

Образование и стабилизация F -центров после прямого создания автолокализованных экситонов в кристаллах КСl

© И.А. Кудрявцева, Е.А. Васильченко, А.Ч. Луццик, Ч.Б. Луццик

Институт физики Тартуского университета,
EE2400 Тарту, Эстония
E-mail: luch@fi.tartu.ee

(Поступила в Редакцию 21 июля 1998 г.
В окончательной редакции 4 сентября 1998 г.)

Для кристаллов КСl высокой чистоты при 230 К измерен спектр создания фотонами 7–10.2 eV люминесцирующих F -центров. Изучен их импульсный отжиг (250–550 К), а также зависимость эффективности создания стабильных F -центров от температуры облучения (80–500 К). Эффективности создания F - и Cl_3^- -центров максимальны при прямом оптическом создании автолокализованных экситонов в области урбаховского хвоста собственного поглощения. Кроме распада экситонов с рождением F -центров и подвижных H -центров, обнаружены проявления высокотемпературного канала распада экситонов с рождением катионных дефектов, стабилизирующих H -центры.

После обнаружения К. Рентгеном и А. Иоффе образования F -центров при облучении кристаллов NaCl X -лучами [1], это явление было детально исследовано во многих лабораториях (см., например, [2,3]). Особое внимание было уделено механизмам создания радиацией F -центров (локализованных в поле анионной вакансии электронов, $v_a e$) и других микродефектов в широкощелевых кристаллах. Внимание к этим сложным процессам возрастает в связи с разработкой оптических запоминающих сред и дозиметров радиации. После измерения высокочувствительными люминесцентными методами первых спектров создания ультрафиолетовой радиацией F -центров [4,5] и анионных вакансий (α -центров) [6] стало ясно, что в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК) дефекты Френкеля в анионной подрешетке образуются при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками (АЛД) или при безызлучательном распаде автолокализованных экситонов (АЛЭ). Электронно-дырочный ($e-h$) и экситонный механизмы создания радиацией анионных дефектов Френкеля (АДФ) в ЩГК были детально изучены (см. [7,8] и цитируемую там литературу). Однако до сих пор не выяснен удельный вклад $e-h$ и экситонного механизмов образования АДФ при облучении частицами и квантами с энергией $E \gg E_g$ (E_g — ширина зоны запрещенных энергий).

Поскольку при X -облучении ЩГК после быстрых промежуточных процессов число релаксированных $e-h$ -пар более чем на порядок превышает число создаваемых анионных экситонов [9,10], последние годы особое внимание экспериментаторов и теоретиков привлекал $e-h$ -механизм создания F -центров: как короткоживущих ($10^{-9} - 10^{-6}$ s) [8,11,12], так и стабильных (часы) [7,13,14]. Одновременно с F -центрами в ЩГК образуются H -центры — междуузельные атомы галоида, имеющие в релаксированном состоянии конфигурацию двухгаллоидной молекулы в одном анионном узле кристалла (в $KCl-Cl_2^-$). При низких температурах (в КСl при $T < 40$ К) релаксированные H -центры неподвижны. При 40 К H -центры приобретают прыжковую подвижность.

При 200–400 К для исключения рекомбинации подвижных H -центров с неподвижными до 500 К F -центрами необходима стабилизация H -центров при их ассоциации с другими дефектами в анионной и катионной подрешетках кристалла [15–18]. Важная роль $e-h$ -механизма в создании АДФ не вызывает сомнений, однако существенную роль в радиационном дефектообразовании играет и экситонный механизм. Для кристаллов КСl высокой чистоты [19] и кристаллов КСl:Тl [20] изучен экситонный механизм создания при 4.2 К стабильных $F-H$ -пар и $\alpha-I$ -пар (I — междуузельный ион галоида в $KCl-Cl_i^-$). Эффективность экситонного механизма создания стабильных $F-H$ -пар и особенно $\alpha-I$ -пар при 4.2 К оказалось на порядок более высокой, чем эффективность создания АДФ при рекомбинации электронов с релаксированными АЛД (V_K -центрами в КСl — молекулами Cl_2^- в двух анионных узлах). При 4.2 К для прямого оптического создания Γ -экситонов ($3/2, 1/2$) и ($1/2, 1/2$) с $n = 1$ в КСl актуальна узкая область спектра 7.8–7.9 eV с коэффициентом поглощения $A \approx 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-1}$ [21], а урбаховский хвост собственного поглощения (УХСП), приводящий к прямому созданию автолокализованных экситонов [21,22], при 4.2 К спадает до уровня 10^2 cm^{-1} уже к 7.72 eV, а при 80 К — к 7.60 eV [21].

В настоящей работе предпринята попытка изучить процессы образования и стабилизации F -центров в кристаллах КСl высокой чистоты при прямом создании АЛЭ вакуумной ультрафиолетовой (ВУФ) радиацией в области УХСП при температурах 180–480 К, когда край собственного поглощения (на уровне 10^2 cm^{-1}) сдвигается от 7.4 до 6.9 eV. При этом появляется возможность изучать экситонный механизм создания дефектов вдали от дефектного поверхностного слоя кристалла. Для изучения процессов распада АЛЭ с рождением $F-H$ -пар и других дефектов в КСl мы применили высокочувствительную методику, основанную на регистрации инфракрасной люминесценции F -центров (F_{IRL}), которая была предсказана Пекаром [23] и обнаружена экспериментально в области 1.2 eV [24]. Эта методика уже

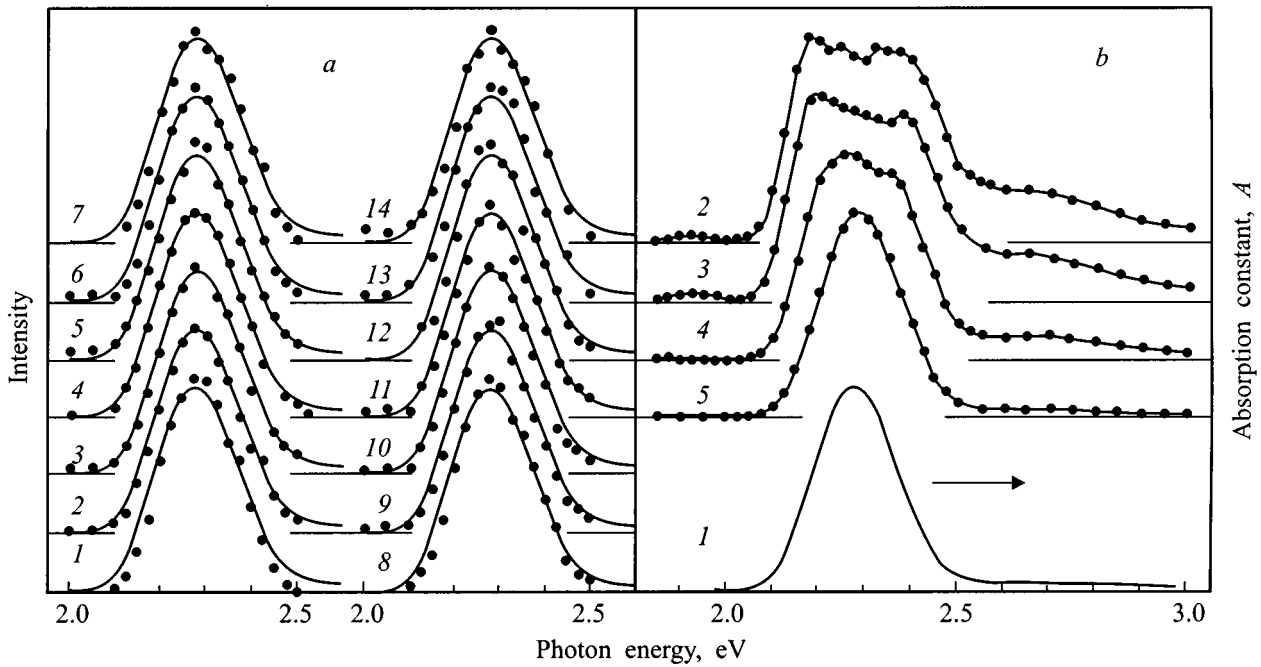


Рис. 1. а) Спектры стимуляции F_{IRL} (точки) после облучения кристалла KCl в течение 20 min при 230 К фотонами 7.2 (1), 7.3 (2), 7.4 (3), 7.5 (4), 7.6 (5), 7.7 (6), 7.8 (7), 8.0 (8), 8.15 (9), 8.3 (10), 8.45 (11), 8.6 (12), 8.8 (13) и 10.2 эВ (14). Сплошной кривой показан контур F -полосы поглощения. б) Спектр поглощения X-облученного кристалла KCl (1) и спектры стимуляции F_{IRL} после X-облучения кристалла KCl в течение 2.5 часов при 295 К (2) и последующих прогревах до 380 (3), 430 (4) и 480 К (5). Все измерения выполнены при 80 К.

использовалась при 80 К для обнаружения F -центров в облученных ВУФ-радиацией кристаллах KCl:Br [25] и KBr [26] при 80 К. Изучение высокотемпературных процессов образования и стабилизации дефектов при селективном создании АЛЭ позволило резко сократить число приемлемых гипотез о процессах высокотемпературной стабилизации радиационных дефектов в KCl и еще раз продемонстрировать участие в этих процессах дефектов в катионной подрешетке [15,16,27].

1. Объекты. Экспериментальные методики

Традиционно изучаемые во многих лабораториях кристаллы, выращенные из расплава коммерческого сырья в воздушной атмосфере, непригодны для изучения прямого создания ВУФ-радиацией АЛЭ. Давно известно, что такие кристаллы KCl содержат обычно более 100 ppm ионов Vr^- , I^- , Na^+ , более 10 ppm ионов Rb^+ , OH^- , Ca^{2+} , Sr^{2+} .

В институте физики Эстонской академии наук была разработана комплексная методика очистки и выращивания кристаллов KCl, позволившая получать кристаллы с содержанием ионов Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} не более 10^{-2} ppm, OH^- не более 10^{-1} ppm, ионов Vr^- , I^- , Rb^+ , Na^+ не более 1 ppm [28–31]. Эта методика включает, в частности, обработку расплава в токе Cl_2 , что позволяет резко уменьшить количество особо опасных при измерениях

в области УХСП ионов Vr^- и I^- , а также 60-кратную зонную плавку. Методики выращивания кристаллов по методу Стокбаргера и Киропулоса в инертной атмосфере описаны в [7,30]. При выращивании на ориентированную затравку получены кристаллы с концентрацией дислокаций 10^5 cm^{-2} . В данной работе были исследованы прошедшие комплексную очистку кристаллы KCl, для которых в области $A > 10 \text{ cm}^{-1}$ доминировало собственное поглощение, ведущее к прямому оптическому созданию АЛЭ.

Основные эксперименты были осуществлены на установке, включающей вакуумный монохроматор ВМР-2, мощный газоразрядный источник, обеспечивающий возможность работать в области от 4 до 10.2 эВ, и криостат, позволяющий варьировать температуру от 80 до 580 К. Для регистрации F_{IRL} применялся охлаждаемый фотоумножитель ФЭУ-83 и стандартная электроника. Коротковолновая часть F_{IRL} выделялась фильтром ИКС-7. После облучения кристалла монохроматической ВУФ-радиацией при фиксированной температуре кристалл охлаждался до 80 К, при которой возбуждение в F -полосе поглощения не приводит к фототермической ионизации центров. На кристалл через двойной монохроматор ДМР-2 направлялся стимулирующий F_{IRL} свет от лампы накаливания. В области 1.8–3.0 эВ измерялся спектр стимуляции этого свечения, приведенный к равному количеству фотонов стимулирующего света. Оптическая щель монохроматора составляла

20–30 meV. Поскольку суммарное число создаваемых в наших экспериментах F -центров обеспечивало получение $A < 1 \text{ cm}^{-1}$, спектр стимуляции F_{IRL} строго повторял контур F -полосы поглощения. После каждого измерения кристалл нагревался со скоростью 0.3 K/s до 550 K, что обеспечивало полное девозбуждение. В части экспериментов равномерный нагрев резко прерывался через каждые 30 K охлаждением до температуры 80 K, при которой измерялся спектр стимуляции F_{IRL} . Такой импульсный режим отжига позволил люминесцентным методом изучить отжиг числа F -центров, созданных ВУФ-радиацией.

На рис. 1, *a* приведены измеренные при 80 K спектры стимуляции F_{IRL} после облучения кристалла KCl при 230 K фотонами разных энергий (7.2–10.2 eV). Контуры спектров стимуляции совпадают с измеренной нами при 80 K F -полосой поглощения того же кристалла после X -облучения (45 keV, 18 mA, W), обеспечивающего в 10^3 раз более сильное F -поглощение. При измерении спектров создания F -центр ВУФ-радиацией использовались равные дозы радиации, падающей на кристалл под углом 45° к поверхности (100). Выравнивание доз осуществлялось варьированием щелей монохроматора. Их оптическая ширина изменялась в области 7–10.2 eV от 25 до 100 meV. Длительность возбуждения была 20 min, дальнейшее облучение приводило к сублинейному возрастанию числа F -центров. По нашей оценке абсолютная доза облучения составляла $\approx 10^{14}$ photon/cm². Отраженная от кристалла часть возбуждающей радиации не учитывалась. В диапазоне температур 180–480 K она достигала 25–35% только в области основной экситонной полосы поглощения 7.6–7.9 eV. Параллельные эксперименты с X -облученными кристаллами осуществлялись на стандартном спектрометре Spesord 40M с криостатом, позволяющим измерять спектры поглощения в области 1.4–6.2 eV и термический отжиг F -центров и дырочных центров (V -центров) при непрерывном нагреве со скоростью ~ 0.3 K/s или в импульсном режиме в области 80–550 K. Подчеркнем, что использованная нами методика регистрации F_{IRL} позволила превысить чувствительность стандартного спектрофотометра в 10^3 – 10^4 раз. Наряду с применением кристаллов высокой чистоты это дало возможность количественно изучить физические процессы в кристаллах KCl в области 140–440 K при прямом оптическом создании АЛЭ с разной начальной энергией.

Изучались образцы $10 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ со свежесколотой поверхностью. Как следует из рис. 1, *b*, для X -облученных кристаллов спектр стимуляции F_{IRL} при 80 K повторяет контур полосы поглощения лишь в том случае, если оптическая плотность F -поглощения не превышает 0.3. При больших плотностях в центральной области F -поглощения происходит полное поглощение стимулирующей радиации, и спектр стимуляции отражает уже не спектр поглощения, а квантовый выход люминесценции. В K -полосе поглощения F -центров (2.7 eV), которая в KCl при 80 K в 20 раз слабее F -полосы, интенсивность свечения еще продолжает быть пропорциональной числу центров.

2. Экспериментальные результаты

На рис. 2 приведены данные о нарастании числа люминесцирующих F -центров от времени облучения кристалла KCl при 230 K фотонами энергией $h\nu_e = 7.40 \pm 0.04$ eV, для которых $A = 3 \cdot 10^2$ – $6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Для сравнения приведены данные о нарастании числа люминесцирующих (2.7 eV) α -центров при стимуляции в α -полосе поглощения (6.95 eV) после облучения кристаллов фотонами 7.77 ± 0.05 eV при 4.2 K. Обе кривые на рис. 2 имеют начальный линейный участок, переходящий в сублинейную зависимость. При 4.2 K α -I-пары стабильны, так как релаксированные I-центры неподвижны. При 230 K F -центры, образующиеся при прямом создании АЛЭ облучением, в УХСП неподвижны, но H -центры движутся с большими скоростями. Поэтому F -центры выживают, если H -краудионы локализуются на стабильных при 230 K ловушках, которыми служат другие доррадиационные или радиационные дефекты.

Был измерен спектр создания F -центров при облучении KCl равными дозами фотонов 7–10.2 eV при 230 K (рис. 3). За меру числа F -центров принималась интенсивность люминесценции F -центров при стимуляции в максимуме F -полосы поглощения при 80 K (2.275 eV). Как следует из рис. 1, *a* при всех $h\nu_e$ спектры стимуляции одинаковы и совпадают со спектром поглощения F -центров. Эффективность создания F -центров ВУФ-радиацией при 230 K максимальна для $h\nu_e$ 7.3–7.4 eV, когда $A = 10^2$ – $3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$, т.е. значительно выше, чем возможное примесное поглощение или поглощение, обусловленное наличием дислокаций. На рис. 3 приведен также измеренный при 295 K спектр поглощения тонкого сублимированного слоя KCl, который практически совпал в приведенном в [32]. В левой части рисунка по данным [21] приведены фрагменты (в логарифмическом масштабе) зависимости коэффициента собственного поглощения KCl от $h\nu_e$ при 183, 295 и 373 K.

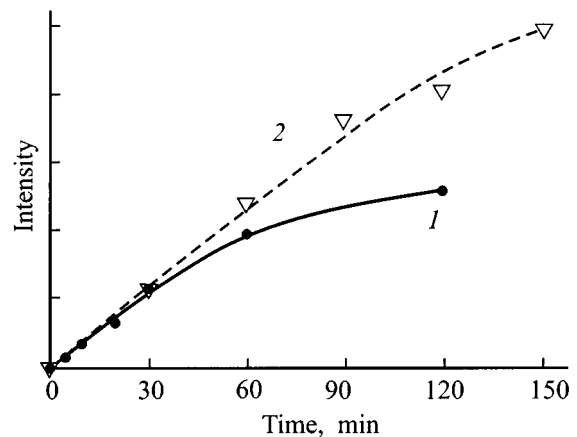


Рис. 2. Зависимости числа люминесцирующих F -центров при 80 K (1) и числа люминесцирующих α -центров при 4.2 K (2) от времени облучения кристалла KCl при 230 K (1) и 4.2 K (2) фотонами 7.4 (1) и 7.77 eV (2).

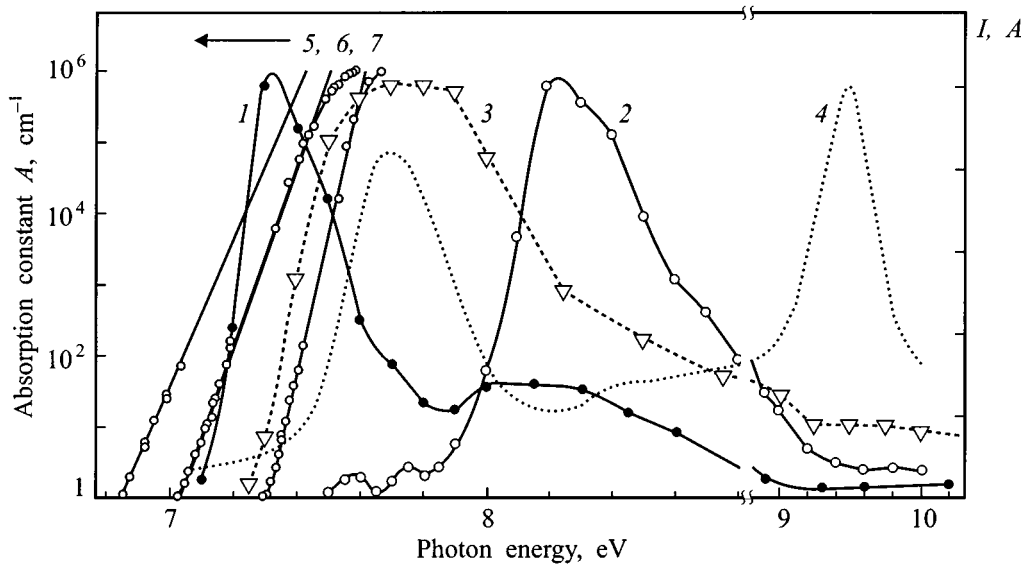


Рис. 3. Спектры создания F -центров: по F_{IRL} при стимуляции фотонами 2.275 eV при 80 K в облученном кристалле KCl при 230 K (1), по свечению Ti^+ -центров при F -стимуляции фотонами 2.2 eV в кристалле KCl:Ti при 295 K (2), по фотостимулированной с F -центров электронной эмиссии в кристалле KCl (3); спектр поглощения тонкой пленки KCl при 295 K (4); фрагменты урбаховского хвоста собственного поглощения при 373 (5), 295 (6) и 183 K (7) по данным [21].

В области основного экситонного поглощения при 230 K (7.65–8.0 eV), где фотоны создают экситоны с $n = 1$, а значения A особенно велики ($2 \cdot 10^6 - 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$), эффективность создания F -центров уменьшается по сравнению с $h\nu_e = 7.4 \text{ eV}$ в четыре раза. Это уменьшение частично связано с возрастанием доли отраженной кристаллом радиации, но в основном спад эффективности определяется малой глубиной ($10^{-6} - 3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$) проникновения ВУФ-радиации в кристалл. Это приводит к созданию в очень тонком слое кристалла больших концентраций F -центров (более 10^{18} cm^{-3}). При таких концентрациях возможно концентрационное тушение люминесценции F -центров [24]. В области 8.1–8.6 eV в KCl при 230 K создаются и экситоны с $n = 2$, и разделенные электроны, и дырки (в области урбаховского хвоста межзонного поглощения). В этой области $A \approx 10^5 - 7 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1}$ и концентрационное тушение F_{IRL} практически отсутствует. Особенно мала эффективность создания F -центров в области 8.6–10.2 eV, где осуществляются межзонные переходы с рождением свободных электронов и дырок.

На рис. 3 приведен измеренный при 295 K другим методом спектр создания F -центров для кристаллов KCl:Ti. В этом случае за меру числа F -центров принята интенсивность свечения при 295 K Ti^+ -центров при F -стимуляции фотонами 2.2 eV. В области 8–10.2 eV этот спектр хорошо согласуется со спектром, измеренным по F_{IRL} . Однако имеются большие различия в области создания экситонов с $n = 1$ (7.2–8.0 eV). При измерениях по F -стимулированной рекомбинационной люминесценции Ti^+ -центров необходима предварительная ионизация Ti^+ -центров подвижными дырками или экс-

тонами. Эффективность создания Ti^{2+} при оптическом образовании АЛЭ мала и возрастает только в области $h\nu_e > 8 \text{ eV}$ при формировании подвижных при 295 K V_K -центров. На рис. 3 приведен также спектр создания при 295 K F -центров для кристаллов KCl, измеренный в нашей лаборатории ранее [33] по фотостимулированной с F -центров электронной эмиссии. Для измерения спектра в этих экспериментах оптимальной была стимуляция фотонами 3.0 eV при 410 K, что обеспечивало эффективный вылет электронов из кристалла. Максимальная эффективность создания активных для фотостимулированной электронной эмиссии F -центров наблюдается в области $A > 3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$, когда F -центры создавали в тонком приповерхностном слое кристалла.

Отметим, что измеренные различными методами спектры создания F -центров показывают, что при 230–295 K эффективное создание стабильных F -центров осуществляется при смешанном создании фотонами и экситонов, и $e-h$ пар (область 8.0–8.6 eV). Менее эффективно стабильные F -центры создаются при оптическом создании разделенных электронов и дырок ($h\nu_e \geq 9 \text{ eV}$). Точное измерение F -центров при прямом оптическом создании АЛЭ фотонами 7.2–7.4 eV обеспечивает только примененный в настоящей работе метод регистрации F_{IRL} .

На рис. 4 приведен импульсный отжиг F -центров F_{IRL} после облучения KCl фотонами 7.35 eV при 295 K и фотонами 7.6 eV при 180 K или 230 K. Измерения осуществлены при 80 K после каждой стадии прогрева. Спектры стимуляции F_{IRL} были одинаковыми и повторяли контур F -полосы поглощения. Основной отжиг F -центров осуществляется в две стадии в области 380–500 K.

На рис. 4 приведены также кривые термостимулированной люминесценции (ТСЛ) после облучения при 230 К фотонами 7.4 eV и 8.3 eV. ТСЛ в этой области температур в чистых кристаллах KCl на несколько порядков менее интенсивна, чем в кристаллах KCl:Ti. При создании фотонами 8.3 eV и экситонов, и $e-h$ -пар основной пик ТСЛ имеет максимум при 410 К. После прямого создания АЛЭ фотонами 7.4 eV пик ТСЛ 410 К очень слаб, а основной пик зарегистрирован при 360 К. На рис. 4 приведен также импульсный отжиг F_{IRL} после облучения фотонами 7.4 eV при 295 К кристаллов KCl:Sr (30 ppm) с содержанием примесных диполей "ион $Sr^{2+} + v_c$ " в сотни раз большим, чем в KCl. Контуры спектров стимуляции F -центров в KCl и KCl:Sr практически не отличаются. При облучении в области собственного поглощения примесные диполи служат местом локализации одного или двух H -центров [6,7,26,34]. Для KCl:Sr импульсный отжиг основной части F -центров осуществляется в области 340–380 К, т.е. при значительно более низких температурах, чем в чистых кристаллах KCl. После облучения KCl:Sr при 295 К фотонами 8.8 eV, создающими и экситоны, и разделенные электроны, и дырки, усиливается стадия 390–430 К.

На рис. 5 приведены кривые термического отжига поглощения F -центров в X -облученных при 295 К кристаллах KCl и KCl:Sr, измеренные при непрерывном равномерном и импульсном нагревах (измерения для 2.2 eV). Там же приведены кривые ТСЛ для интегрального свечения кристалла KCl (4), измеренного через 20 часов после X -облучения при 295 К, и также после предварительного прогрева до 520 К (5). Кривая 5 увеличена в 100 раз. 3' — дифференциальная кривая отжига F -центров кристалла KCl:Sr, значения которой умножены на -1.

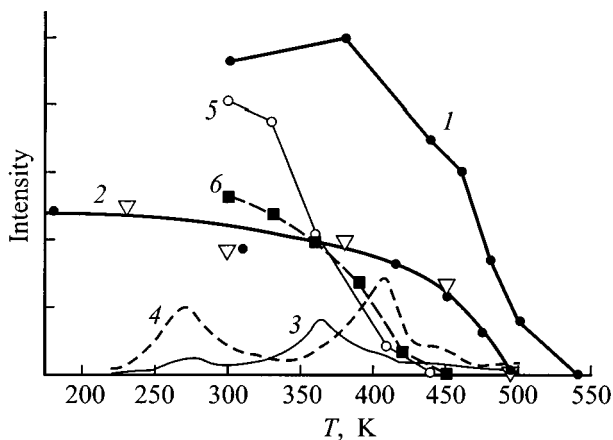


Рис. 4. Импульсный отжиг F -центров (F_{IRL}) (1, 2) и термостимулированная люминесценция (3, 4) кристалла KCl, облученного в течение 20 min фотонами 7.35 eV (1) при 295 К, фотонами 7.6 eV (2) при 180 (точки) и при 230 К (треугольники), фотонами 7.4 (3) или 8.3 eV (4) при 230 К в течение 60 min; импульсный отжиг F_{IRL} (5, 6) для кристалла KCl:Sr, облученного в течение 60 min при 295 К фотонами 7.4 (5) и 8.8 eV (6).

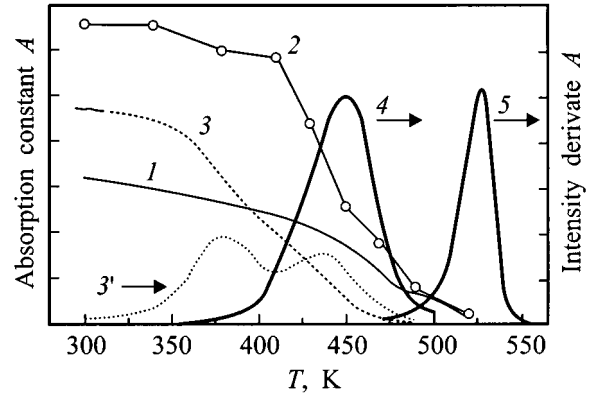


Рис. 5. Отжиг поглощения F -центров в X -облученных при 295 К кристаллах KCl (1, 2) и KCl:Sr (3) при непрерывном (1, 3) и импульсном (2) нагреве; ТСЛ для интегрального свечения кристалла KCl (4), измеренного через 20 часов после X -облучения при 295 К, и также после предварительного прогрева до 520 К (5). Кривая 5 увеличена в 100 раз. 3' — дифференциальная кривая отжига F -центров кристалла KCl:Sr, значения которой умножены на -1.

ной скоростью отжига при 380 К. Для X -облученного KCl при нагреве в области 400–460 К отжигается в основном широкая полоса поглощения с полушириной ~ 0.8 eV и максимумом 5.40 eV, которая соответствует линейным, ориентированным по осям $\langle 100 \rangle$ молекулам $(Cl_3^-)_{aca}$, расположенным в двух анионных и одном катионном узлах решетки [15,16,35]. После отжига до 460 К, который разрушает почти все $(Cl_3^-)_{aca}$ -центры, сохраняется полоса поглощения с максимумом 5.85 eV, которая предположительно интерпретирована ранее [16,18] как парная ассоциация трехгалогидных молекул. Основной отжиг этого поглощения осуществляется в области 460–510 К с максимальной скоростью распада при 475 К. После предварительного отжига X -облученного KCl до 520 К выделена последняя стадия отжига F -центров, сопровождающаяся ТСЛ с максимумом ~ 530 К и полушириной ~ 23 К (рис. 5). Для этого процесса, осуществляющегося по реакции первого порядка, энергия активации (2.37 eV) выше энергии максимума F -поглощения и, возможно, соответствует тепловой ионизации F -центров. В X -облученных кристаллах KCl:Sr, в согласии с данными [34] наряду с F -центрами при взаимодействии двух H -центров с примесными диполями образуются сложные центры " $Sr^{2+} (Cl_3^-)_{aca} Cl_i^-$ ", характеризующиеся двумя одновременно отжигаемыми полосами поглощения 5.6 и 6.4 eV. Последняя полоса обусловлена междоузельными ионами хлора Cl_i^- . Разрушение этих сложных центров осуществляется с освобождением двух H -центров в области 340–400 К и практически не сопровождается ТСЛ.

Поскольку при прямом оптическом создании АЛЭ основной отжиг F -центров в кристаллах KCl высокой чистоты осуществляется только при $T > 400$ К, то мы имели возможность впервые измерить по F_{IRL} тер-

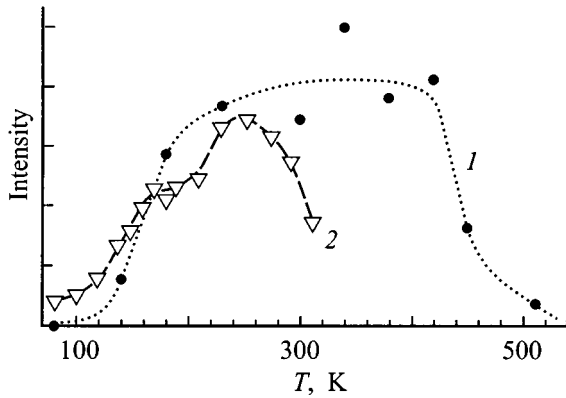


Рис. 6. Зависимость числа F -центров (F_{IRL}) от температуры облучения кристалла KCl в течение 20 min фотонами, прямо создающими АЛЭ (1) при примерно одинаковых значениях $A \approx 10^4 \text{ cm}^{-2}$ (80 К — 7.65 eV, 140 К — 7.60 eV, 180 К — 7.50 eV, 230 К — 7.45 eV, 295 К — 7.40 eV, 340 К — 7.30 eV, 380 К — 7.25 eV, 420 К — 7.20 eV, 450 К и 510 К — 7.1 eV); зависимость светосуммы пика ТСЛ 390–440 К от температуры X -облучения для кристалла KCl (2).

мическую зависимость эффективности экситонного механизма создания F -центров. Результаты приведены на рис. 6. Кристаллы облучались равным числом фотонов (10^{14} cm^{-2}). УХСП изменяется с температурой [21], поэтому при разных температурах кристалл облучали фотонами несколько изменяющейся энергии. Поглощение фотонов происходило в слое около 10^{-4} cm . При нашей чувствительности измерительной системы в кристаллах KCl высокой чистоты не удалось зарегистрировать создание люминесцирующих F -центров при 80 К. При 140 К люминесцирующие F -центры были зарегистрированы после облучения фотонами 7.6 eV. Основной отжиг этих центров происходит в области 200–380 К. Эффективное создание термически стабильных при 400 К F -центров происходит при 180–230 К. При повышении температуры облучения эффективность создания F -центров остается высокой вплоть до 415 К (см. также [36]), а затем резко уменьшается, что связано с усилением в этой области температур процессов отжига F -центров, $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ и более сложных ассоциаций молекул.

На рис. 6 приведена также зависимость эффективности возбуждения пика ТСЛ 390–440 К от температуры X -облучения, измеренная на кристаллах KCl высокой чистоты [28]. Оптимальная температура создания $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ -центров — 230–270 К. Температурная зависимость эффективности создания F -центров (q_F) при X -облучении номинально чистых кристаллов KCl была измерена прямым абсорбционным методом в [37]. Спад q_F наблюдается при $T = 310 \text{ K}$. В области 4.2–200 К величина q_F не зависит от интенсивности, а определяется дозой (It) облучения. При $T > 230 \text{ K}$ и малых мощностях облучения порядка $10^{15} \text{ eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ наблюдается

резкое уменьшение q_F с ростом температуры до 300 К. Этот спад выражен все слабее при увеличении мощности дозы до 10^{17} и затем $10^{18} \text{ eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$ и прекращается при $10^{19} \text{ eV}/(\text{cm}^3 \cdot \text{s})$. Эффект связан с тем [3], что при высоких температурах происходит не только создание, но и разрушение F -центров. В частности, с F -центрами эффективно рекомбинируют V_K -центры [7]. Лишь при больших мощностях облучения процессы парной и тройной ассоциации H - и V_K -центров друг с другом и с другими дефектами осуществляются с большей скоростью, чем рекомбинация V_K -центров с F -центрами. При X -облучении в области высоких температур закон взаимозаместимости времени и интенсивности облучения в KCl перестает выполняться. При прямом создании ВУФ-радиацией АЛЭ отклонения от закона взаимозаместимости по нашим данным малы. При облучении KCl фотонами 7.3 eV при 380 К одинаковыми дозами $D = I_1 t_1 = I_2 t_2$ при изменении интенсивности от I_1 до $I_2 = 0.25 I_1$ и $t_2 = 4 t_1$ число создаваемых F -центров изменилось не более чем на 15%.

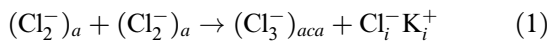
3. Обсуждение результатов

Полученные результаты позволяют сделать вывод, что в кристаллах KCl высокой чистоты прямое оптическое создание АЛЭ при 180–480 К приводит к эффективному созданию F -центров, основная часть которых сохраняется при нагреве до 400 К. Отжиг более половины F -центров осуществляется при 400–450 К. В этой области температур одновременно с F -центрами отжигаются и V -центры, полоса поглощения которых имеет максимум 5.4 eV и полуширину 0.8 eV. Проведенные ранее исследования показали [7,15,18,35], что это поглощение обусловлено созданными при облучении трехгалогидными линейными молекулами, ориентированными по осям $\langle 100 \rangle$. Молекула занимает два анионных и один катионный узлы решетки. При термической диссоциации $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ -центров образуются H -центры — $(\text{Cl}_2^-)_a$ и V_F -центры — $((\text{Cl}_2^-)_{\text{aa}Vc})$ [35,38,39]. При рекомбинации последних с F -центрами образуются бивакансии $v_a v_c$. После нагрева 390 → 440 К облученного KCl наблюдалось увеличение дипольных диэлектрических потерь [39]. В этой же области рост числа бивакансий подтвержден и электронно-микроскопическим методом по резкому увеличению числа микрокристаллитов золота на сколотах в вакууме поверхности облученного XeCl -лазером KCl . Бивакансии и квартеты вакансий служили ловушками для напыляемого слоя золота и декорировали радиационные дефекты [38].

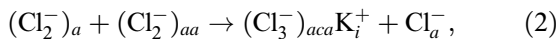
В состав $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$, создаваемых облучением KCl при 230–380 К в области УХСП, несомненно входят созданные облучением катионные вакансии. При облучении чистых KCl при 350 К происходит также образование интерстициальных дислокационных петель [40,41]. Исследование петель при X -облучении показало, что в их образовании участвуют и междоузельные анионы Cl_i^- и междоузельные катионы K_i^+ [41].

В литературе рассматривалось несколько основных механизмов создания катионных дефектов Френкеля (КДФ) в ШГК (см. [16]). Полученные нами результаты о формировании $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров при прямом оптическом создании АЛЭ облучением в УХСП сокращают число приемлемых в условиях наших экспериментов механизмов радиационного создания КДФ. Нет необходимости привлекать ударные механизмы формирования КДФ с участием высокоэнергетичных электронов, а также процессы двукратной ионизации анионов (для этого в КС1 нужны фотоны с $E > 200 \text{ eV}$). Ранее предполагали, что КДФ рождаются при распаде катионных экситонов, однако в КС1 и КВг распад катионных экситонов, создаваемых фотонами 20–21 eV, осуществляется с рождением двух $e-h$ -пар [13,18] и не служит эффективным источником КДФ.

При облучении КС1 в области 7.3–7.7 eV создаются анионные АЛЭ, а образование КДФ должно быть прямым или косвенным следствием их распада. Гипотеза о возможности прямого распада анионного АЛЭ с рождением КДФ ($v_c + \text{K}_i^-$ или $v_c h + \text{K}_i^0$) была высказана еще в 1968 г. [42]. Затем были рассмотрены возможности создания КДФ при ассоциации двух H -центров [43] или H - и V_K -центров [16,17]. Теоретический расчет показал [44], что парная ассоциация H -центров в регулярных участках кристалла с образованием $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центра по реакции



не является экзотермической и требует дополнительной энергии. При 80 или 140 К в КС1 она не осуществляется. При 140 К при прямом создании АЛЭ одновременно с F -центрами образуются малостабильные ассоциации H -центров с дорадиационными дефектами. В этом случае основной отжиг F -центров происходит уже при нагреве до 300 К и завершается при нагреве до 380 К. Однако при более высоких температурах 230–400 К исключить осуществление реакции (1) в образовании КДФ нельзя [16]. При ассоциации H - и V_K -центров по реакции



затраты энергии на перевод катиона в междоузельное положение уже могут быть компенсированы при трансформации двух двухгалоидных молекул в одну трехгалоидную [16]. Осуществление этой реакции требует участия большого числа автолокализованных дырок.

Поиски прямого осуществления предложенного в [42] распада анионных АЛЭ с рождением КДФ ведутся давно. При 4.2 и 80 К они были безуспешными [7]. При низких температурах доминирует распад анионных АЛЭ с рождением анионных, а не катионных дефектов. При 300–350 К в КС1 были получены прямые проявления радиационного создания КДФ [7,27]. В настоящей работе наблюдалось рождение КДФ при 230–470 К и в случае прямого создания анионных АЛЭ.

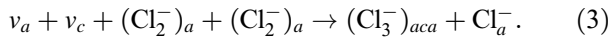
Для КС1 особенно подробно изучены процессы рождения короткоживущих (1–100 ps) $F-H$ -пар при низ-

котемпературной рекомбинации электронов с V_K -центрами [8,11,12]. Кроме излучательного канала аннигиляции АЛЭ с релаксированной дырочной компонентой (свечение 2.3 eV), обнаружены и два канала создания $F-H$ -пар. Показано также, что около половины рекомбинационно созданных АЛЭ не дает ни излучения, ни $F-H$ -пар. Предполагалось, что этот "тепловой" канал стартует из состояний АЛЭ с большим запасом колебательной энергии и соответствует безызлучательному рождению пакета фононов [11]. Этот канал можно "выключить", если осуществить при 200 К туннельные рекомбинации подвижных V_K -центров с электронами, локализованными на глубоких (2–3 eV ниже дна зоны проводимости) ловушках (например, ионах Ag^+ в RbCl) [45]. Эксперименты с прямым созданием АЛЭ фотонами 7.3–7.5 eV, энергия которых при 230–380 К примерно на 1 eV меньше E_g , вероятнее всего, еще не выключает тепловой канал безызлучательного распада АЛЭ (без создания $F-H$ -пар). По оценке [36] при безызлучательной рекомбинации $e-h$ -пар в КС1 при 380 К лишь 40% $e-h$ -пар превращается в короткоживущие (46 ps) $F-H$ -пары, а число создаваемых долгоживущих ($\tau > 10 \text{ s}$) $F-H$ -пар при 350 К составляет только 0.8% от числа рекомбинирующих $e-h$ -пар.

В работах [13,17] высказана гипотеза, что "тепловой" канал аннигиляции АЛЭ в КС1 и КВг не обязательно сопровождается созданием пакета фононов, а может (особенно при высоких температурах) быть причиной рождения КДФ. Для рождения КДФ при распаде анионных АЛЭ благоприятен момент превращения создаваемых оптического одногалоидных автолокализованных экситонов (ОАЛЭ) в обычно рассматриваемые двухгалоидные автолокализованные экситоны (ДАЛЭ). Для ОАЛЭ характерна сближенная конфигурация двух катионов, а в ДАЛЭ близки друг другу два аниона. При переходе ОАЛЭ \rightarrow ДАЛЭ возможна концентрация колебательной энергии на катионах с последующим образованием КДФ. В КС1 высокой чистоты при 10–80 К обнаружена слабая люминесценция 7.0 eV, которая (пока без строгого доказательства) интерпретируется как свечение метастабильных ОАЛЭ [7,46]. С учетом величины стоксовых потерь для излучения ОАЛЭ можно ожидать, что область перехода ОАЛЭ \rightarrow ДАЛЭ в КС1 лежит на $\approx 0.4 \text{ eV}$ ниже максимума экситонного поглощения, т. е. в области УХСП 7.3–7.5 eV. Не исключая случайное совпадение, отметим, что именно в этой области наблюдалась при 230–300 К максимальная эффективность создания F - и $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров.

В настоящее время нет достаточных оснований для выбора между "ассоциативным механизмом" создания $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ при взаимодействии двух H -центров и безызлучательным распадом части АЛЭ с рождением КДФ. Возможно, оба процесса вносят вклад в радиационное создание КДФ при высоких температурах, которые нужны не только для создания короткоживущих КДФ, но и для эффективной диссоциации КДФ на вакансию и интерстициал.

Если распад анионных АЛЭ приводит к рождению не только неподвижных до 500 К F -центров, но и подвижных H -центров и вакансий в анионной и катионной подрешетках, то возможна реакция



Поскольку в КСl релаксированные H -центры подвижны уже при 40 К, то нижний температурный предел осуществления реакции (3) определяется подвижностью v_a и v_c . При 230 К в КСl все участвующие в реакции (3) компоненты уже подвижны, а при 140 К v_a и v_c неподвижны. Наши результаты показывают, что создание стабильных при 400 К F - и $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров эффективно осуществляется при 230–430 К. При 140 К эффективность создания F -центров на порядок меньше, чем при 350 К, а образование $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров при прямом создании АЛЭ при 140 К нам зарегистрировать вообще не удалось. Рис. 6 демонстрирует, что чисто экситонный механизм создания F -центров в КСl отличается от сложного механизма создания F -центров при X -облучении, которое создает кроме экситонов значительно большее число $e-h$ -пар. Включение при $T > 230$ К эффективной прыжковой диффузии V_K -центров приводит к их рекомбинации с F -центрами, что существенно снижает эффективность выживания F -центров. При чисто экситонном механизме дефектообразования эти эффекты выражены слабее, чем при смешанном действии экситонного и $e-h$ -механизмов. Смешанное действие двух механизмов реализуется при 230 К при облучении КСl фотонами 8.3–8.5 eV, а еще в более четкой форме — при создании одним фотоном (17 eV) и $e-h$ -пары, и экситона [18].

В настоящей работе мы не обсуждаем процессы стабилизации и отжига F -центров, создаваемых облучением при 450–500 К. Подчеркнем только, что механизмы высокотемпературного радиационного создания и отжига катионных дефектов в ЩГК до сих пор остаются важной нерешенной проблемой.

Настоящее исследование частично поддержано в рамках гранта 1931 Эстонского научного фонда.

Список литературы

- [1] W.C. Rontgen, A.F. Ioffe. Ann. Phys. **62**, 1 (1921).
- [2] F. Seitz. Rev. Mod. Phys. **26**, 7 (1954).
- [3] Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго. УФН **122**, 223 (1977).
- [4] Ch.B. Lushchik, G.G. Lüdja, I.V. Jaek. In: Proc. Int. Conf. Semiconductor Physics. Prague (1961). P. 717.
- [5] Ч.Б. Лущик, Г.Г. Лийдья, М.А. Эланго. ФТТ **6**, 9, 2753 (1964).
- [6] Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Н.Е. Лущик, Ч.Б. Лущик, Х.А. Соовик, М.М. Тайиров. ФТТ **23**, 2, 481 (1981).
- [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. Solid State Sciences. Springer-Verlag (1993). P. 105.
- [9] Е.А. Васильченко, Ч.Б. Лущик, К. Осмоналиев. ФТТ **28**, 7, 1991 (1986).
- [10] A. Lushchik, E. Feldbach, R. Kink, Ch. Lushchik, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. **B53**, 9, 5379 (1996).
- [11] H. Fujiwara, T. Suzuki, K. Takimura. J. Phys.: Condens. Matter **9**, 923 (1997).
- [12] В.М. Лисицын, В.И. Корепанов, В.Ю. Яковлев. Изв. вузов. Физика **11**, 5 (1996).
- [13] A. Lushchik, I. Kudryavtseva, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, M. Kirm, I. Martinson. Phys. Rev. **B52**, 14, 10 069 (1995).
- [14] M. Kirm, A. Lushchik, Ch. Lushchik, I. Martinson, V. Nagirnyi, E. Vasil'chenko. J. Phys.: Condens. Matter **10**, 3509 (1998).
- [15] Ч.Б. Лущик, Р.И. Гиндина, А.А. Маароос, Л.А. Плоом, А.Ч. Лущик, Л.А. Пунг, Ю.В. Пыллусаар, Х.А. Соовик. ФТТ **19**, 12, 3625 (1977).
- [16] Ch. Lushchik, A. Elango, R. Gindina, L. Pung, A. Lushchik, A. Maaroos, T. Nurakhmetov, L. Ploom. Semiconductors and Insulators **5**, 2, 133 (1986).
- [17] И.А. Кудрявцева, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Ч.Б. Лущик, Л.А. Пунг. ФТТ **38**, 2, 527 (1996).
- [18] A. Lushchik, M. Kirm, I. Kudryavtseva, E. Vasil'chenko, Ch. Lushchik. Mater. Sci. Forum **239–241**, 581 (1997).
- [19] Ch. Lushchik, Y. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik, M. Tajirov, E. Vasil'chenko. Phys. Stat. Sol. (b) **114**, 103 (1982).
- [20] Ch. Lushchik, Y. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik. Phys. Stat. Sol. (a) **86**, 219 (1984).
- [21] T. Tomiki. J. Phys. Soc. Jpn. **22**, 2, 463 (1967); **23**, 6, 1280 (1967).
- [22] Y. Toyozawa, A. Sumi. J. Phys. Soc. **31**, 2, 342 (1971).
- [23] С.И. Пекар. ЖЭТФ **22**, 641 (1952).
- [24] H. Pick. In: Optical Properties of Solids / Ed. F. Abeles. (1974). V. 5. P. 655.
- [25] M. Maki, N. Nagasawa, M. Hirai. Solid. State Commun. **17**, 1409 (1975).
- [26] F.C. Brown, J. Stott, B.R. Sever. Phys. Rev. Lett. **57**, 18, 2279 (1986).
- [27] A. Lushchik, Ch. Lushchik, N. Lushchik, A. Frorip, O. Nikiforova. Phys. Stat. Sol. (b) **168**, 413 (1991).
- [28] Р.И. Гиндина, Л.А. Плоом, А.А. Маароос, Ю.В. Пыллусаар. ЖЭТФ **27**, 520 (1977).
- [29] Р.И. Гиндина, А.А. Маароос, Л.А. Плоом, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **49**, 45 (1979).
- [30] О.А. Никифорова, А.А. Маароос, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **57**, 157 (1985).
- [31] Н.Е. Лущик, А.А. Маароос, О.А. Никифорова, А.Г. Фрорип, Н.А. Яансон. Тр. ИФ АН ЭССР **61**, 7 (1987).
- [32] J.E. Eby, K.J. Teegarden, D.B. Dutton. Phys. Rev. **116**, 5, 1099 (1959).
- [33] V. Bichevin, H. Kämbre, Ch. Lushchik. Phys. Stat. Sol. (a) **5**, 525 (1971).
- [34] К.М. Шункеев, Р.И. Гиндина. Тр. ИФ АН ЭССР **54**, 122 (1983).
- [35] А.Ч. Лущик. Тр. ИФ АН ЭССР **49**, 25 (1979).
- [36] R.T. Williams, J.N. Bradford, W.L. Faust. Phys. Rev. **18**, 12, 7038 (1978).
- [37] E. Sonder, W.A. Sibley. In: Point Defects in Solids / Ed. J.H. Crawford and L.M. Slifkin. Plenum Press, N.Y.–London (1972). V. 1. P. 201.

- [38] А. Баймаханов, Х.Р. Ёыги, Ч.Б. Лушик. ФТТ **28**, 3, 684 (1986).
- [39] Р.И. Гиндина, Ф.И. Заитов, Ш.И. Исмаилов, Ч.Б. Лушик, Л.А. Плоом. Тр. ИФ АН ЭССР **51**, 125 (1980).
- [40] А. Баймаханов, Х.Р. Ёыги, А.Ч. Лушик. ФТТ **29**, 5, 1356 (1987).
- [41] А.Б. Гектин, Г.Б. Птицын, Г.Х. Розенберг, Н.В. Ширан. УФЖ **29**, 8, 1208 (1984).
- [42] Ч.Б. Лушик, И.К. Витол, М.А. Эланго. ФТТ **10**, 9, 2753 (1968).
- [43] C. Catlow, K. Diller, N. Norgett. J. Phys. C: Sol. Stat. Phys. **8**, L34 (1975).
- [44] C.R.A. Catlow, K.M. Diller, L.W. Hobbs. Phil. Mag. **A42**, 2, 123 (1980).
- [45] Е.А. Васильченко, И.А. Кудрявцева, А.Ч. Лушик, Ч.Б. Лушик, А.А. Маароос. ФТТ **40**, 7, 1238 (1998).
- [46] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик, Е.А. Васильченко, Ф.А. Савихин. ФТТ **37**, 2, 525 (1995).