

ПЕРЕНОС ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ И НЕСТАЦИОНАРНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ $\text{KN}_2\text{PO}_4:\text{Tl}$

*И. Н. Огородников**, *В. А. Пустоваров*

*Физико-технологический институт,
Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина
620000, Екатеринбург, Россия*

Поступила в редакцию 26 сентября 2016 г.

Приведены результаты экспериментального изучения и численного моделирования процессов переноса энергии электронных возбуждений к примесным центрам в условиях протекания нестационарных процессов в водородной подрешетке монокристаллов дигидрофосфата калия KN_2PO_4 , легированных ртутеподобными ионами Tl^+ ($\text{KDP}:\text{Tl}$). Представлены экспериментальные результаты исследования кинетики затухания короткоживущего оптического поглощения (100 нс–50 с) собственных дефектов водородной подрешетки $\text{KDP}:\text{Tl}$, полученные методом импульсной абсорбционной спектроскопии, и результаты изучения динамики изменения интенсивности стационарной радиoluminesценции от времени облучения (1–5000 с). Для объяснения особенностей переноса энергии, выделяемой при электронной рекомбинации с участием собственных дефектов решетки $\text{KDP}:\text{Tl}$, сформулирована математическая модель процесса переноса этой энергии на примесные центры Tl^+ люминесценции. В рамках развиваемой модели представлены системы дифференциальных уравнений баланса, описывающие нестационарные процессы в электронной подсистеме и водородной подрешетке; приведена методика расчета парных корреляционных функций $Y(r, t)$ разнотипных дефектов на основе решения уравнения Смолуховского для системы подвижных дефектов водородной подрешетки; для различных экспериментальных условий рассчитаны нестационарные константы скорости реакции $K(t)$; изложены особенности и результаты параметризации модели на основании полученных экспериментальных данных. На основе выполненного исследования получил качественное и количественное объяснение яркой и значимый эффект плавного инерционного увеличения в 50–100 раз интенсивности стационарной радиoluminesценции в полосе при 4.5 эВ кристаллов $\text{KDP}:\text{Tl}$, обусловленной люминесценцией ртутеподобных ионов Tl^+ .

DOI: 10.7868/S0044451017040083

1. ВВЕДЕНИЕ

Кристаллы семейства дигидрофосфатов являются хорошо известным оптическим материалом, который давно используется для практического применения в различных областях науки и техники [1, 2]. В области лазерной техники, нелинейной и интегральной оптики [3–5] эти кристаллы с успехом применяются в качестве нелинейно-оптических элементов (умножители частоты, электрооптические поляризаторы), работающих в широкой спектральной области от среднего инфракрасного диапазона до вакуумного ультрафиолета (ВУФ) [6]. Немаловажным фактом является также то, что все кристаллы семейства дигидрофосфатов и, в частности, кристал-

лы дигидрофосфата калия KN_2PO_4 (KDP), являются уникальным неорганическим материалом с повышенным содержанием ионов водорода (протонов) в кристаллической решетке [7]. В связи с этим, кристаллы KDP перспективны также как оптический материал для использования в качестве рабочего вещества твердотельных сцинтилляционных детекторов тепловых нейтронов.

В последние четыре десятилетия усилия многих научных коллективов были направлены на изучение люминесценции и оптических свойств KDP в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Результаты исследований свидетельствуют о том, что при температуре ниже 20 К кристаллы KDP проявляют интенсивную собственную люминесценцию в ультрафиолетовой области спектра, которая при нагреве выше 20 К испытывает термическое тушение [8, 9]. Наиболее вероятные причины тушения собственной люминесценции связываются с форми-

* E-mail: i.n.ogorodnikov@urfu.ru

рованием в KDP дефектов водородной подрешетки, которые служат центрами эффективной безызлучательной рекомбинации [10, 11]. Предпринимались многочисленные попытки повысить температурную стабильность люминесценции KDP путем легирования кристалла различными примесями. Однако эти попытки долгое время оставались безуспешными, поскольку концентрация собственных дефектов водородной подрешетки KDP на много порядков превышает возможные концентрации любых примесей. В результате этого перенос энергии электронных возбуждений от матрицы KDP к примесным ионам при $T > 20$ К становится крайне неэффективным. Лишь в 1994 г. была обнаружена яркая люминесценция легированных примесью таллия кристаллов дигидрофосфатов калия и рубидия, проявляющаяся при $T = 77, 290$ К [12].

В кубических щелочно-галлоидных кристаллах примесные ионы таллия, формирующие s^2 -центры люминесценции, давно известны и хорошо изучены [13–15]. В то же время для некубических кристаллов дигидрофосфатов ртутеподобные ионы таллия оказались уникальной легирующей примесью, которая формирует примесные центры люминесценции, стабильные при комнатной температуре [12]. Благодаря широкой полосе оптической прозрачности ($E_g \approx 8.8$ эВ), в кристаллах KDP наблюдается сразу несколько УФ-полос оптического поглощения, обусловленных s^2 -центрами примесных ионов Tl^+ . Более того, до настоящего времени центр Tl^+ в KDP является единственным известным s^2 -центром в некубической матрице, который проявляет все оптические переходы $s^2 \rightarrow sp$, соответствующие полосам A, B, C оптического поглощения в щелочно-галлоидных кристаллах [12].

Процессы переноса энергии электронных возбуждений от матрицы KDP к примесным ионам таллия изучались методом люминесцентной спектроскопии. Первичное исследование кристаллов KDP:Tl методом люминесцентной спектроскопии было выполнено в области энергий 2–10 эВ [16]. Последующее применение метода низкотемпературной люминесцентной ВУФ-спектроскопии с субнаносекундным временным разрешением позволило установить природу собственной люминесценции KDP и изучить влияние собственных дефектов водородной подрешетки на процессы переноса энергии электронных возбуждений в кристаллах KDP [10, 11, 17]. Обнаружение практически значимых сцинтилляционных свойств кристаллов KDP:Tl [18, 19] стимулировало дальнейшие спектроскопические исследования этого материала. В работе [20]

было обнаружено, что стационарная радиоломинесценция кристалла KDP:Tl при комнатной температуре характеризуется плавным инерционным нарастанием интенсивности в 50–100 раз. Это очень яркий и значимый эффект, но природа этого явления так и осталась невыясненной.

Целью настоящей работы является установление природы инерционного «разгорания» интенсивности стационарной люминесценции KDP:Tl путем изучения переноса энергии электронных возбуждений в условиях протекания нестационарных процессов в водородной подрешетке кристаллов KDP:Tl при воздействии рентгеновского излучения.

Статья построена следующим образом. В разд. 2 описаны экспериментальные методы и объекты исследования. Раздел 3 посвящен экспериментальному исследованию нестационарных процессов в кристалле KDP:Tl. В разд. 4 сформулирована математическая модель, представлены системы дифференциальных уравнений, описывающие нестационарные процессы в электронной подсистеме и водородной подрешетке кристалла KDP:Tl, приведена методика расчета парных корреляционных функций $Y(r, t)$ разнотипных дефектов на основе решения уравнения Смолуховского для системы подвижных дефектов водородной подрешетки, изложены особенности и результаты параметризации модели на основании полученных экспериментальных данных, для различных экспериментальных условий рассчитаны нестационарные константы скорости реакции $K(t)$. В разд. 5 продемонстрированы результаты исследования и приведено совместное обсуждение полученных экспериментальных и расчетных результатов. Заключительный разд. 6 содержит выводы.

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Монокристаллы дигидрофосфата калия, легированные ртутеподобными ионами Tl^+ (KDP:Tl), были выращены в Институте Монокристаллов Национальной академии наук Украины (г. Харьков, Украина). Особенности технологии выращивания кристаллов KDP подробно изложены в работах [18, 19, 21]. Образцы KDP:Tl для спектроскопических исследований были приготовлены в виде плоскопараллельных пластинок размерами $7 \times 7 \times 2$ мм³. Пластины вырезались из наиболее совершенной и бездефектной части выращенной кристаллической булы, а затем полировались до оптического качества. Содержание примеси таллия в приготовленных образцах составляло 0.008 масс. %.

Для исследования кинетики затухания короткоживущего оптического поглощения (КОП) кристаллов KDP:Tl использовался метод импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением при возбуждении электронным пучком. Детальное описание экспериментального оборудования и методики измерения представлено в работе [22]. Отметим лишь некоторые варьируемые детали эксперимента. Для возбуждения использовался электронный пучок со следующими параметрами: средняя энергия электрона в пучке 0.25 МэВ, длительность импульса возбуждения регулировалась от 3 до 20 нс, средняя плотность тока в импульсе регулировалась от 10 до 1000 А/см², максимальная энергия импульса возбуждения составляла 0.16 Дж/см². В эксперименте использовался электронный пучок длительностью 10 нс с энергией около 23% от максимального уровня. Для количественной характеристики КОП использовалась формула $A(t) = -\lg T(t)$, где $T(t)$ — нестационарное оптическое пропускание образца, t — время затухания, прошедшее после окончания импульса возбуждения. Регистрация КОП в энергетической области 1.2–5.0 эВ проводилась фотоэлектрическим методом по схеме полного внутреннего отражения. В канале регистрации использовался светосильный монохроматор типа МДР-3 с двумя сменными дифракционными решетками (1200 и 600 штрихов/мм), фотоэлектронные умножители типа ФЭУ-97 и ФЭУ-83 и цифровой запоминающий осциллограф типа TDS-1030.

Спектры стационарной люминесценции при возбуждении рентгеновским излучением (рентгенолюминесценция, РЛ) и динамику изменения интенсивности стационарной РЛ от времени облучения измеряли при двух фиксированных температурах, $T = 92, 295$ К, расположенных ниже и выше точки Кюри ($T_C = 123$ К) кристалла KDP. Возбуждение осуществлялось нефильтрованным рентгеновским излучением лабораторного источника (рентгеновская трубка типа БСВ-2:Cu с напряжением $U_a = 40$ кВ и током $I_a = 10$ мА). В канале регистрации использовались светосильный решеточный монохроматор типа МДР-23 и фотоэлектронный умножитель типа ФЭУ-106, работающий в режиме счета фотонов. Температурная зависимость интенсивности стационарной РЛ кристалла KDP:Tl была измерена в режиме охлаждения от 500 до 295 К с использованием той же самой экспериментальной установки. В качестве камеры образца использовался малоинерционный азотный криостат с кварцевыми окнами. Система откачки обеспечивала в камере образ-

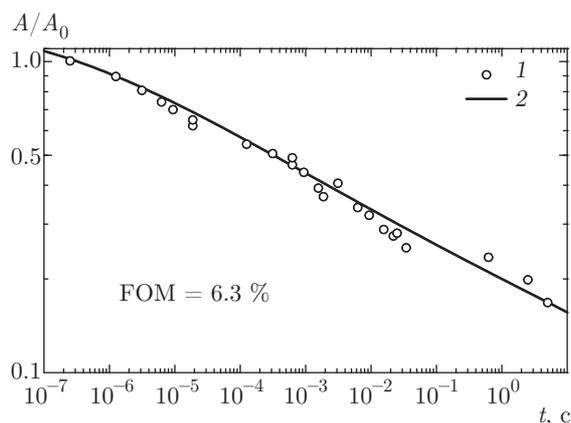


Рис. 1. Кинетика затухания КОП $A(t)/A_0$ для кристалла KDP:Tl при $T = 295$ К, зарегистрированная путем мониторинга зондирующего света при $h\nu = 2.2$ эВ непосредственно после окончания импульса возбуждения наносекундной длительности (1), и расчетная зависимость $n(t)/n_0$ (2)

ца давление остаточных газов ниже 10^{-4} Па. Цифровой терморегулятор криостата позволял регулировать температуру образца в диапазоне от 90 до 500 К.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На рис. 1 представлена кинетика затухания КОП $A(t)/A_0$ при $T = 295$ К, зарегистрированная для кристалла KDP:Tl непосредственно после окончания импульса возбуждения. Параметры зондирующего оптического излучения ($h\nu = 2.2$ эВ), соответствующие полосе поглощения короткоживущих дефектов водородной подрешетки кристалла KDP, выбирались такими же, как в предыдущей работе для нелегированных кристаллов KDP [23]. Нормирующий множитель A_0 соответствует величине короткоживущего оптического поглощения, зарегистрированного непосредственно после окончания импульса возбуждения $A_0 = A(t = 0)$. Полученные экспериментальные данные (рис. 1) свидетельствуют о том, что кинетика затухания КОП кристалла KDP:Tl качественно соответствует таковой для нелегированного кристалла KDP [23], зарегистрированной в идентичных условиях. Однако при параметризации модели были выявлены существенные количественные различия в кинетике затухания КОП кристаллов KDP и KDP:Tl. Эти различия будут обсуждаться далее в разд. 4.2.

На рис. 2 показан спектр стационарной РЛ кристалла KDP:Tl при $T = 295$ К. В спектре люминес-

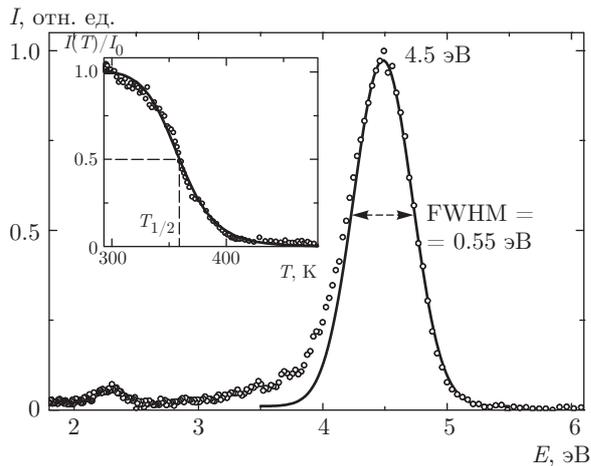


Рис. 2. Спектр стационарной РЛ кристалла KDP:Tl при $T = 295$ К. На вставке показана температурная зависимость интенсивности стационарной РЛ, зарегистрированная в области максимума полосы при 4.5 эВ. Светлыми кружками обозначены экспериментальные данные, сплошные гладкие кривые соответствуют результатам аппроксимации

ценции доминирует полоса при 4.5 эВ, характеризующаяся шириной на полувысоте $\text{FWHM} = 0.55$ эВ. Кроме нее наблюдаются ряд малоинтенсивных частично перекрывающихся полос в области от 2.1 до 2.5 эВ и сплошной уровень в области 2.5–4.1 эВ, который предположительно также обусловлен частично перекрывающимися малоинтенсивными полосами, расположенными в этом диапазоне энергий. Сконцентрируем дальнейшее обсуждение на доминирующей полосе люминесценции при 4.5 эВ. В температурной области 300–400 К эта полоса люминесценции подвержена термическому тушению. Для формального количественного анализа температурной зависимости интенсивности стационарной РЛ $I(T)$, зарегистрированной в области максимума полосы при 4.5 эВ (рис. 2), применялось соотношение

$$I(T)/I_0 = [1 + \omega_0 \exp(-E_T/k_B T)]^{-1}, \quad (1)$$

где I_0 — интенсивность стационарной РЛ, зарегистрированная ниже температуры, предшествующей началу термического тушения, E_T [эВ] — энергия активации термического тушения, k_B [эВ/К] — постоянная Больцмана, ω_0 — безразмерный предэкспоненциальный множитель. Параметры наилучшей аппроксимации $E_T = 0.70$ эВ и $\omega_0 = 7 \cdot 10^9$ были получены при значении коэффициента детерминирования $R^2 = 0.9962$. Характеристическая температура процесса термического тушения ($T_{1/2}$) соответствует уменьшению начальной интенсивности вдвое:

$I(T_{1/2}) = I_0/2$. Для ее определения использовалась формула

$$T_{1/2} = E_T/k_B \ln \omega_0 \approx 360 \text{ К}. \quad (2)$$

Не планируя обсуждение природы термического тушения интенсивности стационарной РЛ кристаллов KDP:Tl на данном этапе исследования, заметим лишь, что температуры, при которых осуществлялось измерение спектров стационарной РЛ, были значительно ниже характеристической температуры процесса тушения: $T = 92$ К и 295 К $< T_{1/2} = 360$ К.

По своим спектроскопическим характеристикам полоса стационарной РЛ при $E_T = 4.5$ эВ кристалла KDP:Tl (рис. 2) сопоставима с полосой фотолуминесценции ртутеподобных ионов Tl^+ , которая была ранее идентифицирована и исследована в работе [20] методами оптической и люминесцентной спектроскопии с временным разрешением.

На рис. 3 приведены кривые изменения интенсивности стационарной РЛ $I(t)$ кристалла KDP:Tl как функции от времени облучения рентгеновским излучением. Измерения проводили при двух фиксированных температурах $T = 92, 295$ К путем мониторинга интенсивности стационарной РЛ в области максимума полосы при 4.5 эВ.

В обоих случаях после начала облучения рентгеновским излучением наблюдается плавное инерционное нарастание интенсивности стационарной РЛ. Однако при $T = 295$ К (рис. 3б) плавное инерционное нарастание интенсивности стационарной РЛ происходит от фонового уровня I_b до уровня насыщения I_∞ , тогда как при $T = 92$ К (рис. 3а) нарастание интенсивности стационарной РЛ после включения источника возбуждения происходит в два этапа: на первом этапе наблюдается безынерционный скачок интенсивности от фонового уровня I_b до некоторого промежуточного значения I_0 , а на втором этапе наблюдается плавное инерционное нарастание интенсивности от промежуточного уровня I_0 до уровня насыщения I_∞ . В зависимости от экспериментальных условий (рис. 3) отношение I_∞/I_b (или I_∞/I_0) может достигать 50–100, а постоянная времени инерционного нарастания интенсивности может составлять 500–1500 с.

В интервалах времени от t_1 до t_2 и от t_3 до t_4 источник рентгеновского возбуждения был отключен на сравнительно долгое время (10–12 мин). В обоих случаях в моменты времени t_1 и t_3 (рис. 3) наблюдается практически безынерционный спад интенсивности стационарной РЛ до фонового уровня I_b .

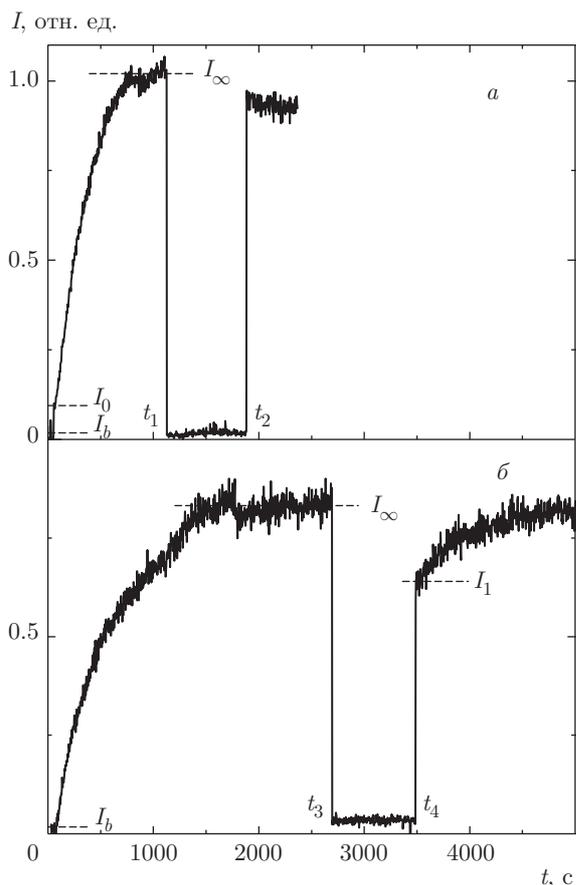


Рис. 3. Кривые изменения интенсивности стационарной РЛ кристалла KDP:Tl в зависимости от времени облучения рентгеновским излучением, зарегистрированные при $T = 92$ К (а) и $T = 295$ К (б) путем мониторинга интенсивности люминесценции в области максимума при $E = 4.5$ эВ. В интервалах t_1-t_2 и t_3-t_4 источник возбуждения был отключен

При возобновлении рентгеновского облучения в моменты времени t_2 и t_4 наблюдается практически безынерционное возрастание интенсивности стационарной РЛ. Однако между двумя случаями (рис. 3а и б) наблюдается существенное различие. При $T = 92$ К (рис. 3а) интенсивность стационарной РЛ в момент времени t_2 нарастает практически безынерционно вплоть до уровня насыщения. При $T = 295$ К (рис. 3б) интенсивность стационарной РЛ в точке t_4 нарастает безынерционно лишь до некоторого промежуточного уровня $I_1 \approx 0.65$, а затем в течение около 1000 с наблюдается плавное инерционное нарастание интенсивности от промежуточного уровня I_1 до уровня насыщения I_∞ .

Экспериментальные данные (рис. 3) были нормированы на единицу для последующего сопоставления с результатами расчета. Для нормировки использовалась формула

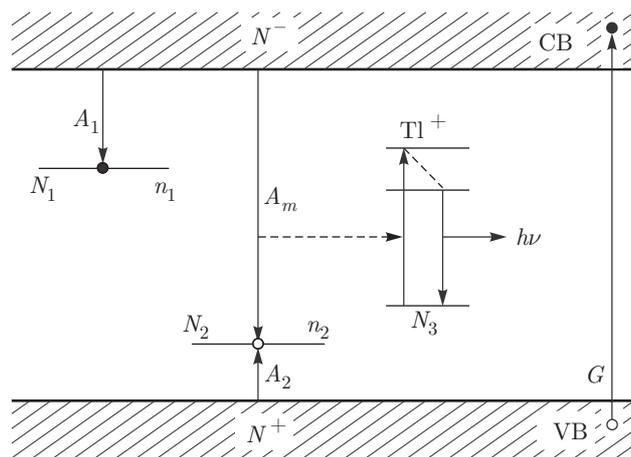


Рис. 4. Упрощенная зонная диаграмма рекомбинационных процессов, приводящих к возбуждению в кристалле KDP:Tl люминесценции примесных ионов Tl^{+}

$$\eta(t) = (I(t) - I_b) / (I_\infty - I_b). \quad (3)$$

Необходимо отметить, что в рамках настоящего исследования мы не планировали изучать малоинтенсивные флуктуации интенсивности стационарной РЛ, амплитуды которых сопоставимы (или несколько превышают) уровень среднеквадратических отклонений канала регистрации стационарной РЛ, рис. 3.

4. МОДЕЛЬ И РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТА

4.1. Формулировка модели

Результаты настоящего исследования в совокупности с опубликованными ранее экспериментальными данными [10, 11, 20] позволяют предположить следующий качественный сценарий возбуждения стационарной РЛ при $E_T = 4.5$ эВ в кристаллах KDP:Tl, рис. 4. Под воздействием ионизирующего излучения в кристалле KDP:Tl происходит формирование пар антиморфных френкелевских дефектов в виде междоузельного иона H^+ (D -дефект) и водородной вакансии (L -дефект). Эти дефекты играют роль прекурсоров: после захвата зонного электрона D -дефект превращается в междоузельный атом водорода (H^0 -центр), а L -дефект после захвата дырки превращается в A -радикал. В исследованном температурном диапазоне электронная рекомбинация на A -радикалах происходит безызлучательным образом [10, 11]. Особенностью предлагаемого сценария является то, что в случае A -радикала, расположенного в ближайшей окрестности примесного иона Tl^{+} , возможен безызлучательный перенос энергии,

выделяющейся при электронной рекомбинации, на примесный ион Tl^+ . Это приводит к возбуждению иона Tl^+ с последующей излучательной релаксацией в полосе люминесценции при $E_T = 4.5$ эВ. Все переходные инерционные явления, наблюдаемые при возбуждении рентгеновским излучением, обусловлены двумя конкурирующими процессами. Первый процесс связан с наличием термостимулированной подвижности H^0 -дефектов, что приводит к уменьшению количества френкелевских пар дефектов водородной подрешетки кристалла KDP:Tl вследствие их взаимной рекомбинации. Второй процесс обуславливает увеличение количества френкелевских пар дефектов водородной подрешетки кристалла KDP:Tl вследствие постоянного воздействия рентгеновского излучения.

Для количественного описания приведенного выше сценария была использована система дифференциальных уравнений баланса

$$\begin{aligned} \frac{dn_1}{dt} &= A_1(N_1 - n_1)N^- - K(t)n_1^2; \\ \frac{dn_2}{dt} &= -A_m n_2 N^- + A_2(N_2 - n_2)N^+ - K(t)n_2^2; \\ \frac{dN^-}{dt} &= G - A_m n_2 N^- - A_1(N_1 - n_1)N^-; \\ \frac{dN^+}{dt} &= G - A_2(N_2 - n_2)N^+. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь использованы следующие обозначения: N_1 — концентрация глубоких электронных центров захвата в виде междоузельного иона водорода (D -дефекты); N_2 — концентрация дырочных центров захвата в виде водородной вакансии (L -дефекты); N_3 — концентрация примесных ионов Tl^+ ; N^- и N^+ — концентрации соответствующих зонных носителей заряда; n_1 — концентрация электронов, локализованных на D -дефектах (H^0 -центры), при этом $n_1 \leq N_1$; n_2 — концентрация дырок, локализованных на L -дефектах (A -радикалы), расположенных в ближайших окрестностях примесных ионов Tl^+ , при этом $n_2 \leq N_2$; A_1, A_2 — постоянные коэффициенты, описывающие скорости захвата носителей заряда соответственно на D - и L -дефектах; A_m — постоянный коэффициент, описывающий скорость электронной рекомбинации на A -радикалах; G — постоянный коэффициент, описывающий скорость генерации разделенных носителей заряда в валентной зоне (ВЗ) и зоне проводимости (ЗП) под воздействием рентгеновского излучения; $K(t)$ — нестационарная константа скорости реакции убыли D - и L -дефектов вследствие их взаимной рекомбинации. Единицы из-

мерения для параметров модели соответствуют m^{-3} (концентрации) и m^3/c (скорости реакций). Предложенная модель рассчитана на температурный диапазон, где можно пренебречь термостимулированной делокализацией носителей заряда с D - и L -дефектов. Первые два уравнения системы (4) описывают скорости изменения концентраций носителей заряда, локализованных на электронных и дырочных центрах захвата. Третье и четвертое уравнения системы (4) описывают баланс носителей заряда в валентной зоне и зоне проводимости.

В рамках развиваемых представлений интенсивность стационарной РЛ примесных ионов Tl^+ в кристалле KDP:Tl определяется первым членом правой части второго уравнения системы (4)

$$I(t) \sim A_m n_2 N^-. \quad (5)$$

Известно [24], что для процессов электронно-дырочной рекомбинации выполняется следующее соотношение: изменение концентрации зонных носителей заряда всегда много меньше соответствующих изменений концентрации локализованных носителей заряда. Применительно к нашему случаю это соответствует условиям $|dN^+/dt|, |dN^-/dt| \ll |dn_1/dt|, |dn_2/dt|$. Используя это приближение в системе (4), из третьего уравнения системы получим

$$N^- = \frac{G}{A_m n_2 + A_1(N_1 - n_1)}. \quad (6)$$

Подставляя (6) в (5) и считая, что в окрестности примесного иона Tl^+ выполняются соотношения $n_1 \approx n_2$ и $N_1 \approx N_2 \leq N_3$, можно получить следующее выражение для аппроксимации экспериментальных данных:

$$\eta(t) \equiv \frac{I(t)}{SG} = \frac{1}{1 + \alpha(N_3/n_2(t) - 1)}, \quad (7)$$

где S — масштабный коэффициент, $\alpha = A_1/A_m$.

Для начальной части кривой $\eta(t)$ выполняется соотношение $n_2 \ll N_3, \alpha N_3$. В таком случае

$$\eta(t) \approx \left(\frac{1}{\alpha N_3} \right) n_2(t). \quad (8)$$

В этих условиях изменение интенсивности стационарной РЛ $\eta(t)$ полностью определяется законом изменения концентрации $n_2(t)$. Однако из выражения (7) следует, что при дальнейшем увеличении $n_2(t)$ интенсивность стационарной РЛ асимптотически стремится к постоянному уровню $\eta = 1$.

Увеличение концентрации $n_2(t)$ во время облучения рентгеновским излучением происходит путем

формирования френкелевских пар дефектов в виде междоузельного атома водорода H^0 и дырочного A -радикала на основе водородной вакансии. Для описания этого процесса введем дополнительные обозначения: $N(t)$ — концентрация френкелевских пар дефектов, β — безразмерная константа, численно равная некоторому условному объему $v(Tl)$, соответствующему ближайшей окрестности примесного иона Tl^+ , где возможно радиационное создание дефектов водородной подрешетки. При определении $v(Tl)$ неизменным условием является требование возможности эффективного безызлучательного переноса энергии электронных возбуждений от любого радиационного дефекта, расположенного в данном объеме $v(Tl)$, к примесному иону Tl^+ , также расположенному в данном объеме $v(Tl)$. При выполнении этого условия можно записать

$$dn_2 = \beta(N_3 - n_2(t)) dN. \quad (9)$$

Проинтегрируем (9) на интервале от t_0 до t . Опуская очевидные выкладки, запишем сразу результат этого интегрирования

$$n_2(t)/N_3 = 1 - \left(1 - n_2(t_0)/N_3\right) \exp(-\beta\Delta N), \quad (10)$$

где $\Delta N = N(t) - N(t_0)$. Подставляя (10) в (7), получим

$$\eta(t) = \left[1 + \frac{\alpha}{\delta_0 \exp(\beta\Delta N) - 1}\right]^{-1}, \quad (11)$$

где $\delta_0^{-1} = 1 - n_2(t_0)/N_3$; $\delta_0 \in [1, +\infty[$. Из (11) следует, что поскольку непосредственно после включения источника рентгеновского излучения (момент времени t_0) начальная концентрация дефектов кристалла не равна нулю ($n_2(t_0) \neq 0$), должен наблюдаться скачок интенсивности стационарной РЛ. Величина скачка η_0 определяется выражением

$$\eta_0 = \frac{\delta_0 - 1}{\alpha + \delta_0 - 1}. \quad (12)$$

Формула (12) предсказывает значение η_0 , которое вполне соответствует экспериментально наблюдаемому скачку I_0 , рис. 3а.

В рамках феноменологического подхода [25] динамика создания радиационных дефектов при облучении подчиняется уравнению

$$dN/dt = (P - K(t)) N^2 + MN, \quad (13)$$

где $K(t)$ — нестационарная константа скорости реакции гибели радиационных дефектов, M и P —

генерационные константы соответственно первого и второго порядков. Для известной функции $K(t)$ уравнение (13) допускает численное решение.

Рассмотрим представления, положенные в основу методики расчета нестационарной константы скорости реакции $K(t)$. Туннельный перенос электрона между подвижным междоузельным H^0 -центром (B -дефект) и A -радикалом (A -дефект) приводит к исчезновению (гибели) этих дефектов в результате их туннельной перезарядки. В общем случае кинетика туннельного переноса электрона в системе подвижных реагентов может быть описана уравнением Смолуховского (14) для корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов [26]. В линейном приближении динамика рекомбинации дефектов двух типов ($A + B \rightarrow 0$) может быть описана с использованием лишь макроскопических концентраций этих дефектов ($N_A \approx N_B = N$) и парной корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов

$$\frac{\partial Y(r, t)}{\partial t} = \nabla D \nabla Y(r, t) - W(r) Y(r, t), \quad (14)$$

где D [m^2/c] — коэффициент диффузии; $W(r)$ [c^{-1}] — вероятность (в секунду) исчезновения (гибели) дефектов в процессе их взаимной рекомбинации; r [м] — междодефектное расстояние; t [с] — время затухания. Для дистанционных реакций, в частности, для реакции туннельного переноса электрона

$$W(r) = W_0 \exp(-r/a_B), \quad (15)$$

где a_B — половина радиуса Бора волновой функции электрона, локализованного на этом центре; W_0 [c^{-1}] — предэкспоненциальный множитель. Для конкурирующего процесса — аннигиляции комплементарных дефектов в результате контактной реакции — вероятность определяется выражением

$$W(r) = W_0 \Theta(r - r_0), \quad (16)$$

где $\Theta(r - r_0)$ — ступенчатая функция Хэвисайда; R_0 — радиус черной сферы рекомбинации для контактной реакции.

Начальные и граничные условия для этого уравнения таковы $Y(r_0, t) = 0$ — условие Смолуховского; $Y(\infty, t) = 1$ — условие нормировки в отсутствие корреляций для дефектов, удаленных на бесконечное расстояние друг от друга; $Y(r, 0) = 1 + f(r)/n_0$, где n_0 — начальная концентрация дефектов (средняя по объему); $f(r) = (1/b) \exp(-r/b)$ — начальное распределение дефектов; b — половина характеристического расстояния между дефектами. Функция начального распределения дефектов нормирована на единицу:

$$\int_0^{\infty} f(r) dr = 1. \quad (17)$$

Зависимость от времени для нестационарной константы скорости реакции дается выражением

$$K(t) = \int_V W(r) Y(r, t) dV. \quad (18)$$

Кинетика затухания КОП была зарегистрирована после окончания наносекундного импульса возбуждения, т. е. при выключенном источнике ионизирующего излучения. В этом случае бимолекулярная стадия взаимодействия дефектов, т. е. рекомбинация между различными парами антиморфных дефектов, подчиняется кинетическому уравнению для макроскопической концентрации пар дефектов

$$\frac{dN(t)}{dt} = -K(t) N^2. \quad (19)$$

Развиваемая модель позволяет с единых позиций описать два различных экспериментально наблюдаемых процесса: кинетику затухания КОП $A(t)$ и динамику изменения интенсивности стационарной РЛ $\eta(t)$. В обоих случаях на первой стадии расчетов численно решалось уравнение Смолуховского (14) и определялась парная корреляционная функция $Y(r, t)$ разнотипных дефектов, а затем по формуле (18) рассчитывалась нестационарная константа скорости реакции $K(t)$. На второй стадии расчетов численно решались концентрационные уравнения (13) и (19) для известной функции $K(t)$.

В случае переходной кинетики диффузионно-контролируемой туннельной реакции временная зависимость парной корреляционной функции $Y(r, t)$ разнотипных дефектов не может быть выражена аналитически [26]. В этом случае более информативен численный расчет $Y(r, t)$ и соответствующих функций $K(t)$ и $N(t)$. В настоящей работе для численного решения уравнения (14) использовалась конечно-разностная схема Кранка – Никлсона в сферической системе координат. Аппроксимация производных осуществлена с двойной точностью. Данная конечно-разностная схема обеспечивает сходимость, но на каждом шаге требуется решение трехточечного конечно-разностного уравнения. Трехдиагональный вид матрицы системы позволил применить безытерационный метод прогонки для решения трехточечного конечно-разностного уравнения. Реализация конечно-разностной численной схемы осуществлена с использованием специально разработанного программного обеспечения [27].

4.2. Параметризация модели и результаты расчета

Параметризация модели осуществлялась путем сравнения результатов расчета с двумя различными наборами экспериментальных данных, полученных для одного и того же кристалла KDP:Tl.

В качестве опорных данных в первом случае использовались результаты изучения кинетики затухания КОП кристалла KDP:Tl, измеренные при $T = 295$ К путем мониторинга зондирующего света при $h\nu = 2.2$ эВ после окончания импульса возбуждения наносекундной длительности, рис. 1. При сравнении экспериментальных и расчетных данных в этом случае использовалось известное соотношение Смакулы [28], из которого следует, в частности, что экспериментальное значение $A(t)$ пропорционально концентрации актуальных дефектов $N(t)$. В этой связи нормированное значение $A(t)/A_0$ с точностью до близкого к единице масштабного множителя сопоставимо с нормированным значением расчетной функции концентрации актуальных дефектов $N(t)/N_0$, которая получалась путем решения уравнения (19).

При определении параметра аппроксимации D , имеющего смысл коэффициента диффузии, использовался следующий подход. Поскольку для кристаллов KDP:Tl не известны экспериментальные данные по коэффициенту диффузии антиморфных дефектов водородной подрешетки, в качестве опорных экспериментальных данных использовались результаты по ионной электропроводности на переменном токе $\sigma(T)$, полученные ранее для нелегированных кристаллов KDP в области температур от комнатной до $T > 500$ К [29]. Из этих экспериментальных данных следует, в частности, что уже при комнатной температуре ионы водорода могут рассматриваться как подвижные реагенты, совершающие термостимулированную миграцию. Для оценки коэффициента диффузии использовалось соотношение Нернста – Эйнштейна

$$\frac{D(T)}{\sigma(T)} = \frac{k_B T}{ne^2}, \quad (20)$$

где e [Кл] — заряд электрона; T [К] — температура; k_B [эВ/К] — постоянная Больцмана. Температурная зависимость коэффициента диффузии

$$D(T) = D_0 \exp(-E/k_B T), \quad (21)$$

где D_0 [м²/с] — константа; E [эВ] — энергия термической активации. В качестве параметра E в нашей модели были использованы известные данные

Таблица. Параметры наилучшей аппроксимации экспериментальных данных для кристалла KDP:Tl

| Кинетика затухания КОП | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------------------|------------------------------------|--------------------|-------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| T, K | $D_0, 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ | $E, \text{ эВ}$ | $W_0, \text{ ГГц}$ | $a_B, \text{ нм}$ | $N_0, 10^{24} \text{ м}^{-3}$ | |
| 295 | 3.0 | 0.55* | 10 | 0.46 | 1.0 | |
| Интенсивность стационарной РЛ | | | | | | |
| T, K | $M, \text{ с}^{-1}$ | $P, 10^{-27} \text{ м}^3/\text{с}$ | α | $\beta, 10^{-27}$ | δ_0 | $N_0, 10^{20} \text{ м}^{-3}$ |
| 92 | 3.808 | 0.224 | 3.34 | 1.41 | 1.74 | 1.0 |
| 295 | 5.745 | 3.002 | 2.94 | 1.37 | 1.00 | 1.0 |

Примечание. В качестве параметра E взято значение энергии активации ионной электропроводимости из работы [29].

по энергии активации ионной электропроводимости [29]. Из-за отсутствия экспериментальных данных для температуры ниже комнатной температурная зависимость (21) без дополнительного обсуждения возможных механизмов низкотемпературной миграции была распространена также на температурную область от комнатной температуры до точки Кюри ($T_C = 123 \text{ K}$ [9]). Дальнейшее уточнение параметра D_0 проводилось в рамках процедуры аппроксимации экспериментальных данных по кинетике затухания КОП.

Во втором случае в качестве опорных данных для параметризации модели использовались экспериментальные результаты по динамике изменения интенсивности стационарной РЛ $\eta(t)$, рис. 3. В этом случае после расчета нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ сперва решалось концентрационное уравнение с источником ионизирующего излучения (13), а затем по формуле (11) рассчитывалась интенсивность стационарной РЛ.

В обоих случаях качество аппроксимации оценивалось с использованием стандартного критерия FOM (Figure Of Merit)

$$\text{FOM} [\%] = \frac{\sum_i |y_i - y(t_i)|}{\left(\sum_i y_i\right)}, \quad (22)$$

где $\{y_i, t_i\}$ — набор экспериментальных данных, проиндексированных переменной i , $y(t_i)$ — значения аппроксимирующей функции, рассчитанные для значений аргумента t_i . Параметры наилучшей аппроксимации (таблица) были получены при следующих значениях коэффициента качества FOM: 6.8% для кинетики затухания КОП; 1.75% ($T = 92 \text{ K}$) и 3.2% ($T = 295 \text{ K}$) для динамики изменения интенсивности стационарной РЛ.

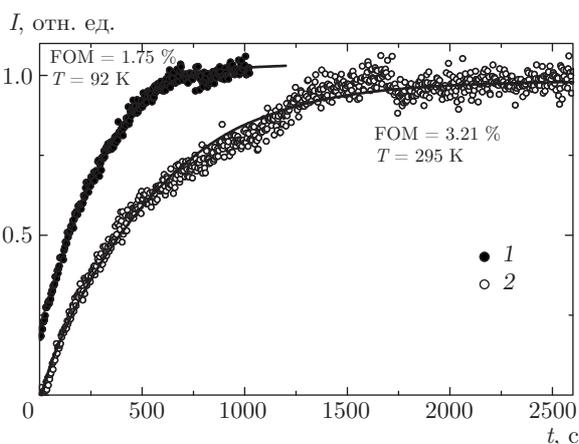


Рис. 5. Динамика изменения интенсивности стационарной РЛ кристалла KDP:Tl при $T = 92 \text{ K}$ (1) и $T = 295 \text{ K}$ (2), зарегистрированная в полосе при 4.5 эВ. Сплошная гладкая кривая соответствует результатам аппроксимации

На рис. 1 и 5 приведены результаты расчета и их сравнение с экспериментальными данными по кинетике затухания КОП кристалла KDP:Tl при $T = 295 \text{ K}$ ($h\nu = 2.2 \text{ эВ}$) и динамике изменения интенсивности стационарной РЛ в полосе при 4.5 эВ кристалла KDP:Tl при двух фиксированных температурах: выше и ниже точки Кюри KDP ($T = 92, 295 \text{ K}$). При значительном уровне начальной концентрации дефектов ($n_0 = 10^{24} \text{ м}^{-3}$) отношение $f(x)/n_0 \rightarrow 0$, поэтому имеет смысл использовать хаотическое начальное распределение дефектов $Y(r_0) \approx 1$. В таблице представлены численные значения параметров модели, полученные при наилучшей аппроксимации экспериментальных данных. Отметим, что рассчитанные значения $n(t)$ (рис. 1) хорошо согласуются с более ранними ре-

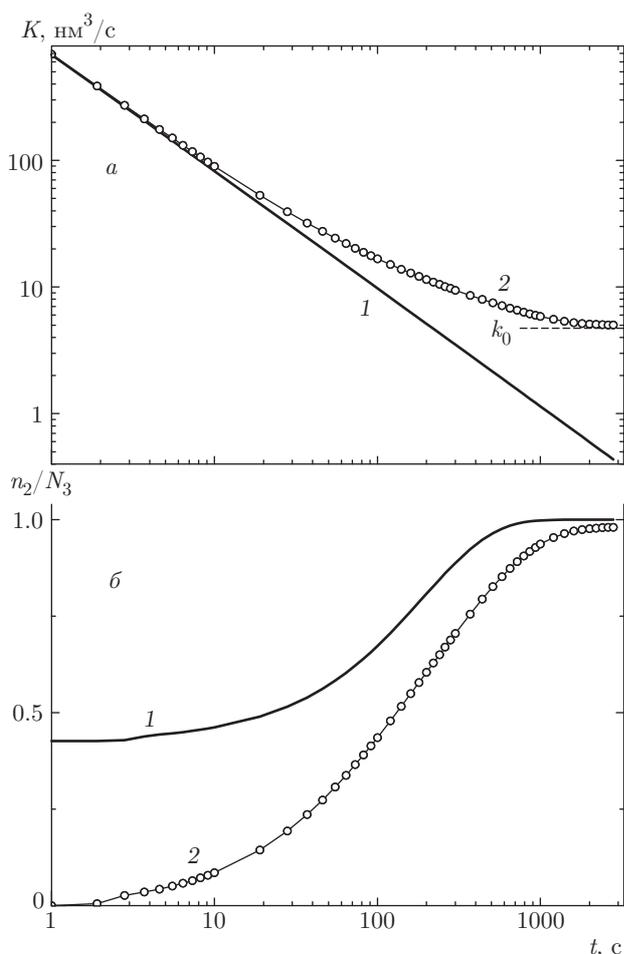


Рис. 6. Результаты расчета при $T = 92$ К (1) и $T = 295$ К (2): *a* — нестационарная константа скорости реакции $K(t)$, *б* — функция $n_2(t)/N_3$

зультатами, полученными для нелегированных кристаллов KDP в видимом и УФ-диапазонах спектра [23, 30–32]. Количественные расхождения в параметрах аппроксимации заключаются в более низком значении параметра D_0 для кристалла KDP:Tl ($D_0 = 3.0 \cdot 10^{-11}$ м²/с, таблица) по сравнению с таковым для нелегированного кристалла KDP ($D_0 = 3.0 \cdot 10^{-9}$ м²/с [32]).

Результаты сравнения, представленные на рис. 1 и 5, свидетельствуют о том, что наблюдается вполне удовлетворительное согласие между расчетными кривыми и двумя различными наборами экспериментальных данных, полученных для одного и того же кристалла KDP:Tl методами импульсной абсорбционной спектроскопии с наносекундным временным разрешением и люминесцентной спектроскопии при стационарном возбуждении рентгеновским излучением. На рис. 1 и 5 видно, что кинетика

затухания КОП в диапазоне времен затухания от 100 нс до 10 с ($T = 295$ К) и динамика изменения интенсивности стационарной РЛ в полосе при 4.5 эВ адекватно описываются моделью туннельного переноса электрона в системе подвижных реагентов.

На рис. 6 приведены результаты расчета нестационарной константы скорости реакции $K(t)$ и функции $n_2(t)/N_3$, выполненные с использованием параметризованной модели для двух фиксированных температур $T = 92, 295$ К. Обсуждение этих результатов будет дано в разд. 5.

5. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим для начала современные представления о процессах радиационного дефектообразования в водородной подрешетке нелегированных кристаллов KDP. Для этой подрешетки характерны три типа собственных дефектов: А-радикал ($[\text{HPO}_4]^-$), представляющий собой дырку, локализованную на ионе кислорода в окрестности водородной вакансии [33–35]; В-радикал ($[\text{H}_2\text{PO}_4]^0$), представляющий собой автолокализованную дырку [36, 37], и H^0 -центр, представляющий собой электрон, локализованный на междоузельном ионе водорода [36, 38]. Эти собственные дефекты нелегированных кристаллов KDP идентифицированы и детально изучены методами оптической спектроскопии и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР).

В работе [38] установлен механизм формирования междоузельных центров H^0 , который заключается в следующем. Под воздействием ионизирующего излучения или двухфотонного поглощения лазерного излучения ($\lambda = 266$ нм) в валентной зоне и зоне проводимости происходит создание разделенных носителей заряда. Ион водорода, который изначально был локализован в регулярном узле кристаллической решетки KDP, может захватить электрон и стать нейтральным атомом водорода. Благодаря тепловым колебаниям этот атом водорода выталкивается из регулярного узла с образованием пары антиморфных дефектов: водородная вакансия (L -дефект) и междоузельный атом водорода (H^0 -дефект). Локализация дырки на ионе кислорода в окрестности водородной вакансии приводит к образованию А-радикала. Термостимулированный диффузионный транспорт атома водорода по цепочке междоузельных позиций завершается его локализацией на второй незанятой позиции однократно занятой водородной связи с образованием радикала $\text{H}_3\text{PO}_4^{2-}$ (D -дефект) [39, 40]. Данные ЭПР-спектро-

скопии [38] свидетельствуют о том, что облучение кристалла KDP при $T = 77$ К приводит к созданию примерно равных концентраций A -радикалов и междоузельных центров H^0 , значения которых могут достигать 10^{24} м^{-3} . Это означает, что в решетке кристалла KDP имеет место единый механизм создания антиморфных дефектов.

Термическая стабильность B -радикалов ограничена температурой около 73 К [9], а термический отжиг H^0 -центров происходит в температурной области 123–200 К вследствие их миграции и рекомбинации с водородными вакансиями. Нижняя граница диапазона термостимулированной подвижности центров H^0 определяется температурой сегнетоэлектрического фазового перехода $T_C = 123$ К [9]. Взаимная рекомбинация центров H^0 с водородными вакансиями предполагает, что температурная стабильность A -радикалов не ниже таковой для междоузельных центров H^0 . Однако нам не известна никакая-либо другая оценка температурной стабильности A -радикалов в кристаллах KDP.

При выключенном источнике возбуждения динамика изменения концентрации дефектов определяется константой скорости реакции $K(t)$ исчезновения этих дефектов. Если не рассматривать протонное туннелирование, то при $T = 92$ К в кристалле KDP отсутствует термостимулированная подвижность антиморфных дефектов $\{H^0, A\}$. При этих условиях водородная подрешетка KDP:Tl содержит систему «замороженных» антиморфных дефектов $\{H^0, A\}$ в виде центров захвата двух видов: электронный центр захвата, представляющий собой междоузельный H^0 -дефект, и дырочный центр захвата, представляющий собой A -радикал. Основной реакцией, которая при $T = 92$ К определяет динамику изменения концентрации этих антиморфных дефектов, будет реакция туннельного переноса электрона между этими дефектами, которая приводит к перезарядке антиморфных дефектов $\{H^0, A\}$ и созданию вместо них D - и L -дефектов. При $T = 92$ К нестационарная константа скорости реакции гибели дефектов вследствие туннельного переноса электрона ($K(t)$) в двойных логарифмических координатах представляет собой прямую линию, спадающую примерно на три десятичных порядка в диапазоне времени затухания от 1 до 1000 с, рис. 6а (кривая 1).

При комнатной температуре ($T = 295$ К) все три дефекта (A , B и H^0) становятся метастабильными и служат центрами эффективной безызлучательной рекомбинации [10, 11]. В области времени затухания $t < 10$ с нестационарная константа скорости реакции $K(t)$ почти идентична таковой для

низкотемпературного случая, рис. 6а (кривая 2). Однако при дальнейшем возрастании времени затухания t эта функция $K(t)$ начинает отклоняться вверх от низкотемпературной прямой и функция $K(t)$ асимптотически стремится к постоянному уровню k_0 , рис. 6а (кривая 2). Подобное поведение нестационарной константы скорости реакции обусловлено вкладом диффузионного компонента в реакцию исчезновения (гибели) антиморфных дефектов $\{H^0, A\}$. Действительно, вследствие термостимулированной подвижности междоузельных дефектов H^0 распределение антиморфных дефектов по междефектным расстояниям r изменится, а максимум этого распределения будет смещаться в сторону меньших значений r . Из формулы (15) следует, что уменьшение r будет увеличивать вероятность туннельного переноса электрона $W(r)$, что, в свою очередь, обуславливает отклонение функции $K(t)$ вверх по сравнению с низкотемпературным случаем.

Если включить источник ионизирующего излучения, то будет иметь место совместное воздействие двух конкурирующих процессов: создание дефектов под действием источника и их исчезновение (гибель) вследствие протекания реакции с константой $K(t)$. Наиболее значимым фактом является то, что обсуждаемые кривые динамики изменения концентрации радиационных дефектов $N(t)$ в уравнениях (13) и (19) могут наблюдаться лишь в интервале времени затухания, где функция $K(t)$ является нестационарной, т. е. в области времени затухания, где имеет место переходная кинетика реакции исчезновения (гибели) антиморфных дефектов. Для низкотемпературного случая ($T = 92$ К) константа скорости реакции $K(t)$ является нестационарной во всем диапазоне времени затухания $t > 0$, рис. 6а (кривая 1). Для случая комнатной температуры ($T = 295$ К) температурный диапазон переходной кинетики ограничен характерным временем t_r , которое соответствует достижению равенства $K(t_r) = k_0$, рис. 6а (кривая 2).

Для реализации эффекта «разгорания» интенсивности стационарной РЛ временной диапазон монотонного нарастания функции $n_2(t)$, которая определяет этот эффект, не должен выходить за границы временного диапазона от t_0 до t_r . Из уравнения (10) следует, что в этом случае ограничение нарастания функции $n_2(t)$ до уровня насыщения будет обусловлено только лишь конечным значением концентрации примесных ионов Tl^+ : $n_2(t) \leq N_2 \leq N_3$.

Наличие начальной ступеньки $n_2(t = t_0) \neq 0$ является характерным свойством низкотемператур-

ной кривой $n_2(t)$, рис. 6б (кривая 1). Происхождение этой ступеньки объясняется следующим образом. В кристалле KDP существуют два механизма (радиационный и термический) создания L - и D -дефектов [9]. Поэтому еще до начала измерения кривой $I(t)$ эти механизмы обуславливают накопление в кристалле KDP некоторого количества L - и D -дефектов. Иными словами, при низкой температуре ($T=92$ К) происхождение начальной ступеньки определяется исключительно радиационно-термической предысторией исследуемого образца. При комнатной температуре ($T = 295$ К) имеет место термостимулированная подвижность дефектов, что приводит к «залечиванию» антимерморфных дефектов в результате их взаимной рекомбинации. Это объясняет отсутствие начальной ступеньки на кривой $n_2(t)$ при $T = 295$ К, рис. 6б (кривая 2).

Схожие причины обуславливают наблюдаемые эффекты при выключении и повторном включении источника возбуждения, рис. 3. При низкой температуре ($T = 92$ К) выключение источника возбуждения в интервале времени от t_1 до t_2 не сопровождается взаимной рекомбинацией L - и D -дефектов, поскольку в системе «замороженных» дефектов имеет место лишь их перезарядка из-за туннельного переноса электрона. При повторном включении источника возбуждения в момент времени t_2 (рис. 3а) происходит лишь сравнительно быстрый процесс захвата зонных носителей заряда на существующих L - и D -дефектах при сохранении количества их прекурсоров N_1 и N_2 . Поэтому интенсивность стационарной РЛ в момент времени t_2 возрастает скачком сразу до уровня насыщения.

При комнатной температуре ($T = 295$ К) выключение источника возбуждения на сравнительно длительный период времени от t_3 до t_4 происходит в системе подвижных L - и D -дефектов, где происходит не только их перезарядка вследствие туннельного переноса электрона, но и взаимная их рекомбинация в результате диффузии. В результате происходит уменьшение концентраций N_1 и N_2 . При повторном включении источника возбуждения в момент времени t_4 (рис. 3б) вначале наблюдается сравнительно быстрое возрастание концентраций n_1 и n_2 до некоторого промежуточного уровня в результате захвата зонных носителей заряда на оставшихся L - и D -дефектах, концентрация которых, однако, заметно уменьшилась во время отключения источника возбуждения ($N_1(t_4) < N_1(t_3)$ и $N_2(t_4) < N_2(t_3)$). Все сказанное выше остается справедливым для интенсивности стационарной РЛ $\eta(t)$. Поэтому интенсивность стационарной РЛ в момент времени t_4 воз-

растает также скачком, но не до уровня насыщения, а только до некоторого промежуточного уровня I_1 , рис. 3б. При $t > t_4$ имеет место инерционный процесс накопления радиационных дефектов, что проявляется в медленном нарастании интенсивности от I_1 до уровня насыщения.

6. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье приведены результаты экспериментального исследования и численного моделирования процессов переноса энергии электронных возбуждений от матрицы к примесным центрам в условиях протекания нестационарных процессов в водородной подрешетке монокристаллов дигидрофосфата калия, легированных ртутеподобными ионами Tl^+ (KDP:Tl). Представлены экспериментальные результаты изучения кинетики затухания КОП (100 нс–50 с) собственных дефектов водородной подрешетки KDP:Tl, полученные методом импульсной абсорбционной спектроскопии при возбуждении электронным пучком наносекундной длительности, а также результаты изучения динамики изменения интенсивности стационарной РЛ от времени облучения (1–5000 с). Для объяснения особенностей процесса переноса энергии, выделяемой при электронной рекомбинации с участием собственных дефектов решетки KDP:Tl, на примесные центры люминесценции Tl^+ в условиях протекания нестационарных процессов в водородной подрешетке сформулирована математическая модель процесса переноса энергии, представлены системы дифференциальных уравнений баланса, описывающие нестационарные процессы в электронной подсистеме и водородной подрешетке KDP:Tl, приведена методика расчета парных корреляционных функций $Y(r, t)$ разнотипных дефектов на основе решения уравнения Смолуховского для системы подвижных дефектов водородной подрешетки, для различных экспериментальных условий рассчитаны нестационарные константы скорости реакции $K(t)$, изложены особенности и результаты параметризации модели на основании полученных экспериментальных данных.

Основной результат статьи — в кристаллах KDP:Tl при комнатной температуре имеет место эффективный перенос энергии электронных возбуждений, выделяющейся при безызлучательной электронно-дырочной рекомбинации на собственных дефектах водородной подрешетки, к примесным центрам люминесценции на основе ртутеподобных ионов Tl^+ ; кинетика затухания КОП

и динамика изменения интенсивности стационарной РЛ при комнатной температуре обусловлены нестационарным процессом создания и гибели собственных дефектов водородной подрешетки кристаллов KDP:Tl.

Получил качественное и количественное объяснение яркий и значимый эффект плавного инерционного увеличения (в 50–100 раз) интенсивности стационарной радиолюминесценции в полосе при 4.5 эВ, обусловленной люминесценцией ртутеподобных ионов Tl⁺ в кристалле KDP:Tl. Этот эффект был обнаружен нами ранее экспериментально [20], однако свое объяснение он получил в настоящей работе.

Получены данные по кинетике затухания КОП легированных кристаллов KDP:Tl, ранее выполнялись исследования только нелегированных кристаллов KDP [30–32]. Несмотря на то что кинетика затухания КОП легированных кристаллов KDP:Tl оказалась качественно похожей на таковую для нелегированных кристаллов KDP, измеренную в идентичных условиях, было выявлено существенное различие в численных значениях параметров этих зависимостей. Количественные расхождения в параметрах аппроксимации заключаются в более низком значении параметра D_0 для кристалла KDP:Tl ($D_0 = 3.0 \cdot 10^{-11}$ м²/с, таблица) по сравнению с таковым для нелегированного кристалла KDP ($D_0 = 3.0 \cdot 10^{-9}$ м²/с [32]).

Предложенная модель нестационарных процессов в водородной подрешетке кристаллов KDP:Tl позволила с единой позиции описать экспериментальные результаты по кинетике затухания КОП и динамике изменения интенсивности стационарной РЛ в примесной полосе люминесценции ртутеподобных ионов Tl⁺. В рамках выдвинутой модели наблюдаемые изменения интенсивности стационарной РЛ (11) в кристаллах KDP:Tl полностью определяются динамикой изменения концентрации радиационных дефектов водородной подрешетки кристалла KDP:Tl. Параметризация модели с использованием двух наборов экспериментальных данных, полученных для одного и того же кристалла KDP:Tl методами импульсной абсорбционной спектроскопии и стационарной рентгенолюминесценции, позволила определить значения следующих параметров аппроксимации (таблица): предэкспоненциальный множитель коэффициента диффузии D_0 , предэкспоненциальный множитель W_0 и половина радиуса Бора a_B для вероятности $W(r)$ туннельного переноса электрона между антиморфными дефектами водородной подрешетки, генерационные константы

первого (M) и второго (P) порядков, а также параметры α , β и δ_0 , которые определяют концентрацию n_2 носителей заряда, локализованных на радиационных дефектах в окрестности ионов Tl⁺ в кристалле KDP:Tl.

Выводы статьи, сформулированные на основании полученных экспериментальных данных для кристаллов KDP:Tl и результатов численного моделирования процессов переноса энергии электронных возбуждений в водородной подрешетке, несут достаточно общий характер и могут быть использованы для описания нестационарных процессов в других кристаллах с подрешеткой подвижных катионов.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке в рамках постановления № 211 Правительства Российской Федерации (контракт № 02.А03.21.0006, ключевой центр превосходства «Радиационные и ядерные технологии»). Авторы признательны В. Ю. Яковлеву за помощь в проведении измерений методом импульсной абсорбционной спектроскопии, а также А. П. Воронову и В. И. Сало за предоставление образцов кристаллов KDP:Tl для исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. L. N. Rashkovich, *KDP-Family Single Crystals*, Adam Hilger Bristol, Philadelphia and New York (1991).
2. В. Л. Инденбом, М. А. Чернышева, ЖЭТФ **32**, 697 (1957).
3. В. И. Бредихин, В. Н. Генкин, А. М. Миллер, Л. В. Соустов, ЖЭТФ **75**, 1763 (1976).
4. В. Н. Генкин, А. М. Миллер, Л. В. Соустов, ЖЭТФ **79**, 1880 (1980).
5. И. В. Шнайдштейн, Б. А. Струков, ФТТ **48**, 2022 (2006).
6. V. G. Dmitriev, G. G. Gurzadyan, and D. N. Nikogosyan, *Handbook of Nonlinear Optical Crystals*, Springer, Berlin, New York (1999).
7. Е. В. Пешиков, *Радиационные эффекты в сегнетоэлектриках*, Фан, Ташкент (1986).
8. E. Diéguez and J. M. Cabrera, J. Phys. D: Appl. Phys. **14**, 91 (1981).
9. E. Diéguez, J. M. Cabrera, and F. Agulló López, J. Chem. Phys. **81**, 3369 (1984).

10. И. Н. Огородников, М. Кирм, В. А. Пустоваров, В. С. Черемных, *Опт. и спектр.* **95**, 413 (2003).
11. I. N. Ogorodnikov, M. Kirm, and V. A. Pustovarov, *Radiat. Meas.* **42**, 746 (2007).
12. I. Fujita, *Phys. Rev. B: Cond. Matt.* **49**, 6462 (1994).
13. Ф. Д. Клемент, Ч. Б. Лущик, *ЖПС* **8**, 545 (1968).
14. S. Zazubovich, A. Voloshinovskii, and G. Stryganyuk, *Phys. Stat. Sol. (b)* **233**, 238 (2002).
15. A. Voloshinovskii, S. Zazubovich, G. Stryganyuk, and I. Pashuk, *J. Luminesc.* **111**, 9 (2005).
16. K. Ichimura, T. Fuyuki, T. Kawai, S. Hashimoto, T. Hirai, and N. Ohne, *Phys. Stat. Sol. (c)* **3**, 3607 (2006).
17. I. N. Ogorodnikov, M. Kirm, V. A. Pustovarov, and V. S. Cheremnykh, *Radiat. Meas.* **38**, 331 (2004).
18. A. P. Voronov, V. I. Salo, V. M. Puzikov, V. F. Tkachenko, and Y. T. Vydai, *Crystallogr. Rep.* **51**, 696 (2006).
19. A. P. Voronov, Y. T. Vyday, V. I. Salo, V. M. Puzikov, and S. I. Bondarenko, *Radiat. Meas.* **42**, 553 (2007).
20. I. N. Ogorodnikov, V. A. Pustovarov, V. M. Puzikov, V. I. Salo, and A. P. Voronov, *Opt. Mater.* **34**, 1522 (2012).
21. V. I. Salo, V. F. Tkachenko, A. P. Voronov, V. M. Puzikov, and V. A. Tsurikov, *Funct. Mater.* **12**, 658 (2005).
22. Б. П. Гриценко, В. Ю. Яковлев, Г. Д. Лях, Ю. Н. Сафонов, *Тр. Всесоюзной конференции «Современное состояние и перспективы развития высокоскоростной фотографии, кинематографии и метрологии быстротекущих процессов»*, ВНИИОФИ, Москва, Россия (1978), с. 61.
23. И. Н. Огородников, В. Ю. Яковлев, Б. В. Шульгин, М. К. Сатыбалдиева, *ФТТ* **44**, 845 (2002).
24. P. Kelly and P. Bräunlich, *Phys. Rev. B: Cond. Matt.* **1**, 1587 (1970).
25. J. Q. Grim, Q. Li, K. B. Ucer, R. T. Williams, G. A. Bizarri, and W. W. Moses, *MRS Comm.* **2**, 139 (2012).
26. E. A. Kotomin and V. N. Kuzovkov, *Modern Aspects of Diffusion-Controlled Reactions: Cooperative Phenomena in Bimolecular Processes*, Elsevier, North Holland, Amsterdam (1996).
27. М. С. Киселева, И. Н. Огородников, Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ (Ru N2011616814, 01.09.2011).
28. A. Smakula, *Z. Phys.* **59**, 603 (1930).
29. J.-H. Park, *Sol. St. Comm.* **123**, 291 (2002).
30. И. Н. Огородников, М. С. Киселева, *ФТТ* **54**, 258 (2012).
31. I. N. Ogorodnikov, M. S. Kiseleva, and V. Y. Yakovlev, *Opt. Mater.* **34**, 2030 (2012).
32. И. Н. Огородников, М. С. Киселева, *ЖЭТФ* **115**, 169 (2012).
33. W. E. Hughes and W. G. Moulton, *J. Chem. Phys.* **39**, 1359 (1963).
34. K. Tsuchida, P. Abe, and M. Naito, *J. Phys. Soc. Jpn.* **35**, 806 (1973).
35. J. A. McMillan and J. M. Clemens, *J. Chem. Phys.* **68**, 3627 (1978).
36. J. W. Wells, E. Budzinski, and H. C. Vox, *J. Chem. Phys.* **85**, 6340 (1986).
37. K. T. Stevens, N. Y. Garces, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, J. J. De Yoreo, G. C. Catella, and J. R. Luken, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 1503 (1999).
38. S. D. Setzler, K. T. Stevens, L. E. Halliburton, M. Yan, N. P. Zaitseva, and J. J. De Yoreo, *Phys. Rev. B: Cond. Matt.* **57**, 2643 (1998).
39. L. B. Harris and G. J. Vella, *J. Chem. Phys.* **58**, 4550 (1971).
40. А. И. Рябов, Н. С. Стельмах, Г. Н. Пирогова, Ю. В. Воронин, Б. И. Захаркин, *ФТТ* **33**, 2660 (1991).