

## Список литературы

1. Кузьменков М.И., Печковский В.В., Плышевский С.В. Химия и технология метафосфатов. — Минск, 1985. — С. 25–64.
2. Hukuda K., Nakahara M., Kusumo N. ESR studies on gamma-irradiated  $(\text{KPO}_3)_n$  // J. Polymer Science: Polymer Physic. — 1970. — Vol. 8. — № 3 — P. 447–453.
3. Nakai Y. Electron Paramagnetic Resonance Study of  $\gamma$ -Ray Irradiated Phosphate Glasses // Bull. Chem. Soc. Japan. — 1964. — Vol. 37. — № 7. — P. 1084–1085.
4. Лепилина Р.Г., Смирнова Н.М. Термограммы неорганических фосфатных соединений. — Л.: Наука, 1984. — 270 с.
5. Штольц В., Бернхардт Р. Дозиметрия ионизирующих излучений. — Рига: Зинатне, 1982. — 142 с.
6. Tsushida K., Abe P., Naito M. Paramagnetic centers in potassium dihydrogen phosphate // Phys. Soc. Japan. — 1973. — Vol. 35. — № 3. — P. 806–810.
7. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Балтабеков А.С., Тагаева Б.С. Рекомбинационная люминесценция в кристаллах  $\text{KPO}_3\text{-Ti}$  // Тезисы IV Уральского семинара ТГД-2008 по люминесцентным материалам и твердотельным детекторам ионизирующих излучений. — Екатеринбург, 2008. — С. 125.
8. Нурахметов Т. Электронные возбуждения и радиационные дефекты в гранцентрированных ШГК и сульфатах щелочных и щелочноземельных металлов: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Алматы, 2001. — 23 с.

УДК 539.12.04

К.Б.Бижанова<sup>1</sup>, К.Ш.Шункеев<sup>2</sup><sup>1</sup>Каспийский государственный университет технологии и инжиниринга им. Ш.Есенова, Актау;<sup>2</sup>Актюбинский государственный педагогический институт

### АССОЦИАЦИЯ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ АТОМОВ ГАЛОГЕНА В КРИСТАЛЛАХ KCl В ПОЛЕ ПРИМЕСИ ЛЕГКИХ КАТИОНОВ-ГОМОЛОГОВ

Абсорбциялық спектроскопия әдісімен KCl кристалдарында түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) қоспалы жеңіл катион (Li, Na) және  $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$  диполь құрамына кіретін катиондық вакансия өрісінде әсерлесуінен туатын  $X_3^-$ -радиациялық ақауларының табиғаты зерттелді. Эксперименттер мен есептеулер нәтижелері KCl-Li және KCl-Sr кристалдарында  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$ , сондай-ақ  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$  радиациялық ақаулары сәйкес  $\text{Li}_{ic}^+ \text{v}_c^-$ ,  $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$  дипольдар өрісінде түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) әсерлесу кезінде, ал KCl-Na кристалындағы  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$  радиациялық ақаулары түйінаралық галоген атомдарының (H-центрлер) кристалда өздігінен қармалған аниондық экситондардың ыдырауы кезінде пайда болған  $\text{v}_c^- \dots \text{Na}_i^+$  өрісінде әсерленуінен пайда болатындығы тағайындалды.

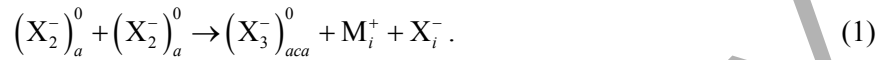
Using the methods of absorption spectroscopy the creation mechanisms of  $X_3^-$ -centers in KCl crystals at the association of interstitial halogen atoms (H-centers) in the field of cation-homologs of minor radius (Li, Na) and cation vacancies (in  $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$  dipoles) are studied. On the basis of experimental and calculation data it was registered that  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  and  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ -centers in KCl-Li and KCl-Sr crystals (H-centers) in the dipole field  $\text{Li}_{ic}^+ \text{v}_c^-$  and  $\text{Sr}^{++}\text{v}_c^-$ , accordingly, and  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -centers in KCl-Na crystals are created at the association of the interstitial halogen atoms (H-centers) in the field of  $\text{v}_c^- \dots \text{Na}_i^+$  preliminary created in the lattice at the decay of the self-trapped anion excitons.

#### Введение

В настоящее время процессы радиационного дефектообразования в щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) принято интерпретировать как безызлучательную релаксацию автолокализованных экситонов в анионной подрешетке, ведущую к рождению междузельных атомов галоида (H-центров), и электронов, локализованных в поле анионной вакансии (F-центров) [1].

Для ЩГК  $F$ -центры стабильны по крайней мере до  $450 \div 500$  К, а  $H$ -центры уже выше 50 К становятся подвижными и активно взаимодействуют между собой и с другими радиационными дефектами решетки. Поэтому эффективность радиационного дефектообразования в ЩГК при температурах, когда  $H$ -центры подвижны ( $T > 50$  К), определяется эффективностью их стабилизации.

В чистых ЩГК, когда отсутствуют мелкие ловушки для стабилизации  $H$ -центров, главными комплементарными радиационными дефектами к  $F$ -центрам являются  $X_3^-$ -центры, которые образуются при взаимодействии двух  $H$ -центров —  $(X_2^-)_a^0$ :



В результате данной реакции в решетке образуется линейный трехгалоидный центр  $(X_3^-)_{aca}^0$ , занимающий один катионный ( $c$ ) и два анионных ( $a$ ) узла решетки [1] и дающий полосы поглощения в области 5,3 эВ в кристалле KCl.

Реакция (1) может осуществляться с большей эффективностью, если ассоциация  $H$ -центров будет происходить около катионов меньшего радиуса, чем основной катион (KCl—Li, KBr—Li, KCl—Na и т.д.), или в случае, если заранее созданы дивакансии ( $v_a^+ v_c^-$ ) (например, пластической деформацией) и на их базе происходит перестройка кристаллической решетки с образованием  $(X_3^-)_{aca}^0$ -центров.

Следует отметить, что когда ассоциация двух  $H$ -центров происходит в поле катионных дефектов ( $v_c^- \dots M_i^+$ ), созданных при непосредственном распаде анионных экситонов, могут образовываться  $(X_3^-)_{aca}^0$ -центры, как пространственно разделенные с междоузельными диполями ( $M_i^+ X_i^-$ ), так и коррелированные с парой междоузельников- $(X_3^-)_{aca}^0 M_i^+ X_i^-$  [1, 2].

#### *Ассоциация междоузельного галогена в поле лития (Li) в KCl*

В кристаллах KCl установлено, что полоса поглощения с максимумом 4,95 эВ термически разрушается в диапазоне температур 200–270 К, когда становятся подвижными одиночные катионные вакансии ( $v_c^-$ ), интерпретирована как обусловленная  $(Cl_3^-)_{aca}^0 K_i^+ Cl_i^-$ -центрами, а полоса поглощения с максимумом 5,3 эВ, максимально разрушающаяся при 400 К, приписана  $(Cl_3^-)_{aca}^0$ -центрам [1–3].

В кристаллах KCl—Li при температурах выше температуры делокализации  $H$ -центров их ассоциация определяет природу и эффективность устойчивого радиационного дефектообразования в решетке. Например, температура разрушения  $H_A(Li)$ -центров в кристаллах KCl—Li и KBr—Li около 220 К. От присутствия примесей может изменяться как структура ди- $H$ -образований, так и эффективность их радиационного создания.

В связи с этим методом абсорбционной спектроскопии проводили исследования механизмов образования  $(X_3^-)_{aca}^0$ -центров в поле легкого примесного катиона в кристаллах KCl—Li.

При облучении рентгеновскими лучами кристалла KCl—Li при 80 К, кроме полос поглощения  $F$ -центров (2,26 эВ) и  $H_A(Li)$ -центров (3,5 эВ и 4,2 эВ), возникает полоса поглощения с максимумом 5,2 эВ в области спектра  $Cl_3^-$ -центров (рис. 1).

Исследование при 80 К спектров поглощения кристалла KCl—Li сразу после  $X$ -облучения (кривая 1) и после  $F$ -подсветки (2а), а также после термического отжига  $Cl_{3A}^-$ -центра (4а, 5а и 2а рис. 1) показало, что поведение полос поглощения при 5,1 эВ ( $Cl_3^-$ -область) и 6,4 эВ ( $Cl_i^-$ -область) скоррелировано.

После  $F$ ,  $F'$ -подсветки обесцвечиваются все полосы поглощения радиационных дефектов, однако наиболее существенно обесцвечиваются спектры поглощения радиационных дефектов в области  $Cl_3^-$ -центров (рис. 1а). После прекращения оптической стимуляции путем импульсных отжигов термически отжигались спектры поглощения, оставшиеся от радиационных дефектов. После нагрева до 310 К термически отжигаются спектры поглощения с максимумами при 3,5 и 4,2 эВ, а также 6,4 эВ. Этот эффект интерпретируется тем, что при температурах 210–240 К происходит термическое разрушение  $I_A(Li)$ - и  $H_A(Li)$ -центров (кривая 3, рис. 1). При этом возрастает спектр поглощения  $Cl_{3A}^-$

центров, по-видимому, за счет ассоциации  $H$ ,  $H_A(\text{Li})$ -центров. При дальнейшем нагреве кристалла  $\text{KCl-Li}$  термически отжигаются  $\text{Cl}_{3A}$ -центры (360 К) и  $\text{Cl}_3$ -центры (400 К) с одновременным разрушением  $F(2,29 \text{ эВ})$ -центров (см. кривые 4 и 5, также на вставке  $\text{в}$ ).

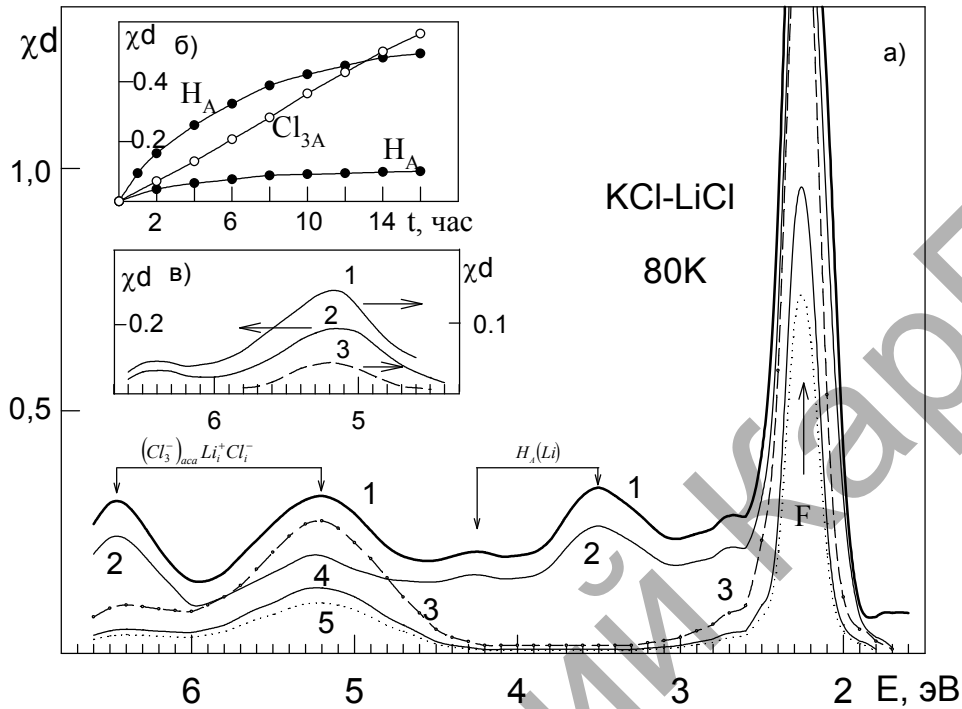
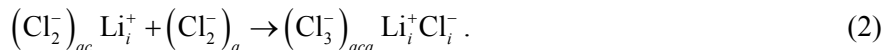


Рис. 1. Спектры поглощения кристалла  $\text{KCl-Li}$  при 80 К после рентгеновского облучения в течение 4 часов: а) 1 — сразу после облучения; 2 — после последующей  $F$ -подсветки при 80 К; 3, 4, 5 — после последующего нагрева до 310, 360 и 400 К соответственно. На вставке: б) Кривые нарастания числа  $H_A(\text{Li}^+)$ - и  $\text{Cl}_3^-$ -центров в кристалле  $\text{KCl-Li}$  от времени  $X$ -облучения при 80 К; в) 1 — поглощение, уходящее при  $F$ -подсветке (разность кривых 1 и 2 (а)); 2, 3 — поглощение, уходящее при нагреве 310→360 К и 360→400 К соответственно

На рисунке 1б приведены кривые нарастания числа  $H_A(\text{Li})$ - и  $\text{Cl}_3^-$ -центров кристалла  $\text{KCl-Li}$  при 80 К после рентгеновского облучения, из которого следует, что наблюдается сверхлинейный рост числа  $\text{Cl}_3^-$ -центров по отношению к числу  $H_A(\text{Li})$ -центров. Аналогичная зависимость получена и при облучении кристалла  $\text{KCl-Li}$  при 200 К. Особенно убедительным подтверждением является факт последующего за насыщением  $H_A(\text{Li})$ -центров небольшого спада их числа при продолжающемся росте числа  $X_3^-$ -центров (см. рис. 1б). Эти экспериментальные результаты являются подтверждением осуществления ассоциативного механизма создания катионных дефектов согласно реакции (3) в кристалле  $\text{KCl-Li}$ . Аналогичная квадратичная зависимость увеличения числа  $\text{Cl}_{3z}^-$ -центров от числа  $H_2$ -центров была обнаружена для  $\text{KCl-Sr}$  в [4–6].

В  $\text{KCl-Li}$ , кроме  $\text{Cl}_3^-$ -центров (полосы поглощения при 5,3 эВ), взамен  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{K}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центров в чистом  $\text{KCl}$  (полоса поглощения при 4,9 эВ), вплоть до 300 К, эффективно создаются дисперсионные центры с полосой 5,1 эВ. По-видимому, эти центры имеют структуру  $(\text{Cl}_3^-) \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и образуются при взаимодействии подвижных  $H$ -центров с  $H_A(\text{Li})$ -центрами. При этом диполи  $\text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  возникают непосредственно в ходе реакции, которую, учитывая структуру  $H_A(\text{Li})$ -центров в  $\text{KCl}$ , можно представить следующим образом:



Этот процесс аналогичен ассоциации  $H$ -центров в чистом кристалле (см. реакцию (1)), но энергетически более выгоден, так как ион лития уже до реакции частично вытолкнут из катионного узла решетки ( $\text{Li}^+$  в  $H_A(\text{Li})$ -центре занимает нецентральное положение, т.е. смещен в соседнее тетраэдрическое междоузлие по направлению  $\langle 111 \rangle$  [7]).

При осуществлении реакции (2) следует ожидать в кристалле KCl появления полосы поглощения в районе спектра при 6,4 эВ, где должен находиться спектр поглощения  $I$ -подобного центра, т.е. междоузельного иона хлора ( $\text{Cl}_i^-$ ), входящего в состав  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$ . С целью изучения этого вопроса были измерены при 80 К спектры возбужденного поглощения кристалла KCl-Li до 6,8 эВ.

Действительно, в спектре поглощения кристалла KCl-Li после рентгеновского облучения при 80 К, кроме известных полос поглощения радиационных дефектов ( $F^-$ ,  $\text{Cl}_3^-$ ,  $H_A(\text{Li})$ -центров), зарегистрирована новая полоса поглощения с максимумом при 6,4 эВ (рис. 1а).

В кристалле KCl-Li структура  $H_A(\text{Li})$ -центра, согласно экспериментальным данным электронно-парамагнитного резонанса (ЭПР), по ориентации резко отличается от других  $H_A$ -центров. Направление ориентации  $H_A(\text{Li})$ -центра в решетке KCl-Li ближе к оси [100], чем [110] из-за существенного различия размеров (в 2 раза) калия и лития. Известно, что литий в кристалле KCl-Li занимает не центральное положение в катионном узле решетки, а смещен в направлении [111] в междоузлии [8, 9].

По данным ЭПР, ось  $H_A(\text{Li})$ -центра в кристалле KCl-Li отклонена от направления [100] на  $26^\circ$  [7, 8], в то время как  $H$ -центр, т.е.  $(\text{Cl}_2^-)_a^0$  молекула, в регулярной решетке имеет ориентацию [110].

Таким образом, полученные экспериментальные результаты путем реализации комплексной методики свидетельствуют о том, что  $\text{Cl}_{3A}^-$ -центры в KCl-Li имеют структуру  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$ , согласно реакции (2) при взаимодействии двух  $H$ -центров около  $\text{Li}^+$ . В соответствии с этим  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  центр характеризуется наличием двух полос поглощения с максимумами 5,1 и 6,35 эВ.

В кристаллах KCl-Sr нами обнаружены полосы поглощения при 5,6 и 6,4 эВ, которые симбатно отжигаются при 375 К, по-видимому, соответствуют центру типа  $(\text{Sr}^{++})_c^+ (\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Cl}_i^-$ , где присутствуют  $\text{Cl}_3^-$ -молекула и междоузельный ион хлора ( $\text{Cl}_i^-$ ).

Таким образом, изложенные экспериментальные факты привели к заключению, что  $\text{Cl}_{3A}^-$ -центры в кристалле KCl-Li (полосы поглощения при 5,1 и 6,35 эВ) и  $\text{Cl}_{3Z}^-$ -центры в кристалле KCl-Sr (полосы поглощения 5,6 и 6,4 эВ), образующиеся при взаимодействии подвижных  $H$ -центров с  $H_A(\text{Li}^+)$ - и  $H_2(\text{Sr}^{++})$ -центрами, имеют структуру  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} (\text{Sr}^{++})_c^+ \text{Cl}_i^-$  соответственно.

#### *Ассоциация междоузельного галогена в поле натрия (Na) в KCl*

В кристалле KCl-Li из-за нецентрального положения лития в катионном узле решетки создается образование дипольного характера, состоящее из лития, частично занимающего катионный узел и частично катионную вакансию —  $\text{Li}_{ic}^+ \text{v}_c^-$ . Несимметричное положение лития в катионном узле решетки KCl-Li связано с тем, что размер иона лития в два раза меньше размера иона калия.

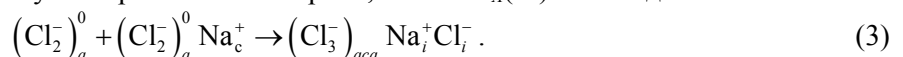
В кристалле KCl-Na соотношение ионных радиусов катионов составляет почти 1,4 раза, причем ион натрия расположен в центре катионного узла, т.е. занимает центрально-симметричное положение, и  $H_A(\text{Na})$ -центр ориентирован в решетке близко к осям  $\langle 110 \rangle$  [10].

В связи с этим очень интересно исследовать кристалл KCl-Na по аналогичной методике на предмет механизма образования  $\text{Cl}_3^-$ -центров.

Для кристалла KCl-Na по спектру поглощения не обнаружено сверхлинейного роста числа  $\text{Cl}_3^-$ -центров по отношению к росту числа  $H_A$ -центров, из которого следует, что реакция взаимодействия между подвижными атомами галогена с  $H_A(\text{Na})$ -центрами, приводящая к созданию  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центров, не реализуется.

Разложением спектров поглощения X-облученных при 80 К кристаллов KCl-Na после отжига нагревом до различных температур и измерением спектров при 80 К выделены «чистые»  $\text{Cl}_3^-$ -центры при 5,3 эВ, примесные  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центры, характеризующиеся двумя полосами поглощения при 5,05 эВ и 6,4 эВ, как в случае KCl-Li.

По-видимому, в кристалле KCl-Na реакция  $H-H_A(\text{Na})$ -взаимодействия по аналогии с кристаллом KCl-Li (2), как указано ниже, требует затрат больше энергии, чем  $H-H_A(\text{Li})$ -взаимодействие



По-видимому, реакция (3) реализуется при последующем взаимодействии двух подвижных атомов галогена в поле катионных дефектов ( $v_c^- \dots Na_i^+$ ), созданных при распаде электронных возбуждений. На основе изучения спектров поглощения X-облученных при 80 К кристаллов KCl-Na установлено, что присутствие в KCl примеси натрия ( $10^{-4}$ ) увеличивает в  $\sim 3$  раза эффективность радиационного создания  $Cl_3^-$ -центров, в состав которых входит катионная вакансия ( $v_c^-$ ).

Из этого следует, что имеется другой канал создания катионных дефектов в кристаллах KCl-Na в отличие от KCl-Li. Одной из возможностей, по-видимому, является безызлучательный распад экситонов около натрия с рождением катионных вакансий и междоузельных ионов натрия ( $v_c^- \dots Na_i^+$ ).

На основании экспериментальных данных [11], при дальнейшем исследовании мы исходили из того, что в кристалле KCl-Na фотонами с энергией в области 7,59÷7,65 эВ непосредственно создают экситоны около  $Na^+$ , излучательный распад которых проявляется в полосе излучения около 2,8 эВ.

Поиск прямых проявлений распада автолокализованных экситонов в поле натрия ( $e_{Na}^0$ ) на катионные френкелевские дефекты представляет собой трудную задачу, поскольку продукты распада ( $v_c^- \dots Na_i^+$ ) — оптически не проявляемые радиационные дефекты. Поэтому для экспериментального обнаружения катионных френкелевских дефектов при распаде околонатриевых экситонов ( $e_{Na}^0$ ) наиболее перспективно изучить создание радиационных дефектов, в состав которых входят катионные вакансии, т.е. такие, как  $(X_3^-)_{aca}$  - и  $V_F$ -центры ( $v_c^- e_s^+$ ).

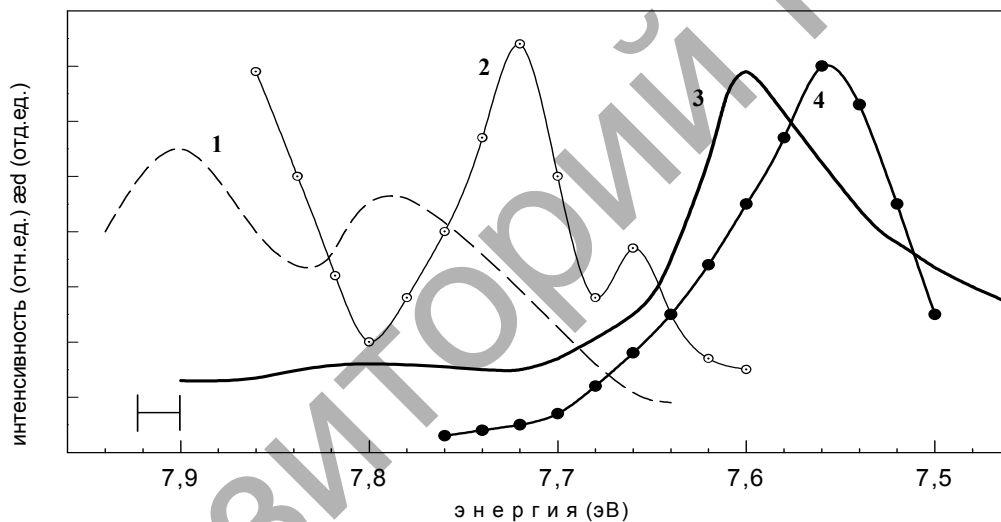
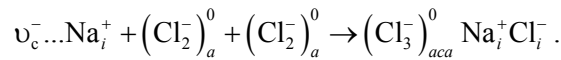


Рис. 2. Оптические характеристики кристаллов KCl и KCl-Na: 1 — спектр поглощения тонкой пленки KCl при 10 К; 2 — спектр возбуждения экситонной люминесценции ( $e^0$ ) при 2,3 эВ для кристалла KCl при 4,2 К; 3 — спектр возбуждения околонатриевой экситонной ( $e_{Na}^0$ ) люминесценции при 2,8 эВ для KCl-Na при 80 К; 4 — спектр создания  $V_F$ -центров ( $v_c^- e_s^+$ ), построенный по интенсивности пика ТСЛ при 230 К (3) в KCl-Na

Для кристалла KCl-Na нами измерены с шагом на 0,5 эВ спектры создания радиационных дефектов после облучения при 80 К постоянной дозой фотонов в области спектра при 7,5; 7,55; 7,6; 7,65; 7,7 и 7,75 эВ. Особый интерес вызвал спектр создания  $V_F$ -центра, представляющий собой дырку, локализованную в катионной вакансии ( $v_c^- e_s^+$ ). Информацию о спектрах создания радиационных дефектов при возбуждении фотонами различной энергии получили путем регистрации термостимулированной люминесценции кристалла KCl-Na при изодозовом режиме облучения. На рисунке 2 (кривая 4) приведен спектр создания  $V_F$ -центра ( $v_c^- e_s^+$ ), построенный по интенсивности пика термостимулированной люминесценции при 230 К в кристалле KCl-Na. Из кривой 4 следует, что спектр создания  $V_F$ -центра проходит через максимум при 7,56 эВ, что очень близко по спектральному составу максимуму спектра возбуждения (7,6 эВ) околонатриевого экситона ( $e_{Na}^0$ ). Этот экспериментальный факт является прямым доказательством того, что при распаде экситона, локализованного в поле легкого катиона (Na) реализуется создание катионных френкелевских дефектов  $e_s^0(Na) \rightarrow v_c^- \dots Na_i^+$ , а затем на

их базе происходит ассоциация двух подвижных атомов галогена с образованием  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центра по следующей реакции:



### Дискуссия

Для кристаллов KCl-Li, KCl-Sr и KCl-Na методом абсорбционной спектроскопии установлен спектральный состав, созданный рентгеновской радиацией, галогенных  $(\text{X}_3^-)_{aca}^0$  - и  $(\text{X}_3^-)_{aca}^0 \text{M}_i^+ \text{X}_i^-$ -центров.

В чистых кристаллах KCl экспериментально установлено, что после рентгеновского облучения в них образуются как изолированные  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}^0$  -, так и ассоциированные  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{K}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центры соответственно. В этом случае в качестве междуузельного металла выступает катион основной решетки  $\text{K}_i^+$ .

В кристаллах KCl-Li и KCl-Na радиацией преимущественно создается вместо основного катиона междуузельный примесный катион-гомолог  $\text{Li}_i^+$  и  $\text{Na}_i^+$ , ассоциированный междуузельным галогеном с образованием  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центров соответственно. В кристалле KCl-Sr (из-за компенсации заряда) до рентгеновского облучения в решетке образуется комплекс  $\text{Sr}^{++} v_c^-$ , и поэтому взаимодействие двух междуузельных атомов галогена происходит практически в месте катионной вакансии слегка возмущенной зарядом стронция, занимающего катионный узел решетки с образованием  $(\text{Sr}^{2+})_c^+ (\text{Cl}_3^-)_{aca} (\text{Cl}_i^-)_-$ -центров.

Следует обратить внимание на тот факт, что зарегистрирована полоса поглощения в области спектра поглощения, характерная для междуузельного иона галогена  $(\text{Cl}_i^-)$ , входящего в состав  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$ ,  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центра в кристаллах KCl-Li, KCl-Sr и KCl-Na соответственно.

Однако их механизмы образования различаются: в кристаллах KCl-Na  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центры образуются по экситонному механизму, путем взаимодействия двух междуузельных атомов галогена в поле созданных катионных дефектов при распаде автолокализованного анионного экситона на катионные френкелевские дефекты  $(v_c^- \dots \text{M}_i^+)$ ; в кристаллах KCl-Li и KCl-Sr  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ -центры образуются по ассоциативному механизму, путем взаимодействия двух междуузельных атомов галогена в поле  $\text{Li}_i^+ v_c^-$  и  $(v_c^- \text{Sr}^{++})_c^+$  комплексов соответственно. На рисунке 3 представлена схема взаимодействия двух H-центров в поле  $\text{Li}_i^+ v_c^-$  и  $(v_c^- \text{Sr}^{++})_c^+$  комплексов с образованием  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ -центров.

Основное различие этих кристаллов состоит в различии радиусов примесного катионного иона (Na, Li), который должен быть вытолкнут в междуузелье при создании  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{M}_i^+ \text{X}_i^-$ -центров в ходе H-H<sub>A</sub> ассоциаций.

Таким образом, критерием реализации механизма образования катионных френкелевских дефектов при ассоциации H-H<sub>A</sub> взаимодействия является тот факт, что в кристаллах KCl радиус примесного ( $r_{\text{Li}}$ ) или собственного ( $r_{\text{K}}$ ) катионов должен быть меньше радиусов тетраэдрической пустоты ( $r_{\text{Li}} < r_{\tau}$  и  $r_{\text{K}} < r_{\tau}$ ) и «окна» ( $r_{\text{Li}} < r_x$ ,  $r_{\text{K}} < r_x$ ) в тетраэдрическую пустоту по направлению  $\langle 111 \rangle$ .

Для этого из стехиометрических параметров решетки необходимо было рассчитать радиус тетраэдрической пустоты ( $r_{\tau} = \frac{\sqrt{3}a}{4} - r_a$ ), который находится в центре пересечения пространственных

диагоналей кубической ячейки, и радиус «окна» ( $r_x = \frac{a}{\sqrt{6}} - r_a$ ), образованного из трех ближайших ио-

нов галоида в тетраэдрическую пустоту по направлению  $\langle 111 \rangle$ , где  $a$  — постоянная решетки;  $r_a$  — ионный радиус аниона.

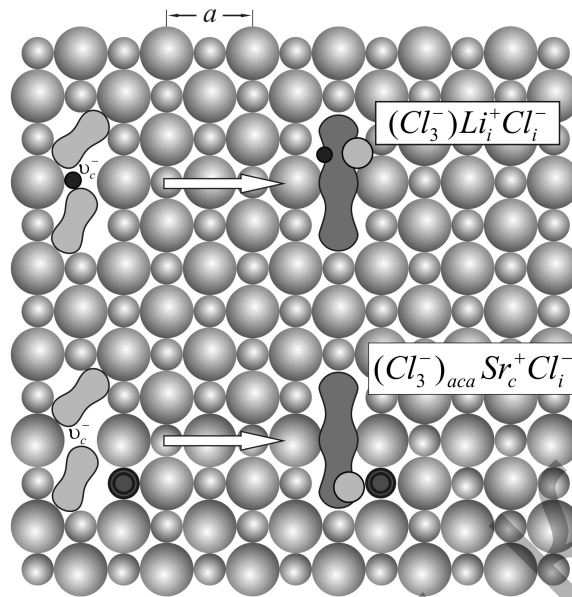


Рис. 3. Схема взаимодействия двух  $H$ -центров в поле  $Li_c^+ v_c^-$  и  $(v_c^- Sr_c^{++})^+$  комплексов с образованием  $(Cl_3^-)_{aca} Li_c^+ Cl_i^-$  и  $(Cl_3^-)_{aca} Sr_c^+ Cl_i^-$ -центров в кристаллах KCl-Li и KCl-Sr соответственно

Согласно полученным расчетным данным, исследуемые кристаллы можно условно разделить на три группы:

1)  $r_c > r_\tau$  и  $r_c > r_x$ . В этот класс входит кристалл KCl, для которого радиус собственного катиона ( $r_c$ ) превышает как радиус тетраэдрической пустоты ( $r_\tau$ ), так и радиус «окна» ( $r_x$ ), т.е.  $\frac{r_\tau}{r_c} = 0,84$ ,

$$\frac{r_x}{r_c} = 0,57.$$

Поэтому в кристалле KCl процесс создания катионных френкелевских дефектов при ассоциации  $H-H_A$  взаимодействия должен быть затруднен;

2)  $r_c < r_\tau$  и  $r_c > r_x$ . В этот класс входит кристалл KCl-Na, где катион вполне может находиться в междуузельной пустоте решетки ( $\frac{r_\tau}{r_c} = 1,15$ ), однако для этого процесса существует определенный барьер, так как радиус катиона превышает радиус «окна», который он должен преодолеть ( $\frac{r_x}{r_c} = 0,78$ ).

3)  $r_c < r_\tau$  и  $r_c < r_x$ . К этому классу принадлежит кристалл KCl-Li, у которых радиус «окна» в тетраэдрическую пустоту имеет больший размер, чем радиус лития ( $\frac{r_\tau}{r_{Li}} = 1,66$ ), и радиус тетраэдрической пустоты имеет больший размер, чем радиус лития ( $\frac{r_x}{r_{Li}} = 1,12$ ).

На основании вышеизложенных данных можно предположить, что для чистого кристалла KCl образование катионных френкелевских дефектов требует больших затрат энергий для «проталкивания» катиона через «окно», состоящее из ближайших анионов, в тетраэдрическую пустоту.

В кристалле KCl-Li ион лития беспрепятственно может попасть в междуузелье, так как его радиус меньше как радиуса «окна», так и радиуса тетраэдрической пустоты ( $r_{Li} < r_\tau$  и  $r_{Li} < r_x$ ). Поэтому при взаимодействии двух  $H$ -центров около иона лития легко образуются  $(Cl_3^-)_{aca} Li_c^+ Cl_i^-$ -центры.

### Заключение

На основании экспериментальных и расчетных данных можно предположить, что  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Li}_i^+ \text{Cl}_i^-$  и  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}^0 \text{Sr}_c^+ \text{Cl}_i^-$ -центры в кристаллах KCl-Li и KCl-Sr образуются при ассоциации междоузельных атомов (*H*-центров) в поле диполи  $\text{Li}_i^+ \text{v}_c^-$  и  $\text{Sr}^{++} \text{v}_c^-$  соответственно, а  $(\text{Cl}_3^-)_{aca} \text{Na}_i^+ \text{Cl}_i^-$ -центры в кристалле KCl-Na образуются при ассоциации междоузельных атомов (*H*-центров) в поле  $\text{v}_c^- \dots \text{Na}_i^+$ , предварительно образованных в решетке при распаде автолокализованных анионных экситонов [11].

### Список литературы

1. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. — М.: Наука, 1989.
2. Lushchik Ch., Elango A., Gindina R. et al. Mechanisms of cation defects creation in alkali halides // *Semicond. and Insulators*. — 1980. — Vol. 5. — P. 133–158.
3. Луцик Ч.Б., Гиндина Р.И., Маароос А.А. и др. Радиационное создание катионных дефектов в кристаллах KCl // ФТТ. — 1977. — Т. 19. — Вып. 12. — С. 3625–3630.
4. Marat-Mendes J.N., Comins J.D. Capture of H-centers by IV dipoles during both X-irradiation and H-centre annealing in KCl-Sr // *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* — 1977. — Vol. 10. — P. 4425–4439.
5. Comins J.D., Carragher B.O. Model of first-stage F-center production in alkali halides containing divalent cation impurities // *Phys. Rev., B*. — 1981. — Vol. 24. — № 1. — P. 283–294.
6. Hoshi J., Saidoh M., Itoh N. Stabilization of the Interstitial Center by Divalent impurities in alkali halides // *Cryst. Latt. Def.* — 1975. — Vol. 6. — P. 15–34.
7. Шункеев К., Бармина А., Мясникова Л. и др. Релаксация автолокализованных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах при понижении симметрии решетки низкотемпературной одноосной деформацией // *Изв. вузов. Физика*. — 2009. — № 8/2. — С. 212–215.
8. Schoemaker D., Kolopus J.L. Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorption Studies of the  $V_1(\text{Li})$  Center in KCl-Li // *Phys. Rev., B*. — 1970. — Vol. 2. — № 4. — P. 1148–1159.
9. Schoemaker D., Yasaities E. Reorientation Motions of  $\text{H}_A(\text{Li}^+)$ -Center in KCl-Li<sup>+</sup> // *Phys. Rev., B*. — 1972. — Vol. 5. — P. 4970–4986.
10. Delbecq C.J., Hutchinson E., Schoemaker D. et al. ESR and Optical Absorption Study of the  $V_1$  Center in KCl-NaCl // *Phys. Rev.* — 1969. — Vol. 187. — № 3. — P. 1103–1120.
11. Луцик Ч.Б., Гиндина Р.И., Луцик Н.Е. и др. Распад экситонов с рождением анионных и катионных френкелевских дефектов в KCl-Na // *Тр. ИФ АН ЭССР*. — 1982. — Т. 53. — С. 146–171.