

## СТАБИЛИЗАЦИЯ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ КВг ПРИ ФОТОСОЗДАНИИ ЭКСИТОНОВ И ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫХ ПАР

© И.А.Кудрявцева<sup>2</sup>, Е.А.Васильченко<sup>1</sup>, А.Ч.Луцик<sup>1</sup>,  
Ч.Б.Луцик<sup>1</sup>, Л.А.Пунг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт физики Академии наук Эстонии, Тарту, Эстония

<sup>2</sup>Тартуский университет, Тарту, Эстония  
(Поступила в Редакцию 5 июля 1995 г.)

Для кристаллов КВг и КВг-Тl при 80 и 295 К люминесцентными методами измерены спектры создания фотонами 6–9 eV  $F$ -,  $TI^0$ - и  $Vg_3^-$ -центров. Изучены отжиг этих центров при нагреве до 460 К, а также отжиг созданных при 4.2 К анионных вакансий. Создаваемые ВУФ-радиацией электронные возбуждения распадаются с рождением  $F$ -центров и подвижных при 295 К интерстициалов и вакансий. Показано, что особенно благоприятные условия стабилизации подвижных дефектов возникают при одновременном создании радиацией электронно-дырочных пар и экситонов. Обсуждаются механизмы создания устойчивых при 295 К ассоциаций дефектов при взаимодействии междуузельных атомов галоида с дырками и катионными вакансиями.

В щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) радиационное создание анионных дефектов Френкеля (ДФ) обусловлено безызлучательным распадом автолокализованных экситонов (АЛЭ,  $e_s^0$ ) и рекомбинацией электронов ( $e^-$ ) с автолокализованными дырками ( $V_K$ -центры,  $e_s^+$ ) [1–3]. Основная информация об этих процессах получена при исследовании радиационного создания при 4.2 К анионных ДФ: анионных вакансий ( $\alpha$ -центры,  $v_a^+$ ) и междуузельных ионов галоида ( $I$ -центры,  $i_a^-$ ), а также  $F$ -центров ( $v_a^+e^-$ ) и междуузельных атомов галоида ( $H$ -центры,  $i_a^0$ ). Надежная информация о радиационном создании катионных ДФ (катионных вакансий ( $v_c^-$ ) и междуузельных катионов ( $i_c^+$ )) получена лишь после облучения кристаллов при 150–350 К [4–6]. При 80 К в ШГК неподвижны  $F$ -центры, а также  $v_a^+$  и  $v_c^-$ , а при 295 К только  $F$ -центры. Поэтому в актуальной для технических применений области комнатных температур необходимо учитывать высокую прыжковую подвижность всех остальных элементарных радиационных дефектов. В КВг «размораживание» и диффузия дефектов на расстояния порядка десятков постоянных решетки осуществляются при 27 К для  $i_a^-$ , 45 К для  $i_a^0$ , 180 К для  $e_s^+$  и при 230 К для  $v_c^-$  и  $v_a^+$ .

Недавно был впервые измерен спектр создания  $F$ -центров синхротронной радиацией 12–24 eV в  $\text{KBr-Tl}$ , показано, что при 295 К стабильные  $F$ -центры наиболее эффективно создаются фотонами 15–17 eV [7]. Согласно [8], при 8 К в кристалле  $\text{KBr}$  высокой чистоты каждый фотон  $h\nu = 15\text{--}17\text{ eV}$  создает одну электронно-дырочную ( $e^-$ ,  $e^+$ ) пару с последующим созданием горячим фотоэлектроном экситона ( $e^0$ ). Одновременное создание  $e^0$  и  $e^-$ ,  $e^+$  оказывается особенно благоприятным для стабилизации  $F$ -центров и подвижных при 295 К радиационных дефектов. Далее мы приводим экспериментальные данные о создании вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) радиацией (6–9 eV) дефектов в  $\text{KBr}$  и  $\text{KBr-Tl}$  при 4.2–295 К. Кристаллы типа  $\text{KBr-Tl}$  перспективны в качестве активных сред для перестраиваемых лазеров [9–13] и люминесцентных дозиметров радиации [14–16].

Одна из целей настоящего исследования — выяснить возможные механизмы стабилизации подвижных при 295 К радиационных дефектов в условиях селективного или одновременного создания экситонов и  $e^-$ ,  $e^+$ -пар. При этом мы учитывали, что облучение рентгеновской радиацией (30–100 keV) создает в  $\text{KI}$  90%  $e^-$ ,  $e^+$ -пар и 10% экситонов [17]. Мы обсудим также механизмы создания ВУФ-радиацией  $\text{Tl}^0$ -центров в  $\text{KBr-Tl}$ . Основные  $\text{Tl}^0$ -центры были обнаружены в  $\text{KCl-Tl}$  и  $\text{KBr-Tl}$  методами термостимулированной и фотостимулированной люминесценции (ТСЛ и ФСЛ) [18–21] и подробно исследованы методами абсорбционной спектроскопии [22]. Эти центры образуются при захвате электронов ионами  $\text{Tl}^+$  в катионных узлах кристалла.  $\text{Tl}^0$  (1)- и  $\text{Tl}^0$  (2)-центры образуются в облученных кристаллах в результате ассоциации  $\text{Tl}^0$  с одной или двумя  $v_d^+$ .  $\text{Tl}^0$  (1)-центры являются лазерно-активным и изучены методами микроволновой спектроскопии [10–13].

## 1. Объекты и методики исследования

Были исследованы кристаллы  $\text{KBr}$ , выращенные из расплава методом Киропулоса в атмосфере гелия из сырья, очищенного по методике [23] с обработкой расплава бромом и шестидесятикратной зонной плавкой. Исследованы также кристаллы  $\text{KBr-Tl}$ , выращенные из расплава методом Стокбаргера, с содержанием  $3 \cdot 10^{-4}$  молярных долей  $\text{Tl}^+$ . При возбуждении в  $A$ -,  $B$ -,  $C$ - и  $D$ -полосах поглощения (4.75, 5.55, 5.9 и 6.3 eV)  $\text{Tl}^+$ -центры люминесцируют при 295 К в области 3.1–4.2 eV с квантовым выходом, близким к единице [24,25].  $A$ -,  $B$ - и  $C$ -полосы поглощения соответствуют электронным переходам  $s^2 \rightarrow sp$  в ионах  $\text{Tl}^+$ ,  $D$ -полосы — возбуждению анионов рядом с  $\text{Tl}^+$  [24].

Исследование воздействия радиации 6–9 eV на  $\text{KBr}$  и  $\text{KBr-Tl}$  при 4.2–295 К осуществлено с использованием газоразрядных источников и вакуумного монохроматора ВМР-2 (дисперсия 1.66 nm/mm). Свечение  $\text{Tl}^+$ -центров или АЛЭ регистрировалось через монохроматор МДР-2 или комбинацию светофильтров фотоумножителями, работающими в режиме счета фотонов. Регистрация числа созданных ВУФ-радиацией при 4.2 К  $\alpha$ -центров в  $\text{KBr}$  осуществлялась, как и в [26], по интенсивно-

сти  $\alpha$ -люминесценции, стимулируемой в максимуме  $\alpha$ -полосы поглощения. Число созданных ВУФ-радиацией  $F$ -центров определялось, как и в [7, 27, 28], по интенсивности люминесценции  $Tl^+$ -центров, возникающей при фотостимуляции облученного кристалла в максимуме  $F$ -полосы поглощения (лампа накаливания и монохроматор ДМР-4) и рекомбинации электрона проводимости с  $Tl^{2+}$ -центрами. После облучения при 80 или 295 К кристалл нагревался с постоянной скоростью 0.3 К/с до 460 К, при этом регистрировалась ТСЛ или ФСЛ при периодической (через 10 К) зондовой стимуляции в  $F$ -полосе поглощения. Девозбуждение кристалла осуществлялось либо интенсивным светом в  $F$ - и  $Tl^0$ -полосах, либо нагревом до 460 К.

## 2. Спектры создания ВУФ-радиацией $F$ -, $Tl^0$ - и $Br_3^-$ -центров в $KBr-Tl$

На рис. 1 приведены спектры стимуляции свечения  $Tl^+$ -центров фотонами 1–2.8 эВ для предварительно облученных ВУФ-радиацией кристаллов  $KBr-Tl$ . После облучения фотонами 7.8 или 7.15 эВ при 295 К спектр стимуляции ФСЛ в основном охватывает область  $F$ -полосы поглощения. В чистых кристаллах  $KBr$   $F$ -полоса имеет максимум при 1.97 эВ. Контур спектра стимуляции не полностью совпадает с контуром  $F$ -полосы. В спектре кроме  $F$ -полосы выделена вторая компонента поглощения с максимумом 1.85 эВ, соответствующая искаженным  $F$ -центрам. После облучения  $KBr-Tl$  при 80 К создающими электроны и дырки фотонами 8.2 эВ в спектре стимуляции доминируют полоса 1.4 эВ и полоса с максимумом около 2.8 эВ. Эти полосы соответствуют  $Tl^0$ -центрам, возникающим при захвате электронов  $Tl^+$ -центрами. После облучения при 80 К создающими экситоны фотонами 6.8 эВ также возникают  $Tl^0$ -центры, однако одновременно наблюдается и интенсивная ФСЛ при стимуляции фотонами 1.8–2.5 эВ. Эта область охватывает  $F$ - и  $K$ -полосы поглощения  $F$ -центров. Фотоионизация  $F$ -центров при облучении фотонами 2.1 эВ при 80 К в значительной степени заморожена, но в  $K$ -полосе (2.35 эВ) она осуществляется эффективно. Поскольку  $K$ -полоса поглощения в  $KBr$  в  $\sim 15$  раз слабее  $F$ -полосы, данные рис. 1 показывают, что экситоны в  $KBr-Tl$  создают при 80 К  $F$ -центров в несколько раз больше, чем  $Tl^0$ -центров. Поскольку спектры стимуляции ФСЛ имеют сложную структуру, нами был изучен отжиг ФСЛ

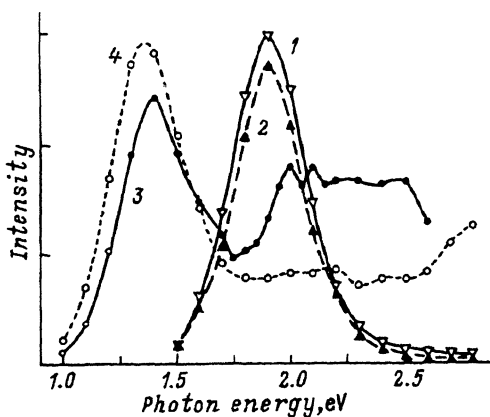


Рис. 1. Спектры стимуляции свечения  $Tl^+$ -центров кристаллов  $KBr-Tl$ , предварительно облученных при 295 К (1, 2) или 80 К (3, 4) фотонами 7.8 (1), 7.15 (2), 6.8 (3) и 8.2 эВ (4).

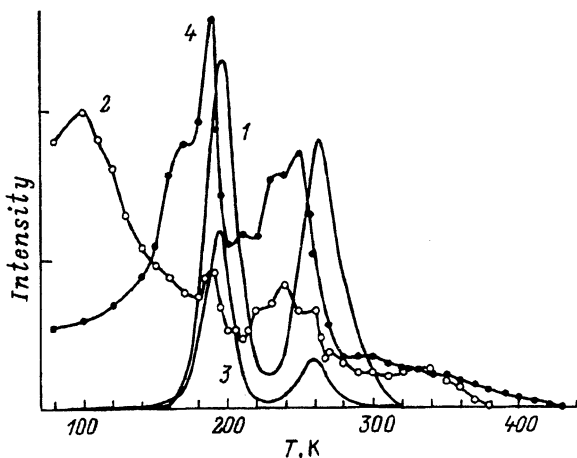


Рис. 2. Термостимулированная (1, 3) и стимулированная фотонами 2.1 eV (2, 4) люминесценция  $Tl^+$ -центров для кристаллов  $KBr-Tl$ , предварительно облученных при 80 K фотонами 6.8 eV (1, 2) и 8.2 eV (3, 4).

(в зондовом режиме). На рис. 2 приведены кривые отжига ФСЛ для кристалла  $KBr-Tl$ , облученного при 80 K. На рис. 2 приведены также кривые ТСЛ облученных при 80 K кристаллов. Пик ТСЛ 195 K соответствует термической ионизации  $Tl^0$ -центров [19,20]. В наших образцах кроме  $Tl^+$ -центров содержатся также парные центры  $Tl^+Tl^+$ . При захвате ими электронов возникают  $Tl_2^+$ -центры, термическая ионизация которых приводит к появлению пика ТСЛ 260 K [20]. При 295 K термическая ионизация  $Tl_2^+$ -центров приводит к длительной фосфоресценции  $KBr-Tl$ . Для облученного при 295 K  $KBr-Tl$  наблюдаются четыре основных пика ТСЛ: 330, 360, 385 и 430 K. Пик 385–390 K связан с термической диссоциацией трехгалогидных молекул, занимающих два анионных и один катионный узел кристалла, —  $(Br_3^-)_{aca}$  [4,5,29].

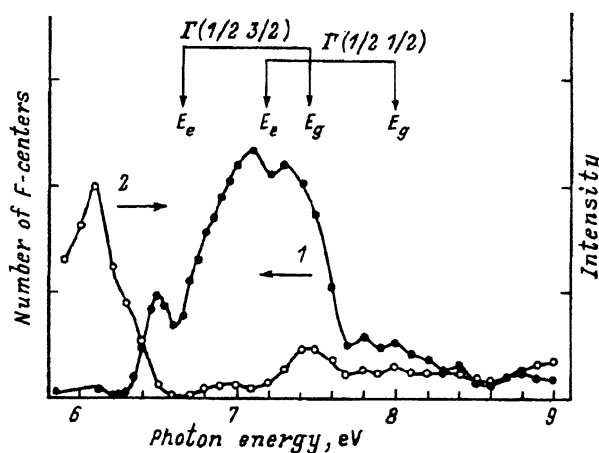


Рис. 3. Спектр возбуждения стимулированной фотонами 2.0 eV  $F$ -вспышки (1) и фосфоресценции (2)  $Tl^+$ -центров для кристаллов  $KBr-Tl$ , предварительно облученных фотонами разных энергий при 295 K.

Оптические ширины щелей в области 6–9 eV–30–60 meV.

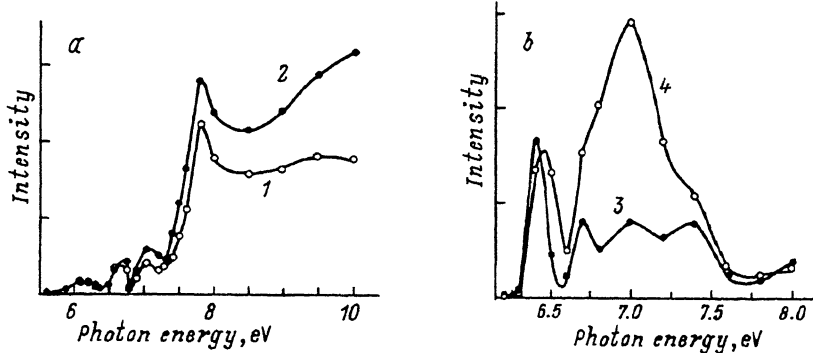


Рис. 4. Спектры создания ВУФ-радиацией при 80 (1, 2) и 295 К (3, 4) пиков термостимулированной люминесценции 195 (1), 260 (2), 390 (3) и 365 К (4) для кристаллов КВг-Тl.

Оптическая ширина щели при облучении — 50 meV.

На рис. 3, 4 приведены спектры создания ВУФ-радиацией собственных и примесных центров окраски. Кристалл КВг-Тl облучался при 295 или 80 К равными квантовыми дозами фотонов ( $10^{14} \text{ cm}^{-2}$ ) разной энергии. На рис. 3 за меру числа F-центров принята интенсивность стимулированной фотонами 2.0 eV люминесценции  $\text{Tl}^+$ -центров. Там же приведен спектр возбуждения при 295 К фосфоресценции, характеризующий число создаваемых ВУФ-радиацией  $\text{Tl}_2^+$ -центров. На рис. 4 приведены спектры создания пиков ТСЛ 195 К ( $\text{Tl}^0$ -центры), 260 К ( $\text{Tl}_2^+$ -центры), 360 и 390 К (два типа  $\text{Vg}^-$ -центров).

### 3. Экситонные и электронно-дырочные процессы при создании радиационных дефектов в КВг и КВг-Тl

Приведенные на рис. 3, 4 спектры создания собственных и примесных дефектов позволяют выявить вклад экситонных и  $e^-$ ,  $e^+$ -процессов в формирование этих дефектов. Стрелками на рис. 3 обозначены положения максимумов полос поглощения (отражения), соответствующих, согласно [30-32], созданию в КВг экситонов  $\Gamma(1/2, 3/2)$  и  $\Gamma(1/2, 1/2)$ , электронная s-компонента которых имеет угловой момент 1/2, а дырочная  $p^5$ -компонента 3/2 и 1/2 соответственно. Отмечены также два порога межзонных переходов с рождением электронов проводимости и дырок с моментами 3/2 или 1/2 [31]. Как и в других ШГК, на длинноволновом спаде экситонных полос поглощения наблюдается «урбаховский хвост», соответствующий созданию локализованных в момент образования экситонов. В КВг с содержанием примесей  $\leq 10^{-5}$  при 295 К «урбаховский хвост» собственного поглощения существенно превышает примесно-дефектное поглощение по крайней мере до 6.3 eV, а при 80 К — до 6.65 eV [32]. Обычно не учитывают, что аналогичный «хвост» поглощения должен существовать и для межзонных переходов. Анализ измеренных ранее спектров возбуждения рекомбинационной фосфоресценции и фотопроводимости в КВг показал, что «урбаховский хвост» межзонного поглощения, ведущего к созданию электрона проводимости

сти и автолокализованной уже в момент рождения дырки, охватывает при 295 К область до 7 eV, а при 80 К — до 7.35 eV.

Таким образом, в особо чистых КВг при 295 К фотоны 6.3–6.55 eV создают АЛЭ, а фотоны 6.6–7.0 eV — свободные экситоны (СЭ). Пробеги СЭ до автолокализации составляют десятки (295 К) и сотни (80 К) постоянных решетки [33]. Фотоны 7.0–7.4 eV создают при 295 К  $e^0$ ,  $e^-$  и  $e^+_s$ . Смешанное создание  $e^0$  и  $e^-$ ,  $e^+$ -пар должно происходить при 295 К и в области 7.4–8.0 eV. При  $h\nu \geq 8.0$  eV в КВг создаются в основном  $e^-$ ,  $e^+$ -пары. При 80 К области преимущественного создания АЛЭ и  $e^+_s$  значительно сужаются, охватывая диапазоны около 0.1 eV до порога создания СЭ и вблизи порога обычно рассматриваемых межзонных электронных переходов соответственно.

Учитывая сказанное и анализируя спектр создания  $F$ -центров в КВг–Тl (рис. 3), можно утверждать, что при 295 К наиболее эффективно  $F$ -центры создаются фотонами 7.0–7.5 eV при одновременном создании  $e^0$  и  $e^-$ ,  $e^+$ -пар. Этот вывод согласуется с данными [7]. С несколько меньшей эффективностью  $F$ -центры создаются фотонами 6.4–6.9 eV, которые при 295 К формируют АЛЭ и СЭ, но не  $e^-$ ,  $e^+$ -пары.

Мы убедились, что после предварительного создания в КВг–Тl  $Tl^{2+}$ -центров в результате либо фототермической ионизации  $Tl^+$ , либо ионизации  $Tl^+$  подвижными дырками эффективность регистрации  $F$ -центров при последующем создании АЛЭ фотонами 6.4–6.6 eV возрастает в 2–3 раза. При создании в КВг–Тl фотонами 8–9 eV преимущественно  $e^-$ ,  $e^+$ -пар эффективность образования стабильных  $F$ -центров в несколько раз ниже, чем при одновременном создании экситонов и  $e^-$ ,  $e^+$ -пар. Анализ спектров возбуждения рекомбинационной фосфоресценции КВг–Тl (рис. 3) и спектров создания  $Tl^0$ - и  $Tl^{2+}$ -центров (рис. 4) показывает, что созданные фотонами электроны захватываются  $Tl^+$ - и  $Tl^+Tl^+$ -центрами, что затрудняет рекомбинации  $e^-$  с дырками и уменьшает эффективность рекомбинационного механизма создания ДФ при 80 К (в том числе и  $F$ -центров). Эффективность рекомбинационной фосфоресценции высока после облучения КВг–Тl при 295 К в области  $S$ -полосы поглощения  $Tl^+$ -центров (5.9–6.1 eV).

Особый интерес представляют спектры создания ВУФ-радиацией пиков ТСЛ в области 300–460 К. Пик 365 К возникает лишь при непрерывном участии экситонов. При генерации фотонами 8.2–9.0 eV только  $e^-$ ,  $e^+$ -пар этот пик почти не создается. Пик 385 К зарегистрирован как при экситонном, так и при  $e^-$ ,  $e^+$ -механизме облучения.

В КВг сосуществуют разделенные активационным барьером состояния СЭ и АЛЭ [1–3], что обеспечивает возможность миграции СЭ до автолокализации на расстояния в сотни постоянных решетки [33]. При межзонных переходах образуются  $e^-$  и свободные дырки. До автолокализации дырки также пробегают расстояния в десятки постоянных решетки. В наших образцах КВг–Тl с содержанием  $Tl^+$  около  $3 \cdot 10^{-4}$  и СЭ, и горячие дырки при 80 К имели некоторую вероятность прямого взаимодействия с  $Tl^+$ -центрами. Основная же часть дырок переходила в автолокализованное состояние, образуя  $V_K$ -центры ( $(Vg_2)_{aa}$ -молекулы). При  $T > 170$  К подвижность  $V_K$ -центров имеет

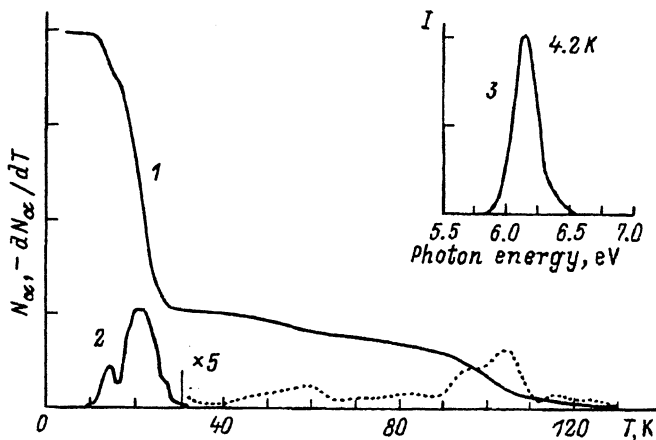
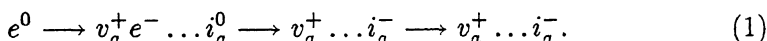


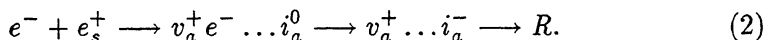
Рис. 5. Отжиг  $\alpha$ -центров (1) и дифференциальная кривая отжига  $\alpha$ -центров (2) для облученного при 4.2 К фотонами 7.0 eV кристалла КВг.

Скорость нагрева — 0.05 K/s. На вставке — спектр стимуляции  $\alpha$ -свечения (2.6 eV), характеризующий спектр поглощения  $\alpha$ -центров.

прыжковый характер, и вероятность дырочного механизма ионизации  $Tl^+$ -центров с образованием  $Tl^{2+}$ -центров резко возрастает. Именно этим процессом обусловлен рост интенсивности ФСЛ, стимулируемой в  $F$ -полосе поглощения, при нагреве 160  $\rightarrow$  190 К облученного в области межзонных переходов КВг-Тl (рис. 2). После создания экситонов этот эффект отсутствует. Экситоны после автолокализации быстро распадаются в основном безызлучательно с рождением  $F$ ,  $H$ -пар. При 4.2 К большинство  $F$ ,  $H$ -пар за  $10^{-9} - 10^{-3}$  с аннигилирует, и лишь около 5% пар остаются стабильными [34]. Частично  $F$ ,  $H$ -пары с оптимальным междефектным расстоянием  $r_{FH}$  при 4.2 К туннельно перезаряжаются с рождением  $\alpha$ ,  $I$ -пар [2,35]



При рекомбинации  $e^-$  с релаксированными  $V_K$ -центрами возникают  $F$ ,  $H$ -пары с меньшими  $r_{FH}$ , и после туннельной перезарядки идут спонтанные рекомбинации с восстановлением регулярной решетки



При 4.2 К эффективность создания  $\alpha$ ,  $I$ -пар по рекомбинационному механизму в 10 раз ниже, чем по экситонному [36,37].

На рис. 5 показан отжиг  $\alpha$ -люминесценции (2.6 eV), стимулируемой фотонами 6.15 eV в  $\alpha$ -полосе поглощения, для КВг, облученного при 4.2 К фотонами 7.0 eV, 75% анионных вакансий отжигается в области 12–29 К. На дифференциальной кривой отжига видны максимумы при 13, 21 и 27 К, соответствующие отжигу  $\alpha$ ,  $I$ -пар с разными междефектными расстояниями [26]. Около 25%  $v_a^+$  сохраняется к 30 К, их отжиг идет в две стадии при 38–44 и 90–110 К. При  $T \geq 42$  К становятся подвижными  $H$ -центры и рекомбинируют с  $F$ -центрами или образуют стабильные до 130 К  $H$ ,  $H$ -пары [38].

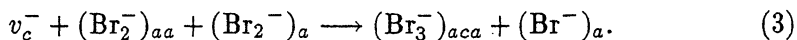
При рекомбинации  $e^-$  с  $V_K$  при 4.2 К эффективность создания  $\alpha$ ,  $I$ -пар мала, но с ростом температуры ситуация меняется. Уже при 170 К эффективности создания  $\alpha$ ,  $I$ -пар по экситонному и  $e^-$ ,  $e^+$ -механизмам сравнимы [39]. В  $F$ ,  $H$ -парах, созданных по экситонному механизму при 295 К,  $r_{FH}$  значительно превышает расстояния, оптимальные для туннельной перезарядки, в то время как в парах, созданных по  $e^-$ ,  $e^+$ -механизму,  $r_{FH}$  близки к этим значениям. При 295 К рождающиеся при рекомбинации  $e^-$  с  $V_K$ -центрами  $F$ - и  $H$ -центры сохраняют возможность перезарядаться.

#### 4. Стабилизация центров окраски при взаимодействии дефектов

Рассмотрим теперь основную проблему: почему одновременное создание экситонов и  $e^-$ ,  $e^+$ -пар в КВг и КВг-Пл приводит к стабилизации при 295 К подвижных радиационных дефектов. При комнатной температуре распад АЛЭ идет в основном с рождением неподвижных  $F$ -центров и подвижных  $H$ -центров. При рекомбинации  $e^-$  с  $V_K$ -центрами также рождаются  $F$ ,  $H$ -пары, часть которых туннельно перезарядается с образованием подвижных  $\alpha$ - и  $I$ -центров.

Возможность стабилизации подвижных дефектов ( $i_a^0$ ,  $i_a^-$ ,  $v_a^+$  и  $e_s^+$ ) при их парной или более сложной ассоциации уже рассматривалась нами ранее [4,6]. Поглощение комплементарных к  $F$ -центрам и стабильных при 80–400 К образований наблюдается в области 4–5 eV, характерной для молекул  $\text{Br}_3^-$  [4,5,29]. После облучения КВг рентгеновской радиацией при 80–150 К, когда  $v_a^+$  и  $e_s^+$  еще неподвижны, в кристаллах высокой чистоты образуются полигаллоидные молекулы с поглощением 4.4 eV. Молекулы имеют преимущественную ориентацию по осям  $\langle 100 \rangle$ , их концентрация пропорциональна квадрату числа  $H$ -центров. Такая искривленная  $(\text{Br}_3^-)_{iai}$ -молекула занимает один анионный узел и два тетраэдрических междоузлия [38]. Однако уже при 150 К эти молекулы нестабильны. Если облучать КВг при  $T \geq 170$  К, когда становятся подвижными  $e_s^+$ , а  $v_a^+$  еще неподвижны, эффективно создаются центры с поглощением 4.6 eV и ориентацией вдоль  $\langle 100 \rangle$ . Эти центры — линейные молекулы  $(\text{Br}_3^-)_{aca}$ , занимающие два анионных и один катионный узел решетки и стабильные до 370–400 К [4]. При их фотодиссоциации методом ЭПР зарегистрировано образование  $H$ - и  $V_F$ -центров ( $v_c^- e^+$ ) [40]. Термическая диссоциация  $(\text{Br}_3^-)_{aca}$  при 370–400 К приводит к росту числа бивакансий ( $v_a^+ v_c^-$ ), эффективно декорируемых золотом, обнаруженных электронно-микроскопическим методом [39].

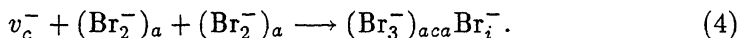
Пик ТСЛ 385 К и стимулируемая фотонами 2.1 eV ФСЛ интенсивны после облучения КВг-Пл при достаточно высоких для движения  $i_a^0$ ,  $i_a^-$ ,  $v_a^+$  и  $e_s^+$  температурах фотонами 7.0–8.0 eV, создающими и  $e^-$ ,  $e^+$ -пары, и экситоны. Оптимальная температура для создания таких дефектов превышает температуру делокализации  $V_K$ -центров, но ниже температуры делокализации вакансий. Поэтому естественно считать, что образование  $(\text{Br}_3^-)_{aca}$  происходит при ассоциации подвижных  $H$  и  $V_K$  с неподвижными катионными вакансиями по реакции [4,29]



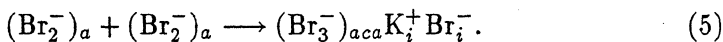


Оставался неизвестным источник  $v_c^-$ . Поскольку число создаваемых рентгеновской радиацией при  $T = 170$  К  $(Vr_3^-)_{aca}$  в кристаллах КВг высокой частоты по крайней мере в 100 раз превышает возможное число дорадиационных ассоциаций вакансий, то именно радиация должна создавать  $v_c^-$ . Было предложено несколько механизмов радиационного создания катионных ДФ ( $i_c^+$  и  $v_c^-$ ), например, при распаде катионных экситонов [4]. Однако в КВг создаваемые фотонами 20 eV катионные экситоны распадаются с рождением двух  $e^-, e^+$ -пар [8], и эффективность создания стабильных при 295 К  $F$ -центров для  $h\nu = 20$  eV в несколько раз ниже, чем при одновременном создании  $e^-, e^+$  и  $e^0$  фотонами 15–17 eV [7].

По нашему мнению, возможным источником катионных ДФ в КВг могут служить высокотемпературные (150–300 К) безызлучательные рекомбинации  $I$ -центров с анионными вакансиями. При каждой такой рекомбинации выделяется энергия 5–7 eV, т.е. возникает пакет из сотен фононов. По теоретическим расчетам [41] для КВг (как и для большинства ШГК) в условиях термодинамического равновесия энергия создания катионных ДФ (3.27) eV значительно ниже, чем для анионных ДФ (4.52 eV). Поэтому при рекомбинации  $\alpha$ ,  $I$ -пары с некоторой вероятностью может возникнуть пара катионных ДФ ( $i_c^+, v_c^-$ ). При низкой температуре катионный интерстициал сразу после рождения рекомбинирует с  $v_c^-$  [2]. При  $T \geq 170$  К становится возможной прыжковая миграция  $i_c^+$  от  $v_c^-$ , и ассоциации подвижных  $V_K$  и  $H$  с  $v_c^-$  ведут к созданию  $(Vr_3^-)_{aca}$ -центров по реакции (3). При  $T < 170$  К реакция (3) может осуществляться лишь с участием нерелаксированных горячих дырок. Основная же доля дырок автолокализуется и не может вступать во взаимодействие с  $v_c^-$ . Парное взаимодействие подвижных  $H$ -центров с  $v_c^-$  приводит к образованию более сложных трехгалоидных молекул, ассоциированных с междуузельным анионом



В [42] была теоретически оценена энергетическая возможность парной ассоциации двух  $H$ -центров с образованием  $(Vr_3^-)_{aca}$  в регулярных участках кристалла



Оказалось, что выделяющейся при такой ассоциации энергии недостаточно для образования пары анионных и пары катионных дефектов. Реакция (5) не реализуется. В [4,6] была рассмотрена энергетически более выгодная реакция парного взаимодействия  $H$ - и  $V_K$ -центров



Для осуществления этой реакции с созданием одной пары анионных ДФ достаточно, чтобы были подвижны лишь  $H$ -центры, т.е. реакция (6) может осуществляться в КВг и при 80 К.

При облучении КВг или КВг–Тl ВУФ-радиацией при 180 или 295 К пик ТСЛ 360 К наиболее интенсивен при создании экситонов и очень

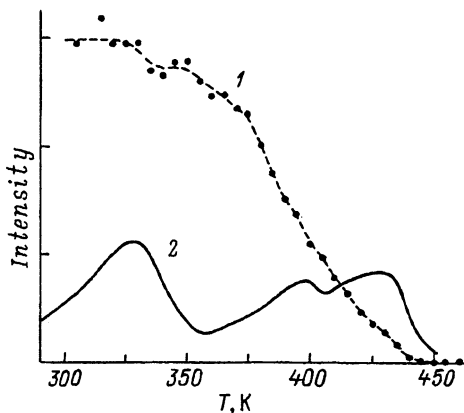
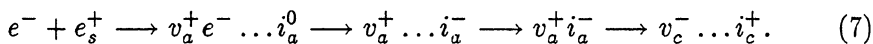


Рис. 6. Отжиг  $F$ -вспышки (1) и термостимулированная люминесценция (2) кристалла  $KBr-Tl$ , облученного фотонами  $7.8\text{ eV}$  при  $175\text{ K}$ , прогретого до  $300\text{ K}$  и охлажденного до  $175\text{ K}$ .

Скорость нагрева  $0.3\text{ K/s}$ .

слаб при создании разделенных  $e^-$  и  $e^+$ . Радиационное создание отжигающихся при  $360\text{ K}$   $Vg_3^-$ -центров связано с ассоциацией двух  $H$ -центров околостабилизирующего их дефекта —  $v_c^-$ , что соответствует реакции (4). Наличие  $Vg_3^-$ -центров такого типа опознается по повышенному поглощению в области  $5.4\text{ eV}$ , которое обусловлено входящими в состав центров интерстициалами  $Vg_i^-$  [4].

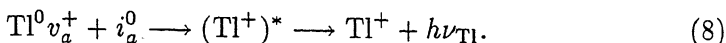
При облучении  $KBr$  или  $KBr-Tl$  при  $175\text{ K}$  (рис.6) пик ТСЛ  $385\text{ K}$  наиболее интенсивен при одновременном создании экситонов и  $e^-, e^+$ -пар (например, фотонами  $7.8\text{ eV}$ ). При  $370-400\text{ K}$  отжигается значительная часть стимулируемой в  $F$ -полосе поглощения вспышки свечения. В этой области температур происходит диссоциация  $(Vg_3^-)_{aca}$ -центров, созданных облучением по реакции (3). Создание радиацией экситонов и их последующий распад обеспечивает создание большого количества  $F$ - и подвижных  $H$ -центров. Создание радиацией  $e^-, e^+$ -пар не только обеспечивает наличие дырок, но и служит, по нашему мнению, источником радиационного создания  $v_c^-$ , необходимых для осуществления реакции (3). Катионные вакансии рождаются при высокотемпературной безызлучательной рекомбинации анионных ДФ



Наша гипотеза согласуется с тем, что для создания молекул  $(Vg_3^-)_{aca}$  достаточно облучить  $KBr$  при  $180\text{ K}$   $HeCl$ -лазером, излучение которого при поглощении в двухфотонном режиме ( $4.02 \cdot 2 = 8.04\text{ eV}$ ) создает в толстом слое кристалла только  $e^-, e^+$ -пары [6].

Мы не имеем возможности подробно рассмотреть механизмы радиационного создания лазерно-активных  $Tl^0 v_a^+$ -центров в  $KBr-Tl$ . Для создания этих центров нужны, как показано в [10,12], подвижные анионные вакансии, вступающие в ассоциацию с  $Tl^+$  и  $Tl^0$ . Отметим лишь, что нам удалось зарегистрировать в  $KBr-Tl$  (как и в  $KCl-Tl$  [21]) создание  $Tl^0 v_a^+$ -центров фотонами  $6.3-6.4\text{ eV}$ , которые возбужда-

ют анионы, расположенные рядом с  $\text{Ti}^+$ . Термическое разрушение  $\text{Ti}^0 v_a^+$ -центров в  $\text{KBr-Tl}$  осуществляется при диссоциации  $\text{Vg}_3^-$ -центров благодаря рекомбинации возникающих анионных интерстициалов с  $\text{Ti}^0$  (1)-центрами, например, по реакции



Выделяющейся при рекомбинации дефектов энергии достаточно для возбуждения (\*) расположенного рядом иона  $\text{Ti}^+$ . Этот не рассматривавшийся механизм примесной люминесценции требует специального обсуждения.

Итак, высокотемпературная стабилизация дефектов в  $\text{KBr}$  наиболее эффективно осуществляется при одновременном создании радиацией экситонов и  $e^-, e^+$ -пар. Одной из важнейших причин стабилизации подвижных при комнатных температурах интерстициалов и вакансий мы считаем образование устойчивых трехгалогидных молекул  $\text{Vg}_3^-$ , формирующихся при ассоциации анионного интерстициала ( $H$ ) и дырки ( $V_K$ ) около катионной вакансии (реакция 3).

Работа частично поддержана Научным фондом Эстонии (гранты № 624 и № 354).

#### Список литературы

- [1] Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. УФН **122**, 2, 223 (1977).
- [2] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М. (1989). 263 с.
- [3] Song K.S., Williams R.T. Self-trapped excitons. Berlin, Heidelberg (1993). 404 p.
- [4] Lushchik Ch., Elango A., Gindina R., Pung L., Lushchik A., Maaros A., Nurakhmetov T., Ploom L. Semiconductors and Insulators **5**, 2, 133 (1980).
- [5] Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Ёыги Х.Р.-В., Плоом Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. Тр. ИФА АН ЭССР **43**, 7 (1975).
- [6] Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч., Баймаханов А. Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. техн., **5**, 41 (1987).
- [7] Lushchik A., Kirm M., Kudryavtseva I., Lushchik Ch., Vasil'chenko E., Martinson I. Phys. Rev. **B**. В печати (1995).
- [8] Lushchik A., Feldbach E., Lushchik Ch., Kirm M., Martinson I. Phys. Rev. **B50**, 9, 6500 (1994).
- [9] Gellerman W., Lüty F., Pollock C.R. Opt. Commun. **39**, 6, 391 (1981).
- [10] Goovaerts E., Andriessen J., Nistor S.V., Schoemaker D. Phys. Rev. **B24**, 1, 29 (1981).
- [11] Baranov P.G., Khramtsov V.A. Phys. Stat. Sol. (b) **101**, 1, 153 (1980).
- [12] Nistor S.V., Goovaerts E., Bouwen A., Schoemaker D. Phys. Rev. **B27**, 9, 5797 (1983).
- [13] Ahlers F.J., Spaeth J.M. J.Phys. C: Solid State Phys. **19**, 24, 4693 (1986).
- [14] Braslavets P.F., Kalniņš A., Plavina I., Popov A.I., Rapoport B.I., Tale A. Phys. Stat. Sol. (b) **170**, 2, 395 (1992).
- [15] Lushchik Ch., Jaek I.V. Acta Phys. Polonica **26**, 3/4, 703 (1964).
- [16] Tale I., Tale V., Kulis P., Springis M., Veispals A. In: Defects in Insulating Materials / Ed. O. Kanert, J.-M. Spaeth. Singapore (1993). V. 2. P. 1262-1264.
- [17] Васильченко Е.А., Лущик Ч.Б., Осмоналиев К. ФТТ **28**, 7, 1991 (1986).
- [18] Лущик Ч.Б. Тр. ИФА АН ЭССР **3**, 3 (1955).
- [19] Кинк М.Ф., Яэк И.В. Тр. ИФА АН ЭССР **39**, 316 (1972).
- [20] Тале И.А., Тале В.Г. Ученые записки Латв. ГУ. **254**, 5, 142 (1976).
- [21] Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Колк Ю.В., Лущик Н.Е. Тр. ИФ АН ЭССР **54**, 38 (1983).

- [22] Delbecq C.J., Ghosh A.K., Yuster P.H. *Phys. Rev.* **151**, 2, 599 (1966).
- [23] Лущик Н.Е., Маароос А.А., Никифорова О.А., Фрорип А.Г., Янсон Н.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **61**, 7 (1987).
- [24] Зазубович С.Г., Лийдья Г.Г., Лущик Н.Е., Лущик Ч.Б. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **29**, 3, 373 (1965).
- [25] Jacobs P.W.M. *J. Phys. Chem. Sol.* **52**, 1, 35 (1991).
- [26] Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Лущик Ч.Б., Соовик Х.А., Тайиров М.М. *ФТТ* **23**, 2, 481 (1981).
- [27] Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Тайиров М.М. *Тр. ИФ АН ЭССР* **54**, 5 (1983).
- [28] Ильмас Э.Р., Роозе Н.С. *Опт. и спектр.* **22**, 5, 768 (1967).
- [29] Янсон Н.А., Гиндина Р.И., Лущик Ч.Б. *ФТТ* **16**, 2, 379 (1974).
- [30] Eby J.E., Teegarden K.J., Dutton D.B. *Phys. Rev.* **116**, 5, 1099 (1959).
- [31] Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H.J. *Phys. Sol. Jap.* **35**, 2, 496 (1973).
- [32] Tomiki T., Miyata T., Tsukamoto H.Z. *Naturforschung A* **29**, 145 (1974).
- [33] Васильченко Е.А., Лущик Н.Е., Соовик Х.А. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **38**, 6, 1267 (1974).
- [34] Kondo Y., Hirai M., Ueta M.J. *Phys. Soc. Jap.* **33**, 4, 151 (1972).
- [35] Lushchik A.Ch., Frorip A.G. *Phys. Stat. Sol. (b)* **161**, 2, 525 (1990).
- [36] Lushchik Ch., Kolk Yu., Lushchik A., Lushcik N. *Phys. Stat. Sol. (a)* **86**, 1, 219 (1984).
- [37] Тайиров М.М., Васильченко Е.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **61**, 82 (1987).
- [38] Akilbekov A., Dauletbekova A., Elango A. *Phys. Stat. Sol. (b)* **127**, 2, 493 (1985).
- [39] Баймаханов А., Ыыги Х.Р.-В., Лущик Ч.Б. *ФТТ* **28**, 3, 684 (1986).
- [40] Пунг Л.А., Лущик А.Ч., Халдре Ю.Ю. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **40**, 9, 1952 (1976).
- [41] Rowell D.K., Sangster M.J.L. *J. Phys. C: Solid State Phys.* **14**, 21, 2909 (1981).
- [42] Catlow C.R.A., Diller K.M., Hobbs L.W. *Phil. Mag.* **42**, 2, 123 (1980).