

УДК 539.374:548.4

©1995

ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННУЮ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЮ ОБЛУЧЕННЫХ КРИСТАЛЛОВ LiF

В.А.Закревский, Т.С.Орлова, А.В.Шульдинер

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
(Поступила в Редакцию 22 июня 1994 г.)

Показано, что при пластическом деформировании облученных щелочно-галлоидных кристаллов разрушаются центры окраски, являющиеся эффективными препятствиями для движущихся дислокаций, а именно примесные электронные и дырочные центры окраски. Сделан вывод о важной роли, которую играет упругое взаимодействие центра окраски с дислокацией в процессе его деформационного разрушения.

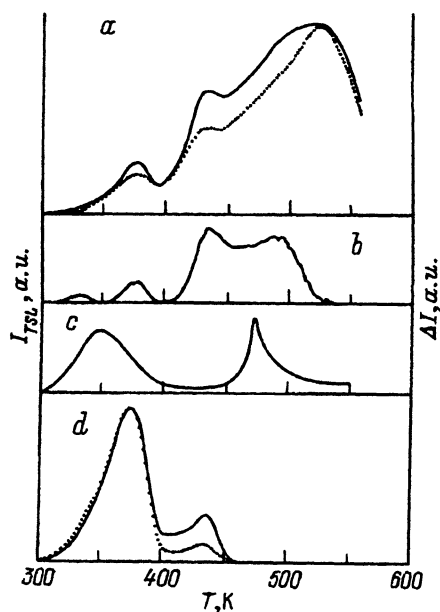
Взаимодействие движущихся дислокаций с центрами окраски в щелочно-галлоидных кристаллах (ШГК) давно привлекает внимание исследователей. Одной из очевидных причин интереса к такого рода работам, находящимся на стыке физики пластичности, физики дефектов и радиационной физики, является возможность излучения электронных процессов, инициированных механическими напряжениями. В связи с этим интенсивно исследуется люминесценция, возникающая при пластическом деформировании облученных ШГК (см. [1] и ссылки в ней), а также влияние деформирования на концентрацию центров окраски [2-4] и термостимулированную люминесценцию (ТСЛ) [5,6]. Все наблюдающиеся при этом эффекты связываются с гибелью или перестройкой радиационных дефектов.

Есть еще одна причина нашего интереса к данной проблеме. Ранее было показано, что пластическое деформирование ШГК, не подвергавшихся никакому предварительному возбуждению, приводит к возникновению центров окраски [7,8]. Из приведенных выше работ следует, что часть возникших при деформировании центров может разрушаться при взаимодействии с движущимися дислокациями. Поэтому встает вопрос о влиянии энергии электронных возбуждений, выделяющейся при разрушении центров, на сам процесс деформирования. Чтобы ответить на него, необходимо предварительно выяснить, какие именно центры разрушаются при механическом нагружении кристаллов и попадают ли в их число центры, возникающие при деформировании. Ясно, что решить эту задачу проще, изучая взаимодействие центров окраски с дислокациями в облученных кристаллах с высокой концентрацией радиационных дефектов.

В настоящей работе исследовалось взаимодействие дислокаций с радиационными дефектами в кристаллах LiF. С этой целью изучалось влияние пластического деформирования на ТСЛ предварительно облученных кристаллов.

В работе использовались номинально чистые монокристаллы LiF, а также образец кристалла LiF с примесью 0.15% Mg. Они облучались при температуре 300 К на γ -источнике ^{60}Co дозой $2.5 \cdot 10^7$ R или рентгеновскими лучами (молибденовый анод, 40 kV, 20 mA, 15 min). Деформирование осуществлялось со скоростями $\dot{\epsilon} = (2 \div 5) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. Степень деформации составляла 3÷7%. Детектором фотонов служил фотоэлектронный умножитель ФЭУ-106, работающий в режиме счета частиц. Регистрация интенсивности люминесценции и последующая обработка результатов осуществлялись с помощью измерительного комплекса на базе IBM PC. Нагрев образцов при наблюдении ТСЛ производился со скоростью 0.1 K/s. Спектры поглощения определялись на спектрофотометре «Hitachi» EPS-3 в диапазоне длин волн 210÷700 nm. Спектры возбуждения фотолюминесценции облученных кристаллов исследовались с помощью монохроматора ДМР-4.

Кривая ТСЛ недеформированного γ -облученного кристалла LiF показана на рисунке, *a* сплошной линией. Кроме двух пиков с температурами максимумов около 375 и 435 К наблюдается свечение в широкой области более высоких температур. Форма кривой ТСЛ определяется здесь перекрытием ряда близко расположенных элементарных максимумов, наиболее интенсивным из которых является пик 525 К. На низкотемпературную часть пика 525 К накладываются, по-видимому, максимумы ТСЛ, вызванные разрушением центров окраски, содержащих ионы магния, являющегося основной примесью в коммерчески производимых кристаллах LiF (вывод о примесной природе центров окраски, разрушающихся в диапазоне температур 300÷500 К, будет обоснован далее). О положении этих элементарных максимумов можно судить по



Температурная зависимость интенсивности ТСЛ различных образцов LiF.

a — γ -облученные образцы: недеформированный (сплошная линия) и деформированный (точки); *b* — кривая, полученная вычитанием кривых, приведенных на рисунке *a*; *c* — рентгенизованный образец LiF+0.15% Mg; *d* — рентгенизованные образцы: недеформированный (сплошная линия) и деформированный (точки).

показанной на рисунке, с кривой ТСЛ рентгенизированного кристалла $\text{LiF}+0.15\% \text{Mg}$. На ней присутствуют пики 470 и ≈ 490 К, комбинация которых, вероятно, входит и в составной пик ТСЛ номинально чистого кристалла. На высокотемпературную часть пика 525 К также накладывается ряд близко расположенных элементарных пиков. Поскольку деформация не вызывает сколько-нибудь существенных изменений кривой ТСЛ при $T \geq 525$ К, данные пики здесь рассматриваться не будут.

Кривая ТСЛ деформированного после облучения кристалла LiF показана на рисунке, а точками. Следует отметить, что интенсивность ТСЛ отдельных образцов может заметно различаться. Однако усреднение данных для большого числа образцов позволяет сделать вывод о том, что максимальная интенсивность ТСЛ (т.е. интенсивность при 525 К) не изменяется в результате деформирования, что и отражено на рисунке, а. Сопоставление приведенных на рисунке, а кривых показывает, что деформирование изменяет соотношение интенсивности ТСЛ различных пиков. Чтобы представить эти изменения наглядно, на рисунке, б приведена кривая $\Delta I(T)$, полученная вычитанием кривых, изображенных на рисунке, а. Видно, что происходит значительное снижение интенсивности максимумов 375, 435 К и низкотемпературной части составного пика ТСЛ.

Деформирование оказывает влияние и на ТСЛ рентгенизированных кристаллов. Кривые ТСЛ этих кристаллов состоят из двух максимумов при 375 и 435 К. Деформирование снижает интенсивность обоих максимумов, но для пика 435 К изменения выражены сильнее. На рисунке, д кривые ТСЛ деформированного и недеформированного образцов приведены к одному значению максимальной интенсивности, что позволяет оценить изменение соотношения интенсивности пиков.

Деформирование изменяет спектры поглощения γ -облученных образцов. В спектре поглощения недеформированного кристалла наблюдались F^- , $F_2^-(M^-)$, $F_3^-(R_1^-$ и $R_2^-)$ полосы (спектр был подобен приведенному в работе [2]). Кроме ответственных за эти полосы электронных центров в кристаллах содержались также F_3^+ -центры. Поскольку в спектре поглощения облученного LiF F_3^+ -полоса маскируется F_2^- -полосой, для регистрации F_3^+ -центров было проведено измерение спектров возбуждения фотoluminesценции с длиной волны 525 нм, подобно тому как это делалось в [9].

Интенсивности всех указанных полос поглощения после деформации остались без изменений в пределах экспериментальной ошибки. При этом, однако, наблюдался значительный рост полосы 545 нм, практически незаметной в недеформированном образце. Эта полоса соответствует поглощению $F_4^-(N_2^-)$ -центров, и ее усиление при деформировании отмечалось в работах [3,4]. Интересно, что рост F_4^- -полосы мы наблюдали и в результате линейного нагрева кристалла до 455 К, сопровождающегося отжигом пиков ТСЛ 375 и 435 К. Поскольку при деформировании также происходит гибель центров, ответственных за пики 375 и 435 К, можно было думать, что именно этот процесс является причиной рождения F_4^- -центров. Однако это не так, поскольку деформирование отожженного при 455 К кристалла приводит к дальнейшему росту концентрации F_4^- -центров, регистрируемому по заметному даже на глаз росту плотности окраски в полосах скольжения.

Полученные данные показывают, что при деформировании происходит снижение концентрации центров окраски, ответственных за пики ТСЛ 375, 435, 470 и 490 К. Два из них, 375 и 470 К, наблюдались в работе [10], в которой они трактовались как следствие разрушения электронных центров окраски. Основанием для такого вывода послужило возникновение данных пиков в результате ионизации F -центров (вызванной F -освещением при 77 К) в отожженных при 470 К образцах. Естественно ожидать, что в кристаллах LiF, обладающих близким к нулю электронным сродством, ионизация электронных центров окраски будет сопровождаться не только ТСЛ, но и термостимулированной электронной эмиссией (ТСЭЭ). Действительно, в той же работе [10] наряду с пиком ТСЛ наблюдался интенсивный пик ТСЭЭ 470 К. Вывод об электронной природе центров, разрушающихся при 470 К, согласуется и с данными ряда других работ, в частности [11], в которой показано, что эти центры образуются при захвате электрона комплексом, состоящим из иона Mg^{2+} и бивакансии.

В отличие от пика ТСЛ 470 К наблюдавшийся в работе [10] после F -обесцвечивания отожженных кристаллов пик ТСЛ 375 К не сопровождался ТСЭЭ. При этом интенсивности обоих пиков ТСЛ были близки. Следовательно, можно говорить об иной (т.е. дырочной) природе связанных с пиком 375 К центров. Надо отметить, что возникновение дырочных центров при ионизации электронных центров наблюдалось в ряде работ. Так, было показано, что при фотообесцвечивании в полосе поглощения магниевого электронных центров в LiF наблюдаются H_A -центры [11]. Образование H -центров при F -подсветке наблюдалось в KCl и KBr [12]. Подобные центры возникают вследствие рекомбинации освобожденных с F -центров электронов с X_3^- -центрами, являющимися основными дырочными центрами в кристаллах LiF при комнатной или более высокой температуре (полоса поглощения 11 eV [11]). В случае LiF X_3^- -центр представляет собой молекулу F_3^- , расположенную в двух анионных и одной катионной вакансиях: $(F_3^-)_{aca}$. При рекомбинации X_3^- -центра с электроном возникают междоузельный атом и катионная вакансия $X_3^- + e^- \rightarrow i_a^0 + v_c^-$ [13]. Захват подвижных i_a^0 на ловушки приводит к рождению стабильных дырочных центров окраски и появлению соответствующих им пиков ТСЛ. В случае пика 375 К это могут быть H_z - или V_z -центры, причем последнее более вероятно, учитывая высокую температурную стабильность дефекта (оба вида центров возникают при взаимодействии i_a^0 с примесными диполями [13]). В завершение обсуждения природы центров, разрушающихся при 375 К, заметим, что в работе [10] наблюдался еще один пик ТСЛ, возникающий после F -обесцвечивания и не сопровождающийся ТСЭЭ — пик 115 К. Известно, что максимум 115 К обусловлен разрушением $H_A(Na)$ -центров [14]. Данный факт согласуется с выводом о дырочной природе пика 375 К.

Следующим из изменяющихся при деформировании пиков ТСЛ является пик 435 К. Разрушающиеся при этой температуре центры связаны с примесью. Действительно, в [15] данный пик являлся доминирующим для образцов LiF, полученных из трех различных источников (обозначенных HP 2, TLD 2 и SH 1). Однако он почти не проявлялся

в высококочистом образце НХР 2, так же как и в кристаллах, использованных в [10]. Кроме того, нами было установлено, что отжиг данного пика не приводит к уменьшению или исчезновению какой-нибудь из полос поглощения, относящихся к F -агрегатным центрам. Значит, он не связан с разрушением собственных электронных центров окраски. Подобные доводы могут быть приведены и в пользу примесной природы центров, обуславливающих пик 490 К.

Из анализа кривых ТСЛ, приведенных на рисунке, следует, что устойчивыми к механическому воздействию на кристалл центрами окраски являются центры, отжигающиеся при температурах, превышающих 500 К. Возникающий в этой температурной области сложный пик ТСЛ с максимумом около 525 К обусловлен в основном разрушением F -агрегатных центров окраски. Такой вывод сделан на основании следующего факта. Нагрев кристалла до 490 К практически не сказывается на интенсивности окраски γ -облученного кристалла (если не считать некоторого ее усиления за счет возникновения F_4 -центров), в то время как нагрев до 550 К приводит к исчезновению поглощения в видимой области спектра. Таким образом, анализ влияния деформации на кривые ТСЛ приводит к тому же выводу, что и анализ ее влияния на спектры поглощения (см. выше): концентрация центров F -типа при пластическом деформировании кристаллов не снижается.

Полученные результаты показывают, что вопреки широко распространенному мнению (см., например, [1]), движущиеся дислокации не разрушают F - и F -агрегатные центры окраски. В то же время снижение после деформирования интенсивности ряда пиков ТСЛ позволяет говорить об уменьшении концентрации связанных с ними примесных электронных и дырочных центров окраски. Общим для этих центров является то, что они представляют собой весьма жесткие стопоры для дислокаций вследствие сильного искажения решетки около негомологических ионов примеси и X_3^- -молекул. Отсюда следует вывод о важной роли, которую играет упругое взаимодействие центра окраски с дислокацией в процессе его деформационного разрушения. Наблюдение люминесценции, сопровождающей деформирование окрашенных кристаллов, позволяет предположить, что при взаимодействии такого центра с дислокацией происходит либо его разрушение с освобождением электрона (в случае электронного центра), либо разрушение с освобождением междоузельного атома (в случае дырочного центра). Миграция по кристаллу электронов или междоузельных атомов завершается электронно-дырочной рекомбинацией, что и является причиной этого вида люминесценции.

Необходимо, однако, отметить, что распад центров на подвижные компоненты — не единственная принципиально возможная причина снижения интенсивности ТСЛ в соответствующих пиках при деформировании. Альтернативой могут являться три других механизма.

Один из них — разрушение при деформировании центров люминесценции (неподвижных центров, с которыми взаимодействуют подвижные электроны или дырки), что в дальнейшем приводит к снижению интенсивности ТСЛ. Другой — перестройка центров окраски, ответственных за пики ТСЛ 375, 435, 470 и 490 К, не сопровождающаяся макроскопическим перемещением их компонентов. Такая перестройка может происходить либо путем присоединения центрами дефектов

решетки, возникающих при деформировании, либо за счет деформационного сдвига при пробеге одиночной дислокации, в результате которого компоненты сложных центров окраски, занимающих несколько узлов решетки, смещаются относительно друг друга (имеется в виду, что узлы решетки, занимаемые центром, находятся по обе стороны от плоскости скольжения дислокации). Возникающий при сдвиге новый центр окраски может иметь иную температуру разрушения, что приведет к соответствующим изменениям кривой ТСЛ. При этом надо учитывать следующее: если температура разрушения окажется ниже, чем та, при которой производится деформирование, то итогом деформационного сдвига будет уже описанное выше возникновение междоузельного атома или электрона в зоне проводимости (что приведет не к перестройке, а к разрушению центра). Третий возможный механизм заключается в возникновении при деформировании значительного количества устойчивых при повышенных температурах ловушек для электронов и междоузельных ионов. Захват на ловушки подвижных электронов или междоузельных атомов, возникающих при отжиге центров окраски, создаст конкуренцию их рекомбинации на центрах люминесценции, снижая тем самым интенсивность ТСЛ.

Относительно первого из рассмотренных механизмов можно сказать следующее. Центры люминесценции являются общими для всех электронных центров окраски, разрушающихся при температурах выше 425 К. Об этом свидетельствует совпадение спектров люминесценции во всех соответствующих пиках ТСЛ (см. [10]). В то же время часть «электронных» пиков не изменяет свою интенсивность после деформирования, и, следовательно, данный механизм не подходит для объяснения наблюдаемых явлений.

В случае осуществления третьего механизма интенсивность ТСЛ во всех пиках, обусловленных разрушением электронных центров, должна изменяться одинаково. Этого не наблюдается, и, следовательно, электронные ловушки в достаточной концентрации при деформировании не образуются. В то же время полученные результаты не исключают возможности образования ловушек для продуктов разрушения дырочных центров, так что для окончательного выяснения возможной роли третьего механизма необходимы дополнительные опыты. Для оценки возможности протекания реакций по второму механизму также необходимо провести дополнительное изучение люминесценции, возникающей при деформировании окрашенных кристаллов. Если при деформировании происходит перестройка каких-либо центров, то этот процесс не должен сопровождаться излучением света. Тогда селективное разрушение этих центров, проведенное до деформирования, не скажется на интенсивности деформационно-стимулированной люминесценции. В противном случае предварительный отжиг соответствующих пиков ТСЛ будет приводить к снижению интенсивности. Такие опыты сейчас проводятся.

Данное исследование показывает, что процессы, протекающие при деформировании в электронной подсистеме облученных ШГК, не сводятся к разрушению дислокациями какого-либо одного вида центров (например, F -центров). Напротив, при деформировании разрушается (или преобразуется) целый ряд центров окраски, общим свойством которых является интенсивное упругое взаимодействие с дислокациями. К ним относятся, в частности, дырочные центры окраски, играющие

существенную роль в радиационном упрочнении ШГК [16] и, следовательно, являющиеся эффективными стопорами дислокаций. Этот факт согласуется с высказанным в работе [17] предположением, согласно которому дислокации могут освобождать i_a^0 с центров захвата. Из электронных центров при деформировании разрушаются те, которые содержат ионы примеси, являющиеся жесткими препятствиями для дислокаций. F -центры, играющие в радиационном упрочнении второстепенную роль [16], а значит, слабо взаимодействующие с дислокациями, не разрушаются при их движении. Поскольку модели люминесценции деформируемых окрашенных кристаллов основывались, как правило, на ионизации F -центров, их следует пересмотреть с учетом той роли, которую играют в различных деформационно-стимулированных процессах те центры окраски, которым до сих пор не уделялось в подобных исследованиях достаточного внимания. Вместе с тем полученных данных пока недостаточно, чтобы объяснить некоторые наблюдающиеся при механических испытаниях облученных ШГК явления, такие как рост концентрации F_4 -центров. Следовательно, необходимы дальнейшие исследования.

Список литературы

- [1] Molotskii M.I., Shmurak S.Z. // Phys. Lett. A. 1992. V. 166. N 3-4. P. 286-291.
- [2] Орлова Т.С., Смирнов Б.И. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 5. С. 1533-1534.
- [3] Serughetti J., Schaeffer B., Dupuy C.H.S. // J. Phys. 1967. V. 28. N 8-9. P. C4-158-C4-162.
- [4] Васиен Т.Т., Мирон С.Б., Степанов А.Н., Широков А.М. // ЖПС. 1986. Т. 45. № 3. С. 508-509.
- [5] Ausin V., Alvarez Rivas J.L. // Phys. Rev. B. 1972. V. 6. N 12. P. 4828-4835.
- [6] Гектин А.В., Ширан Н.В. // ФТТ. 1988. Т. 30. № 5. С. 1507-1509.
- [7] Закревский В.А., Шульдинер А.В. // Письма в ЖТФ. 1984. Т. 10. № 3. С. 139-143.
- [8] Закревский В.А., Шульдинер А.В. // Поверхность. 1993. № 7. С. 27-33.
- [9] Nahum J. // Phys. Rev. 1968. V. 158. N 3. P. 814-825.
- [10] Tomita A., Hirai N., Tsutsumi K. // Jap. J. Appl. Phys. 1976. V. 15. N 10. P. 1899-1908.
- [11] Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск: Наука, 1984. 112 с.
- [12] Белова Н.С., Шуралева Е.И., Ивахненко П.С. // Тез. докл. IV Всес. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Саласпилс, 1978. С. 103-105.
- [13] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- [14] Dakes M.L., Mieher R.L. // Phys. Rev. 1969. V. 187. N 3. P. 1053-1061.
- [15] Miller L.D., Bube R.H. // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. N 9. P. 3687-3697.
- [16] Гектин А.В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3254-3256.
- [17] Guerrero E., Alvarez Rivas J.L. // Solid State Commun. 1978. V. 28. N 2. P. 199-201.