

УДК 535 : 548

© 1990

Н-ЦЕНТРЫ В ЦГК С ТЯЖЕЛОЙ АНИОННОЙ ГОМОЛОГИЧЕСКОЙ ПРИМЕСЬЮ

В. И. Корепанов, М. Ф. Кузнецов, А. А. Малышев, В. В. Стреш

Исследованы спектры поглощения кристаллов $KCl : I$, $KBr : I$, $KCl : Br$, $NaCl : Br$ после облучения электронами при 80 К. Обнаружены центры окраски, которые отнесены к H -центрам, локализованным около анионной примеси, и названы H_V -центрами. Показано, что существование таких дефектов оказывает влияние на эффективность накопления сложных дырочных центров окраски.

Эффективность накопления центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах (ЦГК) во многом определяется условиями захвата и стабилизации подвижного компонента первичной френкелевской пары H -центра [1-3]. Ловушками H -центров могут быть различные примеси, в том числе и гомологические. Установлено, что в ЦГК с катионными гомологическими примесями эффективно образуются дырочные центры типа V_{KA} и H_A [4-7]. Тяжелая анионная гомологическая примесь тоже способна захватывать дырки, вследствие чего создаются гетероядерные (XU^-) V_K -или примесные (Y_2^-) V_K -центры [8, 9]. В таких кристаллах могут образовываться и примесные дефекты со структурой H -центра [10, 11]. Однако околопримесные дырочные центры типа H_A в ЦГК с тяжелой анионной гомологической примесью в литературе не описаны, хотя предположение о возможности их образования высказано в [12].

В настоящей работе приведены экспериментальные доказательства существования в кристаллах $KCl : I$, $KCl : Br$, $KBr : I$, $NaCl : Br$ околопримесных H -центров, условия их накопления и преобразования.

Концентрация анионной примеси в исследованных кристаллах составляла 0.2—0.4 М %. Центры окраски в них наводились облучением серийей наносекундных импульсов ускоренных электронов с энергией 200 кэВ при токе в пучке 100 А/см² при температурах 80—300 К. Измерения спектров поглощения проводились при 80 К на установке, включающей в себя спектрофотометр «Сатурн», ускоритель, криостат и набор источников света. Оптические преобразования центров окраски осуществлялись ртутной и галогенной лампами через комбинацию светофильтров и азотным лазером ЛГИ-21.

1. Экспериментальные результаты

1) $KCl : I$. Спектр поглощения кристалла $KCl : I$ после облучения электронами флюенсом $1.5 \cdot 10^{14}$ эл./см² при 80 К (рис. 1, спектр 1) состоит из интенсивной F -полосы, K -полосы, спектра поглощения центров семейства X_2^- с максимумом при 3.6 эВ и спектра поглощения сложных дырочных центров $V_2^- - V_4^-$ с максимумами при 4.7 и 5.4 эВ. Подобный спектр поглощения наблюдается после облучения кристаллов $KCl : Na$, Li [4, 13]. Как показал анализ, в использованных нами кристаллах содержится некоторое количество Na , поэтому такое подобие закономерно.

Наличие примеси I в кристалле приводит к следующим отличиям в спектре. В кристалле KCl поглощение в области 4.7 эВ наводится в зна-

чительно меньшей степени при изодозном облучении, чем в кристаллах $\text{KCl} : \text{I}$, выращенных из такой же основы, а максимум поглощения X_2^- -центров в $\text{KCl} : \text{I}$ приходится на 3.5 эВ (против 3.6 эВ в $\text{KCl} : \text{I}$). Смещение максимума в $\text{KCl} : \text{I}$ может быть обусловлено появлением дополнительной полосы поглощения в области 3.6 эВ. Эта полоса была нами выделена из спектра после термического разрушения H_A -центров.

Изменение спектра поглощения дырочных центров в $\text{KCl} : \text{I}$ при нагревании образцов показано на рис. 1 (спектры 2, 3). Наиболее интенсивные преобразования происходят при температурах делокализации H_A -центров (выше 127 К [4]). При этом наблюдается рост полосы поглощения 3.62 эВ с одновременным уменьшением полуширины. Последнее, очевидно, связано с уменьшением вклада в поглощение других типов X_2^- -центров и

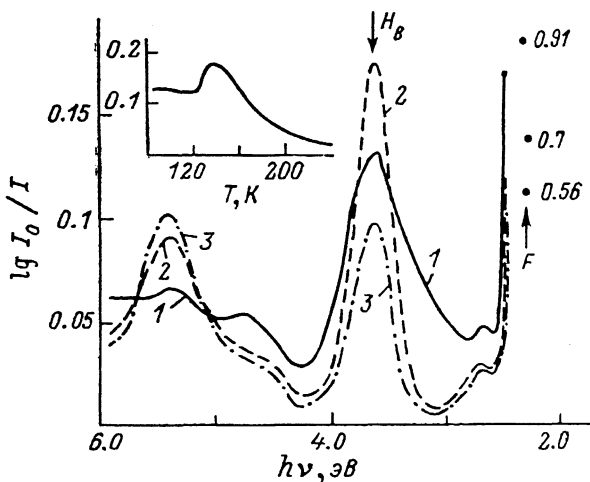


Рис. 1. Спектры поглощения $\text{KCl} : \text{I}$ при 80 К.

1 — после облучения 20 импульсами электронов при 80 К, 2 — после отжига до 140 К, 3 — до 170 К.

прежде всего H_A . После нагревания до 140 К в области 3.2—4.2 эВ остается одна узкая полоса поглощения гауссовой формы с полушириной 0.38 эВ и максимумом при 3.62 эВ (рис. 1, спектр 2). Одновременно с ростом полосы 3.62 эВ происходит частичное разрушение F -центров, уменьшение поглощения в области 4.7 эВ и рост полос поглощения V_2^- , V_3^- -центров (5.4 эВ). Дальнейший нагрев кристалла приводит к разрушению центров окраски, ответственных за полосу 3.62 эВ. На рис. 1 приведен спектр 3 кристалла $\text{KCl} : \text{I}$ после нагрева до 170 К. Спад полосы 3.62 эВ сопровождается уменьшением концентрации F -центров и небольшим увеличением поглощения в области 5.4 эВ. Изменение поглощения облученного кристалла $\text{KCl} : \text{I}$ в области 3.62 эВ при изохронном отжиге показано на вставке рис. 1. Энергия активации процесса разрушения центров, поглощающих при 3.62 эВ, вычисленная из кривой изохронного отжига, составляет 0.075 ± 0.005 эВ.

Для выяснения природы обнаруженной нами полосы обратим внимание на ряд экспериментальных фактов. Кроме нагрева до температур выше 127 К после облучения при 80 К полоса 3.62 эВ в «чистом» виде может быть наведена облучением при 140 К или возбуждением H_A -центров при 80 К линией ртутной лампы с $\lambda = 405$ нм. Возбуждение излучением азотного лазера ($\lambda = 337$ нм) при 80 К приводит к полному разрушению полосы 3.62 эВ, которое сопровождается уменьшением концентрации F -центров и ростом полосы 5.4 эВ.

2) $\text{KBr} : \text{I}$. После облучения при 80 К импульсами электронов флюенсом $1.5 \cdot 10^{14}$ эл./см² в $\text{KBr} : \text{I}$ наводится поглощение, которое похоже по спектру на поглощение кристаллов $\text{KBr} : \text{Na}$, Li [7, 14, 15] и состоит из F -полосы, спектра дырочных центров типа X_2^- (H_A^- , V_K^- -центры) с макси-

мумом поглощения при 3.08 эВ и спектра поглощения сложных дырочных центров с максимумами при 4.7 и 5.4 эВ (рис. 2, спектр 1). Основной вклад в полосу 3.08 эВ вносит поглощение H_A -центров (2.97 эВ [7]), однако заметно присутствие еще одной полосы, что и приводит к смещению макси-

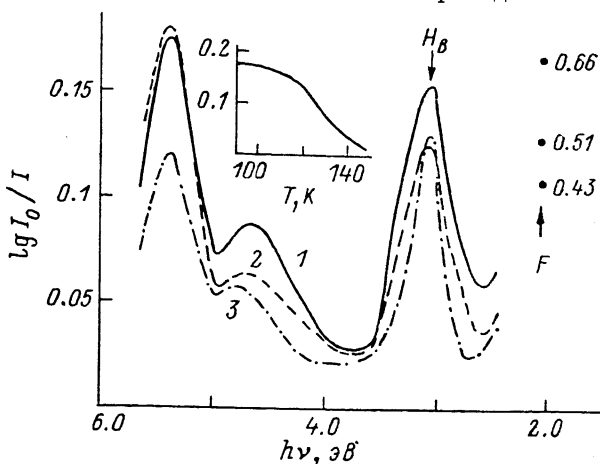


Рис. 2. Спектры поглощения $KBr : I$ при 80 К.

1 — после облучения 20 импульсами электронов при 80 К, 2 — после высвечивания в F -полосе при 80 К, 3 — после отжига до 105 К. На вставке — температурная зависимость изменения поглощения на 3.06 эВ облученного и высвеченного образца.

муму в этой области спектра. За полосу 5.4 эВ, возможно, ответственны V_3 -центры, хотя кажется неожиданной их очень высокая концентрация. По положению максимума полосы 4.7 эВ можно предположить, что она обусловлена поглощением V_2 -центров в отличие от неактивированных кристаллов KBr , в которых при тех же условиях облучения накапливаются в основном V_4 -центры (4.5 эВ) [14, 15].

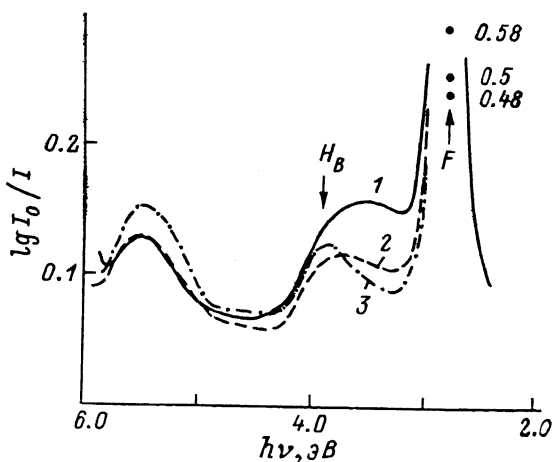


Рис. 3. Спектры поглощения $NaCl : Br$ при 80 К.

1 — после облучения 40 импульсами электронов при 80 К, 2 — после отжига до 105 К, 3 — до 180 К.

Нагрев кристалла $KBr : I$ после облучения при 80 К до температуры делокализации H_A -центров (106 К [7]), как и в случае $KCl : I$, приводит к преобразованиям в спектре поглощения (рис. 2, спектр 3). Перед отжигом облученные образцы подвергались кратковременному воздействию светом из области F -полосы с целью разрушения V_K -центров (рис. 2, спектр 2). Из сравнения спектров 2 и 3 видно, что после нагрева до 106 К полуширина полосы поглощения X_2 -центров уменьшилась с 0.57 до

0.36 эВ, а амплитуда несколько возросла. Максимум новой полосы приходится на 3.08 эВ. При температурах выше 110 К происходит разрушение центров, ответственных за полосу 3.08 эВ. Энергия активации, вычисленная из температурной зависимости изменения поглощения при 3.08 эВ в процессе изохронного отжига (вставка на рис. 2), равна $0.13 \pm \pm 0.02$ эВ. Термическое разрушение полосы 3.08 эВ сопровождается уменьшением F -полосы и полосы 5.4 эВ.

3) NaCl : Br. На рис. 3 (спектр 1) представлен спектр поглощения кристалла после облучения флюенсом $3.0 \cdot 10^{14}$ эл./см² при 80 К. В спектре наблюдаются F -полоса (2.75 эВ), широкая неэлементарная полоса X_2^- -центров в области 3.2—4.2 эВ, полоса поглощения V_2 -центров (5.5 эВ) [16] и неявно выраженная полоса 4.6 эВ. Отжиг кристалла при 105 К приводит

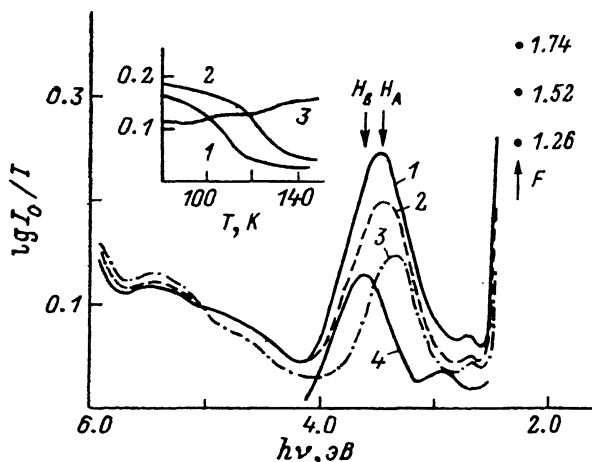


Рис. 4. Спектры поглощения KCl : Br при 80 К.

1 — после облучения 20 импульсами электронов при 80 К, 2 — после отжига до 100 К, 3 — до 115 К, 4 — разность спектров 2 и 3.

к уменьшению поглощения в области 3.2—4.2 эВ и частичному разрушению F -центров (рис. 3, спектр 2). Нагрев до 180 К приводит к появлению в поглощении X_2^- -центров полосы с максимумом 3.9 эВ и полушириной около 0.6—0.7 эВ. При этом величина поглощения в области 3.9 эВ несколько увеличилась (ср. спектры 2 и 3), что свидетельствует о наличии преобразований между центрами семейства X_2^- . Процесс преобразования сопровождается частичным спадом F -полосы и нарастанием полосы 5.5 эВ. Отметим, что полоса 3.9 эВ наблюдается в спектре при нагреве по крайней мере до 220 К.

4) KCl : Br. Новые полосы поглощения обнаружены нами и в этом кристалле. Спектр поглощения KCl : Br после облучения при 80 К флюенсом $1.5 \cdot 10^{14}$ эл./см² (рис. 4, спектр 1) подобен спектру KCl : I. Однако максимум полос поглощения X_2^- -центров приходится на 3.5 эВ. На рис. 4 показаны спектры поглощения KCl : Br после отжига до 100 (2) и 115 К (3). Видно, что нагрев кристалла приводит к уменьшению поглощения X_2^- -центров и смещению максимума в длинноволновую область. После отжига до 115 К в спектре поглощения X_2^- -центров остается полоса с максимумом при 3.36 эВ и полушириной около 0.52 эВ. Разность спектров поглощения центров, разрушенных нагревом до 115 К (рис. 4, спектр 4), представлен полосой с максимумом при 3.62 эВ и полушириной около 0.52 эВ. Температурная зависимость изменения поглощения при 3.76 (1), 3.26 (2) и 5.4 эВ (3) при изохронном отжиге показана на вставке рис. 4. Энергия активации, оцененная по спаду поглощения на 3.26 эВ, равна 0.075—0.01 эВ. Спад полосы X_2^- -центров сопровождается частичным спадом F -полосы и ростом полосы поглощения сложных дырочных центров на

5.4 эВ. Отметим, что полосу поглощения на 3.36 эВ можно получить почти в «чистом» виде, облучив кристалл $KCl : Br$ при температуре 95—100 К.

2. Обсуждение результатов

Из приведенных выше экспериментальных результатов следует, что введение в ШГК тяжелой анионной гомологической примеси приводит при определенных условиях облучения к накоплению новых типов дефектов. Параметры оптического поглощения этих дефектов не совпадают с таковыми для известных примесных центров окраски в исследованных нами кристаллах. Спектральное положение обнаруженных центров свидетельствует об их принадлежности к семейству X_2^- -центров. Мы полагаем, что полосы 3.62 эВ в $KCl : I$, 3.08 эВ в $KBr : I$ и, возможно, 3.62 эВ в $KCl : Br$ и 3.9 эВ в $NaCl : Br$ обусловлены H -центрами, локализованными около анионной примеси. По аналогии с околокатионными H_A -центрами назовем их H_B -центрами.

Приведем основные доводы в пользу высказанного предположения. О принадлежности обнаруженных нами центров к H -центрам говорит совпадение некоторых их свойств. Так, положение максимумов полос поглощения H_B -центров близко к положению максимумов полос поглощения собственных H -центров.

Энергия активации разрушения H_B -центров в $KCl : I$, $KCl : Br$ и $KBr : I$ практически совпадает с энергией активации миграции H -центров. При термическом и оптическом разрушении H_B -центры подобно H -центрам преобразуются в сложные дырочные центры и частично разрушают F -центры.

С другой стороны, поведение H_B -центров по ряду признаков схоже с поведением H -центров, локализованных вблизи катионных гомологов (H_A -центров). Прежде всего отметим, что существует прямая реакция термо- или фотостимулированного преобразования $H_A \rightarrow H_B$ (наблюдалась в $KCl : I$ и $KBr : I$). Кроме того, существует конкуренция между катионными и анионными примесями относительно захвата ими образующихся при облучении H -центров. Так, при температуре ниже делокализации H_A -центров H -центры захватываются преимущественно на катионных примесях.

Далее, как и в случае H_A -центров [4, 7], H_B -центры имеют большую температурную устойчивость и меньшую полуширину полосы поглощения по сравнению с H -центрами.

Совокупность приведенных фактов дает, на наш взгляд, достаточно оснований для определения H_B -центра как H -центра, локализованного вблизи тяжелой анионной гомологической примеси.

Относительно природы полосы поглощения 3.36 эВ в кристалле $KCl : Br$ в настоящее время трудно высказать определенное предположение. Однако ясно, что она также связана с введением примеси брома в кристалл. Спектральное положение этой полосы и температурная зависимость разрушения дают основания отнести центры, ответственные за эту полосу, к семейству X_2^- -центров. Возможно, что это H -центры, захваченные димерами ($Br^- - Br^-$).

В заключение отметим важную роль, которую могут играть исследованные нами H_B -центры в процессах накопления центров окраски в кристаллах, содержащих анионные примеси. Поскольку тяжелая анионная гомологическая примесь является эффективной ловушкой для H -центра, ее влияние должно сказываться прежде всего на реакции преобразования подвижного компонента пары Френкеля (H -центры) в устойчивый в условиях эксперимента дефект. По-видимому, с этим связано изменение соотношения эффективностей накопления при облучении V_2^- , V_4^- центров в кристаллах, содержащих анионные примеси, по сравнению с неактивированными кристаллами (см. экспериментальные результаты). Кроме того, нами показано, что в $KBr : I$, облученном рентгеновскими лучами, при 300 К наводятся в основном $V_2^- - V_4^-$ центры, а в KBr — преимуще-

ственно V_3 -центры. Это обстоятельство, вероятно, и обуславливает низкую устойчивость F -центров в кристаллах КВг : I при выдержке их при 300 К на свету по сравнению с КВг. Изменение устойчивости F -центров, а также соотношение концентраций сложных дырочных центров и в этом случае может быть результатом существования промежуточных реакций захвата H -центров анионными гомологическими примесями.

Список литературы

- [1] Луцкич Ч. Б., Витол И. К., Эланго М. А. // УФН. 1977. Т. 122. № 2. С. 223—251.
- [2] Лисицин В. М. // Сильноточные импульсные пучки в технологии. Новосибирск, 1983. С. 61—72.
- [3] Даулетбекова А. К., Акилбеков А. Т., Эланго А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 10. С. 2920—2924.
- [4] Delbecq С., Hutchinson E., Schomaker D. e. a. // Phys. Rev. 1969. V. 187. N 6. P. 1103—1119.
- [5] Schoemaker D. // Phys. Rev. B. 1971. V. 3. N 2. P. 3516—3531.
- [6] Schoemaker D. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N. 2. P. 786—801.
- [7] Круминьш В. Я., Бауманис Э. А. // Учен. зап. Латв. ун-та. 1975. Т. 245. № 4. С. 82—98.
- [8] Nakagawa H., Itoh M., Nakai Y. // J. Phys. Soc. Jap. 1972. V. 32. N 4. P. 1037—1043.
- [9] Delbecq С., Schoemaker D., Yuser P. // Phys. Rev. B. 1973. V. 7. N 8. P. 3933—3944.
- [10] Katsuyama T., Wakita S., Hirai M. // J. Phys. Soc. Jap. 1974. V. 36. N 4. P. 1058—1064.
- [11] Schoemaker D. // J. Phys. Coll. 1976. V. 37, С. 7. P. 63—71.
- [12] Лисицин В. М., Малышев А. А., Яковлев В. Ю. // Всес. совещ. по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983. С. 155—156.
- [13] Шункеев К. Ш., Гиндина Р. И., Плоом Л. А. // Тр. ИФАН ЭССР. 1981. Т. 52. С. 7101—7120.
- [14] Круминьш В. Я., Брауманис Э. А. // Уч. зап. Латв. ун-та. 1976. Т. 254. № 5. С. 101—128.
- [15] Даулетбекова А. К. // Тр. ИФАН ЭССР. 1981. Т. 52. С. 121—137.
- [16] Шункеев К. Ш., Гиндина Р. И., Плоом Л. А. // Тр. ИФАН ЭССР. 1980. Т. 51. С. 143—162.

Томский политехнический
институт им. С. М. Кирова
Томск

Поступило в Редакцию
26 сентября 1989 г.