

## Дислокационная спектроскопия кристаллов

© С.З. Шмурак

Институт физики твердого тела Российской академии наук,  
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

E-mail: shmurak@issp.ac.ru

(Поступила в Редакцию 5 марта 1999 г.)

В окончательной редакции 21 апреля 1999 г.)

Предложен новый метод изучения энергетических характеристик дислокаций, основанный на исследовании взаимодействия движущихся дислокаций с направленно вводимыми электронными и дырочными центрами. Проведены исследования щелочно-галогидных кристаллов KCl, NaCl, KBr, LiF и KI, содержащих электронные  $F$ - и дырочные  $V_K$ - и  $Me^{++}$  ( $Cu^{++}$ ,  $Ag^{++}$ ,  $Pt^{++}$ ,  $In^{++}$ )-центры. Исследование температурной зависимости взаимодействия дислокаций с  $F$ -центрами позволило определить положение электронной дислокационной зоны (ЭДЗ) в зонной схеме кристалла. В KCl ЭДЗ удалена от дна зоны проводимости на  $\approx 2.2$  eV. Показано, что дислокации переносят дырки от центров, расположенных ниже дырочной дислокационной зоны (ДДЗ) ( $X^+$ ,  $In^{++}$ ,  $Pt^{++}$ ,  $V_K$ ), на центры, лежащие выше ДДЗ, ( $Cu^+$ ,  $Ag^+$ )-центры. Такой процесс не зависит от температуры. Определено положение ДДЗ в зонной схеме кристалла, в кристалле KCl она удалена от вершины валентной зоны на  $\approx 1.6$  eV. Определены эффективные радиусы взаимодействия дислокаций с электронными  $F$ - и дырочными  $X^+$ ,  $V_K$ ,  $Pt^{++}$ -центрами.

Как известно, дислокации оказывают существенное влияние на спектр электронных состояний кристалла, что приводит к изменению многих физических свойств (электрических, оптических и магнитных) кристалла.

Целый ряд процессов стимулируется движущимися дислокациями. При движении дислокаций в окрашенных щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) наблюдается эмиссия фотонов и электронов, происходит уничтожение одних, например,  $F^-$ ,  $V_K$ - и рождение других ( $Cu^{++}$ ,  $Ag^{++}$ )-центров [1–4]. В кристаллах ZnS движущиеся дислокации приводят к возникновению дислокационного тока, всплесковой и стационарной деформационной люминесценции, эмиссии электронов, нечетному по полю электропластическому эффекту, структурным перестройкам кристалла [5–7].

Для установления механизмов, определяющих влияние дислокаций на физические свойства кристаллов, необходимо, в первую очередь, понять, каким образом дислокации изменяют энергетический спектр кристалла. К сожалению, несмотря на большое количество работ по влиянию дислокаций на физические свойства кристаллов, информация об энергетических характеристиках дислокаций крайне скудна.

В настоящей работе предлагается новый метод определения энергетических характеристик дислокаций, основанный на исследовании взаимодействия дислокаций с направленно вводимыми в ЩГК центрами. В кристалле создаются электронные и дырочные центры, энергетические характеристики которых известны. Затем исследуются температурные зависимости изменения концентрации введенных центров после взаимодействия с ними движущихся дислокаций. В этом процессе электронные и дырочные центры являются "энергетическими" резервными метками. Эта методика позволяет получить информацию об энергетических параметрах электронной и дырочной дислокационных зон в зонной схеме кристал-

ла. Достоинством обсуждаемого метода является также то, что таким способом определяются энергетические характеристики движущихся дислокаций, свободных от декорирующих их в неподвижном состоянии примесей.

### 1. Взаимодействие дислокаций с электронными и дырочными центрами в ионных кристаллах

Теоретическое рассмотрение влияния такой сложной системы как дислокация на спектр электронных состояний является очень трудной задачей даже для щелочно-галогидных кристаллов, в которых подробно исследован спектр зонных состояний и известны структуры дислокаций.

Квантово-механический расчет, выполненный рядом авторов [8,9], показывает, что на дислокациях существуют связанные состояния и электронов, и дырок. Однако к величинам энергий связи, определенным в этих работах, нужно относиться лишь как к оценке по порядку величины, так как в работах используется приближение короткодействующего (деформационного) потенциала. В то же время оценки показывают, что радиус связанного состояния носителей оказывается порядка постоянной решетки, когда исходное приближение неприменимо. Поэтому экспериментальное изучение энергетических характеристик дислокаций, полученных на основе исследования взаимодействия движущихся дислокаций с электронными и дырочными центрами, представляет значительный интерес для физики твердого тела.

При движении дислокации она непременно взаимодействует с электронными и дырочными центрами. Очевидно, что если энергетический уровень электронного центра (ЕС) расположен выше электронной дислокационной зоны ( $D_e$ ), то электрон с ЕС будет захвачен дислокацией.

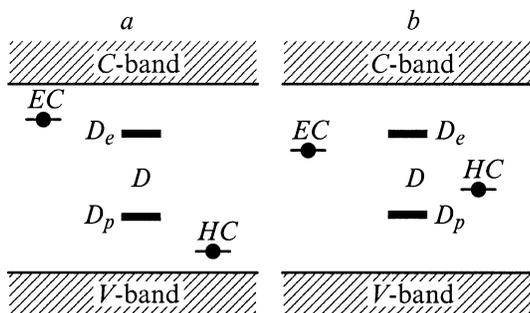
Этот процесс не требует активации, так как электрону выгодно опуститься на более низко расположенное состояние. В то же время дырке выгодно "всплыть" в зонной схеме кристалла. Поэтому, если дырочная дислокационная зона ( $D_F$ ) будет расположена выше дырочного центра (HC), то процесс захвата дырки дислокацией также не будет требовать энергии активации. Описанные безактивационные процессы изображены на рис. 1, а. Экспериментальным проявлением описанных процессов является независимое от температуры уменьшение концентрации электронных и дырочных центров после пластической деформации образца.

На рис. 1, б представлено расположение дырочных и электронных центров, при взаимодействии с которыми захват дислокациями электронов и дырок требует энергии активации. В этом случае число разрушенных дислокациями центров будет зависеть от температуры, при которой производится деформация кристалла.

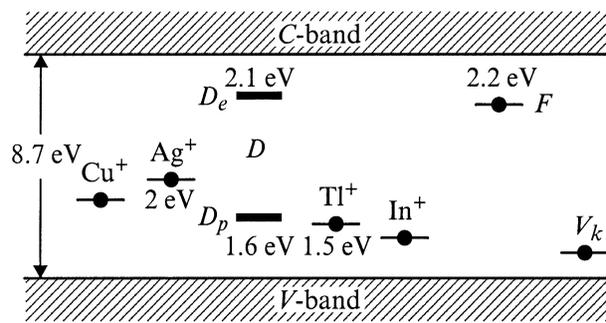
Таким образом, электронные и дырочные центры являются своеобразными "энергетическими" метками, исследуя взаимодействие с которыми можно определить энергетические характеристики дислокаций в щелочно-галогенидных кристаллах.

В ЩГК известно около 30 типов различных центров, определены их энергетические характеристики. При исследовании взаимодействия дислокаций с электронными и дырочными центрами выбирались простейшие типы центров, которые не влияют на движение дислокаций. Варьируя температуру, при которой вводились центры, концентрацию примесей (Cu, Tl, Ag, In), а также дозу облучения, мы могли контролируемым образом вводить электронные  $F$ -центры и дырочные  $V_K$ ,  $Cu^{++}$ ,  $Tl^{++}$ ,  $Ag^{++}$ ,  $In^{++}$ -центры [1]. Электронные и дырочные центры создавались при облучении кристаллов на источнике  $\gamma$ -квантов  $Co^{60}$ .

Облучение при 300 К создает электронные  $F$ -центры. Дырки ( $p$ ) в кристаллах, легированных одной примесью ( $Me^+$ ), распределяются между активаторными  $Me^+$ -центрами и мелкими, оптически неактивными  $X$ -центрами. Число  $X^+$  ( $Xp$ )- и  $Me^{++}$  ( $Me^+p$ )-центров



**Рис. 1.** Схематическое расположение электронных (EC) и дырочных (HC) центров относительно дислокационных зон. а — захват дислокацией электронов и дырок не требует активации. б — захват дислокацией электронов и дырок — термически активируемый процесс.



**Рис. 2.** Энергетическое положение некоторых центров в зонной схеме кристалла KCl.

легко определить, решая систему кинетических уравнений, описывающих этот процесс.

При  $n_p \ll n_a, n_p \ll n_X^0$

$$n_a = \frac{W_a n_a^0 n_p}{W_a n_a^0 + W_X n_X^0}, \quad n_X = \frac{W_X n_X^0 n_p}{W_a n_a^0 + W_X n_X^0},$$

где  $n_a^0, n_X^0$  — число  $Me^+$ - и  $X$ -центров;  $W_a, W_X$  — вероятности захвата дырок  $Me^+$ - и  $X$ -центрами;  $n_p$  — число дырок,  $n_a, n_X$  — число  $Me^+$ - и  $X^+$ -центров.

Если  $W_a n_a^0 \gg W_X n_X^0$ , то  $n_a \approx n_p$ , т.е. практически все дырки захватываются  $Me^+$ -центрами. При  $n_p > n_a^0 + n_X^0$  заполняются все  $X$ - и  $Me^+$ -центры.

Если  $n_p > n_a^0, n_p - n_a^0 < n_X^0$ , но  $(n_p - n_a^0)W_a/W_X > n_X^0$ , то дырки вначале захватываются  $Me^+$ -центрами, а затем распределяются между  $X$ - и  $Me^+$ -ионами. Их конечные концентрации  $n_X \approx n_p - n_a^0, n_a \approx n_a^0$ .

Таким образом, меняя дозу облучения ( $n_p$ ) и концентрацию активатора  $n_a$ , можно в широких пределах изменять число  $Me^+$ - и  $X^+$ -центров.

Исследования взаимодействия дислокаций с электронными центрами проводились, как правило, в условиях, когда  $W_a n_a^0 \gg W_X n_X^0$ , а с дырочными, когда  $W_a n_a^0 < W_X n_X^0$ .

При легировании образца двумя примесями ( $Me_1^+$  и  $Me_2^+$ ) их концентрации  $n_{a1}^0$  и  $n_{a2}^0$  подбирались так, чтобы выполнялось условие:  $W_{ai} n_{ai}^0 \gg W_X n_X^0$  ( $i = 1, 2$ ). В этом случае дырки будут распределяться между активаторными  $Me_1^+$ - и  $Me_2^+$ -центрами. Схематическое расположение некоторых центров в зонной схеме кристалла представлено на рис. 2.

В настоящей работе энергетические характеристики дислокаций будут определяться с использованием полученных нами в работах [1,2,4,5,10,11] экспериментальных данных.

## 2. Взаимодействие дислокаций с электронными центрами

Исследование контура  $F$ -полосы поглощения до и после деформации показало, что пластическая деформация приводит к уменьшению количества  $F$ -центров — "про-

светлению” кристалла [2,3]. Изменение числа  $F$ -центров в зависимости от степени деформации представлено на рис. 3. Как видно из рисунка, по крайней мере, до  $\varepsilon \approx 8\%$  в исследованных нами кристаллах наблюдается линейная зависимость между числом уничтоженных  $F$ -центров и величиной деформации. Поскольку пластическая деформация обусловлена движением дислокаций, то разрушение  $F$ -центров — результат взаимодействия дислокаций ( $D$ ) с  $F$ -центрами. Схематически этот процесс можно описать следующим образом:  $D + F \rightarrow e_d$ , где  $e_d$  — электрон, захваченный дислокацией.

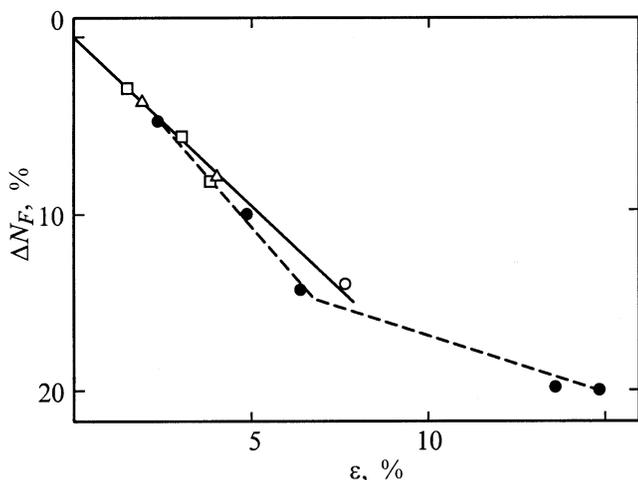
В соответствии с высказанными выше представлениями для определения положения электронной дислокационной зоны в зонной схеме кристалла, необходимо исследовать температурную зависимость числа уничтоженных дислокациями  $F$ -центров  $\Delta N_F = \Delta N(T)$ .

Однако  $\Delta N_F$  быстро уменьшается при понижении  $T$ , и так как уже при  $T = 300$  К  $\Delta N_F$  мало, то измерение температурной зависимости  $\Delta N_F$  возможно с большой погрешностью. Более точный характер изменения  $\Delta N_F = \Delta N(T)$  можно определить по измерению температурной зависимости люминесценции, возникающей при деформации легированных  $Me^+$ -ионами окрашенных ЦГК. Деформационная люминесценция (ДЛ) протекает в два этапа

- 1)  $D + F \rightarrow e_d$ ,
- 2)  $e_d + Me^{++} \rightarrow (Me^+)^* \rightarrow Me^+ + h\nu_{Me^+}$ . (1)

На первом этапе, уже обсуждавшемся выше, дислокации захватывают электроны, которые затем рекомбинируют с дырками, локализованными на  $Me^+$ -центрах, возбуждая внутрицентровую люминесценцию активатора ( $h\nu_{Me^+}$ ).

Для всех исследованных кристаллов интенсивность ДЛ ( $J$ ) экспоненциально уменьшается при понижении



**Рис. 3.** Изменение числа  $F$ -центров в зависимости от степени деформации кристаллов KCl, облученных на источнике  $\gamma$ -квантов  $Co^{60}$  (доза  $2 \times 10^5$  rad) при 300 К. Светлые символы — данные, полученные в [1,2]. Темные — полученные в [3].

**Таблица 1.** Энергия активации ДЛ ( $\Delta U$ ) и энергия связи электрона на дислокации ( $U_e$ ). Точность определения  $\Delta U - 0.01$  eV

Кристалл	Активатор	$\Delta U$ , eV	$U_e$ , eV
KCl	Cu	0.08	2.1
	Ag	0.09	
	Tl	0.78	
	Специально нелегирован	0.06–0.1*	
KBr	Cu	0.13	1.85
NaCl	Cu	0.11	2.55
KI	Tl	0.05	1.73
LiF	Специально нелегирован	0.1	4.83

Примечание. \* Данные, полученные в работе [3], остальные — из работы [10].

температуры (табл. 1)

$$J = J_0 \exp(-\Delta U/kT).$$

Как следует из таблицы, энергия активации  $\Delta U$  для данного типа кристалла не изменяется при замене активатора, хотя энергетические положения уровней активаторов Ag, Cu, Tl различны. Это позволяет сделать вывод о том, что только первый этап ДЛ — процесс взаимодействия дислокаций с  $F$ -центрами — является термически активируемым процессом и определяет температурную зависимость ДЛ. Поэтому экспериментально определенная энергия активации  $\Delta U$  соответствует разности энергий между состояниями электрона на  $F$ -центре ( $U_F$ ) и дислокации ( $U_E$ )  $\Delta U = U_F - U_E$ . Значит, электронная дислокационная зона расположена на  $\Delta U$  выше уровня  $F$ -центра (табл. 1).

### 3. Эффективный радиус взаимодействия дислокаций с $F$ -центрами

Число  $F$ -центров, разрушенных движущимися дислокациями ( $\Delta N_F$ ), определяется соотношением

$$\Delta N_F = S r_F N_F, \tag{2}$$

где  $S$  — площадь, обметаемая дислокациями;  $r_F$  — эффективный радиус взаимодействия дислокаций с  $F$ -центрами;  $N_F$  — концентрация  $F$ -центров. Поскольку величина пластической деформации

$$\varepsilon = Sb/2\Omega, \tag{3}$$

где  $b$  — вектор Бюргера дислокации,  $\Omega$  — объем кристалла, то из (2) и (3) находим

$$r_F = b\Delta N_F / 2\varepsilon N_F \Omega. \tag{4}$$

Значения  $r_F$  при разных  $\varepsilon$  представлены в табл. 2 [10].

**Таблица 2.** Зависимость эффективного радиуса разрушения дислокациями  $F$ -центров от величины деформации для кристаллов KCl при 300 К

$\varepsilon$ , %	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9	1.5	2.1	3	3.8	4.1	7.8	15
$r_F/b$	0.9	0.8	1.0	1.1	0.8	0.9	0.8	1	1.0	0.9	0.9	0.7

Примечание. Точность определения  $r_F/b = 20\%$ ,  $N_F = 3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

**Таблица 3.** Зависимость относительного числа рожденных  $Me^{++}$ -центров ( $N_a$ ) в кристаллах KCl–Ag и KCl–Cu от температуры

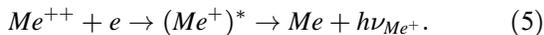
$T$ , К	300	250	200	180	150	110
$N_{Ag}$ , отн. ед.	1	0.9	1.1	1.05	1	0.95
$N_{Cu}$ , отн. ед.	1	1.2	1.07	1.2	1	1

Примечание. Точность определения  $N_a = 20\%$ .

Как следует из таблицы, величина  $r_F$  в пределах точности эксперимента не зависит от  $\varepsilon$  и равна примерно постоянной решетке при 300 К. Таким образом, при комнатной температуре дислокации захватывают электроны из  $F$ -центров в электронную дислокационную зону из области с поперечным сечением, равным примерно постоянной решетке.

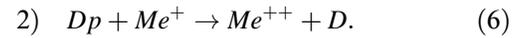
#### 4. Взаимодействие дислокаций с дырочными центрами

Дырки, рождающиеся в процессе облучения ЩГК ионизирующим излучением (при 300 К), захватываются, как отмечалось выше, на мелкие оптически неактивные ловушки,  $X$ -центры [1], и активаторные  $Me^+$ -центры. Изменяя концентрацию активатора и дозу облучения, можно направленным образом варьировать концентрацию  $X^+$ - и  $Me^+$ -центров. При освещении окрашенного кристалла  $F$ -светом  $F$ -электроны, рекомбинируя с дырками, локализованными на оптически активных  $Me^+$ -центрах, возбуждают активаторное свечение



Деформация кристаллов KCl, KBr, NaCl и KI, легированных  $Me^+$  ( $Ag^+$ ,  $Cu^+$ ,  $Tl^+$ ,  $In^+$ )-ионами при 300 К приводит к увеличению интенсивности активаторного свечения ( $J_a$ ), стимулированного  $F$ -светом. Вначале  $J_a$  быстро увеличивается с ростом деформации, а затем, при  $\varepsilon \approx 2.5\%$ , достигает насыщения. Этот процесс, названный нами деформационной сенсibilизацией (ДС), имеет дислокационную природу и протекает в два этапа [11]. На первом этапе дислокации захватывают дырки ( $p$ ) из оптически неактивных, мелких дырочных ловушек  $X^+$ -центров (обозначим их  $P^+$ ), а затем переносят их

к  $Me^+$ -центрам (второй этап ДС).



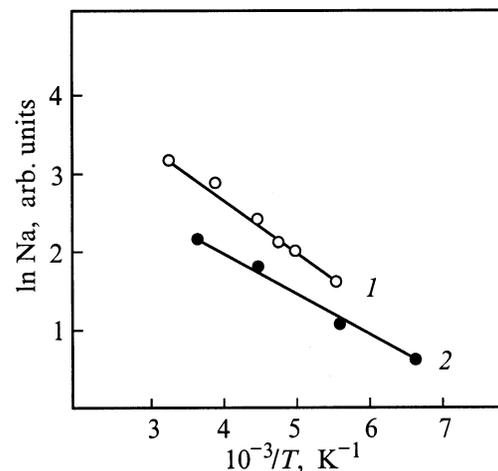
Число рожденных при деформации  $Me^+$ -центров определялось по описанной в [11] методике. Производилась регистрация числа квантов света ( $N_\nu$ ), изученных в полосе, соответствующей свечению активатора, при освещении деформированного образца светом до тех пор, пока интенсивность активаторного свечения, стимулированного  $F$ -светом, не достигала исходного значения — до деформации. Очевидно, что число возникающих при деформации  $Me^{++}$ -центров при использовании описанной методики равно  $N_a = N_\nu \eta^{-1}$ , где  $\eta$  — квантовый выход внутрицентральной люминесценции.

Исследование температурной зависимости ДС — числа рожденных при деформации  $Me^{++}$ -центров — показало, что для кристаллов KBr–Cu, KI–Tl, а также KCl–Cu и KCl–Ag процесс ДС в интервале температур 77–300 К не зависит от температуры (табл. 3).

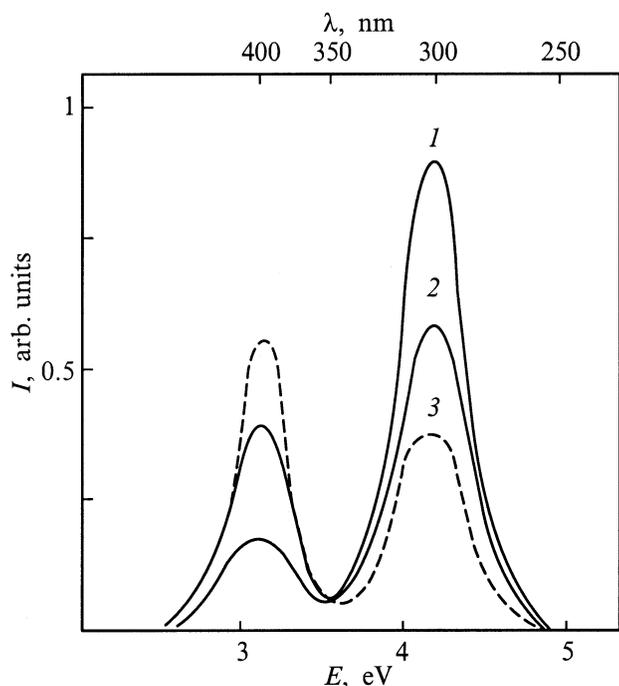
В то же время в кристаллах KCl, легированных Tl и In, число рожденных при деформации  $Me^{++}$ -центров экспоненциально уменьшается при понижении  $T$  (рис. 4). Энергия активации ДС для кристаллов KCl–Tl и KCl–In равна соответственно 0.06 и  $0.045 \pm 0.020$  eV.

В соответствии с развитыми выше соображениями на основании температурных зависимостей ДС можно определить положение дырочной дислокационной зоны (ДДЗ) в зонной схеме кристалла. ДДЗ расположена ниже уровней  $Cu^+$ - и  $Ag^+$ -центров и выше уровней  $Tl^+$ - и  $In^+$ -центров на 0.06 и 0.045 eV.

На основании имеющихся экспериментальных данных [12,13] можно сделать вывод о том, что уровни  $Ag^+$ - и  $Cu^+$ -центров в кристаллах KCl удалены соответственно на  $\approx 2$  и  $\approx 1.7$  eV от вершины валентной



**Рис. 4.** Температурные зависимости числа рожденных при деформации  $Me^{++}$ -центров в легированных кристаллах KCl, облученных  $\gamma$ -квантами (доза  $2 \times 10^5$  рад). 1 — кристалл KCl–In, 2 — KCl–Tl.



**Рис. 5.** Изменение спектра *F*-стимулированной люминесценции кристаллов KCl–Cu–Tl при пластической деформации. Кристаллы облучались на источнике  $\gamma$ -квантов  $\text{Co}^{60}$ , доза  $2 \times 10^5 \text{ rad}$ ,  $T = 300 \text{ K}$ . 1 — недеформированный кристалл, 2,3 — после деформации 3 и 8% соответственно.

зоны. Хотя точное положение уровня таллия в зонной схеме кристалла неизвестно, из анализа приведенных в работах [14] данных можно сделать вывод о том, что он удален на  $\approx 1.5\text{--}1.7 \text{ eV}$  от вершины валентной зоны. Значит, дырочная дислокационная зона расположена на  $\approx 1.6 \text{ eV}$  выше потолка валентной зоны в кристалле KCl.

Если эти утверждения верны, то, вводя в кристалл два активатора ( $a_1$  и  $a_2$ ), уровень одного из которых расположен выше, а другого ниже ДДЗ, можно ожидать при пластической деформации переноса дырок с нижнего ( $a_1$ ) на верхний ( $a_2$ ) уровень. Описанный процесс должен проявляться в уменьшении интенсивности  $a_1$ -полосы и возрастании интенсивности  $a_2$ -полосы в спектре стимулированной *F*-светом люминесценции (ФЛ).

Для практической реализации такого эксперимента необходимо также отсутствие перекрытия полос ФЛ активаторов  $a_1$  и  $a_2$ . Указанным условиям удовлетворяют активаторы  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  в кристаллах KCl [15]. Исследование таких образцов подтвердило высказанные выше предположения. При деформации кристаллов KCl–Cu–Tl обнаружено уменьшение числа  $\text{Pb}^{2+}$ -центров и увеличение концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов.

В спектре ФЛ исходного образца (рис. 5) наблюдаются две полосы с максимумами при 300 и 400 nm. Они совпадают со спектрами внутрицентральной люминесценции  $\text{Pb}^{2+}$ - и  $\text{Cu}^{2+}$ -центров соответственно. Значит, наблюдаемое свечение описывается схемой (5).

Пластическая деформация приводит к существенному изменению вида спектра: уменьшается интенсивность полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 300 \text{ nm}$ , соответствующей внутрицентральному свечению  $\text{Pb}^{2+}$ -центров и увеличивается интенсивность полосы с  $\lambda_{\text{max}} = 400 \text{ nm}$ , за которую ответственны  $\text{Cu}^{2+}$ -центры. Эволюция спектра протекает монотонно и полностью завершается при деформации  $\epsilon \approx 10\%$ . Описанный процесс перераспределения интенсивностей полос ФЛ в кристаллах KCl–Cu–Tl наблюдается в исследованной области температур от 100 до 300 K.

При определенных соотношениях между концентрациями активаторных  $\text{Pb}^{2+}$ - и  $\text{Cu}^{2+}$ -центров число  $\text{Pb}^{2+}$ -центров, уничтоженных в процессе деформации ( $\Delta n_{\text{Pb}}$ ), в пределах ошибки  $\approx 10\%$  равно числу рожденных  $\text{Cu}^{2+}$ -центров ( $\Delta n_{\text{Cu}}$ ). Это обстоятельство свидетельствует о том, что перенос дырок дислокациями осуществляется от  $\text{Pb}^{2+}$ - к  $\text{Cu}^{2+}$ -центрам. Равенство  $\Delta n_{\text{Cu}} = \Delta n_{\text{Pb}}$  сохраняется в области исследованных температур 100–300 K.

Отсутствие зависимости процесса ДС от температуры в кристаллах KCl–Cu–Tl свидетельствует о том, что и первый, и второй этапы ДС (6) не требуют температурной активации. Иными словами, на каждом этапе дырки "всплывают" в запрещенной зоне — и при переходе дырки от  $\text{Pb}^{2+}$ -центра в дырочную дислокационную зону, и при переходе дырок из ДДЗ на  $\text{Cu}^{2+}$ -центры.

Таким образом, эксперименты, проведенные на кристаллах KCl–Cu–Tl, подтверждают сделанные выше выводы о положении дырочной дислокационной зоны в зонной схеме кристалла (рис. 2).

### 5. Эффективный радиус взаимодействия дислокаций с дырочными центрами

Если предположить, что дислокации распределены равномерно по кристаллу, то объем, из которого дислокации захватывают дырки ( $\Omega_p$ ), равен  $\Omega_p = S r_p$  (где  $r_p$  — эффективный радиус взаимодействия дислокации с дырочными центрами). Принимая во внимание соотношение (3), получим

$$r_p = \Omega_p b / 2 \Omega \epsilon. \tag{7}$$

5.1. Взаимодействие дислокаций с  $X^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ -центрами. Как отмечалось выше, в ЩГК, легированных одним активатором (Cu, Ag, Tl и In), наблюдается увеличение числа  $\text{Me}^{2+}$ -центров в результате переноса дислокациями дырок от мелких  $X^+$ - к  $\text{Me}^{2+}$ -центрам. Процесс ДС завершается для исследованных кристаллов при  $\epsilon = \epsilon_0 \approx 2.5\text{--}3.0\%$ . При дальнейшей деформации не наблюдается увеличения числа  $\text{Me}^{2+}$ -центров. Это свидетельствует о том, что при  $\epsilon_0$  дислокации захватывают дырки, локализованные на  $X^+$ -центрах, содержащихся во всем объеме образца и  $\Omega_p = \Omega$ .

Из соотношения (7) можно определить значение эффективного радиуса взаимодействия дислокаций с  $X^+$ -центрами  $r_X \approx (20-16)b$ .

Постоянство  $\varepsilon_0$  (в пределах точности эксперимента) для кристаллов, содержащих активаторы, уровни которых расположены как выше (Cu, Ag), так и ниже (Tl или In) дырочной дислокационной зоны, свидетельствует о том, что только процесс взаимодействия дислокаций с  $X^+$ -центрами определяет кинетику дислокационной сенсibilизации в кристаллах, легированных одним из перечисленных выше активаторов. Это обстоятельство является дополнительным подтверждением того, что методика определения эффективного радиуса взаимодействия дислокаций с  $X^+$ -центрами действительно верна.

Следует отметить, что деформация ( $\varepsilon_0$ ), при которой стимулированная  $F$ -светом активаторная люминесценция достигает насыщения, для исследованных нами кристаллов, легированных одним активатором, не зависит от температуры в исследованном нами интервале  $T$  от 77 до 300 К. Значит, и  $r_X$  не зависит от  $T$ .

Из соотношения (7) также можно определить эффективный радиус взаимодействия дислокаций с  $\text{P}^{++}$ -центрами ( $r_{\text{П}}$ ). Процесс переноса дислокациями дырок от  $\text{P}^{++}$ -к  $\text{Cu}^+$ -центрам завершается при  $\varepsilon_0 \approx 8\%$ , поэтому  $r_{\text{П}} \approx 6b$ . Поскольку значение  $\varepsilon_0$  для обсуждаемого процесса не зависит от  $T$ , то и  $r_{\text{П}}$ , также как и  $r_X$ , постоянен в интервале температур 77–300 К.

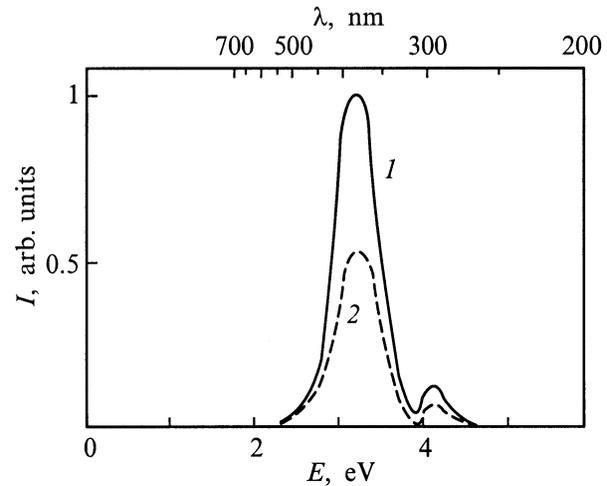
Определенный описанным выше способом эффективный радиус взаимодействия дислокаций с  $X^+$ - и  $\text{P}^{++}$ -центрами является нижней оценкой истинных значений  $r_X$  и  $r_{\text{П}}$ , так как  $r_X$  и  $r_{\text{П}}$  получены, как указывалось, в предположении, что дислокации распределены по кристаллу равномерно. Это предположение, вообще говоря, не отражает реальную ситуацию, возникающую при деформации кристалла.

Следует обратить внимание на то, что эффективный радиус взаимодействия дислокаций с дырочными  $X^+$ - и  $\text{P}^{++}$ -центрами примерно в 16 и 6 раз соответственно больше, чем с электронными  $F$ -центрами ( $r_F \approx b$ ). Это кажется естественным, так как процесс захвата электронов дислокациями из  $F$ -центров является термически активируемым, в то время как захват дырок из  $X^+$ - и  $\text{P}^{++}$ -центров не требует активации.

5.2. Взаимодействие дислокаций с  $V_K$ -центрами. В ШГК при температурах, ниже указанных в табл. 4, происходит автолокализация дырок в регулярной решетке кристалла с образованием  $V_K$ -центра [16].

**Таблица 4.** Температура, при которой  $V_K$ -центры становятся подвижными ( $T_V$ ), и энергия активации прыжковой диффузии  $V_K$ -центров ( $E_V$ )

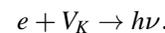
Кристалл	KCl	KBr	KI	NaCl
$T_V$ , К	170	140	90	130
$E_V$ , eV	0.53	–	0.28	–



**Рис. 6.** Влияние пластической деформации на стимулированное  $F$ -светом свечение автолокализованных экситонов в кристаллах KI, облученных  $\gamma$ -квантами при 77 К, доза облучения  $2 \times 10^5$  rad. 1 — исходный образец, 2 — после деформации 4% при 77 К.

При 77 К  $V_K$ -центры неподвижны. Выше  $T_V$   $V_K$ -центры разрушаются и дырки захватываются другими ловушками (например,  $Me^+$ -центрами), либо рекомбинируют с электронами, локализованными на электронных ловушках. Несмотря на то что  $V_K$ -центры привлекают внимание многих исследователей, положение  $V_K$ -центра в зонной схеме кристалла до настоящего времени точно не известно.

О количестве  $V_K$ -центров в кристалле можно судить по интенсивности полосы  $F$ -стимулированной люминесценции, соответствующей свечению автолокализованных экситонов. Это процесс описывается известной схемой



К сожалению, в наиболее исследованных нами кристаллах KCl свечение автолокализованных экситонов наблюдается лишь при  $T < 20$  К [17]. Процесс взаимодействия дислокаций с  $V_K$ -центрами мы исследовали в кристаллах KBr, KI и NaCl. Спектр стимулированного  $F$ -светом свечения автолокализованных экситонов при 77 К в окрашенных при той же температуре кристаллах KI в соответствии с литературными данными [18,19] содержит две полосы ( $\lambda_1 = 300$  nm,  $\lambda_2 = 370$  nm) (рис. 6). Для кристаллов KBr аналогичная спектральная зависимость имеет одну полосу с  $\lambda_{\text{max}} = 281$  nm [18] (рис. 7). Пластическая деформация приводит к существенному изменению спектральных характеристик  $F$ -стимулированной люминесценции. В кристаллах KI наблюдается синхронное уменьшение интенсивностей обеих полос ФЛ с увеличением степени деформации (рис. 6). В легированных образцах наряду с падением экситонной люминесценции наблюдается значительный рост активаторного свечения, например, свечения ионов Cu ( $\lambda_{\text{max}} = 395$  nm) в KBr-Cu (рис. 7).

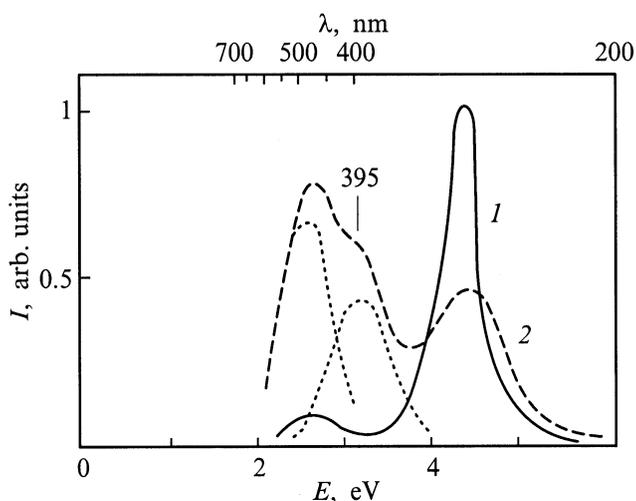


Рис. 7. То же, что и на рис. 6 для кристалла KBr-Cu. Пунктир — разложение кривой 2 на составляющие.

Усиление активаторной люминесценции свидетельствует о том, что пластическая деформация при 77 К окрашенных при той же температуре кристаллов, как и облученных, так и деформируемых при 300 К образцов, приводит к увеличению концентрации  $Me^{++}$ -ионов. Дырки, принимающие участие в процессе деформационной сенсibilизации, захватываются дислокациями из  $V_K$ -центров, о чем свидетельствует падение интенсивности экситонной люминесценции при деформировании кристалла. Это уменьшение не является следствием возможного изменения квантового выхода экситонной люминесценции, так как пластическая деформация контрольного образца до облучения не изменяет интенсивности ФЛ.

Разрушение  $V_K$ -центров может происходить также в результате рекомбинации на них электронов, освобождающихся при деформации образца. Однако оценка числа уничтоженных в результате этого процесса  $V_K$ -центров, полученная на основании анализа интенсивности регистрируемой люминесценции, на 1–2 порядка меньше, чем общее число  $V_K$ -центров, разрушенных при деформации. Описанные процессы деформационной сенсibilизации осуществляются при температурах как больших, так и меньших температуры автолокализации дырок (табл. 4), поэтому движение дырок от  $V_K$ - к  $Me^+$ -центрам в облученных при 77 К образцах, как и в окрашенных при 300 К кристаллах, осуществляется путем переноса их движущимися дислокациями.

Действительно, если бы при взаимодействии дислокаций с  $V_K$ -центрами при  $T < T_V$  дырки приобретали подвижность, то они после удаления от дислокации сразу же автолокализовались с образованием  $V_K$ -центров. Поэтому такой процесс не обеспечивал бы наблюдаемого экспериментально значительного уменьшения числа  $V_K$ -центров. Значит, дырки из  $V_K$ -центров захватываются движущимися дислокациями.

Эффективный радиус взаимодействия дислокаций с  $V_K$ -центрами ( $r_V$ ) легко определить из соотношения (7). Как следует из рис. 6 и 7, при  $\varepsilon = 4\%$  объем, из которого дислокации захватывают дырки, локализованные на  $V_K$ -центрах в кристаллах KI и KBr-Cu, составляет  $\Omega_p = 0.5\Omega$ ; поэтому из (7) получаем:  $r_V = 6b$ .

После того как определено положение дырочной дислокационной зоны в зонной схеме кристалла, можно, исследуя взаимодействие дислокаций с дырочными центрами, решать обратную задачу: определять положение дырочных центров в энергетической схеме кристалла.

Как отмечалось, число рожденных  $In^{++}$ -центров ( $N_{In}$ ) в кристаллах KCl-In экспоненциально уменьшается при понижении  $T$ , т.е. процесс ДС в этих образцах является термически активируемым  $N_{In} = N_0 \exp(-\Delta U_p/kT)$ , где  $N_0$  — константа,  $\Delta U_p$  — энергия активации. Поскольку  $\Delta U_p$  в KCl-In равна  $0.045 \pm 0.02$  eV, то уровень In расположен на 0.045 eV ниже дырочной дислокационной зоны.

В исследованных нами кристаллах KI и KBr-Cu наблюдается разрушение  $V_K$ -центров в результате перехода дырки с  $V_K$ -центров в дырочную дислокационную зону. Это, согласно развитым выше представлениям, свидетельствует о том, что уровень  $V_K$ -центра расположен ниже ДДЗ в зонной схеме кристалла. В свою очередь ДДЗ расположена ниже уровня  $Cu^+$  в KBr.

Следует отметить, что энергетическое положение уровней  $Me^+$ - и  $Me^{++}$ -центров различно. Скорее всего, уровень  $Me^{++}$  расположен ниже  $Me^+$  в зонной схеме кристалла. Если при изменении положения уровня центра при перезарядке движущимися дислокациями его расположение относительно дырочной дислокационной зоны остается неизменным (всегда выше или ниже ДДЗ), то изменение положения уровня центра при его перезарядке никак не проявится в процессе ДС. Для исследуемых нами примесей Tl, In, Cu, Ag перезарядка, скорее всего, не изменяет расположение уровней относительно ДДЗ. Действительно, уровни  $Tl^{++}$  и  $Tl^+$ ,  $In^{++}$  и  $In^+$  расположены ниже ДДЗ ( $Tl^+$  и  $In^+$ , как показано выше, на 0.06 и 0.045 eV соответственно). Если бы уровни  $Ag^{++}$  или  $Cu^{++}$  были ниже ДДЗ, то деформация, при которой наблюдается насыщение процесса ДС ( $\varepsilon_0$ ) в области температур 77–300 К, зависела бы от  $T$  и значения  $\varepsilon_0$  для кристаллов, легированных Ag или Cu, были бы различны при разных  $T$ . Независимость  $\varepsilon_0$  от температуры и равенство  $\varepsilon_0$  для кристаллов KCl-Cu и KCl-Ag свидетельствуют, скорее всего, о правильности высказанного предположения.

Таким образом, исследование процесса взаимодействия дислокаций с направленно введенными центрами позволило определить положение электронной и дырочной дислокационных зон в зонной схеме ряда ионных кристаллов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 98-02-16644) и Министерства науки и технологий (программа "Поверхностные атомные структуры", грант № 3.10.99).

## Список литературы

- [1] С.З. Шмурак. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, 9, 1886 (1976).
- [2] Ф.Д. Сенчуков, С.З. Шмурак. ФТТ **12**, 1, 9 (1970).
- [3] C.D. Clark, S.H. Grawford. Adv. Phys. **22**, 2, 218 (1973).
- [4] А.В. Полетаев, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **87**, 2(8), 657 (1984).
- [5] С.И. Бредихин, С.З. Шмурак ЖЭТФ **76**, 3, 1028 (1979).
- [6] M.P. Kulakov, S.Z. Shmurak. Phys. Stat. Sol. (a) **59**, 1, 147 (1980).
- [7] А.В. Полетаев, С.З. Шмурак. Письма в ЖТФ **7**, 22, 1352 (1981).
- [8] P.R. Emtage. Phys. Rev. **163**, 3, 865 (1967).
- [9] Э.А. Канер, Э.П. Фельдман. ЖЭТФ **61**, 1, 419 (1971).
- [10] M.I. Molotskii, S.Z. Shmurak. Phys. Lett. **A166**, 286 (1992).
- [11] Ф.Д. Сенчуков, С.З. Шмурак. ЖЭТФ **65**, 6, 2356 (1973).
- [12] Ч.Б. Лущик, Х.Ф. Кяэмбре, Ю.Л. Луканцев, Н.Е. Лущик, Э.С. Тийслер, И.В. Яэк. Изв. АН СССР. Сер. физ. **33**, 5, 863 (1969).
- [13] Ч.Б. Лущик, Х.Ф. Кяэмбре, Н.Е. Лущик, Э.С. Тийслер, И.В. Яэк. Тр. ИФА ЭССР **35**, 5 (1969).
- [14] Т.А. Кукетаев, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик. Тр. ИФА ЭССР **39**, 123 (1972).
- [15] И.А. Маркова-Осоргина, С.З. Шмурак. Письма в ЖЭТФ **24**, 9, 514 (1976).
- [16] M.N. Kabler. Point Defect in Solids VI. Plenum Press (1972).
- [17] D. Pooly, K. Runcian. J. Phys. **C3**, 8, 1815 (1970).
- [18] M.N. Kabler. Phys. Rev. **136A**, 5, 1296 (1964).
- [19] Р.А. Кинк, Г.Г. Лийдья. ФТТ **7**, 6, 1641 (1965).