

## Дырочно-электронный механизм создания $F-H$ -пар в кристаллах RbCl с примесными электронными ловушками

© Е.А. Васильченко, И.А. Кудрявцева, А.Ч. Луцки, Ч.Б. Луцки, А.А. Маароос

Институт физики при Тартуском университете,  
ЕЕ 2400 Тарту, Эстония

(Поступила в Редакцию 10 декабря 1997 г.)

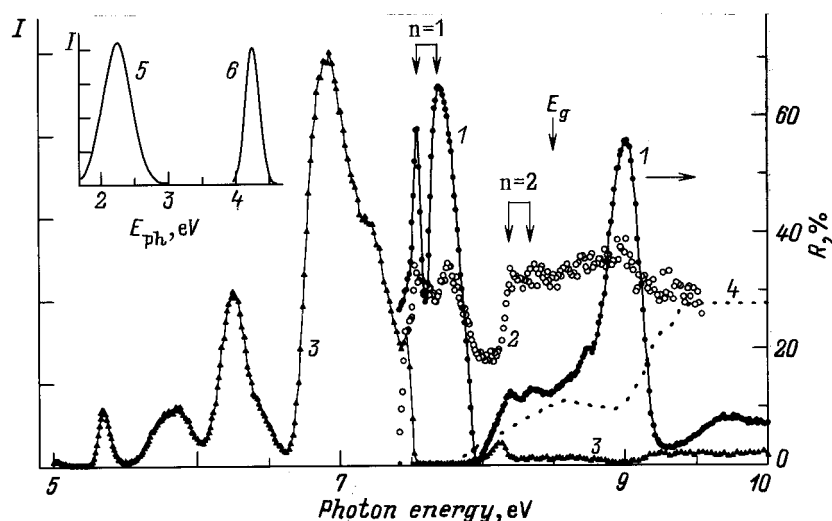
Для кристаллов RbCl:Ag и RbCl:Tl при 295 и 180 К изучены процессы создания  $F$ -,  $Cl_3^-$ -,  $Ag^0$ - и  $Tl^0$ -центров фотонами с энергией от 5 до 10 эВ. Показано, что при создании околопримесных возбуждений формируются  $F$ -центры, локализованные около ионов  $Ag^+$  и  $Tl^+$ . Невозмущенные  $F$ -центры образуются при прямом оптическом создании автолокализующихся экситонов. Кроме хорошо изученного ранее механизма создания  $F-H$ -пар при безызлучательной рекомбинации электронов с автолокализующимися дырками на примере RbCl:Ag с глубокими ловушками для электронов впервые выделен дырочно-электронный механизм создания  $F-H$ -пар.  $F-H$ -пары возникают в результате следующих процессов: термостимулированного размораживания прыжковой диффузии автолокализованных дырок ( $V_K$ -центров), туннельного переноса электронов с  $Ag^0$  к приближающимся  $V_K$ -центрам и последующего безызлучательного распада триплетных автолокализующихся экситонов в окрестности  $Ag^+$ .

В 1963 г. был выделен и детально исследован рекомбинационный электронно-дырочный механизм создания  $F$ -центров в кристаллах NaCl, содержащих в качестве люминесцирующих зондов ионы  $Tl^+$ . Кристаллы были облучены вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) радиацией (9–13 эВ), селективно создающей электроны ( $e$ ) и дырки ( $h$ ) при межзонных переходах [1]. Сравнение термической стабильности  $F$ -центров, созданных в NaCl ВУФ-радиацией, излучением исследовательского реактора ИРТ-3000 (Саласпилс, Латвия),  $X$ -облучением (50 KeV) или пучком электронов (150 эВ) показало, что именно элементарный электронно-дырочный механизм (далее  $e-h$ -механизм) лежит в основе процесса радиационного окрашивания щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), обнаруженного при  $X$ -облучении еще в первых экспериментах Рентгена и Иоффе [2]. Опирающееся на фундаментальный факт слабой зависимости эффективности создания  $F$ -центров  $X$ -облучением при 5 К от концентрации дорадиационных дефектов [3] многолетнее детальное исследование  $e-h$ -механизма показало, что в его основе лежат процессы безызлучательного распада автолокализующихся экситонов (АЛЭ), образующихся при рекомбинации электронов проводимости с частично или полностью релаксированными автолокализованными дырками [4–10]. Распад АЛЭ при 5 К ведет к образованию  $F-H$ -пар. Методом ЭПР показано, что  $H$ -центр имеет структуру расположенной в одном анионном узле двухгалогидной молекулы  $(Cl_2^-)_a$ , которая взаимодействует с двумя ближайшими ионами галоида [11].  $H$ -центр химически эквивалентен междоузельному атому галоида. После туннельного переноса электрона  $F$ -центра на  $H$ -центр часть  $F-H$ -пар превращается в классическую пару дефектов Френкеля: анионную вакансию ( $\alpha$ -центр) и междоузельный ион галоида ( $I$ -центр) [12,13].  $F$ -центр неподвижен в ЩГК по крайней мере до 500 К, а  $I$ - и  $H$ -центры уже при 20–50 К приобретают прыжковую подвижность [7,8].

В легированных ЩГК с глубокими ловушками для электронов давно предполагалась возможность создания дефектов Френкеля не только при рекомбинации электронов с локализованными дырками ( $e-h$ -механизм), но и при рекомбинации подвижных дырок с локализованными на ловушках электронами ( $h-e$ -механизм) [14]. Недавно нами осуществлены прямые эксперименты с целью обнаружить в ЩГК  $h-e$ -механизм создания дефектов Френкеля. Эти эксперименты мы подробно опишем в настоящей работе, краткое упоминание о них содержится в нашей работе [15]. Излучательные переходы при рекомбинации подвижных дырок с локализованными электронами для ЩГК известны давно (см., например, [16,17]).

### 1. Объекты. Методика

Были исследованы кристаллы RbCl, выращенные методом Киропулоса в инертной атмосфере из сырья, очищенного обработкой расплава в токе хлора и пятидесятикратной зонной плавкой [18]. Содержание примесей в кристаллах не превышало  $10^{-5}$  молярных долей. Только трудноудаляемые из RbCl ионы  $K^+$  содержались в количестве около  $5 \cdot 10^{-5}$  молярных долей. Были изучены кристаллы RbCl:Tl с содержанием ионов  $Tl^+$   $2 \cdot 10^{-4}$ . Особенно подробно изучены кристаллы RbCl:Ag с содержанием ионов  $Ag^+$  около  $10^{-4}$ . По разработанной в [19] методике пластинки RbCl размером  $15 \times 15 \times 2.5$  mm в течение 5 h прогревались при температуре на 50 К ниже температуры плавления в вакуумированном контейнере в парах AgCl и затем быстро охлаждались. В кристаллах RbCl, по данным [20], при температурах, близких к температуре плавления, ионная проводимость обусловлена не только созданием и миграцией дефектов Шоттки (анионных и катионных вакансий —  $v_a$  и  $v_c$ ), но и образующимися при высоких температурах междоузельными анионами и катионами —  $i_a$  и  $i_c$ . В этих условиях диффузия  $d^{10}$ -ионов  $Ag^+$



**Рис. 1.** Спектры отражения (1) и возбуждения свечения АЛЭ 2.23 eV (2) в RbCl при 8 K, спектры возбуждения свечения  $\text{Ag}^+$ -центров 4.26 eV в RbCl:Ag при 8 K (3) и фрагмент кривой при 295 K (4). На вставке — контуры свечения АЛЭ (5) и  $\text{Ag}^+$ -свечения (6).

с ионным радиусом, значительно меньшим, чем у  $\text{Rb}^+$ , осуществлялась особенно легко (по-видимому, по междоузлиям). Пластинки толщиной 1.5 mm при диффузии серебра с обеих поверхностей (100) легируются почти равномерно по объему до уровня  $10^{-4}$ .

Оптические характеристики в области 4–10.2 eV при 80–500 K регистрировались при облучении кристаллов RbCl:Tl и RbCl:Ag ВУФ-излучением проточного газоразрядного источника через вакуумный монохроматор ВМР-2 (подробнее см. [21]). Измерения осуществлены при равном числе падающих на кристалл фотонов возбуждающей радиации, что достигалось варьированием ширины щелей монохроматора. Кристалл находился в криостате, допускающем нагрев образца со скоростью 0.3 K/s до 500 K. Во время нагрева регистрировалась интенсивность термостимулированной люминесценции (ТСЛ) или фиксировалась над сигналом ТСЛ интенсивность фотостимулированной люминесценции (ФСЛ) при периодической стимуляции кристалла короткими (1 s) импульсами света ( $h\nu_s$ ) лампы накаливания, выделенного двойным призмным монохроматором. Спектры стимуляции свечения нормированы на равное число фотонов, падающих на облученный ранее кристалл.

Некоторые эксперименты при 8–290 K осуществлены с использованием синхротронного излучения (СИ) накопительного кольца (550 MeV, MAX-I) в Лунде (Швеция). Подробнее методика измерения спектров отражения, а также спектров возбуждения люминесценции, нормированных на равное число падающих на кристалл фотонов СИ, описана в [22].

Регистрация наведенного X-облучением (50 kV, 18 mA, W-анткатод, Ве-окно) оптического поглощения в области 1.8–6.2 eV выполнена на спектрофотометре Specord M40. Температура помещенного в криостат кристалла могла варьироваться от 80 до 500 K. При термообесцвечивании скорость нагрева была  $\sim 0.1$  K/s.

## 2. Фотостимулированная люминесценция RbCl:Tl и RbCl:Ag

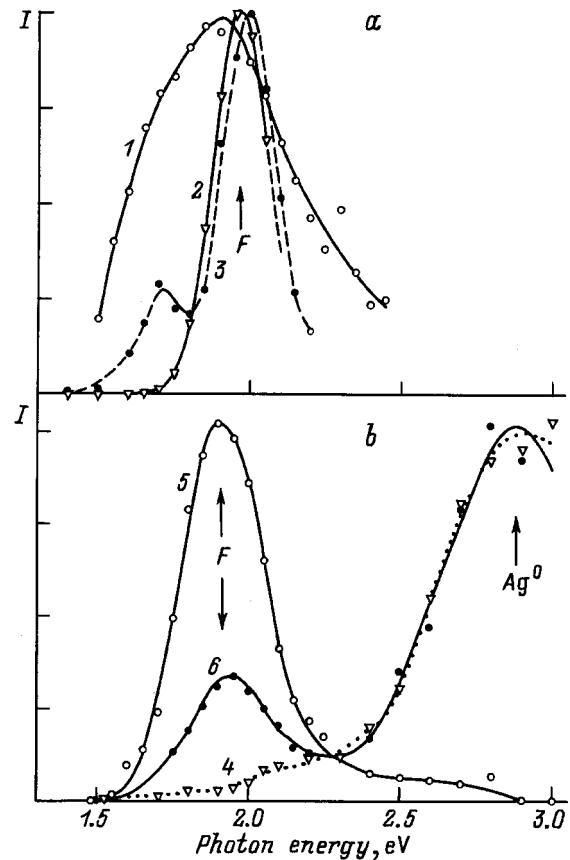
Для RbCl:Tl люминесценция  $\text{Tl}^+$ -центров при 8 K изучена в [23]. В спектрах поглощения наблюдаются характерные A-, B-, C и D-полосы поглощения с максимумами 5.1, 5.9, 6.35 и 7.0–7.4 eV, соответствующие переходам  $^1S_0 \rightarrow ^3P_1$ ,  $^1S_0 \rightarrow ^3P_2$ ,  $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$  в свободных  $s^2$ -ионах  $\text{Tl}^+$  и созданию электронных возбуждений анионов, окружающих ион таллия (D-возбуждения). Как и в KCl:Tl [24,25], во всех четырех полосах поглощения RbCl:Tl возбуждается A-свечение 4.03 eV, соответствующее переходам  $^3P_1 \rightarrow ^1S_0$  с участием метастабильных уровней  $^3P_0$ . В области полос B, C и D возбуждается также B-свечение 4.9 eV ( $^3P_2 \rightarrow ^1S_0$ ). В D-полосах (7.0–7.4 eV) возбуждается также D-свечение, соответствующее излучательному распаду локализованных около  $\text{Tl}^+$  двухгалоидных экситонов (подробнее см. [25]). Люминесценция  $d^{10}$ -ионов  $\text{Ag}^+$  в RbCl:Ag изучена при 80 K [26,27]. Оптическое поглощение  $\text{Ag}^+$ -центров, занимающих в анионных вакансиях и ориентированных по осям  $\langle 110 \rangle$ , подробно изучено в [28]. Мы исследовали люминесценцию АЛЭ и  $\text{Ag}^+$ -центров в кристаллах RbCl и RbCl:Ag при 8 K (рис. 1). Свечение  $\text{Ag}^+$ -центров 4.3 eV возбуждается в области 5.1–7.45 eV. Полоса возбуждения 5.3 eV и дублетная полоса 5.6–5.9 eV соответствуют, как и в KCl:Ag [26], запрещенным по четности электронным переходам  $^1S_0 \rightarrow ^3D_2$  и  $^1S_0 \rightarrow ^1D_2$  в свободных ионах  $\text{Ag}^+$ . Нецентральное положение  $\text{Ag}^+$  и низкосимметричные колебания увеличивают вероятность этих переходов в кристалле. По нашему мнению, в области 7.0–7.4 eV в RbCl:Ag происходит возбуждение околопримесных анионов с частичным переносом электрона на ион  $\text{Ag}^+$ .

На рис. 1 приведен также спектр отражения от плоскости (100) кристалла RbCl высокой чистоты, измеренный

нами при 8 К непосредственно после скола в высоком вакууме ( $10^{-9}$  mbar). Интенсивное отражение с максимумами 7.54 и 7.69 eV соответствует созданию  $\Gamma$ -экситонов с  $n = 1$ . Значительно менее интенсивные максимумы при 8.194 и 8.34 eV соответствуют  $\Gamma$ -экситонам с  $n = 2$ . Спин-орбитальное расщепление в спектрах отражения (поглощения) для RbCl составляет 0.14–0.15 eV. Для RbCl ширина запрещенной зоны  $E_g = 8.5$  eV. В области экситонного поглощения, а также при межзонных переходах возбуждается  $\pi$ -свечение двухгалоидных АЛЭ (2.23 eV), спектр возбуждения которого после введения поправок на селективное отражение возбуждающей радиации также приведен на рис. 1. В [29] показано, что  $\pi$ -свечение АЛЭ имеет при гелиевых температурах низкую квантовую эффективность ( $\sim 0.05$ ), а при температурах 15–20 К испытывает сильное температурное тушение. Процесс тушения характеризуется низкой энергией активации безызлучательных переходов (21 meV), которые интерпретированы как фонон-индуцированные туннельные переходы в основное состояние системы с тепловыделением. В RbCl  $\sigma$ -свечение АЛЭ не обнаружено [7,8]. Часть АЛЭ даже при гелиевых температурах распадается с рождением долгоживущих ( $\tau > 1$  h) [29] и короткоживущих ( $\tau < 1 \mu\text{s}$ ) [9,10]  $F$ - $H$ -пар.

Как следует из рис. 1,  $\pi$ -люминесценция АЛЭ возбуждается в RbCl как при прямом создании экситонов с  $n = 1$  и  $n = 2$ , так и при межзонных переходах. В области 7.85–7.15 eV, где создаются продольные экситоны, в спектре квантового выхода свечения АЛЭ наблюдается провал. В RbCl:Ag свечение  $\text{Ag}^+$ -центров не возбуждается фотонами 7.45–8.15 eV, создающими  $\Gamma$ -экситоны. Пробеги  $\Gamma$ -экситонов с  $n = 1$  в RbCl до автолокализации составляют примерно 10 межанионных промежутков [29]. Создаваемые при 8 К в процессе межзонных переходов дырки до автолокализации пробегают несколько больших расстояний и с небольшой эффективностью ионизируют  $\text{Ag}^+$ -центры. При рекомбинации электронов с  $\text{Ag}^{2+}$  возникает  $A$ -свечение  $\text{Ag}^+$ -центров (4.3 eV). Из рис. 1 следует, что создаваемые фотонами 10 eV в  $X$ - и  $L$ -точках зоны Бриллюэна горячие  $e$ - $h$ -пары возбуждают рекомбинационное  $A$ -свечение  $\text{Ag}^+$ -центров более эффективно, чем холодные  $e$ - $h$ -пары, создаваемые фотонами 8.6 eV при межзонных переходах в окрестности  $\Gamma$ -точки (зонная структура RbCl теоретически рассчитана в [30]). При нагреве RbCl:Ag до температур выше 200–250 К, когда размораживается прыжковая диффузия двухгалоидных автолокализованных дырок ( $V_K$ -центров), эффективность возбуждения рекомбинационного свечения  $\text{Ag}^+$ -центров возрастает по сравнению с 8 К в несколько раз (рис. 1). Аналогичный эффект наблюдается и в RbCl:Tl.

После облучения кристаллов RbCl:Tl и RbCl:Ag при 180 или 295 К ВУФ-радиацией (доза около  $3 \cdot 10^{13}$  photon/cm<sup>2</sup>) в кристаллах создаются  $\text{Tl}^0$ - и  $\text{Ag}^0$ -центры с полосами поглощения 1.8 и 2.9 eV соответственно. Термическая ионизация  $\text{Tl}^0$  и  $\text{Ag}^0$  эффективно идет при 300 и 380 К и сопровождается интенсивным рекомбинационным  $A$ -свечением  $\text{Tl}^+$  ( $\sim 4$  eV)



**Рис. 2.** Спектры стимуляции оптической вспышки в RbCl:Tl (a) и RbCl:Ag (b). a —  $\text{Tl}^+$ -свечения при 180 (1) и 120 К (2, 3) после облучения кристалла в течение 45 min фотонами 6.3 (1), 7.3 (2) и 6.9 eV (3) при 180 (1) и 80 К (2, 3). b —  $\text{Ag}^+$ -свечения после облучения кристалла в течение 30 min фотонами 6.25 (4), 7.35 (5) и 10.2 eV (6).  $T = 295$  К.

или  $\text{Ag}^+$ -центров (4.3 eV) соответственно. ВУФ-радиация создает также  $F$ -центры с характерной полосой поглощения 2.0 eV и  $F_A(\text{Tl}^+)$ -центры (полосы поглощения 1.6 и 2.15 eV), локализованные около ионов  $\text{Tl}^+$ . Последние в RbCl:Tl изучены в [31,32]. При 180 и 295 К стимуляция облученных ВУФ-радиацией кристаллов фотонами 1.5–3.0 eV приводит к ионизации  $F^-$ ,  $\text{Tl}^0$ - и  $\text{Ag}^0$ -центров и появлению ФСЛ  $\text{Tl}^+$ - и  $\text{Ag}^+$ -центров.

На рис. 2 в качестве примера приведены спектры стимуляции  $A$ -свечения  $\text{Tl}^+$ - и  $\text{Ag}^+$ -центров для предварительно облученных кристаллов RbCl:Tl и RbCl:Ag. При облучении фотонами  $7.35 \pm 0.05$  eV, эффективно создающими при 295, 180 и 80 К  $\Gamma$ -экситоны с  $n = 1$ , спектры стимуляции имеют контур, практически совпадающий с контуром полосы поглощения одиночных  $F$ -центров. Создаваемые вместе с  $F$ -центрами  $H$ -центры, имеющие по данным ЭПР в RbCl структуру ориентированной по [110] двухгалоидной молекулы  $(\text{Cl}_2)_a$  в одном анионном узле [33], при 80–300 К имеют высокую подвижность и удаляются от места рождения на много межанионных промежутков, образуя при взаимодействии с  $V_K$ -центрами

и катионными вакансиями стабильные до 380–430 К трехгалогидные линейные ориентированные по [110] молекулы, занимающие два анионных и один катионный узел —  $(Cl_3^-)_{aca}$  [29,34,35]. При облучении кристаллов  $RbCl:Ti$  в  $C$ -полосе поглощения (6.35 eV) [36] и кристаллов  $RbCl:Ag$  фотонами 6.25 eV происходит частичная фотостимулированная ионизация  $Ti^{+}$ - и  $Ag^{+}$ -центров. Электроны проводимости локализируются на примесных ионах с образованием  $Ti^0$ - и  $Ag^0$ -центров, что вызывает появление в спектрах стимуляции  $A$ -свечений особенностей в области 1.8 и 2.9 eV (рис. 2). Происходит также захват электронов на доррадиационных агрегатах анионных и катионных вакансий с образованием  $F$ -центров, сильно искаженных расположенными рядом доррадиационными дефектами (ср. с кристаллами  $KBr$  и  $KCl$  [37]). Одиночных  $F$ -центров при фотоионизации  $Ti^{+}$ - и  $Ag^{+}$ -центров мы, естественно, не наблюдаем, так как эффективность создания ВУФ-радиацией анионных вакансий и междоузельных ионов галоида в  $RbCl$  при 5 и 80 К в 150 раз меньше, чем в  $KCl$  [29]. Кроме того, при 200–300 К анионные вакансии имеют высокую подвижность и вступают во взаимодействие с другими точечными дефектами.

Особый интерес представляет безызлучательный распад околопримесных  $D$ -возбуждений  $Ti^{+}$ - и  $Ag^{+}$ -центров. Как следует из рис. 2, в области неэлементарной  $D$ -полосы  $RbCl:Ti$  фотоны 6.9 eV эффективно создают  $F$ -центры, контур которых лишь незначительно смещен по сравнению с одиночными  $F$ -центрами, а также сильно искаженные  $F$ -центры с полосами поглощения 1.6 и 2.15 eV, соответствующие  $F_A(Ti^{+})$ -центрам. Последние, по нашему мнению, образуются при возбуждении анионов в непосредственной близости от  $Ti^{+}$ -центров. Слегка возмущенные  $F$ -центры создаются при распаде электронных возбуждений анионов в более далеких от  $Ti^{+}$ -центров координационных сферах. Спектр создания возмущенных  $Ag^{+}$ -центрами  $F$ -центров в  $RbCl:Ag$  также охватывает область  $D$ -возбуждений. При ионизации же  $Ag^{+}$ -центров формируются в основном  $Ag^0$ -центры.

### 3. Рекомбинационные и экситонные процессы создания дефектов Френкеля

Недавно с использованием СИ в области 12–32 eV были измерены спектры создания стабильных при 295 К  $F$ -центров в кристаллах  $KBr:Ti$  [38,39],  $KCl:Ti$  [40] и  $RbCl:Ti$  [15]. Облучение осуществлялось равными дозами ( $10^{15}$  photon/cm<sup>2</sup>) падающих на кристалл фотонов с разной энергией  $h\nu_e$ . За меру числа создаваемых СИ  $F$ -центров была принята светосумма ФСЛ  $Ti^{+}$ -центров, высвечиваемая при стимуляции фотонами  $h\nu_s$  в максимуме  $F$ -полосы поглощения. На длинноволновом краю исследованного диапазона каждый поглощенный фотон 12 eV создавал одну  $e-h$ -пару. Образование  $F-H$ -пар было обусловлено безызлучательной рекомбинацией электрона с автолокализирующейся дыркой. При увеличении

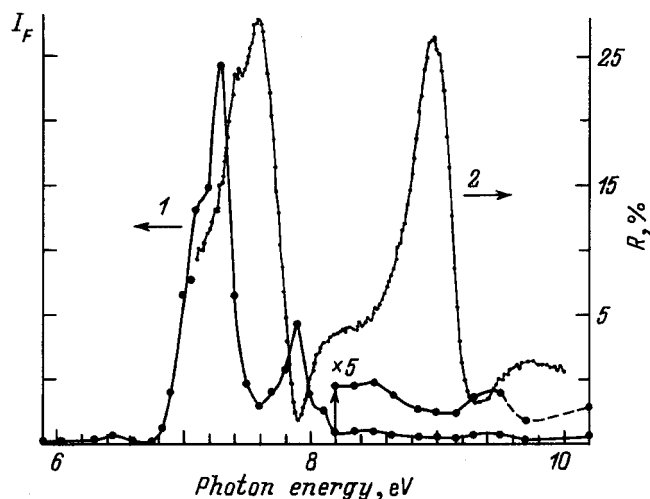
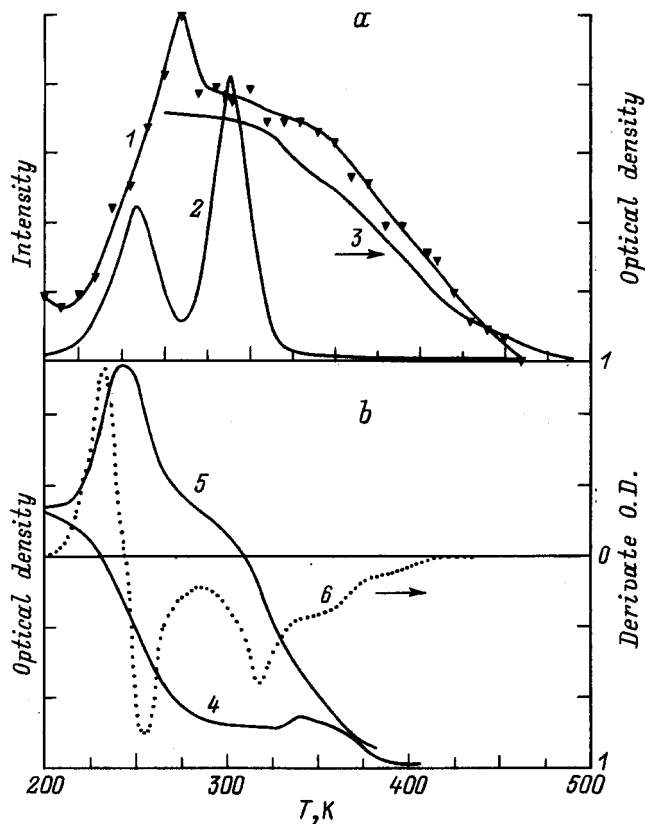


Рис. 3. Спектр создания  $F$ -центров (1) при стимуляции  $RbCl:Ti$  фотонами 1.95 eV и спектр отражения кристалла (2).

$h\nu_e$  создавались  $e-h$ -пары с возрастающей энергией электрона проводимости. Когда энергия горячего фотоэлектрона достигала энергии анионного экситона ( $E_e$ ) или  $E_g$ , происходило рождение вторичного экситона или вторичной  $e-h$ -пары, и при этом резко возрастала эффективность создания  $F$ -центров. Особенно эффективно  $F$ -центры создаются в кристаллах  $KBr$ ,  $KCl$  и  $RbCl$  при 295 К в условиях, когда после поглощения одного фотона образуются и  $e-h$ -пара, и вторичный экситон [38–40].

Из анализа этих результатов был сделан вывод о том, что для стабилизации  $F-H$ -пар при 295 К в легированных таллием кристаллах особенно благоприятно взаимодействие подвижных  $H$ -центров с  $V_K$ -центрами; рассмотрены различные варианты таких взаимодействий с учетом независимого радиационного создания катионных вакансий и рекомбинации электронов с  $H-V_K$ -парами [34,35,38].

Из опыта исследования радиационного окрашивания ЩГК  $X$ -лучами или  $HeCl$ -лазером (в двухфотонном режиме  $2 \cdot 4.02$  eV) при 80–350 К известно, что область оптимальных температур для создания стабильных до 370–430 К  $F$ -центров в кристаллах  $RbCl$  и  $KCl$  лежит в интервале 180–200 К, когда  $H$ -центры имеют уже высокую подвижность, а  $V_K$ -центры еще неподвижны [29,35]. Мы впервые измерили спектры создания  $F$ -центров ВУФ-радиацией при 180 К. На рис. 3 приведен такой спектр для  $RbCl:Ti$ . За меру числа стабильных  $F$ -центров была принята интенсивность вспышки  $Ti^{+}$ -свечения ( $I_F$ ) при стимуляции фотонами 1.95 eV для предварительно облученного кристалла (доза  $10^{13}$  photon/cm<sup>2</sup>). После каждого облучения находящийся в криостате кристалл прогревался до 470 К, до практически полного разрушения исследуемых  $F$ -центров. При нагреве на кристалл периодически (через 10 К) направлялись импульсы  $F$ -стимуляции, что позволяло следить за отжигом числа  $F$ -центров.



**Рис. 4.** Термоактивационные характеристики RbCl:Ti (a) и RbCl:Ag (b). a — отжиг оптической вспышки  $h\nu_s = 1.9$  eV после облучения RbCl:Ti в течение 45 min фотонами 10.2 eV (1) и кривая ТСЛ после облучения кристалла в течение 30 min фотонами 8.6 eV (2); отжиг  $F$ -полосы поглощения ( $h\nu = 2$  eV) после  $X$ -облучения RbCl в течение 80 min (3). Температура облучений 180 K. b — отжиг полос поглощения центров после  $X$ -облучения RbCl:Ag при 85 K в течение 5 (4) или 80 min (5): 4 —  $Ag^0$ -центры (3 eV), 5 —  $F$ -центры (2 eV); дифференциальная кривая отжига  $F$ -центров (6).

Сравнение измеренного при 180 K спектра отражения RbCl:Ti и спектра создания  $F$ -центров (рис. 3) показало, что стабильные  $F$ -центры формируются в области 7.15–8.0 eV, где фотоны создают экситоны, часть которых локализована уже в момент создания (7.15–7.3 eV — так называемый “урбаховский хвост” экситонной полосы).  $F$ -центры формируются также в области межзонных переходов 8.2–10 eV (в области 8.2–8.4 eV дырки рождаются сразу в локализованном состоянии). При комнатных температурах наиболее эффективно стабильные  $F$ -центры формируются в области 8.0–8.4 eV, где часть фотонов создает экситоны, а часть — электроны и дырки. В RbCl:Ti не только при 295 K, но и при 180 K в стабилизации  $H$ -центров важную роль играет их взаимодействие с  $V_K$ -центрами.

На рис. 4 мы приводим результаты отжига  $F$ -стимулированной люминесценции  $Tl^+$ -центров ( $I_F$ ) при нагреве облученного фотонами 8.3 eV при 180 K кристалла RbCl:Ti. Приведена также интегральная

(по спектру) ТСЛ с характерными пиками при 230, 260 и 295 K. Как показал анализ отжига ЭПР-сигнала  $V_K$ -центров и отжига спектров оптического поглощения для  $X$ -облученных кристаллов, пик ТСЛ 230 K связан с размораживанием прыжковой диффузии и отжигом  $V_K$ -центров, а пик 295 K — с термической ионизацией  $Tl^0$ -центров. В области температур выше 260 K, как и в KCl [41], осуществляется прыжковая диффузия так называемых  $V_F$ -центров (дырка, локализованная около катионной вакансии). Из рис. 4 следует, что при нагреве в области от 200 до 260 K наблюдается резкое усиление величины  $I_F$ , а в области от 350 до 440 K — ее трехстадийный отжиг. В области температур 380–430 K отжиг, несомненно, связан с термическим разрушением  $(Cl_3^-)_{aca}$ -центров, оптическое поглощение которых в  $X$ -облученных кристаллах имеет максимум при 5.45 eV и полуширину около 0.8 eV.

Первоначально мы связывали резкое нарастание  $I_F$  при нагреве со специфическими особенностями нашей люминесцентной методики слежения за числом  $F$ -центров по рекомбинации с  $Tl^{2+}$ -центрами электронов проводимости, возникающих при фототермической ионизации  $F$ -центров [42]. Часть эффекта возрастания  $I_F$  в области температур 200–260 K, несомненно, связана с тем, что при размораживании прыжковой диффузии  $V_K$ -центров они частично создают при взаимодействии с  $Tl^+$ -центрами дополнительные  $Tl^{2+}$ -центры и усиливают ФСЛ  $Tl^+$ -центров. Параллельно с этим давно известным процессом в RbCl:Ti осуществляется и гораздо более интересный новый процесс, связанный с безызлучательной рекомбинацией подвижных  $V_K$ -центров с  $Tl^0$ -центрами с образованием новых  $F-H$ -пар. Более подробно этот эффект был изучен в RbCl:Ag.

#### 4. Дырочно-рекомбинационные процессы при создании $F-H$ -пар

На кристаллах RbCl:Ag после  $X$ -облучения при 80 или 180 K нам удалось проследить прямым абсорбционным методом за изменениями числа  $F$ -центров при размораживании прыжковой диффузии  $V_K$ -центров (рис. 4). Оказалось, что прогрев 80 → 180 K не вызывает в облученных кристаллах изменения числа  $F$ -центров, однако нагрев 200 → 250 K приводит к значительному усилению  $F$ -поглощения (2 eV), которое при дальнейшем нагреве 250 → 300 K вновь уменьшается. Параллельно с увеличением числа  $F$ -центров в области температуры 200 → 250 K происходит значительное уменьшение числа  $Ag^0$ -центров. Окончательное разрушение  $Ag^0$ -центров наблюдается лишь в области температур 375–390 K и сопровождается свечением  $Ag^+$ -центров (4.3 eV).

Коррелированное изменение числа  $F$ - и  $Ag^0$ -центров при нагреве 200 → 250 K связано с прыжковой диффузией  $V_K$ -центров к  $Ag^0$ -центрам с последующим туннельным переносом электрона с  $Ag^0$ -центра к  $V_K$ -центру и образованием АЛЭ вблизи  $Ag^+$ -центра. Последующий

безызлучательный распад АЛЭ приводит к эффективно-му рождению  $F-H$ -пары. Неподвижный  $F$ -центр остается вблизи  $Ag^+$  (на расстоянии туннельного переноса электрона в  $Ag^0-V_K$ -паре). Высокоподвижный  $H$ -центр стабилизируется при 200–250 К на бивакансии ( $v_a v_c$ ) с образованием  $V_F$ -центра ( $v_c h$ ). При  $T \geq 260$  К  $V_F$ -центры, как было отмечено, приобретают прыжковую подвижность и частично рекомбинируют с  $F$ -центрами, что и уменьшает их число в области температур 260–280 К.

При нагреве  $X$ -облученного при 180 К кристалла  $RbCl:Ag$  был изучен спектральный состав пиков ТСЛ. В области пика 230 К доминирует свечение 2.35 eV, близкое по спектру к  $\pi$ -свечению АЛЭ (2.23 eV). Свечение 2.35 eV связано с излучательным распадом АЛЭ, создаваемых вблизи  $Ag^+$  при туннельном переносе электрона от  $Ag^0$ -центра к приближающемуся к нему  $V_K$ -центру. Свечение при такой  $h-e$ -рекомбинации сохраняет высокую эффективность даже при 240 К, хотя  $\pi$ -свечение 2.23 eV АЛЭ, созданного при  $e-h$ -рекомбинации, полностью потушено в  $RbCl$  уже при 25 К [29].

Спектр люминесценции в области пика ТСЛ 230 К в  $RbCl:Ag$  не содержит свечения  $Ag^+$ -центров (4.3 eV), эффективно возникающего в области пика 380 К. В области размораживания прыжковой диффузии  $V_K$ -центров при нагреве 200  $\rightarrow$  250 К в наших кристаллах  $RbCl:Ag$  не обнаружен поток электронов, освобождающихся из каких-либо примесных ловушек. Такие электроны могли бы при локализации на одиночных анионных вакансиях создавать новые  $F$ -центры.

На рис. 5 приведены некоторые зарегистрированные нами спектры индуцированного  $X$ -облучением при 85 К поглощения  $RbCl:Ag$  в области 1.8–5 eV. Принимая силы осциллятора для  $F$ - и  $Ag^0$ -центров равными единице, мы сравнили интегральное поглощение в области  $F$ - и  $Ag^0$ -полос, имеющих при температуре измерений (85 К) максимумы 2.02 и 3.0 eV и полуширины 0.19 и 0.42 eV, до и после прогрева 85  $\rightarrow$  240 К. Во время такого прогрева в кристалле полностью отжигаются также  $V_K$ -центры (полоса с максимумом 3.4 eV и полушириной 0.76 eV). Отношение числа создаваемых при нагреве  $F$ -центров к числу разрушаемых в этом же процессе  $Ag^0$ -центров  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag} \geq 0.25$ . При  $h-e$ -процессе в  $RbCl:Ag$  не менее 25% рекомбинирующих  $Ag^0-V_K$ -пар превращается в стабильные  $F-H$ -пары.

Мы провели сравнение эффективностей этого процесса и создания  $F-H$ -пар при 180 К при подсветке  $X$ -облученного кристалла фотонами 3 eV, вызывающими фотоионизацию  $Ag^0$ -центров и последующую рекомбинацию электронов проводимости с релаксированными  $V_K$ -центрами. В последнем случае мы получили  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag} \leq 0.02$ . Обусловленные прыжковой диффузией рекомбинации  $V_K$  с  $Ag^0$  оказались на порядок более эффективными для создания стабильных  $F-H$ -пар, чем рекомбинации электронов проводимости с  $V_K$ -центрами. Последний процесс детально изучался в  $KCl:Ag$  [43] и в  $KCl:Ti$  [44] при 4.2 К. По изменению сигналов ЭПР

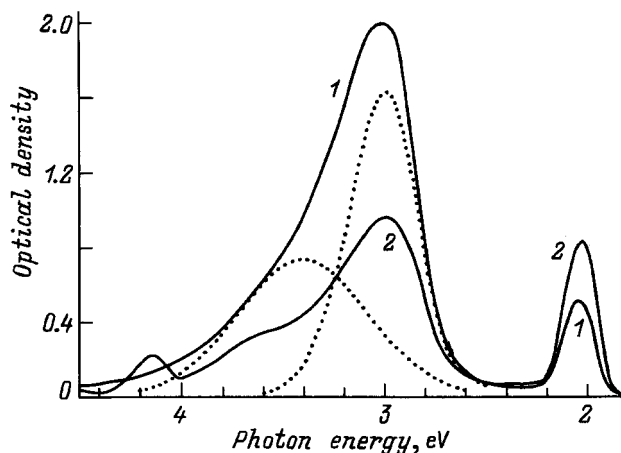


Рис. 5. Спектры поглощения при 85 К после  $X$ -облучения  $RbCl:Ag$  при 85 К в течение 80 min (1) и после прогрева до 240 К (2). Показано разложение (1) на составляющие полосы поглощения  $V_K$ - и  $Ag^0$ -центров.

$V_K$ - и  $H$ -центров было показано, что после оптической ионизации части  $Ag^0$ - или  $Tl^0$ -центров и последующей рекомбинации электронов проводимости с полностью релаксированными  $V_K$ -центрами отношение изменений числа  $H$ - и  $V_K$ -центров  $\Delta N_H / \Delta N_V \leq 0.005$ . Аналогичный результат был получен и после облучения при 80 К.

Мы осуществили предварительные эксперименты с  $X$ -облученными при 175 К кристаллами  $KCl:Ag$ . При термическом отжиге  $V_K$ -центров (180–240 К) мы наблюдали коррелированное возрастание числа  $F$ -центров и уменьшение числа  $Ag^0$ -центров с эффективностью  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag} = 0.08$ . Однако в  $KCl:Ag$  и оптическая ионизация  $Ag^0$ -центров с последующей рекомбинацией электронов проводимости с  $V_K$ -центрами обеспечивает  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag} \cong 0.1$ .

На рис. 6 мы схематически сравнили для  $RbCl:Ag$  рекомбинацию электронов проводимости (при оптической ионизации  $Ag^0$ -центров) с  $V_K$ -центрами (случай  $a$ ,  $e-h$ -рекомбинация) и рекомбинацию подвижных  $V_K$ -центров с электронами  $Ag^0$ -центров (случай  $b$ ,  $h-e$ -рекомбинация). На упрощенной энергетической схеме изображены зона проводимости (СВ) и валентная зона (VB). В зоне запрещенных энергий облученного  $RbCl:Ag$  изображено состояние автолокализованной дырки (1), а также два состояния АЛЭ (2, 3), образующегося при рекомбинации электрона проводимости с  $V_K$ -центром. Из состояния 3 в состояние 1 система (в случае  $a$ ) может попасть по крайней мере двумя путями. Безызлучательные переходы  $3 \rightarrow 1$  в этой модели сопровождаются в основном выделением тепла ( $Q$ ). Каскадные переходы  $3 \rightarrow 2 \rightarrow 1$  в основном ведут к рождению  $F-H$ -пар. В случае  $b$  ситуация существенно изменяется. Из расположенного на 2.5–3 eV ниже дна зоны проводимости основного уровня  $Ag^0$ -центра электрон не может туннелировать на расположенный выше уровень 3, но может перейти уровень 2. Последующий

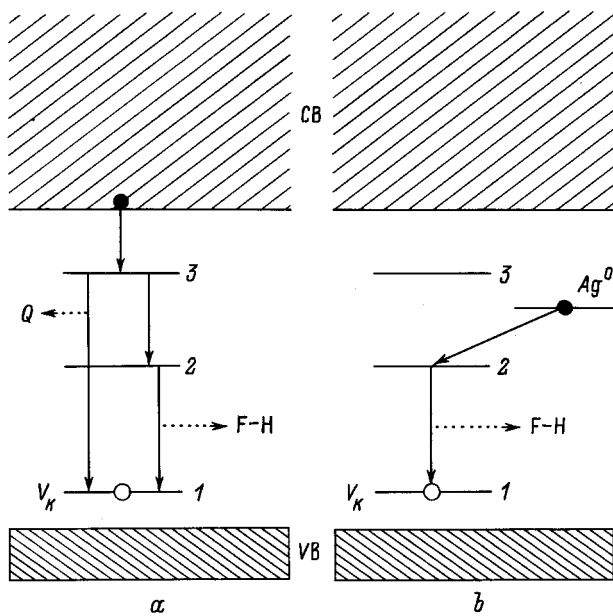


Рис. 6. Упрощенная энергетическая схема кристалла RbCl:Ag.

безызлучательный переход  $2 \rightarrow 1$  ведет к созданию  $F-H$ -пар. В случае  $b$  система минует состояние  $3$ , где велика вероятность тепловыделения из-за переходов  $3 \rightarrow 1$ . Это, по-видимому, и обеспечивает высокие значения  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag} \geq 0.25$  в случае  $b$  по сравнению с низкими величинами  $\Delta N_F / \Delta N_{Ag}$  для случая  $a$ . Отметим, что переход  $2 \rightarrow 1$  в RbCl:Ag может осуществляться и излучательно (свечение 2.35 eV в пике ТСЛ 230 К). Варьируя глубину ловушки для электронов ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Tl^+$ ,  $In^+$  и т. д.) и основное вещество (KCl, RbCl, CsCl), можно изменять взаимное расположение уровней локализованного на примеси электрона и состояний АЛЭ (2, 3).

Отметим, что приведенная на рис. 6 схема не учитывает сложной электронно-колебательной структуры состояний АЛЭ, а также электронно-колебательной структуры  $Ag$ -центров и ее перекрытия с СВ. Реальная структура АЛЭ с учетом их одногалогидных состояний [45] и двух сортов двухгалогидных состояний (см., например, [8,10]) слишком сложна, чтобы ее уверенно учесть без дальнейшего детального изучения.

В оптимальных условиях при длительном облучении легированных кристаллов процесс создания  $F-H$ -пар около фиксированного примесного иона вследствие рекомбинации подвижных  $V_K$ -центров с локализованными на глубоких ловушках электронами может осуществляться многократно. Такое каталитическое действие примесных ионов может в принципе обусловить образование локальных групп дефектов. При эффективном уходе высокоподвижных  $H$ -центров от "затравочного"  $Ag^+$ -центра после многих циклов (захват электрона  $Ag^+$ -центром с образованием  $Ag^0 \rightarrow$  туннельный перенос электрона с  $Ag^0$  на приближающийся  $V_K$ -центр  $\rightarrow$  распад образующегося АЛЭ около  $Ag^+$  с образованием  $F-H$ -пары вблизи фикси-

рованного примесного иона  $Ag^+$ ) может накопиться большое число  $F$ -центров. При благоприятных условиях скопление  $F$ -центров может затем, например, превратиться в малую коллоидальную частицу примесного металла. Такие процессы в ЩГК много лет изучают при больших дозах облучения (см., например, [46]) с учетом интересных феноменологических теорий [47,48]. Однако природа затравочных дефектов для начальной стадии таких процессов пока не выяснена. Мы обращаем внимание на возможную роль глубоких ловушек для электронов и многократных дырочно-электронных рекомбинаций с рождением дефектов Френкеля в образовании локальных групп точечных дефектов и макродефектов в облученных кристаллах.

Настоящая работа выполнена в рамках гранта Научного фонда Эстонии № 1931.

Мы благодарим М. Кирма и И. Мартинсона за помощь в осуществлении некоторых экспериментов с синхротронным излучением, а также весьма признательны К. Шварцу за обсуждение обнаруженного эффекта и его возможных следствий для радиационной физики кристаллов.

## Список литературы

- [1] Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдыя, М.А. Эланго. ФТТ **6**, 8, 2256 (1964).
- [2] W.C. Röntgen, A.F. Ioffe. Ann. Phys. **64**, 1 (1921).
- [3] H. Rabin, C.C. Kik. Phys. Rev. **117**, 1005 (1960).
- [4] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. УФН **122**, 223 (1977).
- [5] N. Itoh, K. Tanimura. J. Phys. Chem. Sol. **51**, 7, 717 (1990).
- [6] Ch. Lushchik, A. Lushchik, E. Vasil'chenko. In: Defects in Insulating Crystals / Ed. V.M. Tuchkevich and K.K. Shvarts. Zinatne, Riga, Springer-Verlag, Berlin (1981). P. 323-342.
- [7] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [8] K.S. Song, R.T. Williams. Self-trapped Excitons. Springer-Verlag, Berlin (1993). 406 p.
- [9] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика **11**, 5 (1996).
- [10] H. Fujiwara, T. Suzuki, K. Tanimura. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 923 (1997).
- [11] W. Kanzig, T.O. Wudruff. Phys. Rev. **109**, 1, 220 (1958).
- [12] Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик, Н.А. Соовик, М.М. Тайиров. ФТТ **23**, 2, 481 (1981).
- [13] A.Ch. Lushchik, A.G. Frorip. Phys. Stat. Sol. (b) **161**, 525 (1990).
- [14] Ch. Lushchik, Y. Kolk, A. Lushchik, M. Tajirov, E. Vasil'chenko. Phys. Stat. Sol. (b) **114**, 103 (1982).
- [15] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko. J. Nucl. Instr. Meth., in press (1998).
- [16] Ch. Lushchik, I. Jack. Acta Phys. Pol. **26**, 3-4, 203 (1964).
- [17] C.J. Delbecq, Y. Toyozawa, P.H. Juster. Phys. Rev. **B9**, 10, 4497 (1974).
- [18] Н.Е. Лущик, А.А. Маароос, О.А. Никифорова, А.Г. Фрорип, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **61**, 7 (1987).

- [19] Ч.Б. Лушик, Н.Е. Лушик, Т.А. Соовик, Л.А. Пиногорова, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **31**, 160 (1966).
- [20] P.W.M. Jacobs, M.L. Vernon. *J. Phys. Chem. Sol.* **58**, 6, 1007 (1997).
- [21] И.А. Кудрявцева, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лушик, Ч.Б. Лушик, Л.А. Пунг. ФТТ **38**, 2, 527 (1996).
- [22] A. Lushchik, E. Feldbach, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. *Phys. Rev.* **B50**, 9, 6500 (1994).
- [23] E. Feldbach, M. Kamada, M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson. *Phys. Rev.* **B56**, 21, (1997).
- [24] С.Г. Зазубович, Г.Г. Лийдя, Н.Е. Лушик, Ч.Б. Лушик. Изв. АН СССР. Сер. физ. **29**, 3, 373 (1965).
- [25] Ч.Б. Лушик, Е.А. Васильченко, Ю.В. Колк, Н.Е. Лушик. Тр. ИФ АН ЭССР **54**, 38 (1983).
- [26] Н.Е. Лушик, Т. Кукетаев. Опт. и спектр. **25**, 6, 889 (1968).
- [27] A. Niilisk, A. Laisaar. *Phys. Stat. Sol.* **33**, 2, 851 (1969).
- [28] S. Kapphan, F. Lüty. *Phys. Rev.* **B6**, 4, 1537 (1969).
- [29] А.Ч. Лушик, Ю.В. Колк, А.Г. Фрорип. Тр. ИФ АН ЭССР **57**, 7 (1985).
- [30] A.V. Kunz. *Phys. Rev.* **B26**, 4, 2056 (1982).
- [31] E. Goovaerts, J. Andriessen, S.V. Nistor, D. Schoemaker. *Phys. Rev.* **B24**, 1, 29 (1981).
- [32] S.V. Nistor, E. Goovaerts, B.R. Yang, D. Schoemaker. *Phys. Rev.* **B28**, 3, 1219 (1983).
- [33] Ю.В. Колк, А.Ч. Лушик. ФТТ **28**, 5, 1432 (1986).
- [34] Ch. Lushchik, A. Elango, R. Gindina, L. Pung, A. Lushchik, A. Maarooos, T. Nurakhmetov, L. Ploom. *Semiconductors and Insulators* **5**, 2, 133 (1980).
- [35] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик, А. Баймаханов. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук, **5**, 41 (1987).
- [36] Ч.Б. Лушик, Х.Ф. Кяэмбре, Ю.Л. Луканцевер, Н.Е. Лушик, Э.С. Тийслер, И.В. Як. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 5, 869 (1969).
- [37] E. Vasil'chenko, E. Sarmukhanov, A. Elango. *Phys. Stat. Sol. (b)* **185**, 189 (1994).
- [38] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, I. Martinson. *Phys. Rev.* **B52**, 14, 10069 (1995).
- [39] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, I. Martinson, E. Vasil'chenko. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **79**, 39-42 (1996).
- [40] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, E. Vasil'chenko, Ch. Lushchik. *Science Forum* **239–241**, 581 (1997).
- [41] А.Ч. Лушик, Л.А. Пунг, Ю.Ю. Халдре, Ю.В. Колк. Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение **4**, 89 (1981).
- [42] Ч.Б. Лушик, Е.А. Васильченко, И.А. Кудрявцева, М.М. Кирм, А.Ч. Лушик. Изв. вузов. Физика **11**, 30 (1996).
- [43] А.Ч. Лушик, Ю.В. Колк, Ю.Ю. Халдре. Тр. ИФ АН ЭССР **53**, 193 (1982).
- [44] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik. *Phys. Stat. Sol. (a)* **86**, 219 (1984).
- [45] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик, Е.А. Васильченко, Ф.А. Савихин. ФТТ **37**, 2, 525 (1995).
- [46] К.К. Шварц, Ю.А. Экманис. Диэлектрические материалы. Радиационные процессы и радиационная стойкость. Зинатне, Рига (1989).
- [47] И.М. Лифшиц, В.В. Слезов. ЖЭТФ **35**, 2, 479 (1958).
- [48] A.V. Lidiard. *Comm. Sol. Stat. Phys.* **8**, 4, 73 (1978).