

Кинетика релаксации первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах

© В.М. Лисицын, А.Н. Яковлев

Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

E-mail: yaskov@list2.epd.tpu.edu.ru

(Поступила в Редакцию 23 октября 2001 г.
В окончательной редакции 8 января 2002 г.)

Методом Монте-Карло исследована кинетика релаксации первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах с гранецентрированной решеткой. Изучена зависимость кинетики релаксации $F-H$ -пар от параметров потенциала взаимодействия между компонентами пар. Проведен анализ полученных кинетических зависимостей с целью выявления факторов, определяющих релаксационные процессы.

Работа выполнена при поддержке гранта Российского фонда фундаментальных исследований № 01-2-18035.

Воздействие ионизирующей радиации на ионные кристаллы приводит к созданию в них электронных возбуждений, которые распадаются на пары френкелевских дефектов [1]. Распад происходит за времена порядка нескольких единиц и десятков пикосекунд [2,3]. Созданные первичные пары Френкеля (F -, H -пары) остаются неподвижными до времен 0.1–10 ns. Последующее движение подвижного компонента пары (H -центра) в результате серии последовательных термоактивированных скачков приводит либо к аннигиляции пары, либо к пространственному разделению ее компонентов. Число пар при этом со временем уменьшается, подвижный компонент преобразуется в устойчивый дырочный центр. В [4,5] была предложена модель релаксации первичной дефектности со временем с учетом температуры образца. Эта модель получила экспериментальное подтверждение и развитие в [6,7].

Цель настоящей работы состоит в изучении первичных процессов релаксации пар дефектов, созданных при распаде электронных возбуждений, методами компьютерного моделирования и установлении зависимости кинетики от вида потенциала взаимодействия, от исходного взаимного распределения компонентов пар.

1. Методика расчета

Рассчитывалось движение подвижного компонента пары (H -центра) в поле неподвижного (F -центра) в гранецентрированной решетке щелочно-галоидного кристалла. В расчетах задавалось исходное положение H -центра в одном из ближайших к F -центру узлов решетки. Затем с использованием метода Монте-Карло [8] определялись вероятности перехода H -центра из заданного в любое возможное для его размещения состояние в результате серии последовательных скачков в зависимости от потенциала взаимодействия между компонентами пары дефектов. H -центр перемещался по анионной подрешетке в результате термоактивированных

скачков. Центром координат считался F -центр, который соответствует нулевому состоянию. Каждое состояние означает сферу возможных размещений H -центров относительно F -центров по мере их удаления. H -центр находится в поле F -центра, что в модели учитывается введением потенциала взаимодействия между F - и H -центрами и соответственно различием барьеров для движения H -центра в сторону F -центра и от него. Попадание H -центра в нулевое состояние в модели означало его аннигиляцию с F -центром и исчезновение пары. В том случае, когда H -центр оказывался за пределами двенадцати сфер его возможного размещения вокруг F -центра, считалось, что H -центр преобразуется в устойчивый при условиях испытаний центр и не может аннигилировать в дальнейшем. Это соответствует реальной ситуации при облучении; при температурах выше температуры делокализации H -центр преобразуется в устойчивый V_k -центр через несколько скачков по решетке. Рассчитывалась вероятность того, что H -центр (и $F-H$ -пара соответственно) сохранится к заданному времени его миграции, в зависимости от температуры кристалла. Сохранившимся считался любой H -центр вне зависимости от его размещения (внутри или вне двенадцати сфер вокруг F -центра).

Предполагалось, что в процессе распада электронных возбуждений создается начальное взаимное распределение компонентов пар в виде компактной функции с максимумом в ближайшей к F -центру сфере, которое принималось стартовым для расчета.

Влияние неподвижного дефекта на движение подвижного представлялось суперпозицией периодического потенциала кристаллической решетки и потенциала взаимодействия вида $E(r) = -a \exp(-br)$. Периодичность изменения потенциала при миграции H -центра обусловлена тем, что при переходе из узла решетки в соседний узел H -центр вынужден проходить через сужение, образованное катионами, в плоскости, перпендикулярной направлению движения H -центра. Вид потенциала взаимодействия неизвестен. Но представление его в экспо-

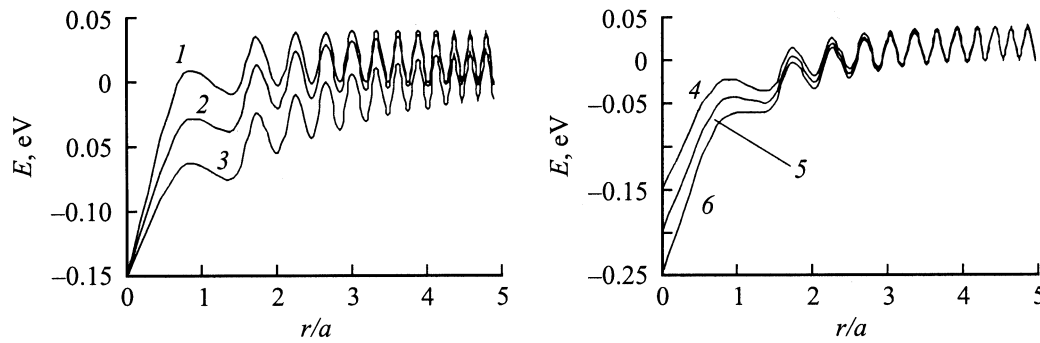


Рис. 1. Рельефы потенциала взаимодействия компонентов пары дефектов для различных параметров модели. 1–3 — $a = 0.15$, $b = 2.0, 1.0, 0.5$; 4–6 — $a = 0.15, 0.2, 0.25$, $b = 1$.

ненциальной форме позволяет обеспечить возможность широкой вариации его вида, определяющегося природой взаимодействия (от электростатической до упругой).

Переход H -центра в состояние, более удаленное от F -центра, означает пространственное разделение компонентов пар. Рассчитывалась миграция H -центра в объеме кристалла в 1000 анионных узлов решетки.

К настоящему времени неизвестны ни форма потенциала взаимодействия компонентов первичных пар, ни вид функции их начального взаимного распределения. Однако известно, что компоненты генетически связанной первичной пары дефектов находятся в поле взаимного воздействия. Это позволяет полагать, что созданные при распаде электронного возбуждения компоненты пары находятся в ближайших сферах возможного размещения. Для установления зависимости кинетики релаксации от начального взаимного распределения компонентов пары нами задавалось следующим образом. Предполагалось, что H -центр располагается относительно F -центра в первой, второй или третьей ближайших сферах возможного размещения. Этим сферам соответствует размещение H -центра в узлах с координатами, эквивалентными $\langle 110 \rangle$, $\langle 200 \rangle$, $\langle 211 \rangle$ относительно F -центра. В табл. 1 представлены использованные для расчетов варианты размещения H -центров относительно F -центров по сферам возможного размещения. Значения 1 или 0.5 в таблице означают стартовую вероятность нахождения H -центра в соответствующей сфере. Стартовая вероятность нахождения H -центра означает задаваемую для расчетов функцию начального взаимно-

го распределения (ФНР) первичных пар, образующихся при распаде электронных возбуждений.

Параметры потенциала взаимодействия выбирались таким образом, чтобы H -центр мог находиться в метастабильном состоянии даже в ближайшем к F -центру узле. Это означает, что предполагалось наличие барьера для скачка H -центра в сторону F -центра из ближайшего к F -центру состояния. Использовавшиеся в расчетах виды потенциального рельефа для движения H -центра в области F -центра представлены на рис. 1. Значения параметров потенциала взаимодействия задавались в диапазонах $a = 0.1–0.25$, $b = 0.5–2.0$. Расчеты выполнялись для одной температуры образца, равной 100 К. При этом H -центр с энергией активации его движения, равной 0.04 eV, является подвижным.

2. Результаты расчета

Типичные кинетические кривые релаксации, рассчитанные для различных начальных состояний взаимного распределения компонентов пар, представлены на рис. 2. Все кривые имеют три явно выраженных участка спада вероятности выживания пары со временем (первому интервалу соответствует время $10^{-12}–10^{-8}$ s, второму — $10^{-8}–10^{-7}$ s, третьему — больше 10^{-7} s). Первый участок соответствует по времени одному–трем единичным скачкам H -центра. Спад на этом участке является значительным, если H -центр стартует из ближайших к F -центру состояний. По мере удаления начального расположения H -центра от F -центра роль первой стадии в спаде резко уменьшается. Например, как это видно из представленных на рис. 2 (кривые 4) результатов расчета, в том случае, когда H -центр стартует из третьей сферы, вклад первой стадии незначителен. Вклад первой стадии в кинетику спада зависит не только от исходной стартовой ситуации взаимного размещения компонентов пары, но и от параметров потенциала взаимодействия (рис. 2). С увеличением величины потенциала взаимодействия (параметра a) доля пар, аннигилирующих при первых скачках H -центра, резко увеличивается. На-

Таблица 1. Стартовые вероятности размещения H -центра относительно F -центра, используемые в расчетах (функция начального размещения)

№ п/п	Первая сфера	Вторая сфера	Третья сфера
1	1	0	0
2	0.5	0.5	0
3	0	1	0
4	0	0	1

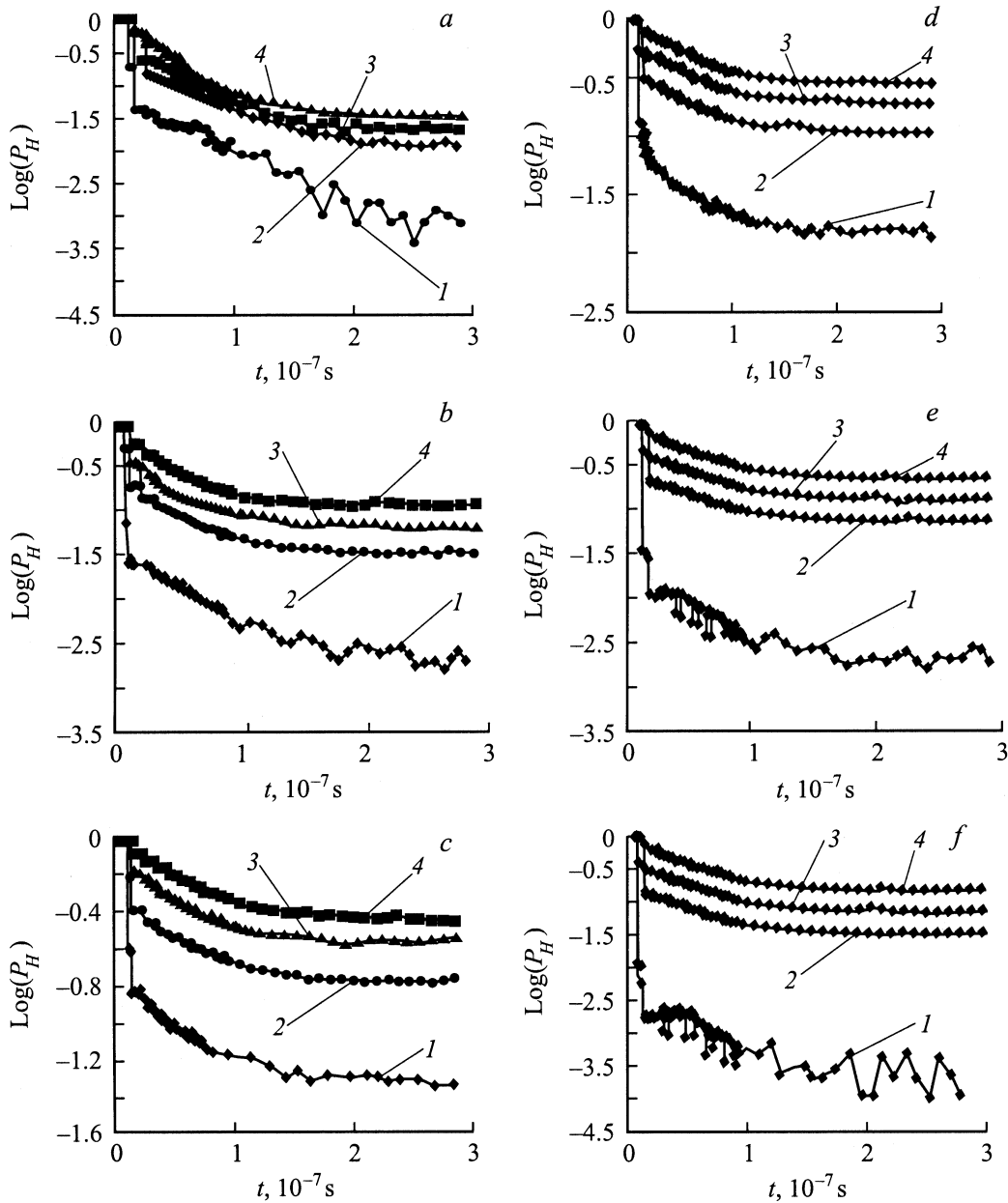


Рис. 2. Кинетические зависимости релаксации $F-H$ -пар для разных первоначальных распределений компонентов пар в ближайших трех координационных сферах при следующих параметрах потенциала взаимодействия: $a - a = 0.15, b = 0.5$; $b - a = 0.15, b = 1.0$; $c - a = 0.15, b = 2.0$; $d - a = 0.15, b = 1.5$; $e - a = 0.2, b = 1.5$; $f - a = 0.25, b = 1.5$. $E_a = 0.04$ eV. Цифры (1-4) соответствуют порядковому номеру ФНР из табл. 1.

блюдается также зависимость от жесткости потенциала взаимодействия (параметра b).

Наибольший интерес представляет спад на второй стадии. На этой стадии наблюдается основной спад концентрации пар со временем после начала движения подвижного компонента для всех исследованных интервалов параметров потенциала взаимодействия и стартовых состояний размещения компонентов пар. Второй участок имеет продолжительность, соответствующую времени, необходимому для совершения от трех до нескольких десятков скачков H -центра.

Релаксация на втором участке, как это следует из представленных результатов расчета, в полулогарифмических координатах удовлетворительно описывается линейной функцией с характеристическим временем релаксации τ_2 . В табл. 2 приведены рассчитанные значения величины τ_2 для второй стадии релаксации френкелевских дефектов. С увеличением величины параметра взаимодействия a характеристическое время релаксации на этой стадии несколько уменьшается. Оно заметно зависит от параметра взаимодействия b : с ростом b время релаксации увеличивается.

Таблица 2. Зависимость характеристического времени релаксации $F-H$ -пары (в с) от параметров потенциала взаимодействия при разных стартовых состояниях (см. табл. 1)

Параметры потенциала		Стартовое состояние			
a	b	1	2	3	4
0.15	0.5	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$	$1 \cdot 10^{-7}$
0.15	1	$1.25 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$1.43 \cdot 10^{-7}$
0.15	2	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$	$3.3 \cdot 10^{-7}$
0.15	1.5	$1.67 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$	$2.5 \cdot 10^{-7}$
0.2	1.5	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$
0.25	1.5	$1.43 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$1.67 \cdot 10^{-7}$

Как следует из представленных в табл. 2 результатов, τ_2 слабо зависит от стартового размещения H -центра относительно F -центра и не зависит от стартового состояния для случая, когда потенциал взаимодействия протяженный (величина b мала). Для любых других вариантов потенциалов взаимодействия τ_2 не зависит от стартового состояния при любых исходных состояниях, кроме первого. Время релаксации τ_2 при старте из первого состояния меньше, чем при старте из всех других состояний (но не более чем на 30%).

Последнему, третьему, участку, на котором число пар со временем остается неизменным, соответствует уход всех подвижных компонентов пар за пределы расчетного объема, т.е. преобразованию их в устойчивые дырочные центры окраски. Результаты исследований третьей стадии релаксации представлены в табл. 3 в виде зависимости доли сохранившихся пар от параметров потенциала взаимодействия и стартового взаимного размещения компонентов пар. Как следует из представленных результатов расчета, вероятность выживания пары зависит от начального взаимного распределения компонентов пар. Чем ближе находились в исходном состоянии компоненты пар, тем с большей вероятностью они аннигилируют, т.е. доля сохранившихся пар (накопленных, долгоживущих) к началу третьей стадии тем больше, чем дальше от F -центра располагался стартовый H -центр. С ростом величины взаимодействия

(параметра a потенциала взаимодействия) и особенно с уменьшением жесткости взаимодействия (параметра b потенциала) доля сохранившихся пар уменьшается.

3. Обсуждение результатов

В настоящей работе методами компьютерного моделирования проведен анализ кинетики релаксации коррелированных взаимодействующих френкелевских пар. Расчеты были выполнены для различных стартовых размещений относительно друг друга компонентов коррелированных пар, т.е. для ситуаций с различной степенью корреляции пар. Степень корреляции в расчетах изменялась от предельно высокой, когда компоненты пары находились в ближайших узлах, до соответствующей размещению H -центра относительно F -центра в третьей сфере.

Из двух стадий разрушения коррелированных пар за счет аннигиляции при термоактивированном движении подвижного компонента пары наибольший интерес представляет вторая. Очевидно, эта стадия может наблюдаться экспериментально как самая короткая. Дело в том, что, как это следует из расчетов, на второй стадии наблюдается наибольшая величина спада в большинстве вариантов использованных параметров потенциала и стартовых состояний. Первая стадия расчетной кинетики релаксации слишком коротка во времени, она заметна лишь тогда, когда стартовым является преимущественно первое состояние.

Результаты расчета показали, что кинетика релаксации очень слабо зависит от стартового состояния (табл. 2). Это означает, что по характеру кинетики релаксации можно понять только, являются пары коррелированными или нет, т.е. из кинетических кривых релаксации невозможно получить информацию о степени корреляции и тем более о виде стартового состояния.

Имеющиеся к настоящему времени экспериментальные результаты исследований кинетики спада $F-H$ -центров в щелочно-галоидных кристаллах [5,7] показывают, что существуют по крайней мере две стадии релаксации после окончания короткого импульса облучения в наносекундном и микросекундном временных

Таблица 3. Зависимость вероятности сохранения $F-H$ -пары после завершения процесса релаксации от параметров потенциала взаимодействия при разных стартовых состояниях (см. табл. 1)

Параметры потенциала		Стартовое состояние			
a	b	1	2	3	4
0.15	0.5	0.03	0.09	0.12	0.17
0.15	1	0.06	0.22	0.28	0.38
0.15	2	0.26	0.45	0.58	0.64
0.15	1.5	0.14	0.35	0.45	0.55
0.2	1.5	0.06	0.3	0.39	0.5
0.25	1.5	0.02	0.28	0.34	0.45

диапазонах. Первая (наносекундная) стадия достаточно хорошо описывается мономолекулярной кинетикой, последующие — бимолекулярной. Соотношение скоростей и величин спада на двух стадиях (мономолекулярной и бимолекулярной) зависит от температуры образца при облучении. В области температур от азотной до комнатной начальная концентрация наведенных импульсом радиации первичных дефектов слабо зависит от температуры. Но сильно изменяется соотношение между концентрациями коррелированных и некоррелированных пар в пользу последних.

Соотношение между концентрациями коррелированных и некоррелированных пар, созданных импульсом радиации, зависит и от энергии возбуждающего импульса. С повышением мощности возбуждения растет доля некоррелированных пар.

Таким образом, в области коротких времен после возбуждения импульсом радиации наносекундной длительности имеется совокупность нескольких стадий релаксации первичных дефектов. Самая короткая из них обусловлена аннигиляцией коррелированных пар. Некоррелированные пары дефектов имеют большее время жизни, поэтому они являются долгоживущими. Соотношение стадий релаксации, обусловленных коррелированными и некоррелированными парами, зависит от условий эксперимента.

Результаты экспериментальных исследований начальных стадий разрушения созданных в результате распада электронных возбуждений $F-H$ -пар в щелочно-галлоидных кристаллах описаны в [6]. На экспериментально измеренных кривых релаксации F -центров в наносекундном временном интервале обнаруживаются две явно выраженные стадии: короткая в диапазоне времен от десятков до нескольких сотен наносекунд и длинная, для которой в этом диапазоне заметного изменения во времени не наблюдается [6]. На короткой стадии релаксации при 80 К разрушается не менее половины созданных пар центров.

Сопоставление результатов теоретических и экспериментальных исследований начальных стадий разрушения $F-H$ -пар позволяет сделать следующие выводы. Вторая стадия релаксации на теоретически рассчитанных кривых, очевидно, соответствует самой короткой экспериментально наблюдаемой стадии релаксации [6]. Из результатов расчета следует, что в кинетике релаксации компонентов $F-H$ -пар при термоактивированном движении H -центра могут различаться только коррелированные и некоррелированные пары. Степень корреляции в кинетике проявляется слишком слабо. Следовательно, можно заключить, что только одна (самая короткая) стадия релаксации, наблюдаемая экспериментально, обусловлена коррелированными парами. Любые последующие не являются результатом аннигиляции коррелированных пар.

Понятия коротко- и долгоживущих пар часто встречаются при описании и анализе результатов исследований. Часто такие пары называют нестабильными

и стабильными. Разделение на две группы производится совершенно произвольно. В связи со сказанным выше можно предложить следующее разделение компонентов пар на коротко- и долгоживущие. Под короткоживущими парами следует понимать коррелированные, под долгоживущими — некоррелированные, вне зависимости от их происхождения. Некоррелированные пары могут возникнуть как в результате первичных процессов распада электронных возбуждений, так и в результате разделения созданных коррелированных пар. Долговременных стадий может быть несколько. Релаксация может быть результатом реакций между некоррелированными парами, а также совокупности реакций с участием вторичных дефектов.

Таким образом, выполненный в настоящей работе теоретический анализ показал, что из экспериментально измеренных кинетических кривых релаксации первичных пар после импульса облучения может быть получена информация о наличии коррелированных и некоррелированных пар и соотношении их концентраций. Из кинетических кривых релаксации не может быть получена информация о степени корреляции и тем более о функции начального взаимного распределения компонентов первичных пар.

Список литературы

- [1] Ч.Б. Лушник, А.Ч. Лушник. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [2] Т. Sugiyama, Н. Fujiwara, Т. Suzuki, К. Tanimura. Phys. Rev. **B54**, 21, 15 109 (1996).
- [3] Н. Fujiwara, Т. Suzuki, К. Tanimura. J. Phys.: Cond. Mater. **9**, 923 (1997).
- [4] В.М. Лисицын. Изв. вузов. Физика 2, 86 (1979).
- [5] П.В. Бочканов, В.И. Корепанов, В.М. Лисицын. Изв. вузов. Физика 3, 16 (1989).
- [6] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика 11, 5 (1996).
- [7] В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына, Е.П. Чинков. Изв. вузов. Физика 3, 13 (1995).
- [8] И.М. Соболев. Численные методы Монте-Карло. Наука, М. (1973). С. 7–9.