

УДК 548.03 : 535—34:[535.343.2+535.37]

© 1991

РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ
В ПЛАСТИЧЕСКИ ДЕФОРМИРОВАННОМ КВгА. Т. Акилбеков, Е. А. Васильченко, Е. Т. Сармуханов,
К. Ш. Щунжеев, А. А. Элэнго

Оптическими методами исследовано создание дефектов после деформации при 300 К путем одноосного сжатия кристаллов КВг. Обнаружены обусловленные деформацией полосы поглощения и излучения, которые интерпретированы как результат создания и излучательного распада экситоноподобных возбуждений, локализованных около бивакансий (6.45 и 2.8—2.9 эВ соответственно) и квартетов вакансий (6.6 и 3.4 эВ). Исследована эффективность радиационного дефектообразования при разных температурах в предварительно деформированных при 300 К кристаллах КВг. Обнаружено, что при облучении рентгеновскими лучами (X -облучение) при 4.2 К она уменьшается, при 80 К изменяется незначительно, а при 300 К существенно возрастает по отношению к недеформированному кристаллу. Уменьшение эффективности при 4.2 К объясняется захватом подвижных экситонов на дефектах деформации, а возрастание при 300 К — увеличением эффективности локализации H -центров на этих же дефектах. Изучена природа галогенных радиационных дефектов в деформированном КВг.

В современной технике все чаще и чаще встречаются ситуации, когда материалы, находясь в условиях облучения ионизирующими излучениями, подвергаются также механическим воздействиям, приводящим к их пластической деформации. Этим объясняется необходимость исследовать эти эффекты совместно, оценивая как участие в радиационном дефектообразовании дефектов, рожденных пластической деформацией, так и влияние радиационных дефектов на изменение упругих свойств материала.

В настоящей работе исследуется первый вопрос. Сведения, полученные в более ранних работах (см., например, [1^{—4}]), разноречивы. Для получения полной картины происходящих радиационно-деформационных изменений необходимо провести систематические исследования, в основе которых лежало бы варьирование величины различных параметров (чистота кристалла, температура X -облучения, величина и температура деформации и т. д.). Мы попытались на примере кристалла КВг хотя бы частично сделать это — оценить влияние предварительной пластической деформации при 300 К на эффективность создания и природу стабильных радиационных дефектов в кристаллах, отличающихся степенью чистоты и X -облученных при разных температурах из интервала 4.2—300 К.

Кристаллы КВг [5] деформировались (2—14 %) путем одноосного сжатия при 300 К. Деформирование при этой температуре разумно, так как в области комнатных температур пластичность кристалла высока и создается набор разных деформационных дефектов [6], способных в основном выживать в течение времени, необходимого для эксперимента. Кристаллы облучались в гелиевом иммерсионном криостате (4.2—80 К) и в стеклянном вакуумном криостате (80—300 К) рентгеновскими лучами (X -облучение) от установки УРС-60, работающей в режиме: 55 кВ, 18 мА, вольфрам. Спектры поглощения измерены при 4.2—80 К на спектрофотометре «SPECORD UV-VIS» в интервале 1.8—6.2 эВ и на установке с двойным вакуумным монохроматором в интервале 6.0—7.0 эВ. Спектры излучения

измерены при 4.2 К на установке, содержащей вакуумный монохроматор ВМР-2 и монохроматор МДР-2.

После деформации КВг на длинноволновом спаде фундаментального поглощения (рис. 1, *a*, кривая 1) возникает дополнительное поглощение.¹ При деформации менее 2—3 % оно состоит из нарастающего в УФ-сторону бесструктурного фона (кривая 2). С увеличением деформации сначала вырисовывается полоса с максимумом при 6.45 эВ и полушириной 0.2 эВ (кривая 3), а затем добавляется полоса с максимумом около 6.6 эВ (кривая 4), полуширина которой того же порядка.

При возбуждении светом из области деформационных полос наблюдается деформационная люминесценция неэлементарного спектрального состава (рис. 1, *б*), интенсивность которой падает со временем выдержки при 300 К. При этом на первых этапах релаксации ослабляется в основном длинноволновое свечение, а затем более коротковолновое. После хране-

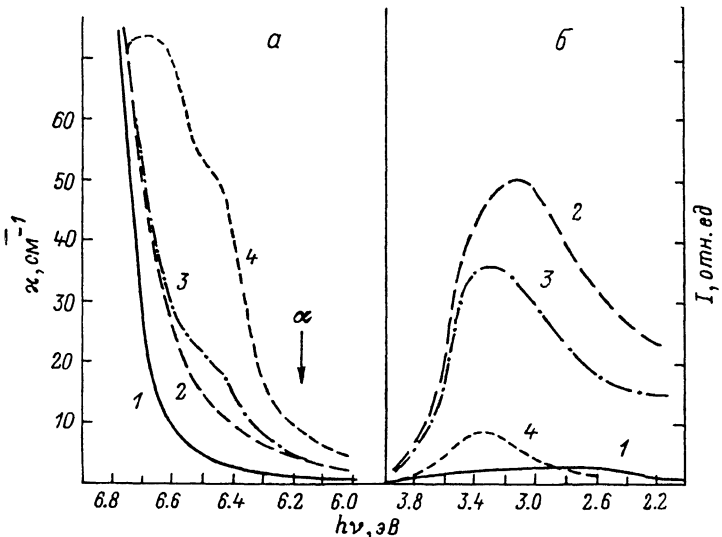


Рис. 1. Спектры поглощения КВг (*a*) и спектры излучения КВг при возбуждении при 4.2 К светом с $h\nu=6.3$ эВ (*б*).

a: 1 — недеформированный кристалл; 2—4 — деформированные при 300 К до 2 (2), 3.8 (3) и до 7 % (4). Температуры измерения 80 К; *б*: 1 — недеформированный кристалл; 2 — деформированный до 2.6 %; 3 — после выдержки деформированного кристалла при 300 К в течение недели; 4 — в течение 1.5 месяцев.

ния деформированного кристалла в течение 1.5 месяцев в спектре люминесценции остается полоса с максимумом 3.4 эВ и полушириной 0.4 эВ, которая возбуждается в области 6.5—6.6 эВ. По нашим данным, длинноволновое свечение (2.8—2.9 эВ) эффективно возбуждается в интервале 6.3—6.6 эВ.

Наблюдаемые деформационные изменения в спектрах поглощения и излучения обусловлены наличием различных деформационных дефектов. Бесструктурный фон связан, по-видимому, с рассеянием света разными по своей природе микронеоднородностями (в том числе и дислокациями), а селективные полосы поглощения и излучения вслед за [8, 9] разумно объяснить как проявление экситоноподобных возбуждений около дефектов вакансионного типа, интенсивность генерации которых существенно возрастает с ростом деформации кристалла. При этом отметим, что в спектре поглощения деформированного при 300 К кристалла одиночные вакансии не проявляются: отсутствует α -полоса (рис. 1, *a*), которая надежно указывает на наличие в кристалле одиночных анионных вакансий. Такая ситуация естественна для случая деформации КВг при 300 К, когда оди-

¹ Факт нарастания после деформации поглощения в этой области спектра был зафиксирован ранее [7], однако структура обнаружена не была.

ночные вакансии подвижны и успевают связываться в конгломераты. Однако нами получены данные, что и при деформации при 80 К одиночные вакансии также не создаются. Разумно предположить, что в процессе деформации имеет место рождение вакансий парами.

Рис. 2 демонстрирует результаты воздействия предварительной пластической деформации на эффективность радиационного создания F -центров N_F ; ² стрелками обозначены направление и величина соответствующего изменения.

Как видно, эффект от предварительной деформации сильно зависит от температуры X -облучения и чистоты образца. Хорошо известно, что эффективность накопления F -центров в недеформированном КВг немонотонно изменяется с температурой X -облучения; схематично это отражено штриховой кривой $N_F(T)$ (рис. 2). Мы рассмотрим деформационные эффекты в КВг при температурах, соответствующих точкам поворота на кривой $N_F(T)$. Особое внимание сосредоточим на анализе поглощения гало-

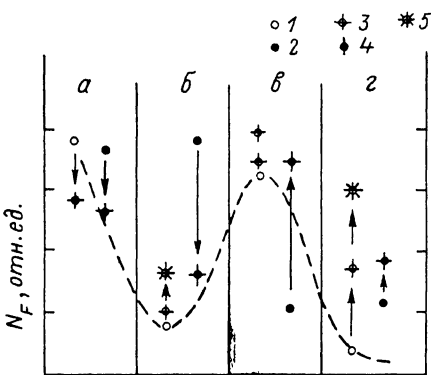


Рис. 2. Количество F -центров N_F , создаваемых X -облучением при $T=4.2$ (а), 80 (б), 180 (в), 300 К (г) в чистых (1) и специально неочищенных (2) кристаллах КВг, предварительно недеформированных (1, 2) и деформированных при 300 К до 4.5 (3, 4) и 14 % (5).

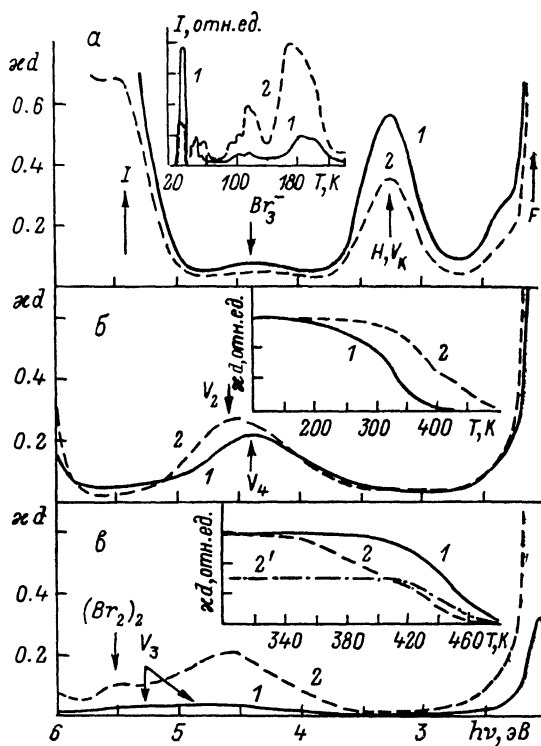


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов КВг недеформированных (1) и деформированных (2) до 4.5 (а) и 13 % (б, в), X -облученных при 4.2 (а), 80 (б) и 300 К (в) в течение 1.5 ч. Температуры измерения 4.2 (а) и 80 К (б, в).

Вставки: а — кривые ТСП (начиная с $T > 30$ К кривые приведены в масштабе 20 : 1); б — кривые отжига V_2 -полосы поглощения; в — кривые отжига V_2 (1, 2)- и $(Br_2)_2$ (2')-полос поглощения для кристаллов КВг, отмеченных на рисунке кривыми 1 и 2.

генных радиационных дефектов (рис. 3), возникающих комплементарно к F -центрам, поскольку именно их природа определяет выживание радиационных дефектов, а значит, и степень радиационного повреждения кристаллов.

$T=4.2$ К. Эффективность радиационного дефектообразования в деформированных образцах (как чистых, так и с примесями) меньше таковой в недеформированных образцах (рис. 2). Набор радиационных дефектов такой же (рис. 3, а, кривые 1, 2): создаются пары первичных нейтральных (F - и H -центры) и заряженных (α - и I -центры) дефектов Френкеля, V_K -центры и небольшое количество парных ассоциаций H -центров (V_2 -цен-

² Измерялась величина поглощения в максимуме F - или K -полос F -центров, создаваемых X -облучением при данной температуре за 1.5 ч.

тры). В деформированных образцах уменьшается количество всех создаваемых радиацией дефектов.

Дополнительную информацию о структуре дефектов обычно получают также и из данных об их термической устойчивости. Отжиг H , V_K -полос поглощения оказался невыразительным потому, что по поглощению H - и V_K -центры практически неразличимы. Это заставило нас применить для случая X -облученных при 4.2 К кристаллов КВг метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ). Из сравнения кривых ТСЛ для недеформированного и предварительно деформированного кристаллов (рис. 3, а, вставка) видно, что предварительная деформация уменьшает интенсивность пика при 27.7 К, связанного с излучательной рекомбинацией в F , I , V_K -тройках дефектов [10], мало изменяет интенсивность группы пиков 40—50 К, отражающих рекомбинации $F-H$ пар, и вызывает увеличение пиков ТСЛ при температурах > 50 К. Последнее, очевидно, связано с захватом подвижных выше 50 К H -центров на деформационных дефектах, природа которых весьма разнообразна.

$T=80$ К. Как видно из рис. 2, в чистом КВг радиационный эффект от предварительной деформации невелик, возрастание N_F становится заметным лишь при большой деформации. В кристалле с примесями знак изменения может быть обратным — в деформированном образце создается много меньше радиационных дефектов, чем в недеформированном.

В недеформированном чистом КВг X -облучение при 80 К создает, как известно [11], Vg_3^- -центры (рис. 3, б) со структурой так называемых V_4^- -центров, тогда как в деформированном КВг создаются Vg_3^- -центры со структурой $(Vg_3^-)_{aca}$ -центров,³ так называемые V_2^- -центры. Отличие в структуре Vg_3^- -центров следует и из разницы в их термической устойчивости (вставка на рис. 3, б): Vg_3^- -центры в деформированном КВг разрушаются при более высокой температуре (370—380 К), чем в недеформированном. В отжиге Vg_3^- -полосы видна также еще более высокотемпературная стадия (~ 450 К), связанная, очевидно, с наличием более сложных, чем Vg_3^- , радиационных галогенных дефектов, имеющих тоже компонент поглощения в Vg_3^- -области поглощения.

$T=160-180$ К. Это область высокой эффективности выживания радиационных дефектов в КВг. Очевидно поэтому на фоне высокого уровня накопления дефектов эффект от предварительной деформации малозаметен (рис. 2). Если же характерное для чистого кристалла интенсивное накопление дефектов уменьшено присутствием примеси, то пластическая деформация приводит к сильному увеличению дефектообразования. Основными галогенными дефектами являются $(Vg_3^-)_{aca}$ -центры.

$T=300$ К. Радиационный эффект от предварительной деформации в чистом КВг при X -облучении при 300 К максимален: величина N_F может быть увеличена более чем на порядок (рис. 2).

В спектре поглощения деформированного чистого КВг (рис. 3, в, кривая 2) видно несколько полос поглощения, характерных для галогенных радиационных дефектов. Четко проявляются поглощение $(Vg_3^-)_{aca}$ -центров (4.6 эВ) и полоса с максимумом около 5.5 эВ, которая отражает поглощение $(Vg_2^-)_2$ -дефектов [12]. В недеформированном КВг радиация создает при 300 К в основном V_3^- -центры (кривая 1), имеющие структуру больших термически высокоустойчивых коагулятов галогена.

В спектре поглощения V_3^- -центры проявляются [11] в двух полосах: центральная часть коагулята, являющаяся по существу небольшим пузырьком галогена, дает поглощение, характерное для $(Vg_2^-)_n$ -включений (~ 5.35 эВ), а пограничные области, формирующиеся как результат взаимодействия Vg_2^- -молекул с регулярными ионами Vg^- , обеспечивают поглощение Vg_3^- -типа (~ 4.6 эВ). Та часть Vg_3^- -поглощения, которая связана с V_3^- -центрами, отжигается при значительно более высокой температуре, чем это характерно для одиночных $(Vg_3^-)_{aca}$ -центров. Конкретное значение

³ Индексами a и c обозначены анионное и катионное места кристаллической решетки, занимаемые молекулярным ионом.

той температуры зависит от размера разрушающегося коагулята галогена. При этом отжиг Vr_3^- и $(Vr_2)_n^-$ -полос поглощения происходит совместно.

Как видно из рис. 3, *в* (вставка), отжиг Vr_3^- -поглощения в чистом предварительно деформированном КВг происходит по крайней мере в две стадии. Наличие стадии отжига при 370—380 К указывает на наличие в кристалле одиночных $(Vr_3^-)_{aca}$ -центров, а высокотемпературная стадия (420—460 К), на которой Vr_3^- -поглощение отжигается совместно с $(Vr_2)_2^-$ -поглощением, свидетельствует о присутствии в деформированном КВг дефектов, проявляющихся одновременно в Vr_3^- и $(Vr_2)_2^-$ -полосах поглощения (соответственно 5.5 и 4.6 эВ). По аналогии со спектральными и термическими характеристиками V_3^- -центров можно достаточно обоснованно считать, что в деформированном КВг X -облучение при 300 К создает дефекты со структурой $[(Vr_2)_2]_{acac}$. Подобные дефекты ранее [12] были зарегистрированы в X -облученных состарившихся при длительном хранении кристаллах КВг, содержащих примеси Na, Li, Sr. Возможность создания таких дефектов интерпретирована в [12] как результат распада твердого раствора, приводящего к выпадению примеси и соответственно к искажению решетки.

Кроме $(Vr_3^-)_{aca}$ - и $[(Vr_2)_2]_{acac}$ -центров, деформация стимулирует возникновение каких-то дефектов с поглощением около 3.9—4.0 эВ, относительно природы которых пока трудно что-нибудь сказать. В КВг, специально не очищенном, предварительная деформация не вызывает столь интенсивного изменения радиационных дефектов при X -облучении при 300 К, как в чистом КВг, но знак изменения тот же — возрастание.

При обсуждении результатов мы будем опираться на тот факт, что структура радиационных результатов дефектов достаточно надежно установлена в предварительных исследованиях (см., например, [11-13]), что может дать информацию о структуре дорадиационных деформационных дефектов. Действительно, эффективное радиационное создание одиночных $(Vr_3^-)_{aca}$ -центров говорит о многочисленности бивакансий (*ac*) в деформированном кристалле, так как $(Vr_3^-)_{aca}$ -центры легко возникают при заполнении бивакансий двумя H -центрами. Радиационное создание $[(Vr_2)_2]_{acac}$ -центров указывает на наличие в деформированном КВг квартетов вакансий (*acac*), на базе которых при участии четырех H -центров формируется $[(Vr_2)_2]_{acac}$ -центр.

С бивакансиями в КВг, очевидно, связаны наиболее интенсивная деформационная полоса поглощения при 6.45 эВ (рис. 1, *а*) и полоса излучения с максимумом около 2.8—2.9 эВ (рис. 1, *б*). Последнее предположение опирается на результаты работы [8], полученные для закаленного КВг, а также на факт быстрой релаксации этого свечения (рис. 1, *б*) во время выдержки деформированного кристалла при 300 К, что, по-видимому, связано с миграцией бивакансий и их последующей коагуляцией. Как и в [8], мы также считаем, что данные полосы поглощения и излучения соответствуют созданию и излучательной релаксации экситоноподобных возбуждений регулярных ионов Vr^- , локализованных около бивакансий.

Полосу поглощения около 6.6 эВ и устойчивое к выдержке при 300 К излучение около 3.5 эВ заманчиво связать с экситоноподобными возбуждениями ионов Vr^- около более крупных коагулятов вакансий, например *acac*. В пользу этого предположения говорит как массовость возникновения *acac*-квартетов при деформации при 300 К, так и кинетические зависимости создания (рис. 1, *а*) и релаксации (рис. 1, *б*) деформационных дефектов. Однако окончательный вывод пока еще сделать нельзя.

С другой стороны, все полученные экспериментальные результаты говорят о том, что предварительная деформация влияет на радиационное дефектообразование главным образом посредством создания во время деформации многочисленных точечных дефектов. В данной работе непосредственно проявились дефекты вакансионного типа, что, однако, не исключает возможности влияния точечных дефектов междоузельного типа.

Наличие дорадиационных дефектов сказывается на процессе радиационного дефектообразования по-разному в зависимости от температуры X -облучения. При гелиевых температурах первичные $F-H$ -центры неподвижны, но экситоны, при распаде которых могут образовываться $F-H$ -пары, интенсивно мигрируют по кристаллу. При этом они могут быть захвачены деформационными дефектами с созданием околодефектных локализованных возбуждений, распад которых, по-видимому, происходит преимущественно с излучением специфического деформационного свечения (рис. 1, б). Число экситонов, распадающихся на $F-H$ -пары, при этом уменьшается, что и является тогда причиной деформационного уменьшения N_F (рис. 2). Приведенное объяснение аналогично применяемому для объяснения ослабления дефектообразования в КВг с примесями [14, 15].

С повышением температуры X -облучения становятся подвижными H -центры (в КВг выше 50 К), но длина пробега экситонов до их автолокализации уменьшается. Благодаря последнему кристалл становится мало чувствительным на стадии миграции экситонов к дорадиационным дефектам, и потому при этих температурах X -облучения главным эффектом от наличия дорадиационных дефектов является захват ими подвижных H -центров с образованием $(\text{Br}_3)_{\text{acc}}$, $[(\text{Br}_2)_2]_{\text{acc}}$ и других центров. Этим и объясняется значительное увеличение N_F при X -облучении при околокомнатных температурах (рис. 2). При промежуточных температурах X -облучения наблюдаются промежуточные ситуации, при которых наложение рассматриваемых эффектов может привести к тому, что деформация мало сказывается на величине N_F (как наблюдается в области температур жидкого азота).

В дальнейшем при проведении исследований необходимо выяснить влияние на радиационное дефектообразование других (кроме вакансионных) деформационных нарушений структуры кристалла, в том числе и дислокаций.

В заключение выражаем благодарность Ч. Б. Луцику за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Mitchell P. V., Wiegand D. A., Smoluchowski R. // Phys. Rev. 1961. V. 121. N 2. P. 484—498.
- [2] Davidge R. W., Pratt P. L. // Phys. St. Sol. 1963. V. 3. N 4. P. 665—670.
- [3] Гектин А. В., Забара А. С., Ширан Н. В. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 11. С. 3267—3269.
- [4] Mariani D. F., Brito F., Oyarzun C., Vignolo J. // J. Phys. Chem. Sol. 1987. V. 48. N 4. P. 371—375.
- [5] Гиндина Р. И., Маарос А. А., Плоом Л. А., Янсон Н. А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 45—89.
- [6] Смирнов Б. И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 236 с.
- [7] Chiarotti G. // Phys. Rev. 1957. V. 107. N 2. P. 381—387.
- [8] Луцик Н. Е., Маарос А. А., Никифорова О. А., Фрорип А. Г., Янсон Н. А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 7—32.
- [9] Луцик А. Ч., Колк Ю. В., Пунг Л. А., Фрорип А. Г. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1989. Т. 63. С. 119—136.
- [10] Aboltin D. E., Grabovskis V. J., Kangro A. R., Lushchik Ch., O'Konnel-Bronin A. A., Vitol I. K., Zirap V. E. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 47. N 2. P. 667—675.
- [11] Akilbekov A., Dauletbekova A., Flango A. // Phys. St. Sol. (b). 1985. V. 127. N 2. P. 493—501.
- [12] Даулетбекова А. К., Гиндина Р. И., Эланго А. А. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 8. С. 548—549.
- [13] Луцик Ч. Б., Гиндина Р. И., Йыги Х. Р., Плоом Л. А., Тийслер Э. С., Эланго А. А., Янсон Н. А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1975. Т. 43. С. 7—62.
- [14] Tanimura K., Okada T. // Phys. Rev. B. 1976. V. 13. N 4. P. 1811—1816.
- [15] Даулетбекова А. К., Акилбеков А. Т., Эланго А. А. // ФТТ. 1982. Т. 24. № 17. С. 2920—2924.