

Влияние одноосного сжатия при 80 К на радиационное дефектообразование в кристаллах KCl, KBr и KI

© А.З. Бекешев, Е.А. Васильченко*, Е.Т. Сармуханов, Ш.Ж. Сагимбаева,
С.К. Тулепбергенов, К.Ш. Шункеев, А.А. Эланго*

Актюбинский государственный университет,
463000 Актюбинск, Казахстан

*Институт физики Эстонии,

EE2400 Тарту, Эстония

(Поступила в Редакцию 27 июня 1997 г.)

Методом абсорбционной спектроскопии исследовано влияние одноосного сжатия при 80 К на эффективность создания устойчивых радиационных дефектов в кристаллах KCl, KBr и KI. Обнаружено, что приложение сжатия по $\langle 100 \rangle$ направлениям не изменяет эффективности радиационного дефектообразования в кристаллах KCl и KBr, тогда как в KI эта величина уменьшается более чем на порядок. На базе проведенного полуколичественного анализа сделан вывод, что причиной наблюдаемого различия является то, что в KI малейшее сжатие междоузельных пустот делает невозможным размещение Н-центров в них, а в KCl и KBr для достижения аналогичного эффекта необходимо сжатие в несколько десятков процентов.

Ранее [1–3] было показано, что предварительная пластическая деформация создает в кристалле большое количество вакансионных дефектов, которые выступают в качестве стабилизирующих ловушек для подвижных электронных возбуждений и радиационных дефектов. Захват электронных возбуждений (который актуален при низких, гелиевых, температурах) приводит к уменьшению эффективности радиационного дефектообразования, а захват подвижных радиационных дефектов (актуален при температурах выше температуры делокализации Н-центров), наоборот, повышает ее.

Принципиально новые интересные возможности исследования распада электронных возбуждений появляются при непосредственном воздействии на кристалл механического напряжения, создающего упругую деформацию [4,5]. В этом случае в напряженном кристалле могут возникать эффекты, обусловленные изменением симметрии решетки и приводящие к изменению некоторых актуальных расстояний в ней; это в свою очередь, может влиять на первичный акт распада электронных возбуждений, как излучательный, так и безызлучательный с образованием радиационных дефектов (F- и Н-пар).

В работах [4,5] нами были осуществлены предварительные исследования влияния одноосного сжатия при 80 К на спектры рентгенолюминесценции кристаллов KCl, KBr и KI. Обнаружилось существенное нарастание эффективности собственных свечений в напряженных кристаллах. В дальнейшем эти исследования были распространены на кристалл CsI [6]. Возникла гипотеза, что причиной усиления собственных свечений является уменьшение длины пробега свободных электронных возбуждений (экситонов и дырок) из-за нарушения одноосным сжатием трансляционной симметрии кристалла. Это должно привести к уменьшению передачи возбуждения дефектам и к увеличению эффективности автолокализации электронных возбуждений (ЭВ). Подтверждению и развитию этой гипотезы будет посвящено специальное

исследование, а в данной работе мы сосредоточили внимание на особенностях безызлучательного канала распада ЭВ.

Методом абсорбционной спектроскопии исследовались структура и эффективность создания радиационных дефектов при X-облучении при 80 К в кристаллах KCl, KBr и KI, напряженных одноосным сжатием при 80 К.

Проведен также полуколичественный анализ возможностей устойчивого создания галогенных дефектов в момент распада электронных возбуждений в поле упругих смещений в напряженных кристаллах.

Кристаллы KCl и KBr были выращены методом Стокбаргера из сырья, для очистки которого использовался комплексный метод обработки, разработанный в Институте физики Эстонии (Тарту) [7]. Заключительный этап очистки включал в себя 60-кратную зонную плавку, в результате которой от большинства примесей кристаллы были очищены до уровня 10^6 – 10^{-8} молярных долей. Были использованы кристаллы KI, выращенные методом Киропулоса в атмосфере инертного газа, а также фирмы "Harshaw" с содержанием ионов натрия на уровне 10^{-4} – 10^{-5} молярных долей.

Напряжение кристаллов осуществлялось в вакууме по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$ с торцевой части кристалла при 80 К непосредственно в азотном криостате. При низких температурах, согласно [8,9], затормаживается процесс скольжения (уменьшается доля пластической деформации) и увеличивается предел упругости кристаллов. Однако при 80 К все эти эффекты еще кардинально не изменяют пластических свойств ЦГК. Степень деформации кристалла задавалась при помощи сжимающего винта (с шагом 1 mm при полном обороте кристаллодержателя), сообщающего поступательное движение нажимному штоку. Конструкция криостата позволяет в вакууме при 80 К экспериментально задать нужную степень деформации кристалла, причем механическое напряжение можно в любой момент снять и возобновить во время эксперимента.

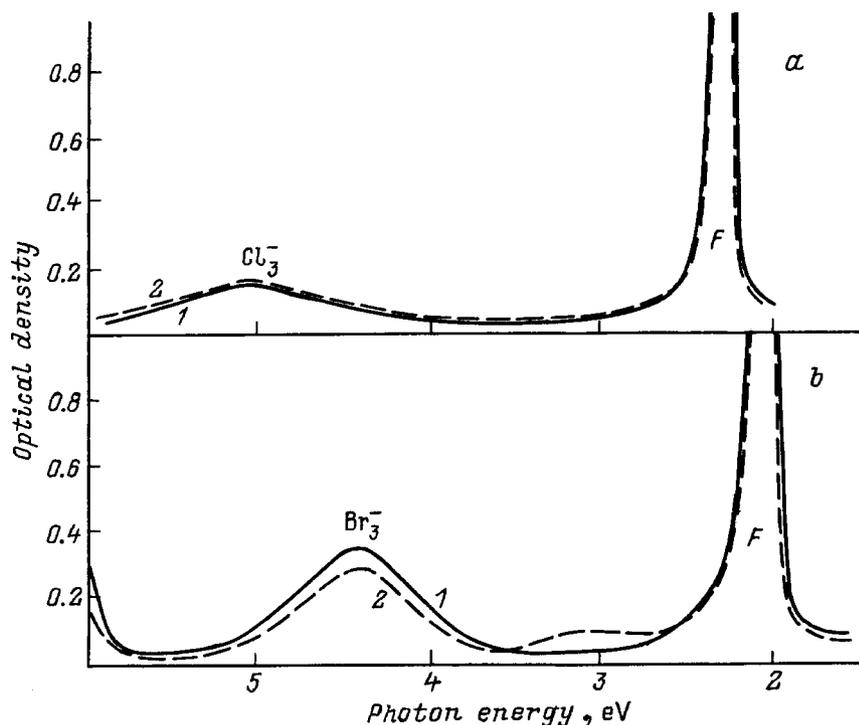


Рис. 1. Спектры поглощения, измеренные при 80 К, кристаллов KCl (*a*) и KBr (*b*) после X-облучения при 80 К в течение 3 h в отсутствие ($\varepsilon = 0\%$) деформации (1) и при сжатии ($\varepsilon = 2\%$) по $\langle 100 \rangle$ при 80 К (2).

Облучение кристаллов осуществлялось рентгеновскими лучами (X-облучение) от установки УРС-55, работающей в режиме 45 kV, 18 mA, W. Спектры поглощения механически напряженных и X-облученных кристаллов измерялись при 80 К с помощью спектрофотометра "Specord M40" в интервале спектра 1.7–6.2 eV.

Основным методическим приемом было сравнение природы радиационных дефектов и эффективности их создания при X-облучении в двух образцах: недеформированном и одноосно сжатом при 80 К. Для устранения опасности, связанной с неоднородностями объектов, использованные для сравнительных экспериментов образцы были зеркальными половинками, возникшими при расколе.

На рис. 1 и 2 приведены спектры возбужденного поглощения X-облученных кристаллов KCl, KBr и KI. Как видно из сравнения спектров недеформированных кристаллов (кривые 1) и напряженных кристаллов (кривые 2), природа возникающих в обоих случаях радиационных дефектов не изменяется при приложении нагрузки. Во всех кристаллах основными радиационными дефектами являются F- и X_3^- -центры (здесь X-галогены): в кристаллах KCl F- и Cl_3^- -центры имеют полосы поглощения с максимумами при 2.3 и 5.2 eV соответственно; в кристаллах KBr F- и Br_3^- -центры при 2.06 и 4.6 eV соответственно; в кристаллах KI F- и I_3^- -центры при 1.87 и 3.6 eV соответственно. Наблюдалось также создание α -центров (возбуждение галогена в поле анионной вакансии).

В кристаллах KCl и KBr не удалось зарегистрировать существенных изменений эффективности создания F-центров при приложении напряжения. Наблюдалось лишь некоторое перераспределение галогенных радиационных дефектов (рис. 1, *b*), не изменяющих полного количества созданных радиацией F-центров.

Совершенно по-другому приложение одноосного сжатия сказывается на эффективности радиационного дефектообразования в кристалле KI. Как видно из рис. 2, *a*, количество радиационных дефектов в напряженном кристалле более чем на порядок ниже по сравнению с тем, что образуется в изодозно X-облученном ненапряженном кристалле. Причем уменьшается количество как комплементарных F- и I_3^- -центров, так и α -центров (т.е. эффективность создания последних следует за эффективностью создания F- и I_3^- -центров). Кинетика нарастания дефектов с увеличением дозы X-облучения показана на вставке к рис. 2, *a*. Четко видны уменьшение скорости радиационного дефектообразования при приложении механического напряжения сжатия и отсутствие начальной стадии кривой зависимости.

Благодаря тому что в кристалле KI мы имели возможность регистрировать спад фундаментального поглощения, были исследованы также изменения, происходящие в этой области спектра. Край фундаментального поглощения исходного недеформированного кристалла (кривая 1' на рис. 2, *a*) при приложении напряжения сдвигается в низкоэнергетическую сторону спектра (кривая 2' на рис. 2, *a*). После X-облучения напряженного

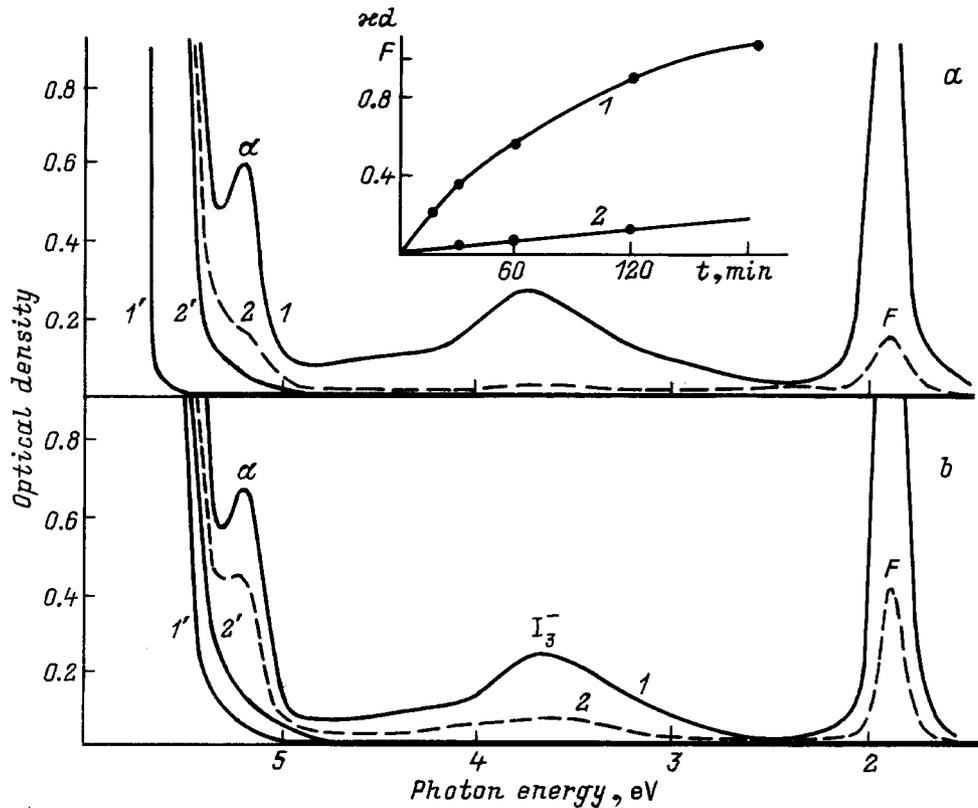


Рис. 2. Спектры поглощения свежевывологого (а) и "дефектного" (см. текст) (b) кристаллов KI до ($1'$, $2'$) и после X-облучения при 80 К ($1, 2$) в течение 3 (а) и 1 h (b). Спектры 1 измерены без приложения сжатия, а спектры 2 — при приложенном по $\langle 100 \rangle$ -направлению сжатия до 2%. На вставке представлены кривые накопления F-центров в свежевывологом кристалле KI в отсутствие деформации (1) и при сжатии ($\epsilon = 2\%$) по $\langle 100 \rangle$ при 80 К (2).

кристалла и отжига возникших радиационных дефектов нагревом до 490 К край фундаментального поглощения (кривая $1'$ на рис. 2, b) полностью не возвращается в начальное состояние и новое сжатие кристалла (кривая $2'$ на рис. 2, b) дополнительно сдвигает его в низкоэнергетическую сторону спектра. Эти сдвиги отражают создание преимущественно вакансионных дефектов в ходе пластической деформации кристалла [1]. Обнаруженные сдвиги показывают, что при одноосном сжатии кристалла на 2–3% при 80 К наряду с упругой деформацией [4] возникает также пластическая деформация, остающаяся после снятия напряжения. Для того чтобы выяснить как пластическая деформация может влиять на полученный в кристалле KI эффект снижения эффективности радиационного дефектообразования, мы провели контрольные измерения. Теперь в качестве исходного объекта был взят кристалл KI (названный нами "дефектный"), в котором предварительно были осуществлены сжатие при 80 К, X-облучение при 80 К сжатого кристалла и прогрев до 490 К (рис. 2, b, кривая $1'$). Радиационное дефектообразование в таком кристалле отражено кривой 1 на рис. 2, b. Если теперь этот X-облученный кристалл опять прогреть для устранения (отжига) радиационных дефектов до 490 К (кривая $2'$ на рис. 2, b) и вновь X-облучить

при 80 К, но теперь в напряженном одноосном сжатом состоянии, то наблюдается опять ослабление создания радиационных дефектов (кривая 2 на рис. 2, b). Эффект ослабления в этом случае несколько меньше, чем для исходного недеформированного кристалла (рис. 2, a), но все еще весьма значителен. По нашему мнению, одной из причин того, что в дефектном кристалле влияние одноосного сжатия несколько слабее (рис. 2, b), может быть уменьшение однородности кристалла из-за создания различных вакансионных дефектов. Это ослабляет равномерность и величину приложенного одноосного сжатия по всему объему кристалла.

Таким образом, можно считать, что наблюдаемое ослабление радиационного создания устойчивых дефектов при приложении одноосного сжатия в кристалле KI обусловлено упругой деформацией кристалла, понижающей его точечную симметрию с O_h до D_{4h} [10].

К уменьшению радиационного дефектообразования при понижении симметрии кристалла могут приводить различные причины: либо канал распада экситона на F–H-пары становится невыгодным, либо увеличиваются обратные рекомбинации из-за трудностей разделения первичных F–H-дефектов, либо уменьшается эффективность ассоциации междоузельных H-центров. На возмож-

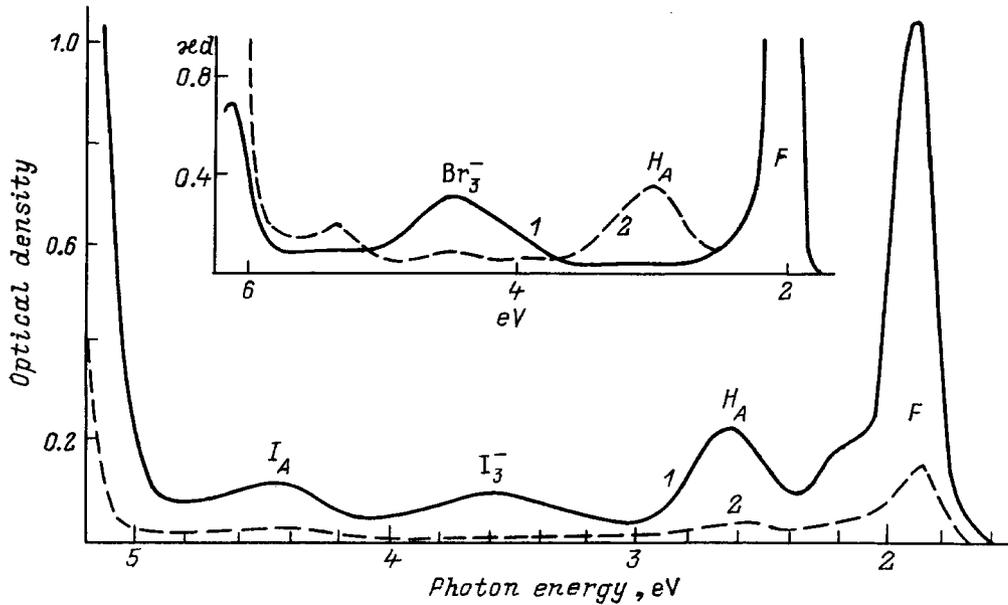


Рис. 3. Спектры поглощения при 80 К кристаллов KI-Na ($1 \cdot 10^{-3}$ mol%) и KBr-Na ($5 \cdot 10^{-4}$ mol%) (на вставке) после X-облучения при 80 К в течение часа без (1) и с приложением (2) сжатия при 80 К ($\varepsilon = 2-3\%$) по $\langle 100 \rangle$.

ность последнего явления указывает обнаруженное нами ранее [11] в кристаллах KBr с примесью натрия перераспределение эффективности ассоциации Н-центров по различным каналам при приложении одноосного сжатия.

Было показано, что при сжатии кристалла KBr-Na эффективность создания Br_3^- -центров при взаимодействии двух Н-центров уменьшается, а эффективность локализации Н-центров около примеси натрия увеличивается. Причиной этого является ослабление дальнедействующего упругого по своей природе взаимодействия двух Н-центров друг с другом.

Для проверки того, не является ли аналогичный эффект ответственным за уменьшение радиационного дефектообразования в напряженном кристалле KI (рис. 2), мы провели исследование воздействия одноосного сжатия на радиационное дефектообразование в кристалле KI с примесью натрия. Результаты измерения приведены на рис. 3. Как видно из сравнения кривых 1 и 2, эффективность создания радиационных дефектов при приложении одноосного сжатия к кристаллу KI-Na, так же, как в чистом кристалле KI, значительно уменьшается. Этот факт существенно отличается от полученного для кристалла KBr-Na результата, (см. вставку на рис. 3), где наблюдается лишь перераспределение галогенных дефектов (Br_3^- - H_A) при сохранении общего количества созданных радиационных вакансионных (F- α -центры) дефектов.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать заключение, что при 80 К приложение одноосного сжатия и X-облучение вызывают в кристалле KI сильное (более чем на порядок) уменьшение эффективности создания устойчивых радиационных дефектов,

в то время как аналогичное воздействие не изменяет эффективности радиационного дефектообразования в чистых кристаллах KCl и KBr. Экспериментально нами установлено также, что эффект уменьшения дефектообразования в кристалле KI обусловлен одноосной упругой деформацией кристалла и что он не связан с изменением ассоциации первичных междоузельных дефектов в напряженном образце.

При объяснении причин различия во влиянии одноосного сжатия в KI, с одной стороны, и KCl, KBr, с другой, мы опирались на рассмотренный в [12] модернизированный метод геометрической модели ЩГК. По этой модели анионы (X^-) принимаются "эластичными", а катионы (M^*) и атомы галоида (X^0) абсолютно жесткими (недеформируемыми). Предполагается, что размер возникающего Н-центра определяется величиной радиуса атома галоида (R_a^0), а максимально возможный радиус пустоты (R_{max}), в которой должен разместиться Н-центр, определяется эластичностью анионов. Если $R_{\text{max}} > R_a^0$, то создается благоприятная ситуация для образования Н-центра, если, наоборот $R_{\text{max}} < R_a^0$, то атом галоида (а значит, и Н-центр) не помещается в названную пустоту.

Максимально возможный радиус пустоты для предполагаемого Н-центра, согласно геометрической модели [12], приведенной на рис. 4, есть

$$R_{\text{max}} = \frac{1}{2} \sqrt{a^2 + L^2 - 2aL \cos \alpha - R_c^+}, \quad (1)$$

где R_c^+ — радиус катиона, a — постоянная решетки, L — длина связи в Н-центре, которая определяется в интервале $(R_a^+ + R_a^0) \geq L \geq 2R_a^0$.

Если предположить, что одноосное сжатие (или растяжение) по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$

Параметры кристаллических решеток КСl, КВг и Кl

Кристаллы	$a, \text{Å}$ [12]	$R_a^0, \text{Å}$ [13]	$R_{\max}, \text{Å}$	R_{\max}/R_a^0	$\varepsilon_{\max}, \%$ (при $R_{\max} = R_a^0$)
Кl	7.066	1.4	1.399	0.999	-0.16
КВг	6.597	1.15	1.243	1.081	24.41
КСl	6.293	1.0	1.143	1.143	43.18

Примечание. a — постоянная решетки [12], R_a^0 — радиус атома [13], R_{\max} — максимально возможный радиус пустоты для размещения Н-центра, R_{\max}/R_a^0 — соотношение радиусов пустоты и Н-центра, ε_{\max} — максимальное значение деформации, при которых Н-центр встраивается в решетку.

будет осуществляться благодаря эластичности анионов, то в зависимости от степени упругого напряжения изменится значение угла α , который является индикатором воздействия деформации на кристалл. Из рис. 4 следует, что

$$\cos \alpha = AO/OO' = 1/\sqrt{1+Q^2}, \quad (2)$$

откуда $Q = (a'/a) = 1 \pm \varepsilon$ (Q — относительное изменение постоянной решетки за счет внешнего сжатия или растяжения, a' — постоянная решетки при сжатии (растяжении), ε — значение упругой деформации (в %)). Кристаллическая решетка растягивается при $Q > 1$, а при $Q < 1$ сжимается. Нами рассматривался последний случай.

В предположении, что $L = 2R_a^0$, и с учетом (1) и (2) находим

$$R_{\max} = \frac{(a^2 - 4(R_c^+)^2)}{(8R_c^+ + 4a/\sqrt{1+(1-\varepsilon)^2})}. \quad (3)$$

Максимальное значение упругой деформации ε_{\max} , для которой выполняется условие размещения Н-центра ($R_{\max} = R_a^0$) можно оценить из (3)

$$\varepsilon_{\max} = 1 - \sqrt{[4aR_a^0/(a^2 - 4(R_c^+)^2 - 8R_a^0R_c^+)]^2 - 1}. \quad (4)$$

Результаты расчетов R_{\max} и ε_{\max} (%) при $R_{\max} = R_a^0$ представлены в таблице.

Видно, что соотношение радиуса пустоты к радиусу атома галоида (R_{\max}/R_a^0) увеличивается в ряду Кl → КВг → КСl, демонстрируя этим увеличение выгодности размещения Н-центров в соответствующих кристаллах. Отметим, что в этом же ряду, как известно, нарастает и эффективность радиационного дефектообразования. Согласно нашим данным, размещение Н-центра в недеформированной решетке Кl находится на грани возможного ($R_{\max}/R_a^0 = 0.999$). При малейшем сжатии решетки Кl возникает ситуация, когда $R_a^0 > R_{\max}$ и размещение Н-центра в пустоте становится невозможным. В кристаллах КВг и КСl аналогичные изменения должны происходить при очень больших сжатиях: 24.4 и 43.2 соответственно. Это говорит о наличии в этих кристаллах большого запаса пустого места для размещения Н-центров.

Таким образом, обнаруженный в данной работе эффект сильного уменьшения радиационного дефектообразования в кристалле Кl, одноосно сжатом при 80 К, по-видимому, обусловлен ослаблением безызлучательного канала создания F–H-пар из-за невозможности размещения Н-центров в уменьшенных сжатием междоузельных пустотах решетки Кl. Не исключено, что по аналогичной причине за счет термического сжатия происходит и известное (см., например, [14,15]) уменьшение радиационного дефектообразования в кристалле Кl при понижении температуры X-облучения до 4.2 К.

В кристаллах КСl и КВг эффективность создания короткоживущих F, H-центров в интервале температур от 80 до 4.2 К практически не изменяется [16]. Это тоже находится в хорошем согласии с полученными нами результатами, показывающими, что одноосное механическое сжатие (намного большее, чем происходящее при охлаждении) не приводит к изменениям эффективности радиационного дефектообразования в кристаллах КСl и КВг.

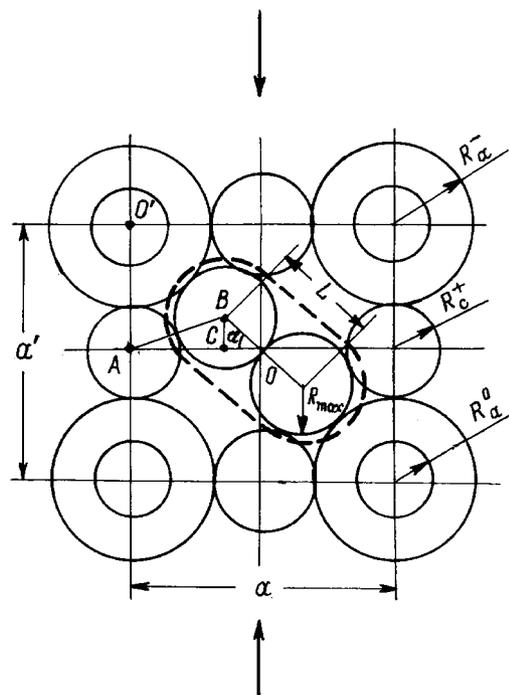


Рис. 4. Структура Н-центра для расчета R_{\max} в гранецентрированных ЦГК при сжатии по направлению $\langle 100 \rangle$.

При ослаблении канала распада на F–H-пары энергия распадающегося электронного возбуждения должна переходить или в излучательный канал, или в другой, безызлучательный, канал, связанный с рождением большого числа колебаний решетки [17]. Ранее [4,5] нами было замечено, что в одноосно напряженном при 80 К кристалле KI эффект нарастания интенсивности собственного свечения много больше, чем в аналогично напряженном кристалле KBr. На основании этого можно предположить, что если в KBr усиление интенсивности свечения происходит в основном за счет уменьшения в напряженных кристаллах потерь, связанных с передачей возбуждения дефектам, то в KI возрастание интенсивности свечения, кроме того, может быть обусловлено также и ослаблением канала распада на F–H-пары. На такое объяснение наталкивает отсутствие строгой количественной зависимости в величинах нарастания собственного и падения примесного свечений в KI.

Отсутствие влияния одноосного сжатия при 80 К на эффективность радиационного дефектообразования в KCl и KBr свидетельствует о большой устойчивости по отношению к геометрическому фактору процесса распада на F–H-пары в этих кристаллах. Возможно, это является одной из причин отсутствия в KCl и KBr уменьшения эффективности радиационного дефектообразования при понижении температуры до 4.2 К [14,15]. Термические сжатия, резко снижающие эффективность дефектообразования в KI, не способны воздействовать на создание F–H-пар в KCl и KBr.

В заключение выражаем благодарность С.М. Рябых за обсуждение рассмотренной задачи.

Список литературы

- [1] А.Т. Акилбеков, Е.А. Васильченко, Е.Т. Сармуханов, К.Ш. Шункеев, А.А. Эланго. ФТТ **33**, 3, 868 (1991).
- [2] A. Lushchik, Ch. Lushchik, N. Lushchik, A. Frorip, O. Niki-forova. Phys. Stat. Sol. (b) **168**, 1, 413 (1991).
- [3] E. Vasilchenko, E. Sarmukhanov, K. Shunkeev, A. Elango. Phys. Stat. Sol. (b) **174**, 1, 155 (1992).
- [4] А.З. Бекешев, Е.А. Васильченко, Е.Т. Сармуханов, К.Ш. Шункеев, А.А. Эланго. ФТТ **36**, 2, 330 (1994).
- [5] К.Ш. Шункеев, Е.А. Васильченко, А.А. Эланго. ЖПС **62**, 3, 156 (1995).
- [6] А.З. Бекешев, Е.А. Васильченко, К.Ш. Шункеев, А.А. Эланго. ФТТ **39**, 1, 87 (1997).
- [7] Р.И. Гиндина, А.А. Маароос, Л.А. Плоом, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **49**, 45 (1979).
- [8] О.В. Клявин, С.Г. Симашко, В.Д. Ярошевич. ФТТ **13**, 12, 3508 (1971).
- [9] T. Susuki, H. Koizumi. Phys. Chem. Sol. Int. Symposium on Lat. Def. Related Properties of Diel. Mater. (1985). P. 117.
- [10] А.А. Каплянский. Опт. и спектр. **16**, 602 (1964).
- [11] А. Бекешев, Е. Васильченко, К. Шункеев, А. Эланго. ФТТ **38**, 8, 2394 (1996).
- [12] С.М. Рябых, Л.Т. Бугаенко. Изв. АН Латв. ССР. Сер. физ. и техн. наук **2**, 77 (1990).

- [13] Б.К. Вайнштейн, В.М. Фридкин, В.Л. Инденбом. Современная кристаллография. Наука, М. (1979). Т. 2. 359 с.
- [14] J.D. Konitzer, H.N. Hersh. J. Phys. Chem. Sol. **27**, 771 (1966).
- [15] M. Ikezawa, K. Shirahata, T. Kojima. The Science Reports of the Tohoku Univer. **1**, L11, 45 (1969).
- [16] R.T. Williams. Semicond. Insulat. **3**, 251 (1978).
- [17] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 263 с.