

А.Баймаханулы

Казахский национальный педагогический университет им. Абая, Алматы

СОЗДАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ АНИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ В CsCl

Мақалада CsCl кристалдарындағы экситондар ақауларға ыдырауы жайындағы әдебиеттерге және авторлардың өз зерттеу нәтижелеріне шолу жасалған. Алғашқы F, H-жұптары пайда болатын экситондар ыдырауының маңыздылығы олардағы кемтіктік компоненттарының тербелісінің тор тербелістерімен сәйкес келмеуіне байланысты. Экситон маңайындағы тербелістер олардың өмір сүру уақытын арттырады. CsCl кристалдарындағы тордың шектік тербелістер жиілігі — 164 см^{-1} , Cl_2^- молекуласындағы екі аниондық түйіндегі тербелістер жиілігі 240 см^{-1} құрайды. Осыдан бұл кристалда экситондық тербелістер локалдық сипатқа ие болады. Сонымен қатар CsCl торы үшін H-орталықтың $\langle 100 \rangle$ бағыты бойынша қозғалысы болуы мүмкін. Осы қозғалыс F- және H-орталықтардың төменгі температурадағы бөлінуін жеңілдетеді.

This work is the review, in which are generalized literary and own results of investigation of excitons disintegration for defects in crystals CsCl. Efficiency of excitons disintegration with formation of the primary F, H-pairs is connected with discrepancy of oscillation frequency of exciton hole components with lattice. The presence of local oscillation of excitons results in increase of their lifetime. It is shown, that in crystals CsCl the limiting frequencies of lattice oscillation 164 cm^{-1} . The frequency of oscillation is equal for a molecule Cl_2^- in two anionic sites 240 cm^{-1} . For a molecule Cl_2^- in one anionic site it grows. Hence, oscillations of excitons in this crystal are local. Besides for a lattice CsCl the movement of the H-centres on $\langle 100 \rangle$ is possible. It facilitates low temperature division F- and H-centres.

Введение

В настоящее время по сравнению с гранецентрированными кристаллами (ГЦК) NaBr, KBr и RbBr простые кубические кристаллы (ПКК) CsBr изучены менее детально. Что же касается CsCl, то они значительно уступают по изученности ГЦК NaCl, KCl и RbCl.

В 1989 г. перед нашим с А.Ч.Лушиком аспирантом К.Ибрагимовым была поставлена задача, продолжить исследование особенностей электронных возбуждений (ЭВ) и дефектов Френкеля (ДФ) в ПКК CsCl, начатое в Тарту еще в 1963 г. измерениями первых спектров отражения CsCl в вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) области [1].

В институте физики АН Эстонии по модернизированной разработанной ранее для ГЦ ШГК методике [2] были выращены кристаллы CsCl высокой чистоты. Это открыло возможность заполнить некоторые «белые пятна» в понимании экситонных и электронно-дырочных процессов в мало изученных кристаллах CsCl, для которых не существовало даже достоверных данных о люминесценции автолокализованных экситонов (АЛЭ) и радиационном создании и структуре анионных ДФ. В [3] с нашим участием были изучены особенности создания ЭВ в кристаллах CsCl при облучении рентгеновскими лучами, а также коротковолновой ультрафиолетовой радиацией в режиме однофотонного и двухфотонного поглощения, ведущих к селективному созданию анионных экситонов или разделенных электронов и дырок. Тогда некоторые результаты не были опубликованы.

Цель нашей работы состоит в публикации наших результатов 1991 г., а также новых результатов, полученных нами в 2007–2009 гг. при изучении специфических особенностей собственных ЭВ и дефектов в ПКК CsCl.

Объекты исследования и методика эксперимента

Для исследования оптических и термоактивационных характеристик кристаллов CsCl в диапазоне энергий фотонов $4 \div 10 \text{ эВ}$ по возбуждению и регистрации излучения в диапазоне $2 \div 6 \text{ эВ}$ (при температурах $5 \div 300 \text{ К}$) использовалась автоматизированная установка, разработанная в Институте физики Тартуского университета [3]. Методика измерений описана во многих работах (см., напр., [4]). Источником рентгеновской радиации служила стандартная рентгеновская установка УРС-55 с W анодом, работавшая в режиме 55 кВ, 20 мА. Импульсы эксимерного ХеCl-лазера $\lambda=308 \text{ нм}$ длительностью 10 нс и энергией импульса 50 мДж ($3,1 \cdot 10^{17} \text{ эВ}$) следовали частотой 10 Гц. Для предотвращения разрушения при лазерном облучении кристаллы были расположены на расстоянии 20 мм от фокуса линзы. Образцы миллиметровой толщины возбуждались по глубине практически равномерно.

Спектры поглощения измерялись на спектрофотометре «Specord UV VIS». Характеристики объектов исследования, выращенных по методике [2], приведены в таблице.

Т а б л и ц а

Характеристики объектов исследования*

Кристалл	Методы очистки и выращивания	Кристалл	Методы очистки и выращивания
CsCl-1	С	CsCl-3А	ГО, ЗО (40) С, П, О (700 К)
CsCl-2	ГО, С	CsCl-4	ГО, ЗО (60) С, П
CsCl-3	ГО, ЗО (40), С, П	CsCl-5	ГО, ЗО (60), С

*Примечание. ГО — очистка в токе хлора; ЗО — очистка сырья зонной плавкой (в скобках число зон); С — метод Стокбаргера; П — очистка зонной плавкой с последующим ростом по методу Стокбаргера с переносом сырья без контакта с атмосферой; О — высокотемпературный отжиг; З — закалка.

Радиационное создание F, H-пар и ассоциаций анионных дефектов

В [5] приведены спектры наведенного поглощения при облучении рентгеновской радиацией и излучением ХеСl-лазера при 80 К, в которых показано, что в обоих случаях создаются F- и Cl_3^- -центры. Рассмотрены образование парных ассоциации Н, Н или Н, N_A при X-облучении, которые более устойчивы чем N_A -центры [6].

Облучение ХеСl-лазером происходило в режиме двухфотонного поглощения ($2 \times 4,02 = 8,04$ эВ) и окрашивало весь объем кристалла миллиметровой толщины. В CsCl область 8,04 эВ соответствует созданию p^5d -экситонов, при безызлучательном распаде которых и создавались F- и Cl_3^- -центры. При распаде p^5d -экситонов, с $n = 1$ CsCl при 80 К создаются F-центры и подвижные H-интерстициалы, которые при взаимодействии с примесными ионами (например, Rb^+), ассоциатами вакансий или друг с другом образуют молекулы $(Cl_3^-)_{aca}$ и $(Cl_3^-)_{iai}$, проявляющиеся в X-наведенном при 80 К поглощении.

После X-облучения при 5 К в кристалле CsCl-3 образуются стабильные F, H-пары и более сложные ассоциации дефектов, возникающие при перезарядке нейтральных по отношению к решетке F- и H-центров вторичными электронами, дырками и экситонами. Эти процессы с образованием $F^-(v_a e^-)$, $I-(i_a^-)$ и V_K -центров (e_s^+) изучены ранее для КСl и других ЩГК [7].

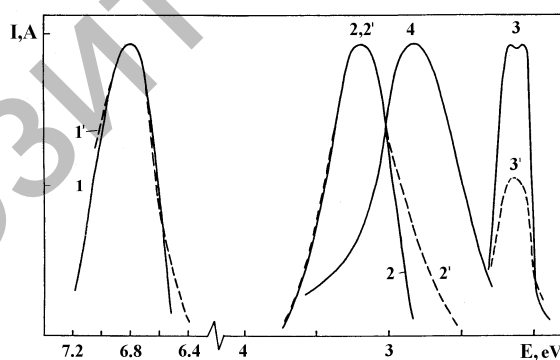
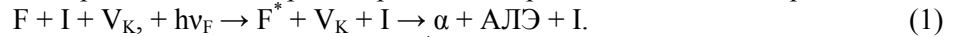


Рис. 1. Оптические характеристики α - и F-центров для кристаллов CsCl-3, облученных рентгеновской радиацией (1–4), фотонами $8,1 \pm 0,1$ эВ (1', 2') при 5 К или излучением ХеСl-лазера при 80 К (3'); 1, 1' — спектры стимуляции α -люминесценции 3,2 эВ; 4 — спектр туннельной люминесценции, стимулируемой фотонами 2,05 эВ; 3 — спектр стимуляции ТЛ 2,85 эВ; 3' — спектр поглощения F-центров. Спектры измерены при 5 К (1–4, 1', 2') или 80 К (3')

Возникновение при низкотемпературном X-облучении в CsCl тройных ассоциаций F, V_K , I было зарегистрировано нами (как и в CsBr [8]) высокочувствительным люминесцентным методом. Облученный при 5 К кристалл CsCl-3 был дополнительно стимулирован фотонами 2,15 эВ в области F-полосы поглощения. Фотостимуляция при 5 К лишь возбуждала, а не ионизовала F-центры. При F-стимуляции возникало интенсивное свечение с максимумом 2,85 эВ и полушириной 0,6 эВ (см. рис. 1), которое по своим характеристикам очень близко к π -свечению АЛЭ. На рисунке 1 приведен спектр стимуляции этого свечения через двойной монохроматор ДМР-4 излучением лампы нака-

ливания. Спектр стимуляции свечения 2,85 эВ повторяет при 5 К контур F-полосы поглощения. Анализ показал, что мы имеем дело с фотостимулированной туннельной люминесценцией F^* , V_K -пар, возникающих при перезарядке первичных F, H-пар электронами с образованием F, I, V_K -троек:



Из диффузного возбужденного состояния F-центра (F^*) электрон туннельно рекомбинирует с V_K -центром с прохождением промежуточного состояния АЛЭ, дающего затем характерное л-свечение, немного искаженное расположенными рядом анионной вакансий и междуузельным ионом галоида.

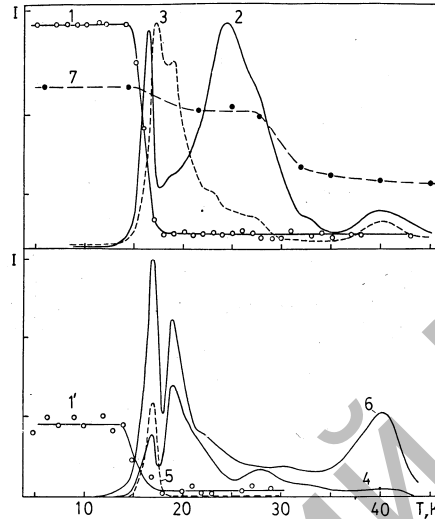


Рис. 2. Термоактивационные характеристики кристаллов CsCl-3, облученных при 5 К рентгеновской радиацией (1–3, 7), фотонами 8,1 эВ (1', 4), 8,95 эВ (5) или фотонами 8,1 и 8,95 эВ (6). 1, 1' — отжиг люминесцирующих α -центров. Кривые ТСЛ, измеренные для свечений 2,9 (2), 3,9 эВ (3) или в интегральном режиме (4–6); 7 — отжиг люминесценции 2,85 эВ, стимулированной фотоном 2,05 эВ

В дальнейшем мы покажем (см. рис. 2), что отжиг значительной части фотостимулированной в F-полосе туннельной люминесценции происходит при нагреве облученного кристалла CsCl в области 20–40 К.

Радиационное создание α , I-пар

В [9] был разработан высокочувствительный метод слежения за радиационным созданием анионных вакансий (α -центров) с использованием фотостимулируемой в области α -полосы поглощения характерной α -люминесценции галоида около анионной вакансии. Метод был успешно применен ранее для изучения кристаллов NaCl, KCl, RbCl, KBr, RbBr и CsBr [10]. Мы применили его и к кристаллу CsCl.

Стимуляция X-облученного при 5 К кристалла CsCl-3 фотонами 6,7–6,9 эВ приводила к появлению интенсивного свечения с максимумом 3,2 эВ ($\delta=0,52$ эВ). На рисунке 1 приведен спектр стимулируемой фотонами 6,8 эВ люминесценции и спектр стимуляции люминесценции 3,2 эВ при 5 К. Не вызывает сомнений, что спектр стимуляции отражает спектр поглощения α -центров, а спектр излучения — α -люминесценцию.

На рисунке 2 приведен отжиг α -люминесценции кристалла CsCl-3. Если в KCl и RbCl фотостимулированная α -люминесценция полностью отжигается к 30–40 К, то в CsCl отжиг доминирующей части ФСЛ происходит уже к 20 К. Однако небольшая доля ФСЛ α -центров отжигается при $T > 200$ К. Можно думать, что часть α -центров создается при низкотемпературном X-облучении за счет взаимодействий ЭВ с дорадиационными ассоциациями вакансий, например, с бивакансиями по реакции



При нагреве до 200 К вакансии становятся подвижными и вновь собираются в парные и более сложные ассоциации, при этом окончательно исчезают α -центры.

В низкотемпературном отжиге α -центров в CsCl наблюдаются одна-две стадии в области $15 \div 20$ К. Отжиг осуществляется в результате «размораживания» прыжковой диффузии междоузельных ионов галоида (I-центров), которые рекомбинируют с образовавшимися с ними в парах α -центрами.

Мы убедились, что α , I-пары создаются в CsCl при 5 К не только X-облучением, но и ВУФ-радиацией (фотонами 8,0; 8,1 и 8,2 эВ), создающей p^5d - и p^5s -экситоны. На рисунке 1 приведены спектры стимуляции α -свечения 3,2 эВ и спектр стимулируемой фотонами 6,8 эВ α -люминесценции после облучения CsCl-3 при 5 К фотонами 8,1 эВ. Оптические характеристики α -центров, созданных X-облучением или ВУФ-радиацией практически одинаковы.

На рисунке 2 приведен отжиг ФСЛ α -центров после облучения при 5 К фотонами 8,1 эВ. Так же, как и после X-облучения, отжиг происходит в основном в области $15 \div 20$ К. Некоторая часть ФСЛ сохраняется и при 80 К, а окончательно α -центры отжигаются лишь при нагреве до 200 К. Повидимому, часть α -центров создается при 5 К по реакции (2), т.е. с участием дорадиационных дефектов.

Не вызывает сомнений, что как и в других ЩГК одним из основных механизмов создания α , I-пар является экситонный механизм [11].

При распаде АЛЭ создается первичная F, H-пара, спонтанная туннельная перезарядка которой и ведет к созданию α , I-пары.

Мы сравнили в одном эксперименте эффективность создания α , I-пар при облучении в экситонных полосах поглощения при 5 К для кристаллов KCl и CsCl и убедились, что для этих кристаллов эффективности практически не отличаются более чем на 25 %. Так как абсолютная квантовая эффективность создания стабильных α , I-пар в KCl ВУФ-радиацией при 5 К оценена $q = 0,05$ [12], мы полагаем, что и в CsCl $q \approx 0,05$. Квантовая эффективность создания в кристалле CsCl F, H-пар, существующих при 5 К, по крайней мере, многие секунды должна быть больше 0,05.

Во всех изученных пока ЩГК число «короткоживущих» ($10^{-9} \div 10^{-3}$ с) F, H-пар в десятки раз больше числа «долгоживущих» F, H-пар [3,11]. Поэтому мы полагаем, что в CsCl (как и в KCl) процесс безызлучательного распада АЛЭ с рождением короткоживущих и долгоживущих анионных дефектов Френкеля является основным. Этот процесс в значительной мере подавляет процесс излучательного распада АЛЭ, квантовая эффективность которого при 5 К не превосходит 0,05.

Термостимулированная люминесценция кристаллов, облученных при 5 К

На рисунке 3 приведена типичная кривая ТСЛ кристалла CsCl-3, облученного при 5 К X-лучами в течение 16 минут. В этом случае фотоумножителем ФЭУ-39 измерялось неразложенное интегральное свечение. При нагреве со скоростью 0,05 К/с основные пики ТСЛ расположены при 17, 19, 23, 38, 50, 68, 85, 110, 160, 185, 200, 245 К. В [3] подробно рассмотрена природа пиков 160 и 185 К, связанных с прыжковой диффузией V_K -центров. Сейчас наша задача — обсудить природу низкотемпературных пиков ТСЛ в области $15 \div 80$ К. Пик 68 К является примесным, так как не создается ВУФ-радиацией из области фундаментального поглощения. Пики ТСЛ 17, 19 и 38 К создаются только ВУФ-радиацией из области фундаментального поглощения и связаны с собственными радиационными дефектами.

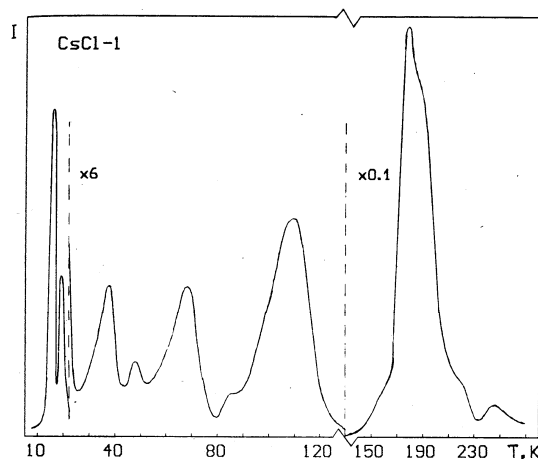


Рис. 3. Термостимулированная люминесценция X-облученного (16 мин) при 5 К кристалла CsCl-1

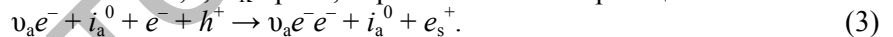
Эксперименты показали, что пики 17 и 19 К относительно слабы после 2 минут X-облучения, но их интенсивность растет с дозой, и уже после 16 минут X-облучения они интенсивнее других низкотемпературных пиков. Пики ТСЛ были измерены как в интегральном свечении, так и для выделенных монохроматором двух участков спектра 2,8 и 3,5 эВ. На рисунке 3 приведены ТСЛ для X-облученных при 5 К кристаллов CsCl-3А, а также отжиг ФСЛ α -свечения (3,2 эВ) и F, V_K , I-троек.

Можно выделить две температурные области отжига ФСЛ при стимуляции в α - и F-полосах и две области пиков ТСЛ. В области 15÷20 К происходит почти полный отжиг α , I-пар и частичный отжиг F-центров. Имеются серьезные доводы в пользу того, что в этой области осуществляется прыжковая диффузия I-центров и их рекомбинация с α - и F-центрами. В области 20÷40 К происходит отжиг F, H- и F', H-пар, вызванный прыжковой диффузией H-центров и их рекомбинацией с F- и F'-центрами. Несмотря на приближенность оценок, мы полагаем, что для I-семейства характерна $\epsilon_1 \approx 34$ мэВ, а для H-семейства $\epsilon_H = 82$ мэВ. По литературным данным экспериментально определенные энергии активации прыжковой диффузии H-интерстициалов в кристаллах KCl, KBr и RbBr составляют 75, 90 и 80 мэВ, соответственно [11, 13]. Для кристалла CsCl мы получили близкую величину. По теоретическим оценкам [14] энергия активации прыжковой диффузии интерстициалов в кристаллах CsCl составляет несколько десятков мэВ.

К I-семейству следует отнести пики ТСЛ 17 и 19 К, к H-семейству — пики 23, 30 и 38 К. Наши эксперименты показали, что после X-облучения при 5 К подсветка в F'-области ($h\nu \leq 8$ эВ) почти не затрагивает измеряемые после этого пики ТСЛ 17 и 19 К, но резко ослабляет пики 23, 30 и 38 К. С другой стороны, подсветка в области F-полосы (2–2,3 эВ) резко ослабляет наиболее интенсивные пики 17 и 19 К. Мы считаем, что как и в ГЦК KCl [15], ТСЛ возникает в I-области в результате рекомбинации I-центров с F-центрами, что освобождает электроны, которые затем излучательно рекомбинируют с V_K -центрами с характерным свечением 2,8–2,9 эВ. В H-области ТСЛ возникает в результате рекомбинации H-центров с F'-центрами, что также освобождает электроны, которые затем рекомбинируют с V_K -центрами. Возможна также излучательная туннельная перезарядка F', H-пар.

Эксперименты показали (при 5 К), что наличие в кристаллах CsCl ловушек для электронов (например, ионов Tl^+ в CsCl-Tl) при X-облучении задерживает радиационное создание пиков ТСЛ 17 и 19 К. В чистых кристаллах CsCl-3, где мало примесных ловушек, электроны захватываются созданными радиацией F, H- и α , I-парами с последующим преобразованием в F, I-пары или в F, I, V_K -тройки.

Пик ТСЛ 17 К мы связываем с отжигом F, I, V_K -троек, образовавшихся по реакции



Пик ТСЛ 19 К мы связываем с отжигом, F, I, V_K -троек, образовавшихся по реакции



Пик 17 К эффективно возникает при селективном создании ВУФ-радиацией разделенных электронов и дырок, при рекомбинации которых рождаются F, H-пары, которые затем перезаряжаются вторичными e^- и h^+ . Пик 19 К особенно эффективно возникает при селективном создании экситонов, при распаде которых формируются α , I-центры. Свободные экситоны затем перезаряжают α , I-пары с образованием F, I, V_K -троек. Особенно хорошо пики 17 К и 19 К формируются при комбинированном облучении CsCl-3: сначала фотонами 8,1 эВ, а затем фотонами 8,95 эВ, которые при почти равных коэффициентах поглощения создают в одном и том же слое кристалла p^5s -экситоны и e^- , h^+ -пары соответственно.

Мы предприняли попытку «распилить» сложные пики ТСЛ путем предварительного прогрева до некоторой T_1 , быстрого охлаждения до 5 К и повторного измерения ТСЛ при нагреве до $T_2 > T_1$. Эти измерения выявили неэлементарные сложные пики ТСЛ, что связано с существованием пар (троек) дефектов с разными междефектными расстояниями. Для рекомбинации дефектов первичному дефекту требуется совершить различное число прыжков, что и определяет неэлементарность ТСЛ.

Область температур 23÷40 К — область прыжковой диффузии H-интерстициалов, причем элементарные стадии этого сложного процесса отличаются числом необходимых прыжков до рекомбинации с F- или F'-центрами, и, возможно, энергией активации прыжков, которая может зависеть от междефектных расстояний.

*Спектры создания дефектов Френкеля ВУФ-радиацией
и механизм распада электронных возбуждений с рождением F, H- и α , I-пар*

Описанная в предыдущих разделах подготовительная работа позволила получить для CsCl первые сведения о спектрах создания ВУФ-радиацией ДФ, а следовательно, об экситонных и электронно-дырочных механизмах генерации дефектов.

Кристаллы CsCl-3 мы облучали при 5 К равным числом фотонов разных частот и измеряли после прекращения облучения ТСЛ в области 5–80 К. В чистой серии экспериментов после каждой точки кристалл прогревался до 260 К для устранения дефектов и V_K -центров, накопленных при предыдущем измерении. На рисунке 4 приведен спектр поглощения тонкой пленки CsCl при 10 К [16] и спектр создания пиков ТСЛ 17, 19, 38 и 68 К для кристалла CsCl-3А. На этом же рисунке приведен и спектр возбуждения свечения 2.85 эВ CsCl-3А. Спад интенсивности этого свечения в области $h\nu \geq 8,4$ эВ соответствует переходу от экситонной области к области межзонных переходов (при 5 К в CsCl $E_g=8,4$ эВ). Область края фундаментального поглощения CsCl при 5 К определена нами как $7,75 \pm 0,05$ эВ.

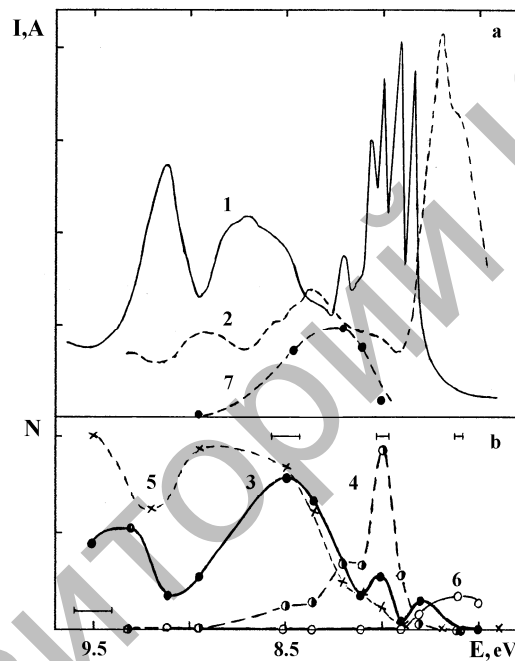


Рис. 4. *a* — спектр поглощения пленки CsCl при 10 К по [42] (1) и спектр возбуждения свечения 2,85 эВ в CsCl-3А при 5 К (2); *b* — спектры создания ВУФ-радиацией при 5 К пиков ТСЛ 17 (3), 19 (4), 38 К (5) и 68 К (6) для кристалла CsCl-3А; указаны оптические ширины щелей монохроматора при облучении

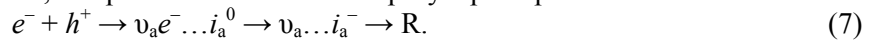
Как следует из рисунка 4, спектр создания пика ТСЛ 68 К охватывает область $h\nu < 7,75$ эВ. Ответственные за пик 68 К дефекты создаются при распаде околodefектных или околoprимесных возбуждений. Спектры создания пиков ТСЛ 17, 19 и 38 К охватывают область фундаментального поглощения, но не совпадают друг с другом. Пики 17 и 38 К эффективно создаются в широкой области собственного поглощения, охватывающей и экситонную и электронно-дырочную область. Пик ТСЛ 19 К хорошо создается при распаде экситонов и очень плохо при создании разделенных электронов и дырок при $h\nu \geq E_g$. Опыт изучения спектров создания F, H- и α , I-пар в KCl и KBr [15, 17] показал, что F, H-пары создаются и экситонными и электронно-дырочными механизмами, а α , I-пары эффективно формируются при распаде АЛЭ и лишь с очень малой эффективностью при рекомбинации электронов с релаксированными V_K -центрами [18].

Мы считаем, что пик 19 К соответствует распаду АЛЭ с рождением F, H-пар с большими междефектными расстояниями R_{FH} . После туннельной перезарядки таких пар возникают α , I-пары

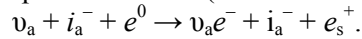


I-центр оказывается уже вне области спонтанной аннигиляции α , I-пары и способен при 5 К стабильно существовать долгое время. При рекомбинации электронов с релаксированными V_K -центрами

также рождаются F, H-пары, но с меньшими R_{FH} , в результате I-центр оказывается в зоне спонтанной аннигиляции. После рекомбинации α , I-пары восстанавливается регулярная решетка R.



В [19] прямыми экспериментами методом ЭПР показано, что в KCl при 5 К экситоны распадаются на F, H-пары с большими R_{FH} , чем при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Пик 19 К несет информацию о создании при распаде экситонов α , I-пар. Однако для проявления этих пар в ТСЛ необходимо перезарядить их. Это в состоянии сделать свободные экситоны, имеющие в CsCl при 5 К свободный пробег $l \approx 350a$ (a — постоянная решетки).



При взаимодействии экситона с анионной вакансией происходит его диссоциация с образованием I-, F- и V_K -центров. При 19 К размораживается движение I-центра, и он рекомбинирует с F-центром. Освобождающийся при этом электрон рекомбинирует с V_K -центром, что мы и регистрируем в ТСЛ.

Пик ТСЛ 17 К обусловлен F, I, V_K -тройками, возникающими в ходе перезарядки вторичными электронами и дырками или экситонами F, H-пар, которые образуются при распаде АЛЭ или при рекомбинации электронов и дырок. При 17 К размораживается прыжковая диффузия I-центра рядом с F-центром; происходит рекомбинация F и I, а освобождающийся при этом электрон излучательно рекомбинирует с V_K -центром, что мы и регистрируем в ТСЛ.

Появление пика ТСЛ 38 К связано с созданием F', H, V_K -троек при перезарядке вторичными электронами и дырками или экситонами F, H-пар, созданных экситонными и электронно-дырочными механизмами. Рекомбинация при 38 К H-центра с F'-центром освобождает электрон, который излучательно рекомбинирует с V_K -центром, что мы и регистрируем в ТСЛ.

Область отжига собственных H-дефектов в CsCl достаточна широка 23–40 К. Для сравнения отметим, что в KCl она охватывает область 35–52 К и состоит, как показали прямые ЭПР-измерения [20], по крайней мере, из четырех стадий. Мы считаем, что и в CsCl при распаде АЛЭ возникают F, H-пары с междефектным расстоянием больше 4–5 a . Этому может способствовать краудионная конфигурация H-интерстициалов в CsCl, ориентированных по плотноупакованным рядам хлора в направлениях $\langle 100 \rangle$.

В CsCl центральная часть H-центра (Cl_2^- -ион) зажата между двумя цезиевыми диафрагмами, через которые может свободно проходить атомарный хлор и образовывать связи с соседними ионами хлора. Возникает краудионная конфигурация, которая может быть подвижной при наличии достаточной $(Cl_2)_a$ «стартовой энергии» и при 5 К. Добавочные взаимодействия с образованием из $(Cl_2)_a$ -молекул $(Cl_4^{3-})_{aaa}$ -квазимолекул могут приводить к длинноволновому смещению спектра H-краудиона и его деформации, подобно тому, как это найдено для кристалла CsBr [21], где спектр H-центра состоит из двух близлежащих полос, близких по интенсивности. Отметим, что и $H_A (Rb^+)$ -центр в наших кристаллах имеет подобную форму [6]. Рассматривая движение H-центра в CsCl, следует учесть, что атомарный радиус хлора 1 Å и «протискивание» его через цезиевую диафрагму с радиусом 1,09 Å вполне возможны.

Для I-интерстициалов в CsCl мы наблюдаем большие отличия от I-интерстициалов в ГЦК-хлоридах. В кристаллах KCl и RbCl отжиг α , I-пар наблюдается в довольно в широкой области температур 10–40 К и осуществляется многостадийно ступенчатым образом [11]. Как мы видели (см. рис. 2), для CsCl мы наблюдаем другую картину. Отжиг α , I-пар осуществляется в узкой области температур 15–20 К. В отжиге доминируют 1–2 стадии.

Для ПКК типа CsCl наиболее выгодно образование «расщепленных» I-интерстициалов, ориентированных либо по $\langle 100 \rangle$, либо по $\langle 110 \rangle$. Однако при движении таких интерстициалов лишним ионам нужно эстафетно смещать соседей через цезиевые диафрагмы, размеры которых (1,09 Å) вполне сопоставимы с диаметром атомов хлора (1 Å), но значительно меньше «физических» диаметров ионов хлора (1,71 Å). Поэтому движение I-интерстициалов в CsCl сильно затруднено.

В KCl при туннельной перезарядке F, H-пар возникают анионные вакансии и горячие I-интерстициалы, уходящие от места рождения (от α -центра) на несколько постоянных решетки [10]. В CsCl после туннельной перезарядки F, H-пар горячий I-центр, вероятно, не в состоянии при 5 К удалиться от «своего» α -центра, что и приводит к моноступенчатому низкотемпературному отжигу α , I-пар в CsCl. Наличие недалеко от I-центра анионной вакансии или F-центра облегчает их рекомбинацию при 15–20 К.

Заключение

В заключение обсудим причину высокой эффективности распада АЛЭ с рождением F, H-пар и (после их туннельной перезарядки) α , I-пар. В [11, 22] показано, что среди ГЦК можно выделить два подсемейства. Для первого (RbI, KI, NaI, NaBr и NaCl) характерны высокие квантовые эффективности свечения АЛЭ и высокая стабильность по отношению к радиационным возбуждениям при 5 К. Для второго подсемейства (KF, KCl, RbCl, RbBr) квантовая эффективность люминесценции АЛЭ даже при 5 К не превышает 10 %, а распад АЛЭ при 5 К осуществляется в основном безызлучательно с рождением F, H- и α , I-пар.

Одна из причин различия свойств АЛЭ в этих двух группах ЦГК по [19] состоит в том, что для первой группы радиационно стойких кристаллов внутримолекулярные колебания в дырочной компоненте АЛЭ (X_2^-) налагаются по энергии на область кристаллических колебаний, что способствует быстрому рассеиванию фононного пакета с тепловыделением, а не с рождением ДФ. Для радиационно нестойких кристаллов, напротив, частоты колебаний для X_2^- значительно превышают предельные колебания кристаллов, являются локальными и сохраняют избыток колебательной энергии на нескольких ионах достаточное время для рождения дефектов Френкеля.

Для CsCl предельные частоты кристаллических колебаний 164 см^{-1} [22]. Рассчитанная частота внутримолекулярных колебаний в молекуле Cl_2^- в двух анионных узлах CsCl — 240 см^{-1} [23]. Для молекулы Cl_2^- в одном узле эта частота еще больше возрастет. Поэтому для АЛЭ в CsCl внутримолекулярное колебание дырочной компоненты несомненно носит характер локального и слабо взаимодействует с кристаллическими колебаниями. Колебательная релаксация АЛЭ в CsCl осуществляется достаточно медленно для того, чтобы обеспечить превращение сильно смещенного от центрального положения АЛЭ в разделенную на F- и H-центры пару. Атом Cl^0 имеет радиус 1 \AA и может легко продвигаться через цезиевую диафрагму в соседнюю позицию. Мы полагаем, что краудсионное движение H-интерстициалов по $\langle 100 \rangle$ в CsCl возможно, оно облегчает низкотемпературное разделение F- и H-центров.

Список литературы

1. Ильмас Э.Р., Кинк Р.А., Лийдья Г.Г., Луцик Ч.Б. Катионные экситоны в ионных кристаллах // Тр. ИФ АН ЭССР. — 1963. — Т. 23. — С. 221–224.
2. Луцик Н.Е., Маароос А.А., Никифорова О.А., Фрорип А.Г., Янсон Н.А. Кристаллы KCl, RbCl, KBr повышенной чистоты и совершенства // Тр. ИФ АН ЭССР. — 1987. — Т. 61. — С. 7–32.
3. Ибрагимов К.У., Луцик А.Ч., Луцик Ч.Б., Баймаханов А. и др. Экситонные и электронно-дырочные процессы в кристаллах CsCl и CsCl-Tl // ФТТ. — 1992. — Т. 34. — № 11. — С. 3421–3428.
4. Nakonechnyi S., Kärner T., Lushchik A. a.o. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals // J. Phys. Condens. Matter. — 2006. — Vol. 18. — P. 379–394.
5. Баймаханулы А. Оптические характеристики бивакансий в кристаллах CsCl // Вестн. КарГУ. Сер. Физика. — 2008. — № 3(51). — С. 25–30.
6. Луцик А.Ч. Фотодиссоциация, оптическая анизотропия и механизмы создания Cl_3^- -центров в кристаллах KCl и KCl-NO₂ // Тр. ИФ АН ЭССР. — 1979. — Т. 49. — С. 25–44.
7. Колк Ю.В. Радиационное создание, перезарядка и отжиг парамагнитных H- и V_K-центров в KCl и KCl-Rb при 20–100 К // Тр. ИФ АН ЭССР. — 1984. — Т. 55. — С. 106–142.
8. Луцик Ч.Б., Васильченко Е.А., Луцик А.Ч. и др. ВУФ-спектроскопия экситонов и френкелевские дефекты в CsBr // Тр. ИФ АН ЭССР. — 1980. — Т. 51. — С. 7–38.
9. Васильченко Е.А., Луцик А.Ч. и др. Образование вакансий и интерстициалов в щелочно-галогидных кристаллах при оптическом создании экситонов // ФТТ. — 1981. — Т. 23. — № 2. — С. 481–487.
10. Lushchik A., Frorip A. Thermalized and hot interstitial halogen ions in alkali halides // Phys. status solidi (b). — 1990. — Vol. 161. — № 2. — P. 525–535.
11. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М.: Наука, 1989. — 264 с.
12. Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в щелочно-галогидных кристаллах: Дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Саласпилс, 1991.
13. Луцик Ч.Б., Гиндина Р.И. и др. Радиационное создание катионных дефектов в кристаллах KCl // ФТТ. — 1977. — Т. 19. — № 12. — С. 3625–3630.
14. Rowell D.K., Sangster M.J.L. Calculation of intrinsic defect energies in the alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1981. — Vol. 14. — № 21. — P. 2909–2921.
15. Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A. a.o. Decay of excitons into long-lived F, H and α , I pairs in KCl // Phys. status solidi (b). — 1982. — Vol. 114. — № 1. — P. 103–111.
16. Teegarden K., Baldini G. Optical absorption spectra of the alkali halides at 10 K // Phys. Rev. — 1967. — Vol. 155. — № 3. — P. 896–907.

17. Duerig W.H., Markham J.J. Color centers in alkali halides at 5 K // Phys. Rev. — 1952. — Vol. 88. — № 5. — P. 1043–1049.
18. Lushchik Ch. a.o. Excitons and point defect creation in alkali halides // Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M.Tuchkevich, K.K.Shvarts. — Riga: Zinatne; B.: Spring.-Verl., 1981. — P. 323–342.
19. Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A., Lushchik N. Radiational creation of Frenkel defects in KCl-Tl // Phys. status solidi (a). — 1984. — Vol. 86. — № 1. — P. 219–227.
20. Луцук А.Ч., Луцук Ч.Б. Безызлучательный распад электронных возбуждений в люминесцирующих твердых телах // Изв. РАН. Сер. физ. — 1992. — Т. 56. — № 2. — С. 88–95.
21. Chowdari B.V.R., Itoh N. Interstitial halogen centers in X-irradiated CsBr // J. Phys. and Chem. Solids. — 1972. — Vol. 33. — № 9. — P. 1773–1783.
22. Ahmad A.A.Z., Smith H.G., Wakabayashi N., Wilkinson M.K. Lattice dynamics of cesium chloride // Phys. Rev. B. — Solid State. — 1972. — Vol. 6. — № 10. — P. 3956–3961.
23. Harding J.H. Vibrational modes of the V_K centers in alkali halides // J. Phys. C: Solid State Phys. — 1980. — Vol. 13. — № 18. — P. 3505–3510.

УДК 535.37:535.34:539.19

Л.М.Ким, Э.К.Мусенова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ ПРИМЕСНЫХ РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННЫХ ЦЕНТРОВ В LiKSO_4

Мақалада қалайы және қорғасын иондарымен белсендірілген LiKSO_4 кристалдарына зерттеулер жүргізілген. 215 және 280 К-да оларда жаңа ТСЛ шыңдары пайда болатындығы көрсетілген. Бұл радиациялы-ынталандырылған қоспалы центрлердің ыдырауымен байланысты. Ондай центрлердің құрылуына және жинақталуына кристалдық тордың құрылымы әсер ететіндігі алғаш рет анықталған. 180 К жоғары температураларда Me^+ центрлердің құрылуы айтарлықтай жасайтындығы байқалған. 250 К температурадағы полиморфтық ауысудың радиациялы-ынталандырылған қоспалы центрлерге әсер етуі тіркелмеген. Құрылымның электрондардың қоспалы иондармен қармалуына ықпалы электрон-фонондық өзара әрекеттің өзгерісімен байланысты деп болжанды.

In this work the research of crystals LiKSO_4 doped by tin and lead is carried out. It is shown, that in crystals doped by the tin and lead occurs new TL peaks at 215 K and 280 K accordingly. It is established, that these peaks of a luminescence are connected with disintegration of the radiation induced impurity centres. For the first time it is shown, that the structure of a crystal lattice renders influence on formation and the accumulation of the impurity radiation-induced the centres. It is established, that the formation of the centres Me^+ at temperatures higher 180 K is essentially suppressed. The effects influence of polymorphic transition at 250 K on properties of impurity radiation-induced the is not revealed. It is supposed, that the influence of structure on capture of electrons by impurity ions is connected to changes of electron-phonon interaction.

Кристаллы LiKSO_4 в температурном диапазоне имеют два полиморфных фазовых перехода при 180 К и 250 К в режиме нагревания [1]. Калориметрическими методами показано, что низкотемпературный фазовый переход является переходом первого рода и происходит с выделением тепла, а при 250 К — второго рода [2]. Ранее было показано, что при перестройке кристаллической решетки в этом сложном сульфате наблюдается ряд эффектов, связанных с влиянием структурного фактора на радиационно-стимулированные процессы [3–5]. Установлено, что при фазовых переходах наблюдается изменение энергии активации рекомбинационных процессов. При 180 К данный параметр увеличивается, а при 250 К уменьшается. В том и другом случае речь идет о распаде собственных радиационных дефектов матрицы. Было показано, что при облучении кристаллов рентгеновскими квантами до 180 К и выше резко изменяется кинетика накопления свечетосуммы в пиках термостимулированной люминесценции. В кристаллах хлорида аммония, активированных ионами одновалентного таллия, при полиморфном фазовом переходе типа порядок-беспорядок увеличение энергии активации наблюдается для распада радиационно-наведенных примесных центров [6]. Фактов влияния перестройки кристаллической решетки на накопление радиационно-наведенных примесных центров в литературе нет.