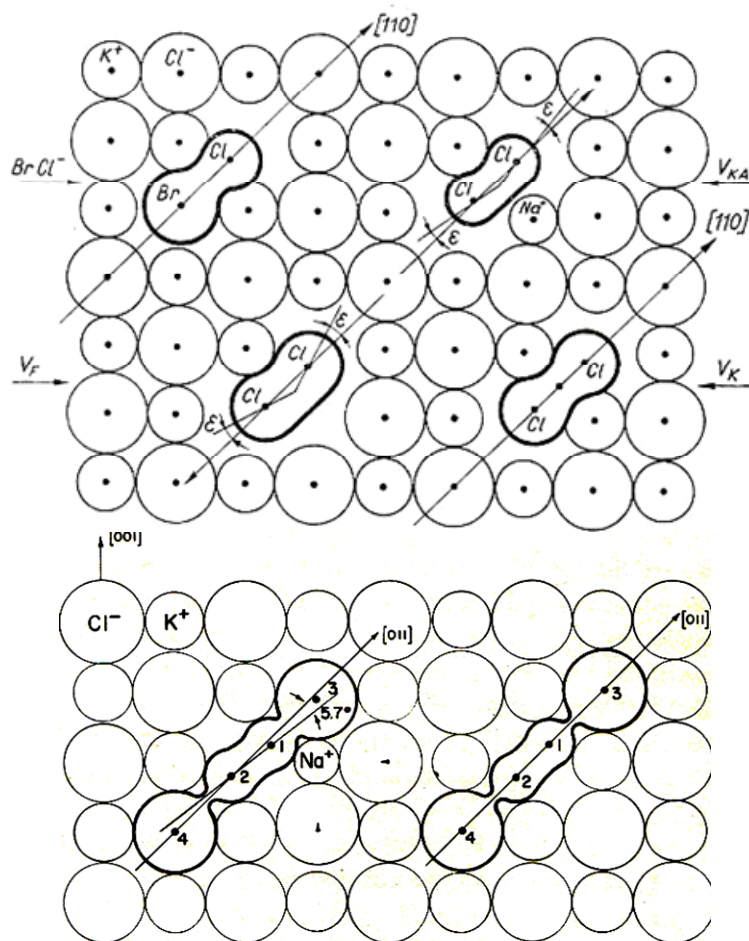


Рис. 2.24. Связанные с примесными ионами дырочные центры в ЦГК

В кристалле с анионозамещающими примесями образуются гетероядерные дырочные центры, представляющие собой молекулярные ионы вида  $XU^-$ , где X и Y – атомы галоида основного состава и примеси (см. пример на рис. 2.24). Эти центры обуславливают появление в спектрах поглощения полосы, близкие по положению к собственным (см. пример в табл. 2.16).

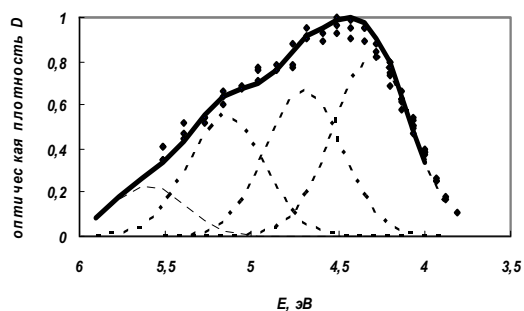
Таблица 2.16

Спектральное положение полос поглощения собственных и связанных с примесью дырочных центров и двухгалоидных экситонов в ЦГК, эВ

Кристалл	$V_k$	$V_{kA}$	$V_{kxy}$	$H$	$H_A$	$H_B^*$	АЛЭ	ЛЭ
KCl	3,40			3,69			1,87; 3,70	
KCl:Na		3,49			3,47			1,76
KCl:I			2,88	2,92 ( $H_{xy}$ )		3,63		1,65; 3,70
KCl:Br			3,25			3,62		1,95; 4,05
KBr	3,22			3,26			1,85; 3,30	
KBr:Na		2,94			3,02			1,5
KBr:I						3,08		1,13*; 3,38*
NaCl	3,28			3,85			2,00; 3,60	
NaCl:Br						3,90		1,75; 3,55
RbCl	3,40			3,66			1,71; 3,70	
RbCl:I								1,50; 3,75

### Задания

1. Покажите, от каких факторов зависит предельная возможность определения концентрации центров окраски из измерений спектров поглощения.
2. Покажите, от каких факторов зависит предельная возможность определения концентрации центров окраски из измерений спектров возбуждения люминесценции.
3. Определите концентрацию автолокализованных экситонов в кристалле  $MgF_2$  по выделенной полосе на 4,2 эВ спектра поглощения, приведенного на рисунке. Принять силу осциллятора, равной 0,8; толщина образца – 2 мм.
4. Найдите соотношение сил осцилляторов приведенных на рисунке выделенных полос поглощения автолокализованных экситонов в кристалле  $MgF_2$ .





5. Найдите значения полуширин приведенных на рисунке выделенных полос поглощения автолокализованных экситонов в кристалле  $\text{MgF}_2$ .
6. Рассчитайте сверхтонкий спектр поглощения  $X_2^-$ -центра, где  $X$  – атом галоида с ядром, имеющим спин  $3/2$ .
7. Рассчитайте ожидаемый спектр сверхтонкого поглощения  $(XY)^-$ -центра, где  $X$  и  $Y$  – атомы галоида со спинами ядер  $1/2$  и  $3/2$ , соответственно, в предположении, что магнитные моменты ядер равны.
8. Определите, сколько полос поглощения должно быть в спектре поглощения  $F_2$ -центров  $C_{2v}$ -симметрии в кристалле  $\text{MgF}_2$ .
9. Докажите закон Стокса, используя конфигурационно-координатную схему.
10. Поясните, почему температура разрушения  $V_k$ -центров в ЩГК выше, чем температура разрушения  $H$ -центров.
11. Постройте зависимость спектральных положений  $F$ -,  $H$ -,  $V_k$ -,  $M$ -центров в спектрах поглощения от параметра решетки в ЩГК. Сделайте анализ полученных зависимостей.
12. Определите характеристические температуры разрушения центров окраски (рис. 2.12). Сделайте анализ полученных результатов.
13. Рассчитайте количество электронно-дырочных пар в единице объема кристалла  $\text{LiF}$ , созданных потоком электронов с энергией  $0,3$  МэВ, пробег которых составляет  $0,26$  мм за  $1$  час, если ток потока электронов составляет  $10^{-6}$  А.

## Глава 3

# ОБРАЗОВАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ

### 3.1. Введение

Существует два основных фундаментальных механизма создания радиационных дефектов в ионных кристаллах. Смещение иона из узла решетки в неэквивалентное состояние (создание пары Френкеля) возможно при столкновении налетающей частицы потока радиации с ионом вещества. Создание пары дефектов возможно также при распаде низкоэнергетического электронного возбуждения, образованного в результате воздействия радиации.

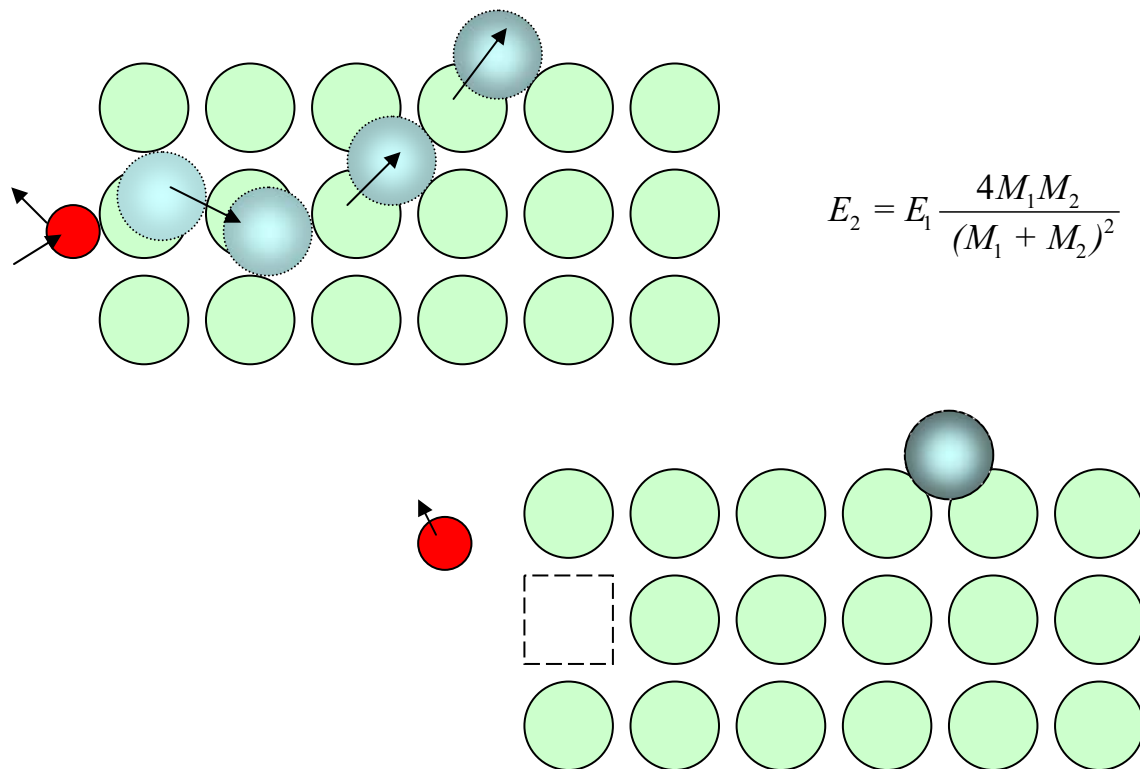
Под образованием первичной пары радиационных дефектов ниже будем понимать создание френкелевской пары различных экспериментально структурных дефектов в результате единичного столкновения или распада электронного возбуждения и только за счет энергии, переданной ионам основы при столкновении или при распаде электронного возбуждения. Согласно такому определению создание пары дефектов представляет собой одноактный процесс, не зависящий от условий эксперимента: тепловая энергия кристалла способствует разделению, аннигиляции, преобразованию компонентов первичных пар, т. е. развитию вторичных процессов, протекающих во времени после создания пары дефектов. Образованные пары генетически связанных дефектов коррелированы пространственно. Функция начального взаимного распределения пар первичных дефектов определяется процессом образования пары и изменяется после образования уже вторичными процессами.

### 3.2. Ударный механизм образования дефектов

При столкновении частицы потока радиации с атомом твердого тела последний может получить достаточную для смещения из угла решетки энергию (см. рис. 3.1). Повреждается при этом и катионная, и анионная подрешетки. В случае ударного механизма вероятность образования дефектов путем смещения атома из узла решетки ( $P_{ок}$ ) является функцией соотношения масс налетающей частицы и выталкиваемого иона ( $m / M$ ), энергии частицы ( $E_m$ ). Максимальное значение  $P_{ок}$  при лобовом столкновении следующее:

$$P_{ок} = \frac{4mM}{(m+M)^2} \beta U (E_m - E_n), \quad (3.1)$$

где  $U(E)$  – ступенчатая симметричная единичная функция, равная нулю при  $E_m$  меньше пороговой для смещения ( $E_n$ ) и единице при  $E_m$  больше  $E_n$ ;  $\beta$  – относительная доля поглощенной кристаллом энергии радиации, переданной ионам в результате столкновений.



*Рис. 3.1. Схема смещения атома при ударном воздействии налетающей частицы*

Как было показано в главе 1, энергия налетающих на мишень частиц передается преимущественно электронам вещества. Менее 1 % энергии передается при столкновениях ядер атомов, т. е. не более 1 % энергии налетающей частицы может быть передано атомам, ионам мишени для их смещения из начальных положений. Поэтому величина коэффициента  $\beta$  не может быть более  $10^{-2}$ .

Вероятность смещения зависит от соотношения масс налетающей частицы и атома вещества, с которым частица сталкивается. В том случае, когда массы сталкивающихся частиц сопоставимы, что бывает при облучении тяжелыми заряженными частицами, например при имплантации, то отношение  $\frac{4mM}{(m+M)^2}$  может быть близко к единице. Однако

чаще приходится встречаться с ситуацией, когда облучение производится потоками частиц радиации с малой массой. В случае облучения потоками протонов это отношение равно  $\approx 0,1$  при столкновениях с атомами

$B \approx 0,01 - Ag, \approx 0,005 - Hg$ . При столкновении налетающего электрона с атомом вещества это соотношение в  $m_p / m_e = 1836$  раз меньше.

Таким образом, вероятность смещения атома из узла решетки имеет величину  $\approx 10^{-3} \dots 10^{-4}$  для протона и  $\approx 10^{-6} \dots 10^{-7}$  для электрона.

В реальной ситуации налетающая частица передает атому лишь часть своей энергии, меняет траекторию движения, передает долю энергии другому атому мишени и т. д. Смещение происходит в том случае, если атом мишени получит при столкновении энергию, превышающую пороговую  $E_n$ . Значения  $E_n$  имеют величину в диапазоне  $10 \dots 100$  эВ для различных твердых тел и атомов.

Отметим, что с повышением энергии налетающей частицы уменьшается вероятность ее соударения с атомами мишени из-за уменьшения сечения их взаимодействия. Например, при увеличении энергии иона дейтерия с 1 до 10 КэВ сечение взаимодействия уменьшается в 5 раз.

Оценим число возможных столкновений налетающей частицы с атомами вещества, завершающихся смещением атомов из равновесных состояний в среде. Пусть для смещения атома из равновесного состояния, например из узла решетки, необходима энергия  $E_d$ . Налетающая частица с энергией  $E_1$  и массой  $m$  может передать атому с массой  $M$  энергию

$$E_2 \leq \frac{4mM}{(m+M)^2} E_1. \quad (3.2)$$

Смещение атома происходит в том случае, если  $E_2 \geq E_d$ . Величина переданной атому энергии определяется углом  $\theta$ , при котором происходит столкновение (см. рис. 3.2).

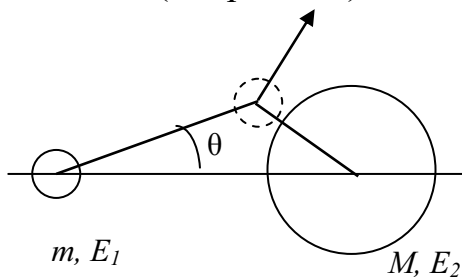


Рис. 3.2. Схема соударений

Для расчета числа возможных столкновений нужно определить величину средней энергии  $E_{cp}$ , передаваемой атому вещества. Нетрудно увидеть, что  $E_{cp}$  зависит от соотношения масс, начальной энергии, вида сталкивающихся частиц. Поэтому в общем виде решение задачи невозможно. Но приближенные оценки могут быть сделаны.

Для случая столкновений налетающих тяжелых заряженных частиц средняя энергия, передаваемая атому, равна

$$E_{cp} = E_d \cdot \ln(E_{2max} / E_d), \quad (3.3)$$

где  $E_{2\max}$  – энергия, переданная атому налетающей частицей при лобовом столкновении. После столкновения налетающая частица продолжает свое движение в новом направлении.

Сечение образования смещения при взаимодействии частицы с атомом в веществе определяется приблизительно следующим выражением:

$$\sigma_D \cong \pi \left( \frac{M}{m} \right) \cdot \frac{Z_1^2 Z_2^2 e^4}{E_1 E_d}, \quad (3.4)$$

где  $Z_1, Z_2$  – заряды налетающей частицы и ядра атома. Тогда средний пробег налетающей частицы между соударениями, который приводит к смещению атомов, равен

$$L_d = \frac{1}{N_0 \sigma_D}, \quad (3.5)$$

где  $N_0$  – число встретившихся на пути движения частицы атомов вещества.

Во время пробега между соударениями частица передает значительную часть своей энергии веществу посредством неупругих процессов, создавая электронные возбуждения. Поэтому к моменту следующего столкновения с атомом энергия налетающей частицы становится значительно меньше.

Из представленных соотношений видно, что длина пробега от столкновения до столкновения обратно пропорциональна сечению взаимодействия частиц для смещения. В свою очередь сечение взаимодействия тем выше, чем больше заряды налетающей частицы и ядра атома и меньше энергия налетающей частицы. Отсюда следует, что пробег между столкновениями тем больше, чем больше энергия налетающей частицы, меньше заряды взаимодействующих частиц.

В табл. 3.1 и 3.2 приведены результаты расчета числа смещенных атомов посредством упругих столкновений в некоторых материалах на одну падающую частицу от ее энергии  $E_I$  и минимальных значений кинетической энергии  $E_0^{min}$  частиц для смещения атома из узла в междоузлие при указанных пороговых энергиях смещения  $E_d$  (энергии, необходимой для смещения атома из узла в междоузлие). Представленные расчеты наглядно демонстрируют зависимости эффективности процесса смещения от  $E_d, E_I$  масс взаимодействующих частиц.

При первичном соударении атому вещества может быть передана энергия, значительно превышающая пороговую для смещения  $E_d$ . Выбитый атом может иметь энергию, достаточную для смещения других атомов. Поскольку ядра атомов обычно имеют большие заряды, энергия выбитого первичного атома обычно тоже мала, то выбитый атом расхо-

дует мало энергии на ионизацию, имеет малый пробег. Значительная доля энергии при вторичных соударениях выбитого атома с другими расходуется на смещение последних из равновесных состояний, на образование новых дефектов структуры. В области движения выбитого атома образуется каскад смещений, высокая локальная концентрация нарушений структуры материала мишени. Поэтому вдоль траектории движения налетающей частицы наблюдается образование разделенных в пространстве областей с высокими локальными концентрациями структурных нарушений, как это схематически показано на рис. 1.7.

Таблица 3.1

*Зависимость числа смещенных атомов посредством упругих столкновений в германии и кремнии на один падающий быстрый электрон при  $E_d = 15$  эВ,  $E_d = 30$  эВ*

Энергия налетающих электронов, МэВ	Число смещений атомов			
	Германий		Кремний	
	$E_d = 15$ эВ	$E_d = 30$ эВ	$E_d = 15$ эВ	$E_d = 30$ эВ
1	4,0	0,7	3,8	1,0
2	7,0	2,2	5,2	1,9
3	9,0	3,3	6,1	2,3
4	10,6	4,2	6,9	2,8
5	11,6	4,9	7,4	3,2
6	12,8	5,4	8,2	3,6

Таблица 3.2

*Зависимость минимальных значений кинетической энергии  $E_0^{min}$  электронов и нейтронов (протонов) для смещения атома из узла в междоузлии при указанных пороговых энергиях смещения  $E_d$*

Кристалл	Смещаемый атом	$E_d$ , эВ	$E_0^{min}$ , кэВ	
			$e$	$n(p)$
Ge	Ge	12...20	320...530	0,17...0,29
Si	Si	11...22	115...330	0,18
Алмаз	C	80	530	0,29
InSb	In	6,0	250	0,14
	Sb	8,0	360	0,20
GaAs	Ga	9,0	230	0,13
	As	9,4	260	0,14
ZnS	Zn	10,0	240	0,13
	S	15...20	200	0,11
CdTe	Cd	5,6	235	0,13
	Te	7,8	340	0,18
MgO	O	60	320	0,17
BeO	O	76	400	0,22

Отметим, что процесс ударного смещения атома в решетке занимает очень короткое время. При кинетической энергии смещенного атома  $\sim 30$  эВ скорость его движения имеет величину  $\sim 10^4$  м/с. Время смещения на расстояние, равное межатомному в решетке ( $\sim 10^{-10}$  м), равно  $\sim 10^{-14}$  с.

Приблизённо оценку вероятности образования дефектов посредством ударного механизма можно сделать следующим образом. Налетающая частица проходит через среду, представляющую собой электронное облако с распределенными в ней в соответствии со строением решетки ядрами. Частица испытывает множество столкновений с электронами среды и редко с ядрами атомов. Показано, что около 99 % всей энергии налетающая частица передает электронной подсистеме и лишь около 1 % – ядерной. Смещение атома происходит в том случае, когда налетающей частицей будет передана ядру энергия, превышающая энергию связи атома в решетке. Энергия связи атома обычно составляет величину более 10 эВ. Следовательно, смещение атома произойдет, если энергия налетающего электрона имеет величину около  $10^5$  эВ, протона – около  $10^2$  эВ. Таким образом, энергетические затраты на образование радиационного дефекта посредством ударного механизма имеют величину около  $10^7$  эВ для электрона и  $10^4$  эВ для протона. Для гамма и рентгеновских квантов энергетические затраты такие же, как и для электронов, поскольку первичным актом взаимодействия квантов с веществом является создание высокоэнергетических электронов. Энергетические затраты на образование радиационного дефекта тяжелыми заряженными частицами, нейтронами близки к таковым для протонов. Большая часть энергии налетающих тяжелых заряженных частиц, нейтронов все равно будет передана электронной подсистеме.

### **3.3. Образование дефектов при распаде электронных возбуждений**

Пары дефектов Френкеля в ионных кристаллах могут быть созданы в результате распада низкоэнергетических электронных возбуждений, экситонов. Это интересное явление, зарегистрированное как открытие нового физического явления, было обнаружено одновременно Хершем, Пули, Витолом, Лушиком и Эланго в 1966 г. Оказывается, слабые возмущения электронной подсистемы с малыми массами ее частиц способны приводить к тому, что появляются дефекты кристаллической решетки, происходит смещение тяжелых атомов из узлов решетки.

Прямыми экспериментами было показано, что возбуждение кристаллов излучением в области собственного (экситонного и более коротковолнового) поглощения приводит к образованию таких же радиационных дефектов, как и при облучении потоками жесткой радиации.

Пример такого эксперимента приведен на рис. 3.4. Квантами УФ-излучения в кристалле создаются F-центры окраски.

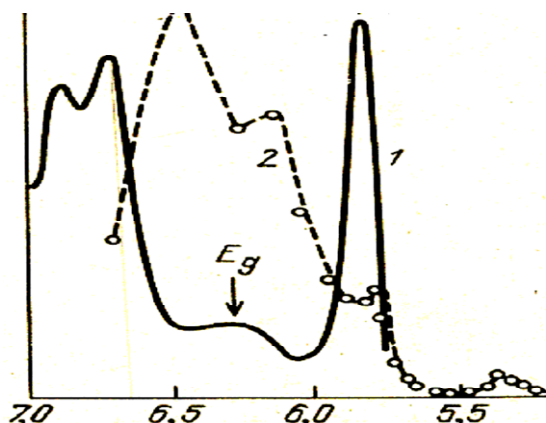


Рис. 3.4. Спектр поглощения  $k(h\nu)$  (1) и создания F-центров  $\eta(h\nu)$  (2) в KI. Стрелкой указана энергия кванта, достаточная для реализации межзонного перехода

К настоящему времени из экспериментальных и теоретических исследований получена информация, достаточная для формирования представлений о процессе распада электронных возбуждений на пары структурных дефектов.

Показано, что в ЩГК при распаде электронных возбуждений создаются F-, H-пары дефектов. Доказательством является следующий эксперимент. Облучение при температуре образца, близкой к гелиевой (температура кипения жидкого гелия 4,2 K), когда все созданные центры стабильны, приводит к наведению в кристалле F-, H- и  $\alpha$ -, I-пар (см. рис. 2.10).

Позднее с использованием техники с высоким временным разрешением было показано, что F-, и  $\alpha$ -, I-пары являются первичными продуктами распада, которые затем преобразуются в устойчивые дефекты при условиях возбуждения. Отметим, что соотношение между эффективностями образования F-, H- и  $\alpha$ -, I-пар зависит от вида кристалла.  $\alpha$ -, I-пары создаются с очень малой эффективностью в кристаллах хлоридов щелочных металлов и с эффективностью, близкой к эффективности создания F-, H-пар, – в кристаллах иодидов металлов.

Прямыми количественными измерениями было установлено, что квантовый выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов является очень высоким и может достигать 0,8. Было показано, что при создании в кристалле KCl электронных возбуждений импульсами лазерного излучения длительностью 30 пс F-, H-пары создаются с выходом до 0,2 на одну электронно-дырочную пару при низких температурах. С повышением температуры выход реакции распада растет и достигает 0,8 при 880 K. Энергетический выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов имеет величину 25...100 эВ в щелочногалогенидных кристаллах. Энергетический выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов  $\eta$ , определяется как количество поглощенной кристаллом энергии на создание одного F-центра:

Энергетический выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов  $\eta$ , определяется как количество поглощенной кристаллом энергии на создание одного F-центра:



$$\eta_s = D/n,$$

где  $D$  – поглощенная единицей объема кристалла энергия,  $n$  – концентрация созданных F-центров. Для определения квантового выхода реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов  $\eta_k$  ( $\eta_k = N_{эв}/n$ ) необходимо знать количество созданных электронных возбуждений за время облучения в единице объема  $N_{эв}$ , который определяется делением поглощенной энергии в единице объема на величину энергии, нужной для образования одного электронного возбуждения. Предполагается, как это было сказано выше, что для образования одного электронного возбуждения необходима энергия, равная  $1,5...2 E_g$ . Эффективность распада зависит от исходного состояния распадающегося электронного возбуждения.

С высокой эффективностью распадаются созданные оптически экситоны, что показано прямыми измерениями спектров создания центров. F-, H-пары создаются с заметно меньшей эффективностью при возбуждении кристаллов излучением с энергией квантов, соответствующей межзонным переходам, когда создаются электронно-дырочные пары. Поглощение кристаллом квантов излучения с большими энергиями приводит к размножению электронных возбуждений, которые затем могут распадаться на пары дефектов. С высокой эффективностью распадаются автолокализованные релаксированные экситоны при возбуждении их в полосе электронного (с выходом  $0,35...0,50$ ) или дырочного (с выходом  $0,42$ ) компонентов. Это заключение сделано на основании прямых измерений выхода реакции распада созданных импульсом радиации короткоживущих экситонов после их возбуждения импульсами света с энергией квантов, соответствующих возбуждению электронного или дырочного компонентов. Экситоны, созданные при захвате электронов на дырках, распадаются на F-, H- и тем более на  $\alpha$ -, I-пары с меньшей эффективностью.

Значительный прогресс в развитии представлений о процессе дефектообразования при распаде электронных возбуждений был достигнут при использовании методов импульсной спектроскопии с высоким временным разрешением. Уже первые исследования с наносекундным временным разрешением позволили установить природу первичных дефектов, появляющихся при распаде электронных возбуждений. Возбуждение кристаллов с пико-, а теперь уже и с фемтосекундным временным разрешением, позволило в режиме реального времени увидеть развитие процессов, завершающихся образованием F-, H-пары дефектов. Несколько упрощенный пример кинетики процессов представлен на рис. 3.5. В кристалле KCl излучением лазера длительностью менее 1 пс

за счет многофотонного поглощения создавались электронные возбуждения, электроны и дырки. Затем наблюдалось изменение спектров поглощения со временем с пикосекундным временным разрешением. Результаты исследований представлены на рис. 3.5. Как следует из представленных результатов прямых экспериментальных исследований, после завершения возбуждения в кристалле за время около 1,5 пс создавались В-центры, представляющие собой автолокализующиеся дырки (или сильновозбужденные дырки). Их релаксация за время, несколько большее 10 пс, сопровождается развитием трех процессов (см. рис. 3.7):

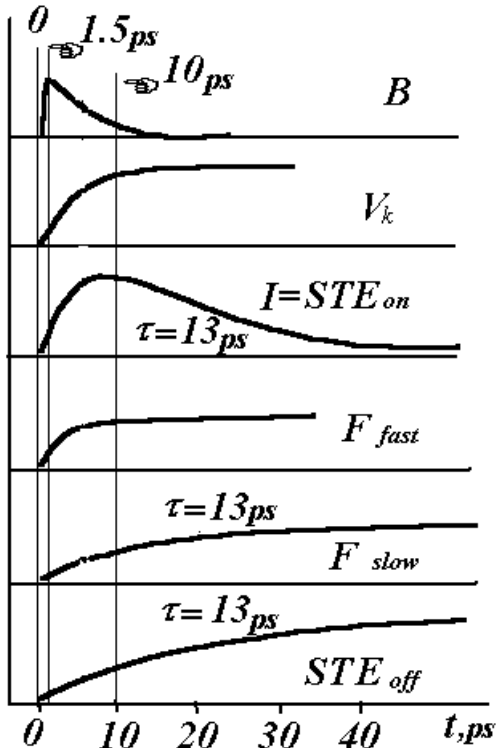


Рис. 3.5. Кинетика образования и релаксации дефектов после возбуждения импульсом субпикосекундной длительности

- образованием релаксированной автолокализованной дырки;
- образованием автолокализованного I-STE<sub>on</sub> экситона, представляющего собой экситон с настолько сильно возбужденным колебательно ядром, что его ядро следует рассматривать усредненно симметричным относительно центра симметрии;
- образованием F-центров (F-, H-пар).

Затем имеет место распад I-STE<sub>on</sub> экситона, сопровождающийся образованием за времена, составляющие десятки пикосекунд, F-центров (F-, H-пар) или экситонов в основном релаксированном состоянии – STE<sub>off</sub>.

Таким образом, время образования F-, H-пары составляет несколько единиц – десятков пикосекунд.

Образование F-, H-пары дефектов происходит по крайней мере из двух состояний релаксирующего экситона, что проявляется в наличии двух процессов создания, различающихся временами. Быстрый процесс распада составляет время в несколько единиц пикосекунд, медленный – десятки пикосекунд. Образованию F-, H-пары дефектов предшествует создание неких короткоживущих состояний (преддефектных состояний).

На рис. 3.6 представлена энергетическая диаграмма процесса распада созданного электронного возбуждения (здесь электронно-дырочной пары) в пару структурных дефектов решетки.

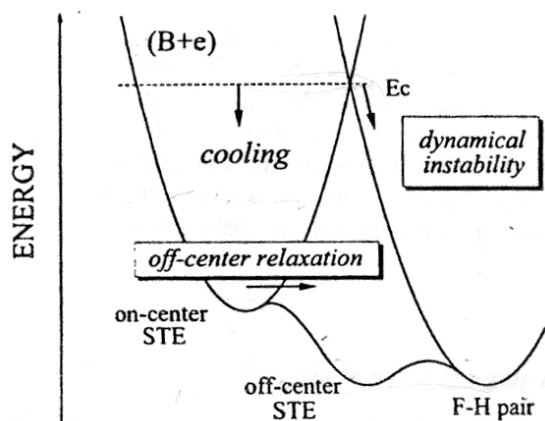


Рис. 3.6. Энергетическая диаграмма распада электронного возбуждения на дефекты: F-, H-пару или автолокализованный экситон

Автолокализующаяся дырка (В-центр) в горячем состоянии захватывает электрон. Образованное состояние возбужденного экситона способно распадаться на F-, H-пару дефектов за время в несколько пикосекунд или релаксировать до более низкоэнергетического состояния экситона ( $I\text{-STE}_{\text{on}}$  – состояние). Это состояние центральносимметричного экситона также способно распадаться на F-, H-пару дефектов за время в несколько десятков пикосекунд или в еще более низ-

кое состояние экситона, которое является нецентральносимметричным. Образующаяся сильно коррелированная F-, H-пара дефектов затем разделяется пространственно за счет энергии, выделяющейся в месте рождения пары при релаксации электронного возбуждения.

Установлено, что подобным образом происходит образование дефектов и в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов дефекты образуются с почти такой же высокой эффективностью при распаде электронных возбуждений, как и в ШГК.

Нет убедительных доказательств реализации механизма образования структурных пар дефектов при распаде электронных возбуждений в кристаллах окислов металлов и других системах. Однако имеющиеся результаты исследования процессов образования дефектов во многих диэлектрических материалах позволяют ожидать, что и в них с высокой вероятностью такой механизм может быть реализован.

F–H пара образуется, когда в процессе распада электронного возбуждения электрон оказывается в области зарождающейся вакансии. В том случае, когда электрон в момент распада оказывается в области зарождающегося H-центра, возможно образование динамического кродуона. Захват электрона на H-центре приводит к образованию двух анионов в одном узле, возникновению сил отталкивания между ними. Это обуславливает смещение вдоль цепочки ее сжатого участка до тех пор, пока не произойдет смещение лишнего иона цепочки в междоузельное пространство. Результатом такого процесса является образование пространственно разделенной  $\alpha$ -I пары. Схема процесса образования разделенной  $\alpha$ -I пары представлена на рис. 3.8.

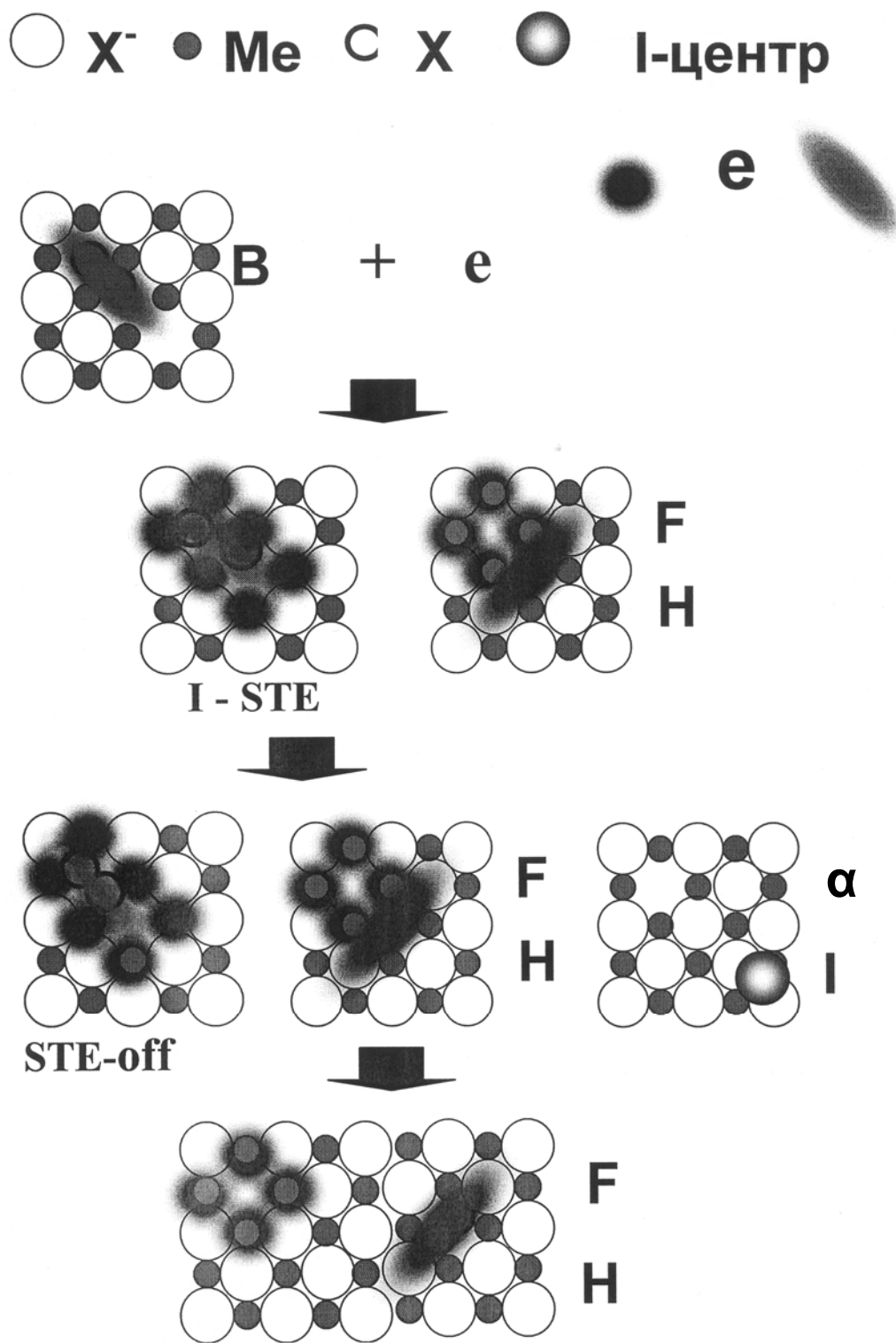


Рис. 3.7. Схема распада электронного возбуждения на F-, H-пару

Динамическим кроудионом может быть обеспечено достаточно большое по величине пространственное отделение I- от  $\alpha$ -центра. Компоненты заряженной пары при этом могут оказаться вне зоны безуслов-

ной аннигиляции и существовать при низких температурах продолжительное время. Безусловная аннигиляция происходит в том случае, когда энергии центра (температуры кристалла) достаточно для преодоления барьера для скачка I-центра в сторону  $\alpha$ -центра, в кулоновском поле которого он находится.

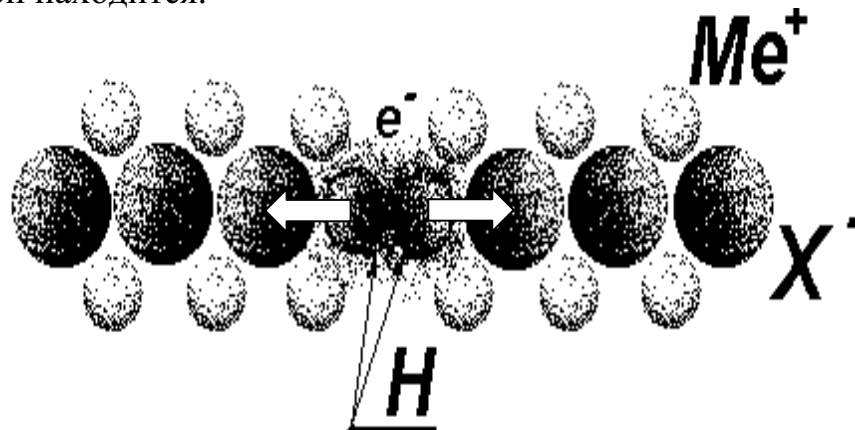


Рис. 3.8 Схема процесса образования разделенной  $\alpha$ -I пары

Можно ожидать, что описанный механизм распада электронных возбуждений на структурные дефекты не является единственным. Например, известно, что в кристаллах со сложными анионами воздействие радиации, в том числе и УФ, приводит к появлению продуктов разложения анионов-радикалов. Но природа первичных процессов, по-видимому, подобна. В процессе автолокализации электронных возбуждений в кристалле создается пространственная динамическая неустойчивость, результатом которой является образование новой локальной структуры: дефекта, радикалов.

Образованные при распаде электронных возбуждений пары первичных дефектов являются коррелированными, т. е. они находятся в поле взаимного притяжения. Причиной взаимного притяжения нейтральных пар дефектов (F-, H-пар) является взаимодействие полей деформации вокруг дефектов. Наличие взаимного притяжения подтверждается существованием мономолекулярной стадии разрушения первичных дефектов.

Представленные рис. 3.9 результаты экспериментальных исследований соответствуют этому утверждению: вид кинетики разрушения автолокализованных экситонов и F-центров после их создания коротким импульсом радиации подобен. Но автолокализованные экситоны представляют собой связанную пару. Подобие в кинетиках разрушения говорит о том, что и F-, H-пары являются сильно связанными (коррелированными) парами. Таким образом, имеет место высокая степень корреляции компонентов F-, H-пары нейтральных дефектов, создаваемых при распаде электронных возбуждений.

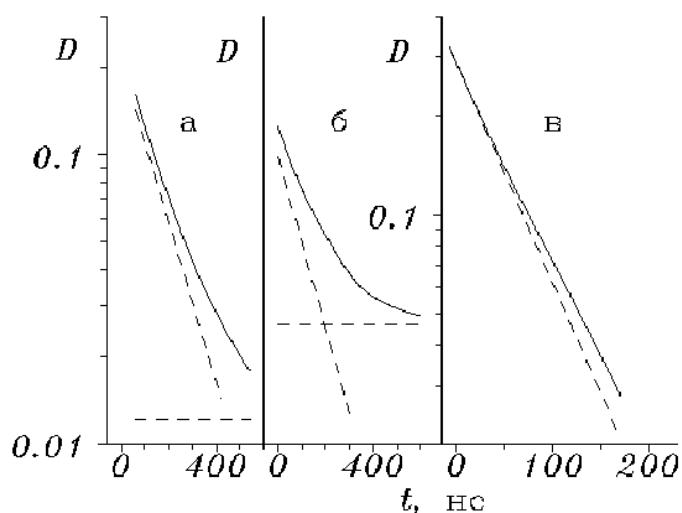


Рис. 3.9. Кинетические кривые релаксации поглощения в максимумах полос АЛЭ (а), F- (б) в кристалле RbI, F- (в) в кристалле RbCl, наведенного импульсом радиации при 80 К

Далее под коррелированными парами будем понимать такие пары, компоненты которой находятся в поле взаимного притяжения. Компоненты пары дефектов, расположенные относительно друг друга на расстояниях, на которых их взаимодействие мало, называются некоррелированными. Под малым взаимодействием будем понимать такое, при котором разница высот барьеров  $\Delta E_{ij}$  для термоактивированного скачка дефекта в любом направлении много меньше величины  $kT$  – тепловой энергии частицы.

Следовательно, подвижному компоненту пары совершенно безразлично направление следующего скачка. Это означает, что термоактивированное движение подвижного компонента по всем направлениям равновероятно.

Очевидно, коррелированные пары не могут существовать продолжительное время. Это следует и из представленных на рис. 3.9 результатов. Большинство созданных пар разрушается. Тем не менее кристаллы окрашиваются облучением, радиационные дефекты в них накапливаются. Следовательно, имеет место пространственное разделение образованных компонентов F-, H-пар.

В табл. 3.3 приведены значения энергии поглощенной кристаллом энергии радиации  $E_{FH}$ , затраченной на накопление одной F-, H-пары при облучении при 4,2 К. Видно, что энергия поглощенной кристаллом энергии радиации  $E_{FH}$ , затраченной на накопление одной F-, H-пары в ЩГК, невелика. Это значит, что накопление происходит с высокой эффективностью. Следовательно, процесс пространственного разделения должен обеспечить высокую эффективность разделения коррелированных пар.

В то время, когда был открыт процесс распада электронных возбуждений на пары дефектов, разделение посредством простого термоактивированного движения образованных пар представлялся совершенно невероятным. Поэтому для объяснения процесса пространственного

разделения был привлечен в то время широко изучавшийся механизм фокусирующихся соударений.

Таблица 3.3

*Значения энергии поглощенной кристаллом энергии радиации  $E_{FH}$ , затраченной на накопление одной F–H пары при облучении при 4,2 К в кэВ*

Кристалл	$E_{FH}$ (кэВ)	Кристалл	$E_{FH}$ (кэВ)
NaF	2	KBr	2
KF	2	RbBr	20
NaCl	20	CsBr	0,8
KCl	1,8	KI	80
RbCl	20	RbI	300
NaBr	1 000		

Ниже будут рассмотрены механизмы пространственного разделения посредством фокусирующихся соударений и путем термоактивированного движения подвижного компонента образованной пары.

### 3.4. Пространственное разделение посредством фокусирующихся соударений

Рассмотрим линейную цепочку атомов, удерживающихся некоторыми силами в узлах с постоянным периодом. Если первый атом получит импульс вдоль оси цепочки, произойдет ряд последовательных соударений соседних атомов. Возможны два варианта результата последовательности таких соударений.

1. Импульс передается соседнему атому, первый атом возвращается в исходное состояние. Таким образом, импульс будет передаваться вдоль всей цепочки атомов. Распространение цепочки атомов завершится передачей импульса последнему атому цепочки. Очевидно, в реальной ситуации будет происходить при каждом соударении последовательная потеря энергии и импульса.

2. В том случае, когда энергии налетающего, первого атома будет достаточно для того, чтобы преодолеть удерживающие ее силы ( $E_k \geq E_{cv}$ ), то первый атом передаст свою энергию следующему и займет его место. Результатом распространения такой цепочки атомов является смещение последующих атомов на один шаг, возможен и отрыв последнего атома от цепочки.

Две рассмотренных ситуации различаются тем, что в первой имеет место только передача энергии вдоль цепочки, во втором – и массы.

Допустим теперь, что первый атом цепочки имеет импульс, направленный под углом  $\alpha_1$  к оси цепочки, как это показано на рис. 3.10. При

каждом последующем соударении возможно как уменьшение угла  $\alpha_2$ , так и его увеличение.

В первом случае будет наблюдаться фокусирование цепочки соударений, во втором – расфокусировка. Найдем критерий реализации первого процесса.

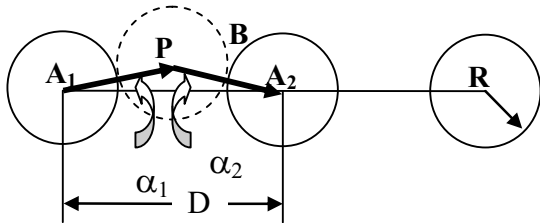


Рис. 3.10. Схема цепочки фокусирующихся соударений

Пусть два атома с радиусами  $R$  находятся первоначально на расстоянии  $D$  друг от друга с центрами в точках  $A_1$  и  $A_2$ . Допустим, первый из них имеет импульс в направлении  $A_1P$ , составляющий угол  $\alpha_1$  с осью цепочки. Двигающийся атом будет перемещаться до точки, когда произойдет его столкновение со следующим атомом. Если второй атом будет неподвижным до столкновения, то соударение двух атомов-шаров произойдет в точке  $B$ , когда центр первого атома будет находиться в точке  $P$ . В результате столкновения атом 2, получив импульс, начнет двигаться в направлении  $PA_2$ . Пусть углы соударений будут малы. Тогда связь между углами

$$(D - 2R) \alpha_1 = -2R\alpha_2. \quad (3.6)$$

Определим граничное условие фокусировки как  $f = \alpha_2 / \alpha_1 \leq 1$ . Должно наблюдаться последовательное уменьшение угла по мере распространения цепочки соударений. Следовательно, фокусирование последовательности соударений будет выполняться при условии

$$\alpha_2 / \alpha_1 = (D - 2R) / 2R = (D / 2R - 1) \leq 1. \quad (3.7)$$

Отсюда видно, что фокусировка цепочки соударений имеет место, когда расстояние между соударяющимися атомами соответствует следующему условию:

$$D \leq 4R. \quad (3.8)$$

Цепочки соударений, при которых выполняется данное условие, называются фокусирующимися. Результатом их распространения может быть только перемещение энергии или энергии и массы. Последний вид соударений называется фокусировкой с замещением.

В кристаллической решетке на процесс фокусировки оказывает влияние и окружение цепочки. Фокусирование может корректироваться окружающими цепочку атомами, которые могут обеспечивать дополнительную фокусировку, если их расположение обладает нужной симметрией относительно оси цепочки. Однако асимметричное размещение окружающих цепочку атомов скорее всего приведет к расфокусировке.

В процессе распространения цепочки фокусирующихся соударений имеют место потери энергии из-за тепловых колебаний атомов. Взаимные



продольные колебания атомов могут заметно влиять на вероятность фокусирования из-за увеличения (уменьшения) расстояния между атомами, что приводит к нарушению критерия фокусировки. Например, при увеличении взаимного расстояния между атомами цепочки условие  $D \leq 4R$  может не выполняться. Будет происходить дефокусировка. Поперечные колебания атомов цепочки, которые в среднем можно представить как хаотическое размещение атомов на некоторых расстояниях от оси цепочки, также уменьшают вероятность фокусировки. Кроме того, окружающие цепочку атомы кристалла при тепловых колебаниях, очевидно, также не способствуют фокусировке. На рис. 3.11 схематически представлены примеры влияния поперечных (а) и продольных (б) колебаний решетки на распространение цепочки соударений.

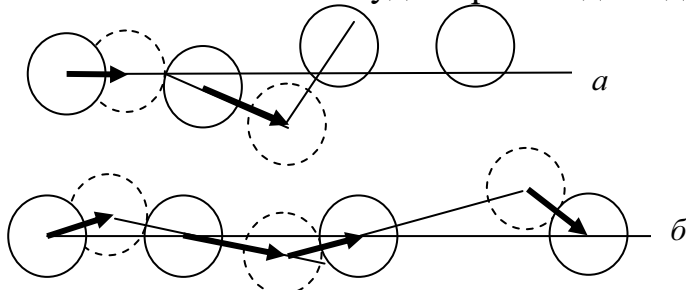


Рис. 3.11. Влияние поперечных (а) и продольных (б) колебаний решетки на распространение цепочки соударений

колебания атомов цепочки, которые в среднем можно представить как хаотическое размещение атомов на некоторых расстояниях от оси цепочки, также уменьшают вероятность фокусировки. Кроме того, окружающие цепочку атомы кристалла при тепловых

колебаниях, очевидно, также не способствуют фокусировке. На рис. 3.11 схематически представлены примеры влияния поперечных (а) и продольных (б) колебаний решетки на распространение цепочки соударений.

Описанные выше рассуждения имеют схематический характер. Реальная ситуация осложняется тем, что радиусы атомов цепочки столкновений зависят от их кинетической энергии. При лобовом столкновении соседних частиц их сближение будет наблюдаться до тех пор, пока потенциальная энергия отталкивания не станет равной кинетической энергии налетающей частицы:

$$V(r) = \frac{M_1 E_k}{M_1 + M_2}, \quad (3.9)$$

где  $V(r)$  – величина потенциала взаимодействия между атомами цепочки на расстоянии  $r$ ;  $M_i$  – массы сталкивающихся атомов;  $E_k$  – кинетическая энергия налетающего атома. В цепочке массы атомов равны, поэтому выражение (3.9) принимает вид

$$V(r) = \frac{E_k}{2}. \quad (3.10)$$

Если взаимодействие сталкивающихся атомов описывать потенциалом Борна-Майера, что совершенно приемлемо при малых кинетических энергиях, вида

$$V(r) = A \cdot \exp(-r/b), \quad (3.11)$$

где  $A, b$  – параметры потенциала, то величину минимального расстояния, на которое могут сблизиться атомы можно найти из следующего соотношения:

$$\frac{1}{2} E_k = A \cdot \exp(-r/b). \quad (3.12)$$

Отсюда, радиус атома  $R$  может быть найден из величины минимального расстояния, на которое могут сблизиться два атома,  $r = 2R$ :

$$R = \frac{1}{2} b \cdot \ln(2A/E_k). \quad (3.13)$$

В том случае, когда  $E_k$  равна критической энергии фокусирования  $E_{fhkl}$ , ниже которой радиус иона достаточно велик для того, чтобы в направлении  $\langle hkl \rangle$  происходила фокусировка, определяется формулой

$$E_{fhkl} = 2A \cdot \exp(-D_{hkl}/2b), \quad (3.14)$$

где  $D_{hkl} = 2R$ .

Замещение при фокусировке происходит тогда, когда налетающий атом окажется за серединой отрезка, соединяющего сталкивающиеся атомы. Можно показать, что цепочка фокусирующихся соударений с замещением, когда налетающий атом цепочки смещает следующий атом за пределы узла, определяется выражением

$$E_{rhkl} = \frac{A}{2} \cdot \exp(-D_{hkl}/2b). \quad (3.15)$$

Следовательно, цепочка фокусированных замещений, в которой каждый атом замещает соседний в направлении фокусировки, может образоваться при следующем условии:

$$E_{fhkl} \geq E_k \geq E_{rhkl}. \quad (3.16)$$

Условие (3.16) означает, что в диапазоне энергий налетающего атома от  $E_{fhkl}$  до  $E_{rhkl}$  происходит фокусировка с замещением. При энергиях ниже  $E_{rhkl}$  в цепочке фокусирующихся соударений передается только энергия. При энергиях ниже  $E_{fhkl}$  радиусы атомов достаточно велики, чтобы обеспечить выполнение условий фокусировки, а энергии достаточно, чтобы произвести фокусировку с замещением. С уменьшением энергии налетающего атома ниже  $E_{rhkl}$  его энергии уже недостаточно для реализации замещения, но увеличение радиуса обеспечивает повышение вероятности фокусировки.

Следует, пожалуй, отметить еще одну пороговую величину энергии налетающей частицы – атома. При малых энергиях частицы скорость ее движения может быть сопоставимой со скоростью колебательных движений атомов в кристалле. Это означает, что при малых энергиях частицы уже нельзя говорить о последовательности соударений атомов в цепочке. Медленно движущийся атом взаимодействует уже с ансамблем атомов, расположенных вдоль пути его движения. Цепочка фокусирующей

щихся соударений при этом уже не формируется. Таким образом, есть энергия налетающего атома, ниже которой цепочка фокусирующихся соударений не формируется. Энергия колебаний атомов кристаллической решетки зависит от температуры и имеет величину, равную нескольким сотым электрон-вольт при комнатной температуре. Это означает, что при комнатной температуре в кристалле достаточно много атомов, имеющих энергию колебаний порядка 0,1 эВ. Следовательно, при энергии налетающего атома, несколько меньшей 1 эВ и ниже, цепочка фокусирующихся соударений не формируется.

Возможность реализации процесса распространения фокусирующихся соударений хорошо подтверждается экспериментально. Показано, что облучение металлических кристаллов тяжелыми частицами высоких энергий приводит к распылению атомов кристалла. Угловое распределение распыления имеет хорошо выраженный характер: распыление происходит с большей вероятностью вдоль цепочек плотно упакованных рядов кристалла.

Отметим также, что процессы распространения фокусирующихся соударений инициируются при облучении кристаллов частицами, способными передать достаточно большую энергию первому атому цепочки. Первичный атом должен иметь кинетическую энергию по крайней мере в несколько десятков электрон-вольт для легких атомов и до 1 000 эВ – для тяжелых.

Описанный процесс пространственного разделения компонентов образующейся пары Френкеля посредством фокусирующихся соударений может быть, очевидно, достаточно эффективным в кристаллической решетке с плотно упакованными в линейные цепочки атомами. Однако в сложных кристаллических решетках такой процесс эффективным быть не может. Это может быть видно из рассмотрения структуры решетки кристалла  $MgF_2$ . В кристалле нет линейных рядов ионов фтора с плотной упаковкой. Поэтому даже при поверхностном рассмотрении трудно ожидать возможность эффективной фокусировки в этом кристалле.

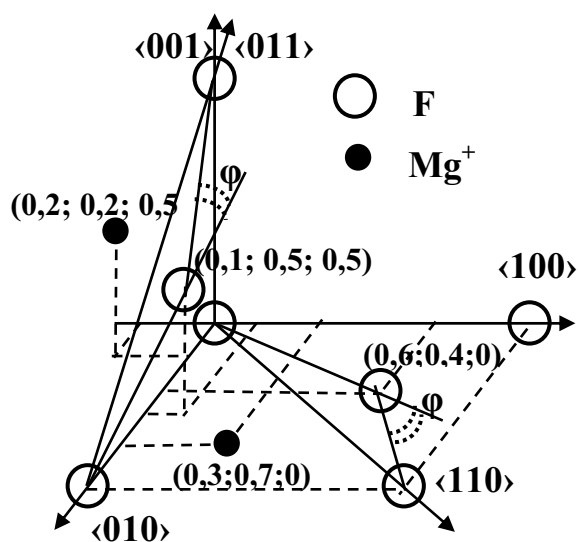


Рис. 3.12. Возможные направления фокусирующихся соударений и координаты узлов решетки, определяющих вероятность таких соударений. Координаты узлов даны в межионных расстояниях

Рассмотрим возможность распространения фокусирующихся соударений в кристалле  $\text{MgF}_2$ , имеющем тетрагональную решетку. В кристалле  $\text{MgF}_2$  наиболее плотная упаковка ионов галоида имеет место в направлениях  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$ . На рис. 3.12 обозначены эти направления. Там же показаны углы между линиями, соединяющими ионы фтора вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 011 \rangle$ , а также координаты ионов, наиболее существенных для организации фокусирующих соударений. Координаты ионов фтора и магния, существенные для реализации фокусирующих соударений, приведены в единицах межионных расстояний. Расстояния между ближайшими ионами фтора вдоль указанных направлений ( $D_{hkl}$ ), а также углы  $\varphi$  между прямыми, соединяющими центр одного из ионов ряда с ближайшими, приведены в табл. 3.4. В этой же таблице приведены результаты расчета значений критической энергии  $E_{hkl}^f$ , ниже которой радиус иона достаточно велик для того, чтобы в направлении  $\langle hkl \rangle$  происходила фокусировка с замещением.

В процессе распространения фокусированных соударений имеют место потери энергии в каждом акте столкновения. Вдоль направлений  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  потери энергии  $\Delta E_s$  происходят из-за естественного наличия углов между направлениями двух последовательных столкновений. В табл. 3.4 приведены значения  $\Delta E_s$  на одно столкновение в указанных направлениях, подсчитанных из условия сохранения импульса. Тепловые колебания решетки приводят к изменению угла  $\varphi$ , что должно сказаться на величине потери энергии. Среднеквадратичное смещение ионов фтора  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$  относительно положений узлов при 293 К равно 0,18 Å. Такое смещение, равновероятное относительно оси распространения, обуславливает в среднем увеличение угла между двумя последовательными соударениями до величины  $\varphi_i$

$$\varphi_i = \frac{1}{\pi} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{\frac{\pi}{2}} \arcsin \frac{1}{D_{hkl}} \sqrt{D_{hkl} \cdot \sin \varphi + \sqrt{\langle U^2 \rangle} + \langle U^2 \rangle \sin \alpha} d\alpha \quad (3.17)$$

и, следовательно, увеличение потерь энергии. В выражении (3.17) углом  $\alpha$  определяется направление смещения иона фтора при колебаниях в плоскости, перпендикулярной рассматриваемой цепочки. Потери в энергии при учете тепловых колебаний решетки ( $\Delta E_i$ ) приведены в табл. 3.4.

Существенное влияние на процесс распространения фокусированных соударений оказывает окружение цепочки, которое может приводить как к дополнительной фокусировке, например в кубических структурах, так и к дефокусировке. Рассмотрение структуры решетки  $\text{MgF}_2$  позволяет увидеть, что в исследуемом кристалле имеет место в основном дефокусировка процесса. Вдоль  $\langle 001 \rangle$  направления большое влияние на

процесс оказывают ионы  $Mg^{++}$  (с координатами 0,197; 0,197; 0,50) на рис. 3.12, расположенные на расстоянии  $L_{001}^1 = 1,29 \text{ \AA}$  относительно оси возможных направлений фокусированных соударений. Взаимодействие движущегося иона  $F^-$  с таким ионом  $Mg^{++}$  приводит к потере энергии

$$\Delta E_d = \frac{1}{2} [\Phi_{+-}(L^1) - \Phi_{+-}(L)], \quad (3.18)$$

где  $\Phi_{+-}$  – значения потенциала Борна-Майера для взаимодействующих ионов  $F^-$  и  $Mg^{++}$ , расположенных относительно друг друга на кратчайшем расстоянии  $L^1$  при движении  $F^-$  и в узлах решетки –  $\Phi_{+-}(L)$ . На процессе распространения фокусированных соударений вдоль  $\langle 110 \rangle$  и  $\langle 101 \rangle$  направлений сказываются столкновения ионов фтора с ионами  $Mg^{++}$  с координатами (0,303; 0,303; 0) и (0,197; 0,197; 0,5), соответственно, относительно иона фтора и расположенными на расстояниях  $L_{110}^1 = 1,94 \text{ \AA}$  и  $L_{101}^1 = 1,34 \text{ \AA}$  относительно оси. Подсчитанные при столкновениях с ионами  $Mg^{++}$  потери энергии  $\Delta E_d$  также приведены в табл. 3.4. Столкновения с ионами  $Mg^{++}$  приводят к появлению у движущегося иона фтора импульсов в поперечном направлении, что приводит к изменению направления движения на  $\varphi_d$  (табл. 3.4).

Это в свою очередь приводит к увеличению  $\Delta E_s$  до  $\Delta E_s^1$ . Уже при одном соударении ионов фтора теряется  $\Delta E = \Delta E_s^1 + \Delta E_d$  энергии, составляющей половину или более начальной энергии.

Таблица 3.4

*Геометрические и энергетические параметры цепочек фокусирующихся соударений в  $MgF_2$*

Параметр	Направление $\langle hkl \rangle$		
	$\langle 110 \rangle$	$\langle 001 \rangle$	$\langle 101 \rangle$
$D_{hkl} (\text{Å})$	3,33	3,052	2,812
$\varphi$ (град)	23,9	0	20
$E_{hkl}^f$ (эВ)	5,20	8,55	14,02
$\Delta E_p$ (эВ)	0,85	0	1,64
$\Delta E_t$ (эВ)	1,08	0,03	2,29
$\Delta E_d$ (эВ)	0,46	4,3	3,02
$\varphi_d$ (град)	41,1	45,2	47,4
$\Delta E_s^1$ (эВ)	2,05	2,14	5,96
$\Delta E$ (эВ)	2,51	6,44	8,98

Таким образом, потери энергии, приходящиеся на каждое соударение, настолько велики, что приводят к полному погасанию импульса уже через два соударения. Следовательно, фокусирующимися соударениями энергия, достаточная для осуществления смещений в ряду анионов с замещением, не может быть передана в кристалле  $MgF_2$  на расстояния,

превышающие два межатомных. Не изменяется это заключение и при рассмотрении фокусирующихся соударений типа атом-ион фтора.  $E_{hkl}^f$  в направлениях  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 001 \rangle$ ,  $\langle 101 \rangle$  принимает значения 1,68; 2,76; 4,52; эВ. Пропорционально уменьшаются значения  $\Delta E_s$ ,  $\Delta E_d$ . Из-за того что соударения атом-ион имеют более жесткий характер по сравнению с соударениями ионов,  $\varphi_d$  по указанным направлениям оказываются равными  $46^\circ$ ;  $68,2^\circ$ ;  $57^\circ$ ;  $\Delta E_s^1 - 0,74$ ;  $0,33$ ;  $2,0$  эВ. Следовательно, потери энергии на каждый акт соударения атом-ион ( $\Delta E$ ) оказываются равными 0,99; 2,71; 3,67 эВ, что составляет 59, 98, 81 % от начальной энергии и выше, чем при соударениях ион-ион: 48, 75, 64 %.

Приведенный выше анализ позволяет сделать заключение о том, что разделение компонентов пары Френкеля, рождающихся при распаде низкоэнергетического возбуждения посредством фокусирующихся соударений с замещениями, является для кристалла  $MgF_2$  процессом маловероятным.

Это заключение является очень существенным для построения картины образования дефектов при распаде электронных возбуждений. Экспериментально показано, что на образование одной пространственно разделённой F-, H-пары в кристалле  $MgF_2$  расходуется не более 100 эВ поглощенной энергии радиации при  $T > 400$  К. Поскольку на образование одного электронного возбуждения требуется  $(2+3) E_g$  энергии поглощенной радиации, следует полагать, что распад электронных возбуждений на структурные дефекты может происходить с выходом не ниже 0,3. Выход реакции распада электронных возбуждений на пары дефектов в кристалле  $MgF_2$  сопоставим с измеренным для KCl, в котором на создание пары дефектов расходуется около 50 эВ поглощенной дозы радиации и в котором условия для распространения фокусирующихся соударений идеальные. Этот факт наводит на мысль о том, что фокусирующиеся соударения не обязательны для реализации высокой эффективности разделения компонентов первичных F-, H-пар, образующихся при распаде электронных возбуждений.

Мала вероятность разделения посредством фокусирующихся соударений компонентов первичных нейтральных пар и в щелочногалогенидных кристаллах. Для такого заключения имеется следующее основание. Например, пороговая энергия  $E_{hkl}^f$ , выше которой возможны фокусирующиеся соударения с замещением в кристалле KBr, равна 5 эВ. Следовательно, пространственное разделение компонентов посредством фокусирующихся соударений с замещением возможно лишь тогда, когда кинетическая энергия налетающего атома цепочки превышает эту величину. Атом цепочки не может иметь такой кинетической энергии: энергия создания экситона, из которого с наибольшей эффективностью создаются пары в KBr, равна 6,8 эВ, на паре дефектов запасается около 5 эВ. Очевидно, при начальной кинетической энер-

гии около 1,8 эВ, естественных потерях при соударениях в реальных условиях вероятность формирования цепочки соударений, способной обеспечить разделение компонентов на большие расстояния, мала.

### **3.5. Пространственное разделение первичных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента**

Предположение о возможности пространственного разделения компонентов нейтральных первичных пар посредством простого термоактивированного движения кажется вполне разумным, но маловероятным на первый взгляд. Поэтому долгое время такая возможность не рассматривалась. Когда же было показано, что дефекты хорошо создаются и в кристаллах со сложной структурой, где фокусирующиеся соударения маловероятны, пришлось обратиться к тщательному анализу пространственного разделения компонентов посредством простого термоактивированного движения.

Было показано, что пространственное разделение компонентов пар Френкеля, F–H пар, посредством термоактивированного движения подвижного компонента пары осуществляется с высокой эффективностью. В том случае, когда между компонентами пар нет взаимодействия, т. е. потенциальный рельеф для движения подвижного компонента не искажается наличием неподвижного дефекта, предельная вероятность разделения компонентов пары в гранецентрированной решетке ЦГК достигает 0,78. Дело в том, что H-центр может совершать скачки из узла, в котором он расположен, в 12 эквивалентных соседних состояниях. Поэтому, даже в случае расположения F-центра в соседнем узле, H-центр лишь с вероятностью 1/12 попадет за один скачок в место расположения F-центра. С вероятностью 11/12 аннигиляции не произойдет. В том случае, если H-центр окажется в более удаленном состоянии от F-центра, он с большей вероятностью совершит скачок в сторону от F, поскольку число возможных размещений H-центров в области за пределами сферы с центром в F-центре и радиусом, равным расстоянию между F- и H-центрами, больше, чем в области между F- и H-центрами.

При наличии сил притяжения между компонентами пары вероятность разделения нейтральных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента естественно уменьшается. Наличие сил притяжения проявляется в снижении величины барьера для скачка подвижного дефекта в сторону неподвижного. Поэтому вероятность скачка подвижного дефекта в сторону к неподвижному (в нашем случае H- к F-) при наличии сил притяжения определяется не статистикой возможных направлений для скачка, а вероятностью скачка. Вероятность же преодоления барьера, в свою очередь, определяется энергией частицы, или температурой кристалла. С повышением температуры в области

низких температур подвижный компонент становится способным преодолевать самый низкий барьер, затем более высокие. С последующим повышением температуры в области уже высоких температур вероятности преодоления барьеров, разных по величине, выравниваются. При очень высокой температуре энергия подвижного компонента столь велика, что вероятности его перехода становятся одинаковыми в любом возможном направлении. При высоких температурах вероятность разделения стремится к таковой для невзаимодействующих пар.

Рассмотрим процесс пространственного разделения компонентов первичных F-, H-пар подробнее.

Совокупность экспериментальных исследований процессов образования и последующей релаксации первичной дефектности можно представить следующим образом. В первичном акте распада электронных возбуждений образуются коррелированные пары дефектов. Степень корреляции образованных пар определяется исходным состоянием распадающегося электронного возбуждения, структурой кристалла.

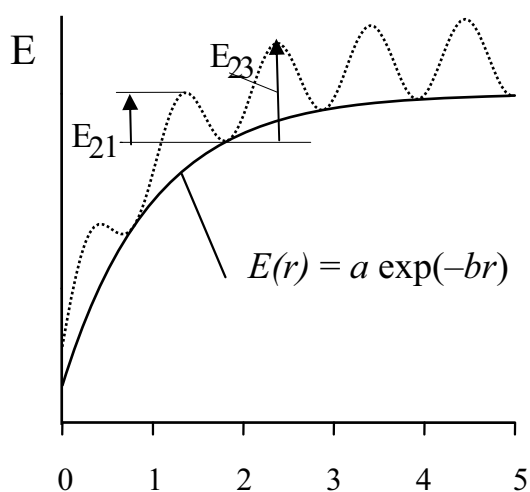


Рис. 3.13. Потенциальный рельеф для движения H-центра в поле F-центра

Компоненты коррелированных пар дефектов находятся в поле взаимного притяжения. Коррелированные пары дефектов существуют короткое время и взаимно аннигилируют, либо разделяются в пространстве посредством термоактивированного движения подвижного компонента пары. Результатом этого процесса является накопление в кристалле устойчивых при условиях эксперимента дефектов.

Подвижным компонентом пары является H-центр. Энергия активации его движения в ЩГК составляет величину менее 0,1 эВ, тогда как энергия активации движения F-центра в ЩГК превышает 1 эВ. Пусть H-центр находится в поле F-центра. В модели это учтем введением потенциала взаимодействия между F- и H-центрами и, соответственно, различием барьеров для движения H- в сторону и от F-центра (рис. 3.13). Удобно задавать потенциал взаимодействия между компонентами пары выражением вида

$$E(r) = a \exp(-br), \quad (3.19)$$



где  $a$  и  $b$  – параметры потенциала, характеризующие величину и жесткость взаимодействия;  $r$  – взаимное расстояние между взаимодействующими дефектами.

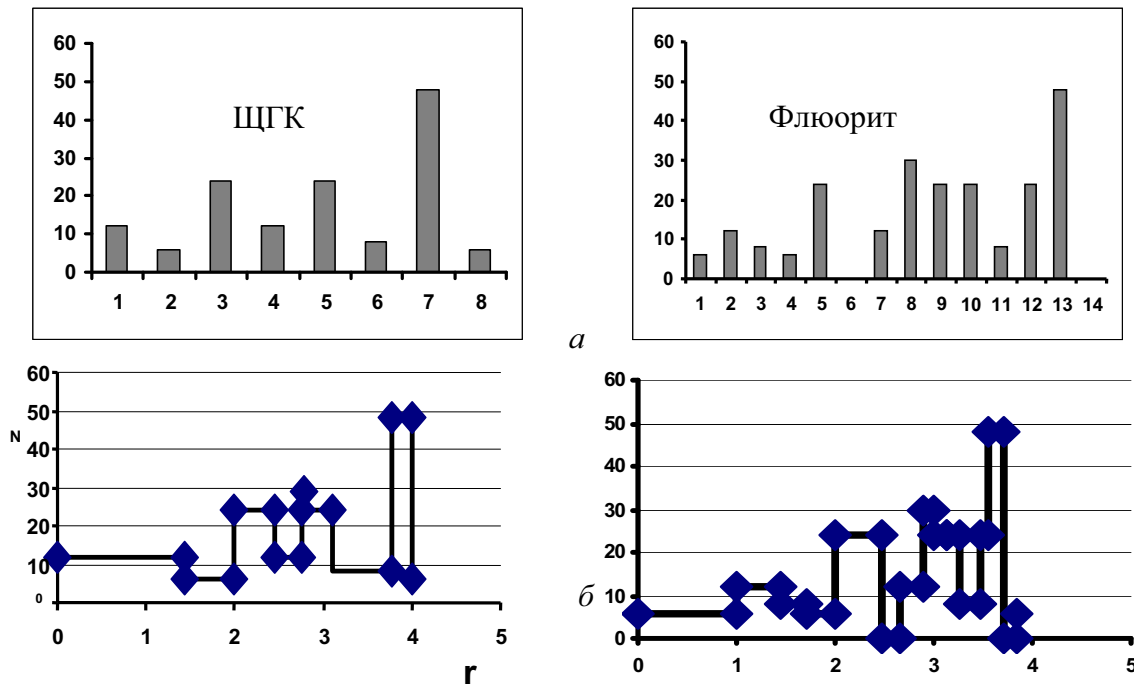


Рис. 3.14. Число возможных мест размещения Н-центра относительно F-по состояниям (а) и по расстояниям (б) в кристаллах ЩГК с объемноцентрированной решеткой и фторида кальция

Расстояние между компонентами пары будем задавать числом межионных расстояний. На рис. 3.13 приведен потенциальный рельеф для движения Н-центра в поле F-центра. По оси абсцисс расстояние показано номером состояния (сфера, на которой размещены Н-центры в области F-центра на равном от него удалении). Первым состоянием в ЩГК является сфера с эквивалентными по расстоянию от F-центра узлами (110), (101), (011), ( $-110$ ), ( $1-10$ ), ( $-1-10$ ) и др. Первое состояние содержит 12 возможных мест размещения Н-центра относительно F-, расположенных на сфере с радиусом  $\sqrt{2}$ . Следующее состояние содержит 6 возможных мест размещения Н-центра относительно F-, расположенных на сфере с радиусом  $\sqrt{4}$ , в узлах, эквивалентных (200). Третье состояние – 24 возможных места размещения Н-центра относительно F-, расположенных на сфере с радиусом  $\sqrt{6}$ , в узлах, эквивалентных (211) и т. д. На рис. 3.14 приведены гистограммы числа возможных мест размещения Н-центра относительно F- по состояниям и по расстояниям в межионных единицах.

Пусть Н-центр при образовании будет находиться в одном из ближайших к F-центру узлов решетки. Энергия активации движения

Н-центра обычно превышает энергию активации его реориентации. Из этого следует, что при температуре, достаточной для активации его движения, Н-центр может несколько раз реориентироваться и сделать скачок в любом из возможных направлений и оказаться в следующем узле решетки, затем в следующем и т. д. Каждый последующий скачок совершается независимо от того, как он попал в этот узел, т. е. Н-центр совершает случайные блуждания по кристаллу. Каждый конкретный центр при равных исходных положениях совершает свою собственную последовательность скачков.

Ситуация блуждания становится сложнее, когда Н-центр находится в поле притяжения F-центра. Потенциальный рельеф для движения Н-центра искажается. Как это видно из приведенного на рис. 3.13 потенциального рельефа, величина потенциального барьера, разделяющего  $k$  и  $j$  положения возможной локализации подвижного дефекта, определяется следующим соотношением:

$$\Delta E_{kj} = E_a \pm (E(r_k) - E((r_k + r_j) / 2)), \quad (3.20)$$

где  $E_a$  – энергия активации процесса миграции подвижного компонента пары дефектов в регулярной решетке;  $r_k$  – расстояние от неподвижного дефекта до узла, в котором находится подвижный дефект в данный момент;  $r_j$  – расстояние от неподвижного дефекта до узла, в который возможен переход подвижного дефекта.

Поскольку переход подвижного компонента из одного анионного узла в другой совершается за счет флуктуации тепловой энергии, то переходная вероятность  $P_{ij}^*$  подвижного дефекта из  $i$ -го положения возможной локализации в одно из соседних положений  $j$  с учетом нормировки на единицу задается выражением

$$P_{ij}^* = \frac{\exp(-E_{ij} / kT)}{\sum_{j=1}^n \exp(-E_{ij} / kT)}, \quad (3.21)$$

где  $n$  – число соседних эквивалентных состояний, расположенных на одинаковых расстояниях от исходного;  $k$  – постоянная Больцмана;  $T$  – температура кристалла. Это соотношение позволяет установить преимущественное направление и вероятность перехода в соседние состояния возможной локализации мигрирующего центра при заданной температуре кристалла.

С использованием соотношения (3.21) можно рассмотреть процесс миграции компонентов пары дефектов с целью получения любых необходимых зависимостей (эффективности разделения, аннигиляции, температурную, временную) от числа скачков, совершаемых подвижным компонентом. Число скачков, совершаемых подвижным дефектом за