

© 1992

## ТУННЕЛЬНАЯ МЕХАНОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ

*В. Н. Батылин, М. И. Молоцкий, С. З. Шмурак*

Приведены экспериментальное и теоретическое исследования свечения, возникающего при расколе ионных кристаллов. Изучены временные, температурные и спектральные характеристики свечения. На основании анализа возможных механизмов возникновения всплеска при сколе образца и наличия температурно-независимой составляющей свечения сделан вывод о том, что при сколе наблюдается туннельная механолюминесценция. Теория хорошо описывает экспериментально наблюдаемые зависимости.

1. Разрушение ионных кристаллов приводит к сильному возбуждению их электронной подсистемы и сопровождается рядом неравновесных электронных процессов, в том числе эмиссией электронов, люминесценцией, вспышками высокотемпературного свечения, образованием центров окраски, разложением кристаллов. Изучение этих явлений представляет большой интерес, так как позволяет получить информацию об электронных возбуждениях на фронте трещины. В настоящее время наиболее изучена эмиссия электронов. При низких температурах интенсивность эмиссии становится не зависящей от температуры [1]. Как показано в работе [2], такая эмиссия связана с Оже-ионизацией электронных ловушек за счет энергии, выделяющейся при туннельной рекомбинации других электронных и дырочных центров, образующихся в процессе скола. Механизм [2] позволяет объяснить наблюдаемые значения интенсивности эмиссии и ее зависимость от времени.

Одной из стадий механизма [2] является туннельная рекомбинация электронных и дырочных центров. Как известно (см., например, [3-8]), такая рекомбинация способна привести к возбуждению туннельной люминесценции, интенсивность которой не зависит от температуры. Поэтому в работе [2] было высказано предположение, что наряду с эмиссией электронов при сколе будет наблюдаться туннельная механолюминесценция (ТМЛ). В настоящей работе проведены экспериментальные и теоретические исследования ТМЛ.

2. Электронные и дырочные центры, образующиеся при сколе ионных кристаллов, могут возникать в результате как безызлучательных распадов экситонов, генерируемых быстрыми электронами в стенках трещины [9], так и неадиабатических электронных переходов при столкновении различных дислокаций, испускаемых вершиной трещины [10]. Рассмотрим кинетику люминесценции при туннельной рекомбинации таких центров.

Для описания кинетики рекомбинации в основном используются две модели [11]. В одной из них предполагается, что концентрация одного вида центров, например дырочных, значительно превышает концентрацию электронных центров и общая концентрация центров велика [12]. В этом случае каждый электронный центр окружен большим числом дырок и возможна потеря донором электрона различными путями. Такая модель использовалась в работе [2] при построении теории эмиссии электронов.

Однако при низкой концентрации электронных и дырочных центров, образующихся парами при разрушении кристалла [9, 10], более обосновано применение другой модели, основанной на приближении изолированных пар. В этой модели пренебрегается возможностью туннелирования электрона между компонентами различных пар и суммарная кинетика процесса получается путем усреднения кинетик для отдельных пар.

Рассмотрим кинетику ТМЛ в модели независимых пар. При исследовании кинетики большинства туннельных процессов успешно используется выражение

$$W(r) = W_0 \exp\left(-\frac{r}{r_0}\right), \quad (1)$$

определяющее вероятность переноса электрона на расстояние  $r$  между донором и акцептором [11, 12]. Здесь  $W_0$  — коэффициент, имеющий размерность частоты;  $r_0$  — параметр, характеризующий затухание волновых функций в доноре и акцепторе. Изменение концентрации пар со временем описывается уравнением

$$\frac{dn(r, t)}{dt} = -W(r) n(r, t),$$

решение которого

$$n(r, t) = n(r, 0) \exp[-W(r) t]$$

зависит от  $n(r, 0)$  — функции распределения частиц в паре в начальный момент времени. Вводя одномерную функцию распределения  $f(r) = 4\pi r^2 n(r, 0)$ , нормированную условием  $\int_0^{\infty} f(r) dr = 1$ , для концентрации пар в момент времени  $t$  получаем

$$n(t) = \int_0^{\infty} f(r) \exp[-W(r) t] dr.$$

Интенсивность ТМЛ пропорциональна скорости рекомбинации пар

$$-\frac{dn(t)}{dt} = \int_0^{\infty} f(r) W(r) \exp[-W(r) t] dr. \quad (2)$$

Вид функции распределения  $f(r)$  зависит от механизма образования пар и может быть восстановлен по экспериментальной зависимости интенсивности люминесценции от времени [11]. При известных механизмах создания центров окраски на фронте трещины [9, 10] электронные и дырочные центры разделяются в определенных направлениях. Это либо направление плотной упаковки анионов, вдоль которой разделяются центры путем фокусирующихся столкновений при безызлучательном распаде экситонов [9], либо направление, в котором расходятся дислокации после столкновения [10]. В обоих случаях относительное распределение центров описывается одномерным распределением Пуассона аналогично распределению электронных и дырочных центров, возникающих в результате оптической ионизации центров люминесценции (см., например, [13])

$$f(r) = \frac{1}{R_0} \exp\left(-\frac{r}{R_0}\right), \quad (3)$$

где  $R_0$  — среднее расстояние между электронной и дырочной компонентами пары в начальный момент времени. Тогда для интенсивности ТМЛ из (1)–(3) получаем

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{J}(0) \frac{(1 + r_0/R_0)}{(W_0 t)^{(1 + r_0/R_0)}} \gamma \left(1 + \frac{r_0}{R_0}, W_0 t\right). \quad (4)$$

Здесь

$$\gamma(\alpha, x) = \int_0^x \exp(-z) z^{\alpha-1} dz$$

— неполная гамма-функция. Выражение (4) также способно описать кинетику электронной эмиссии, возбуждаемой туннельными Оже-процессами [2]. При  $x \ll 1$

$$\gamma(\alpha, x) = \frac{1}{\alpha} x^\alpha e^{-x}.$$

Поэтому при малых временах  $t \ll W_0^{-1}$  интенсивность ТМЛ экспоненциально затухает со временем

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{J}(0) \exp(-W_0 t). \quad (5)$$

При  $x \gg 1$

$$\gamma(\alpha, x) \rightarrow \Gamma(\alpha),$$

$\Gamma(\alpha)$  — полная гамма-функция. Поэтому при больших временах  $t \gg W_0^{-1}$  интенсивность ТМЛ спадает по гиперболическому закону

$$\mathcal{J}(t) = \mathcal{J}(0) \frac{(1 + r_0/R_0) \Gamma(1 + r_0/R_0)}{(W_0 t)^{1 + r_0/R_0}}. \quad (6)$$

Поскольку  $R_0 \gg r_0$ , то затухание (6) близко к  $1/t$ .

Отметим, что такая же зависимость ( $\sim 1/t$ ) возникает при больших временах в системах с непарным взаимодействием [12]. Этим объясняется успешное применение в работе [2] модели [12] для описания кинетики электронной эмиссии.

Ниже приведены экспериментальные исследования спектральных температурных и временных характеристик люминесценции, возникающей при сколе ионных кристаллов, которые свидетельствуют в пользу существования туннельной рекомбинации электронных и дырочных центров, возникающих при расколе образца.

3. Эксперименты проводились на выращенных из расплава специально не легированных кристаллах NaCl и LiF, отдельные эксперименты выполнены на кристаллах MgO. Скол осуществлялся по плоскостям спайности, как правило, в вакууме ( $\sim 10^{-6}$  мм рт. ст.). Температура образца варьировалась в интервале 77—300 К. Регистрация временных и спектральных характеристик свечения осуществлялась двумя ФЭУ-106 и двухлучевым осциллографом С9-8. Один ФЭУ регистрировал амплитуду интегрального свечения, другой располагался после светосильного монохроматора и регистрировал свечение на данной длине волны. Спектральный диапазон, в котором производились исследования, 200—800 мкм. Максимальное временное разрешение 100 нс.

Типичные импульсы свечения, возникающего при расколе кристаллов NaCl и LiF, представлены на рис. 1, а, б. Характер свечения при разрушении такой же, как и в работах [14, 15]. Как видно на рис. 1, а, временные характеристики импульсов свечения при разрушении LiF при 300 и 77 К подобны. В течение нескольких микросекунд наблюдается быстрое нарастание интенсивности свечения, а затем его спад. Аналогичный характер свечения наблюдается при расколе NaCl (рис. 1, б). Сравнивая импульсы свечения, мы приходим к выводу,

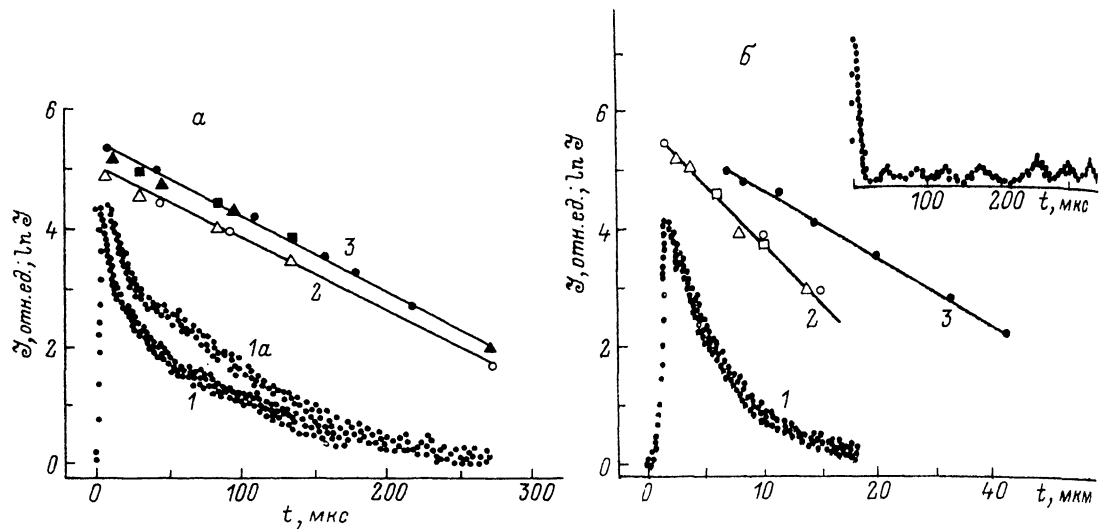


Рис. 1. Временные характеристики свечения, возникающего при сколе кристаллов LiF (а) и NaCl (б). Импульсы свечения при  $T = 77$  (1) и 300 K (1а). Зависимости  $\ln I = f(t)$  при  $T = 77$  (2) и 300 K (3).

Точки соответствуют различным образцам. На вставке — временная зависимость свечения при расколе NaCl при 77 K.

что длительность основного импульса при сколе NaCl почти на порядок меньше, чем при сколе LiF.

На спаде импульса свечения LiF иногда наблюдаются локальные максимумы. После основного импульса (как правило, при низких температурах  $\sim 77$  K и чаще при расколе NaCl) наблюдается серия импульсов, амплитуда которых значительно меньше основного. Однако в этих сериях иногда появляются короткие всплески, сравнимые по амплитуде с основным импульсом (см. вставку на рис. 1, б).

Зависимости интегральной интенсивности (площади под импульсом) люминесценции от  $T$  представлены на рис. 2. Как следует из этого рисунка, для кристаллов LiF в пределах точности эксперимента свечение при сколе не зависит от  $T$ . Для кристаллов NaCl и MgO наблюдается увеличение (в  $\sim 2$  раза) интенсивности люминесценции при охлаждении образцов от 300 до 77 K, что свидетельствует в пользу туннельного характера рекомбинации.

Следует отметить, что увеличение интенсивности свечения, возникающего при разрушении NaCl при понижении  $T$ , наблюдалось ранее [16], однако в этой работе не исследовались временные и спектральные характеристики свечения.

Спектральные характеристики свечения при сколе исследуемых нами кристаллов приведены на рис. 3. Максимум свечения для кристаллов NaCl и LiF наблюдается при  $360 \pm 10$  и  $375 \pm 10$  нм.

Возникновение свечения при расколе кристаллов может быть следствием следующих процессов: 1) катодо(рентгено)люминесценции под действием генерируемых при сколе быстрых электронов и рентгеновских квантов [9]; 2) электрического пробоя между разноименно заряженными областями, которые могут образоваться при расколе образца [9]; 3) деформационной люминесценции (ДЛ), возникающей в результате движения дислокаций под действием напряжений, возникающих при расколе образца [17]. Возможность возникновения ДЛ обусловлена тем, что в результате раскола в образце создаются электронные (например,  $F$ -центры) и дырочные центры окраски; 4) рекомбинации электронных и дырочных центров, возникающих при расколе образца.

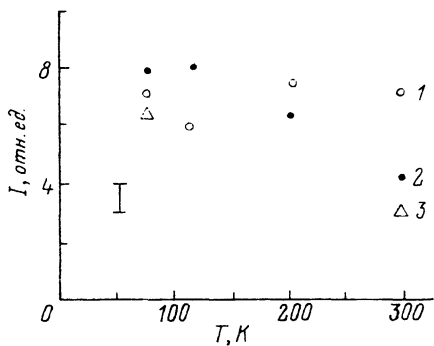


Рис. 2. Температурные зависимости свечения при расколе кристаллов LiF (1), NaCl (2), MgO (3).

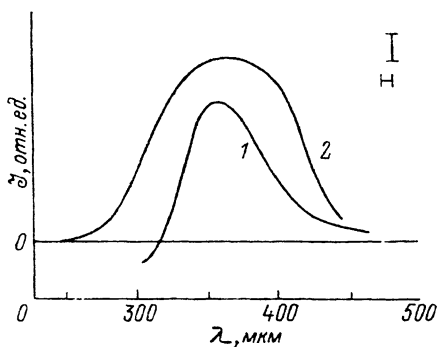


Рис. 3. Спектральные зависимости свечения для кристаллов LiF (1) и NaCl (2).

Рассмотрим каждый из указанных процессов в отдельности.

1. Жесткое излучение возникает только при образовании и движении трещины в процессе раскола образца [9]. Длительность этого процесса в исследованных нами образцах  $t_0 = l/v_0$  ( $l$  — высота образца,  $v_0$  — скорость звука) составляет  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  с. Следует отметить, что при расколе некоторых образцов наблюдается интенсивное свечение в течение  $\sim 2 \cdot 10^{-6}$  с. Общая длительность свечения  $t$  (рис. 1, а, б) значительно больше  $t_0$ , поэтому процесс «1» может быть определяющим лишь в течение времени  $t_0 \ll t$ . Значит, процесс «1» не определяет всплеск свечения после раскола образца при  $t \gg t_0$ .

2. Если бы всплеск свечения при сколе был следствием разряда, то в спектре должны были бы наблюдаться свечение в спектральной области 200—300 мкм, характерное для подобного процесса, а также ряд узких полос в спектральной области 300—400 мкм [18, 19]. Отсутствие узких полос, а также свечения с  $\lambda < 300$  нм при расколе образца свидетельствует о том, что процесс «2» в нашем эксперименте не определяет всплеск свечения при расколе образца.

3. ДЛ включает в себя стадию освобождения движущимися дислокациями электронов из электронных центров. Захват электронов из  $F$ -центров на дислокацию является термически активируемым. Поэтому ДЛ быстро уменьшается при понижении  $T$  [17]. В то же время, как следует из рис. 2, при уменьшении  $T$  интенсивность свечения при расколе NaCl и MgO увеличивается, а при расколе LiF практически не изменяется в интервале температур 300—77 К. Значит, процесс «3», скорее всего не определяет свечение при сколе образца.

Таким образом, изучаемый в настоящей работе процесс свечения при сколе образца определяется, вероятно, механизмом «4» — рекомбинацией электронных и дырочных центров.

Независимость свечения при сколе (1) LiF от  $T$  и усиление  $I$  при понижении  $T$  при сколе NaCl и MgO свидетельствуют о том, что при сколе исследованных кристаллов осуществляется туннельная рекомбинация электронных и дырочных центров, возникающих при расколе образца.

На рис. 1, а, б представлены временные зависимости спада свечения в координатах  $\ln \mathcal{I} = f(t)$ , откуда видно, что наклоны зависимостей  $\ln \mathcal{I} = f(t)$  при  $T = 300$  и 77 К для кристаллов LiF совпадают, в то время как для NaCl они заметно отличаются. Следует отметить, что в этих координатах спад свечения значительно ближе к прямой, чем в координатах  $\ln \mathcal{I} = f(\ln t)$ . В соответствии с представлениями, развитыми выше, это свидетельствует о том, что на малых временах, в течение которых мы наблюдаем спад свечения, кинетика люминесценции лучше описывается выражением (5), чем (6). Отметим, что кинетика (5) хорошо описывает наблюдаемое свечение даже при временах, несколько превышающих  $W_0^{-1}$ .

Графики (рис. 1, а, б) позволяют определить значение  $W_0$  по наклону зависимости  $\ln \mathcal{F}$  от времени. Для LiF  $W_0 = 1.2 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$  как при комнатной температуре, так и при температуре жидкого азота. Для NaCl соответствующие значения равны  $1.2 \cdot 10^5$  и  $1.7 \cdot 10^5 \text{ с}^{-1}$ , т. е. слабо зависят от температуры, что говорит в пользу туннельного механизма рекомбинации.

Времена туннельной рекомбинации, близкие к полученным значениям  $W_0^{-1}$ , наблюдались в других экспериментах со щелочными галоидами. Так, например, опыты [20], в которых изучалась релаксация  $F$ -полосы поглощения в KCl, показывают, что в микросекундном интервале времен кинетика аннигиляции  $F-H$  пар описывается двумя экспонентами с временами рекомбинации  $W_0^{-1}$ , равными 2 и 10–15 мкс.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что процессы туннельной рекомбинации способны внести заметный вклад в механолюминесценцию щелочных галоидов при их разрушении.

#### Список литературы

- [1] Wollbrandt I., Bruchner U., Linke E. // Phys. Stat. Sol. (a). 1983. V. 78. N 1. P. 163–168.
- [2] Молоцкий М. И. // ФТТ. 1987. Т. 29. № 10. С. 3168–3170.
- [3] Delbecq C. J., Touzawa Y., Yuster P. H. // Phys. Rev. 1974. V. B9. N 10. P. 4497–4505.
- [4] Tashiro T., Takeuchi S., Saidoh M., Itoh M. // Phys. Stat. Sol. (b). 1979. V. 92. N 2. P. 611–618.
- [5] Васильченко Е. А., Тайров М. М. // Труды ИФ АН ЭССР. 1982. Т. 53. С. 172–192.
- [6] Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A. et al. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 114. N 1. P. 103–111.
- [7] Burberry M. S., Marchetti A. P. // Phys. Rev. 1985. V. B32. N 2. P. 1192–1195.
- [8] Rubio J., Munoz F. A., Garcia M. J. // Phys. Rev. 1987. V. B36. N 15. P. 8115–8121.
- [9] Molotskii M. I. // Chem. Rev. 1989. V. 13. N 3. P. 1–85.
- [10] Кусов А. А., Клиnger М. И., Закревский В. А. // ФТТ. 1990. Т. 32. № 6. С. 1694–1701.
- [11] Замаараев К. И., Хайрутдинов Р. Ф., Жданов В. П. Туннелирование электрона в химии. Новосибирск: Наука, 1985. 320 с.
- [12] Thomas D. E., Hopfield J. J., Augustyniak W. M. // Phys. Rev. 1965. V. 140. N 1A. P. 202–220.
- [13] Витол И. К., Гайлитис А. А., Грабовски В. О. // Ученые записки Латв. ун-та. 1976. Т. 208. № 2. С. 16–30.
- [14] Langford S. C., Dickinson J. T., Jensen L. C. J. // Appl. Phys. 1987. V. 62. N 4. P. 1437–1449.
- [15] Meyer K., Obrikat D., Rossberg M. // Krist. Technik. 1970. V. 5. N 2. 181–205.
- [16] Fröhlich F., Sciefert P. // Crystal Lattice Defects. 1971. V. 2. P. 239–242.
- [17] Шмурак С. З. // Изв. АН СССР, сер. физ. 1976. Т. 40. № 9. С. 1886–1892.
- [18] Кутякова В. П., Смирнов В. Н. // ЖПС. 1979. Т. 30. № 5. С. 846–849.
- [19] Полетаев А. В., Шмурак С. З. // ФТТ. 1984. Т. 26. № 12. С. 3567–3575.
- [20] Гаврилов В. В., Чернов С. А., Эцин С. С. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 8. С. 2481–2483.

Институт физики твердого тела  
РАН  
Черноголовка  
Московская обл.

Поступило в Редакцию  
5 мая 1991 г.  
В окончательной редакции  
11 сентября 1991 г.