

УДК 548.571;548.4

©1993

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И СОЗДАНИЕ МЕЖДОУЗЕЛЬНЫХ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В KCl-Li

*М.М.Тайиров, З.А.Жумабеков*

Высококочувствительным люминесцентным методом исследованы люминесцентные характеристики кристаллов KCl-Li и KCl-Na при 4.2 К. Обнаруженная в KCl-Li с применением одноосного сжатия кристаллов новая полоса излучения с максимумом 3.3 эВ была приписана свечению экситонов около междоузельных ионов  $Li_i^+$ . При создании электронно-дырочных пар в KCl-Li в результате дырочно-рекомбинационного процесса возникает свечение с максимумом 3.3 эВ. Междоузельные ионы  $Li_i^+$  в KCl-Li являются, как и ионы  $Li^+$ , ловушкой для электронных возбуждений. Обсужден критерий образования междоузельных примесных ионов катионов-гомологов, возникающих после термических и механических воздействий на ШГК.

1. В работе [1] наблюдался низкотемпературный отжиг (320 К) наведенной ионной проводимости (ИП) в KCl-Li, характеризующийся энергией активации, близкой к энергии миграции свободных катионных вакансий  $v_c^-$ . В области 550–600 К для чистого KCl энергии активации ИП равны 0.65 и 0.68 эВ, что соответствует проводимости за счет движений  $v_c^-$ , образующихся при полной диссоциации комплексов  $M^{2+}v_c^-$  и  $v_a^+v_c^-$ . Для кристаллов KCl-Li энергия активации ИП в области 550–600 К равна 0.47 эВ. Такое малое значение энергии активации может иметь место в случае, если проводимость обусловлена междоузельными ионами  $Li_i^+$  после распада комплексов  $Li_i^+v_c^-$ , образующихся в KCl-Li в результате термических, механических или радиационных воздействий. Следовательно, примесь  $Li^+$  в KCl при более низких температурах (например, при 300 К) будет способствовать повышению концентрации  $v_c^-$ , а также междоузельных ионов  $Li_i^+$ .

Предположение о существовании междоузельных ионов  $Li_i^+$  в KCl-Li было выдвинуто в связи с изменением ИП кристаллов. Поэтому исследование люминесцентных характеристик междоузельных ионов  $Li_i^+$  в KCl-Li представляет большой интерес.

Впервые в [2] были измерены в кристаллах KCl-Li спектры рентгенолюминесценции (РЛ) при 80 и 300 К, а наблюдаемое свечение с максимумом 2.8 эВ было приписано рекомбинации электронов с локализованными около ионов  $Li^+$  дырками [ $v_{KA}(Li^+)$ -центрами]. Детальное изучение РЛ KCl-Li при 80 К и более высоких температурах проведено в [3], где установлено усиление интенсивности свечения с максимумом 2.8 эВ при

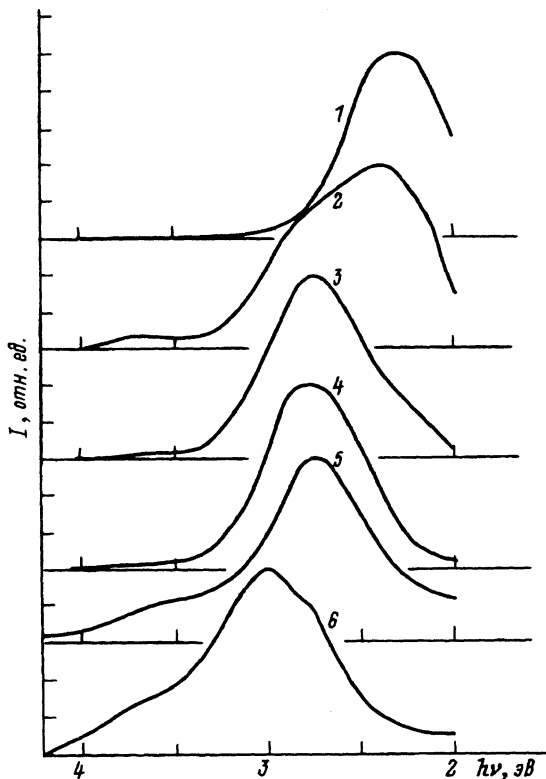


Рис. 1. Спектры излучения кристаллов KCl-Li при 4.2 К при возбуждении X-лучами (1) и фотонами с энергией 7.85 (2), 7.7 (3), 7.6 (4), 7.45 (5) и 7.15 эВ (6).

повышении температуры от 80 до 220 К, связанное с термостимулированным движением  $v_{KA}(\text{Li}^+)$ -центров. Также в РЛ при 80 К в KCl-Li обнаружено свечение с максимумом 2.55 эВ, которое авторы [3] связывают с перезарядкой  $v_K, \text{Li}^0$ -пар.

2. Для проведения экспериментов были использованы кристаллы KCl-Li, выращенные в вакууме методом Стокбаргера из солей, очищенных по специально разработанной в ИФ АН Эстонии методике [4]. Содержание основных примесей было на уровне  $10^{-6} - 10^{-8}$  молярных долей. Для KCl в качестве активатора использовался LiCl. Соль LiCl марки «ХЧ» после предварительной очистки добавочно очищалась перекристаллизацией из водного раствора, а затем высушивалась под вакуумом. В шихту закладывалось 0.3 мол% LiCl. Коэффициент распределения ионов  $\text{Li}^+$  между расплавом и кристаллом составляет в KCl 0.019 [5].

Кристаллы возбуждались дейтериевой лампой через вакуумный монохроматор ВМР-2 или рентгеновскими лучами ( $i = 4 \text{ мА}, U = 40 \text{ кВ}$ ) при температуре 4.2 К. Спектры люминесценции регистрировались на монохроматоре МДР-2 фотоэлектронным умножителем ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов (также см. [6,7]).

3. На рис. 1 приведены измеренные нами спектры РЛ и фотолюминесценции кристаллов KCl-Li при 4.2 К. Как видно из сравнения этих спектров, свечение автолокализованного экситона (АЛЭ) с максимумом 2.3 эВ и свечение локализованных около лития экситонов с максимумом 2.8 эВ и новой полосы с максимумом  $\sim 3.5$  эВ возбуждаются в различ-

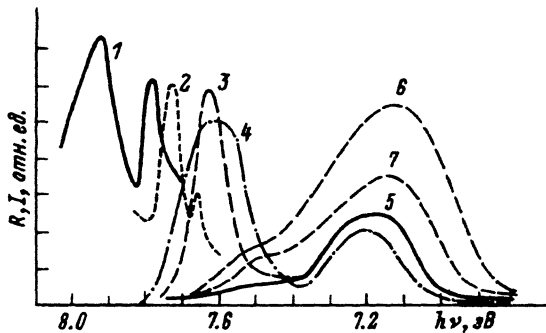


Рис. 2. Спектры отражения (1) и возбуждения свечения АЛЭ 2.3 эВ (2) кристалла КСl при 4.2 К. Спектры возбуждения свечения 2.8 эВ КСl-Na (3) и свечения 2.8 эВ КСl-Li (4) при 4.2 К. Спектры возбуждения свечения 3.5 эВ при 4.2 К до деформации кристаллов КСl-Li (5), после деформации кристаллов при 300 К (6) и после прогрева до 450 К деформированного кристалла (7).

ной степени при разных возбуждениях. Из спектров отражения и возбуждения собственного и примесного свечения (рис. 2) следует, что люминесценция АЛЭ (с максимумом 2.3 эВ) в КСl и КСl-Li возбуждается в основном в длинноволновой части экситонной полосы поглощения, т.е. при 7.72 эВ.

В работе [8] сделано предположение, что слабый максимум 7.66 эВ в спектре возбуждения свечения, имеющего компоненту в области 2.3 эВ, обусловлен созданием экситонов вблизи неопознанных дефектов. В КСl-Li при 4.2 К спектр возбуждения люминесценции в области 2.8 эВ имеет максимум при 7.6 и 7.2 эВ и существенно отличается от спектра возбуждения люминесценции АЛЭ в КСl.

Обнаруженный дублет в спектре возбуждения КСl-Li, по-видимому, связан с сильным искажением поля возбужденного галоида ионом  $\text{Li}^+$ , который занимает нецентральное положение в узлах решетки [9]. Ион  $\text{Na}^+$  в КСl занимает центральное положение в узле, поэтому спектр возбуждения примесной люминесценции 2.8 эВ в КСl-Na имеет одну полосу при 7.63 эВ (рис. 2, кривая 3). Спектр возбуждения новой полосы свечения с максимумом  $\sim 3.5$  эВ в КСl-Li имеет также дублетный максимум 7.45 и 7.15 эВ. По нашему мнению, новое свечение в области  $\sim 3.5$  эВ в КСl-Li связано с такими дефектами, которые также сильно искажают поле возбужденного галоида. Примером таких дефектов в КСl-Li являются, наиболее вероятно, междоузельные ионы лития  $\text{Li}_i^+$ . Результаты измерения ИП в КСl-Li дают также возможность предположить существование примесных междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  при 300 К в КСl-Li [1], которые возникают вследствие термического или механического воздействия.

При выкалывании пластины кристалла в КСl-Li возникают сильные деформационные напряжения, что может привести, по нашему мнению, к выходу примесных ионов  $\text{Li}^+$  из катионных узлов решетки в междоузельное состояние. Для усиления деформационного напряжения (механического воздействия) в КСl-Li нами было применено одноосное сжатие кристаллов. Деформация осуществлялась в направлении кристаллической оси [100] со скоростью 0.05 мм/с до  $\epsilon = 6\%$  при температуре 300 К.

Приведенные на рис. 2, 3 кривые излучения и возбуждения люминесценции показывают, во-первых, усиление интенсивности свечения в полосе  $\sim 3.5$  эВ, а во-вторых, уменьшение интенсивности свечения при 2.8 эВ после деформации кристаллов. Такая антибатная зависимость полос излучения 2.8 и 3.5 эВ показывает, что новыми дефектами могут быть междоузельные ионы  $\text{Li}_i^+$  или  $\nu_c^-$ . Как показано в [10], спектр излучения эк-

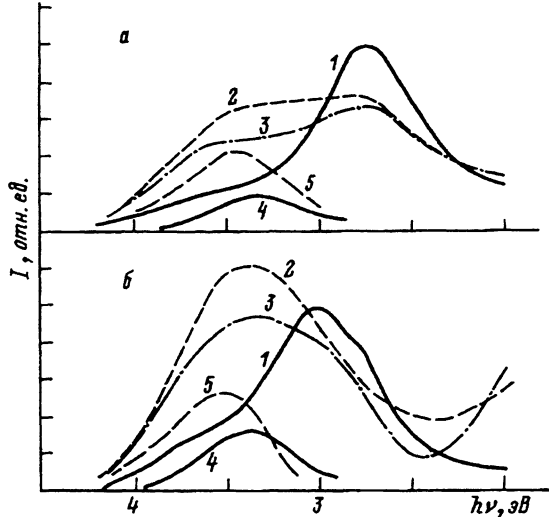


Рис. 3. Спектры излучения кристаллов KCl-Li при 4.2 К при возбуждении фотонами 7.45 (а) и 7.15 эВ (б). Спектры излучения до деформации кристаллов (1), после деформации до 6% при 300 К (2), после прогрева до 450 К деформированного кристалла (3). Разностные спектры излучения до и после прогрева деформированного кристалла (4) и прогретого до 450 К и недеформированного KCl-Li (5).

ситонов около  $\nu_c^-$  в KCl имеет максимум  $\sim 3.0$  эВ, который не совпадает со спектром излучения нового дефекта. Следовательно, полоса свечения с максимумом  $\sim 3.5$  эВ связана в KCl-Li с  $\text{Li}_i^+$ -ионами. Следует также отметить, что деформация кристаллов при 300 К приводит к созданию бивакансий [11]. Поглощение фотонов около деформационно созданных бивакансий происходит в области 7.0–7.2 эВ. Максимум спектра излучения деформированного KCl при возбуждении фотонами 7.15 эВ находится в спектральной области  $\sim 3.5$  эВ [11]. Поэтому усиление интенсивности свечения  $\sim 3.5$  эВ в KCl-Li после деформации происходит в результате суммарного эффекта — как при создании междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$ , так и при создании бивакансий.

Для разделения спектров свечения междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  и деформационно созданных бивакансий нами был прогрет деформированный KCl-Li до 450 К. Поскольку до этой температуры деформационно созданные бивакансии не отжигаются [11], начинается миграция слабо закрепленных в решетке междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  к центрам захвата [1]. Поэтому разностные спектры излучения и возбуждения свечения  $\sim 3.5$  эВ до и после прогрева деформированного KCl-Li являются излучением и возбуждением междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  (рис. 2, 3). Как видно из разностного спектра излучения, максимум излучения  $\text{Li}_i^+$ -центров находится в районе 3.3 эВ (рис. 3, кривые 4а и 4б). Разностные спектры излучения и возбуждения свечения  $\sim 3.5$  эВ деформированного и прогретого до 450 К и недеформированного KCl-Li интерпретируются как спектры излучения и возбуждения деформационно созданных бивакансий в KCl-Li (рис. 3, кривые 5а и 5б). Это излучение и возбуждение свечения  $\sim 3.5$  эВ по спектральному составу соответствует излучению и возбуждению экситонов около бивакансий в KCl [11]. Полуширина полосы излучения экситонов вблизи деформационно созданных бивакансий в KCl-Li несколько больше полуширины соответствующего излучения чистых KCl, что, вероятно, связано с возмущением примесных ионов  $\text{Li}^+$ .

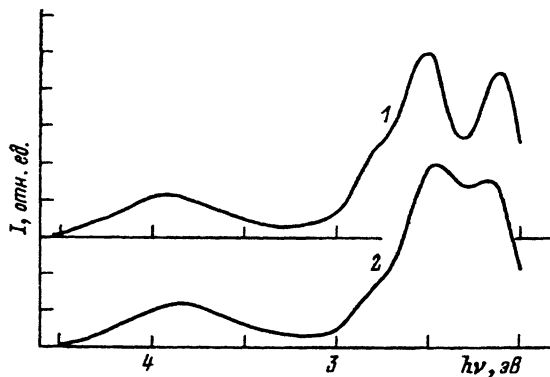


Рис. 4. Спектры туннельной люминесценции при 4.2 К до деформации (1) и после деформации при 300 К (2) кристалла KCl-Li после облучения X-лучами при 4.2 К.

Локализованные вблизи междоузельных ионов  $\text{Li}_i^+$  экситоны ( $e^0$ ) излучательно аннигилируют около  $\text{Li}_i^+$ -дефектов [ $e^0(\text{Li}_i^+)$ ]. При создании электронно-дырочных ( $e^-e^+$ ) пар происходит локализация электронов в  $\text{Li}_i^+$ -центрах. Локализация дырок вблизи избыточного положительного заряда ( $\text{Li}_i^+$ ) маловероятна. Такое предположение подтверждается туннельной люминесценцией (ТЛ) недеформированного и деформированного KCl-Li (рис. 4). Несмотря на увеличение концентрации  $\text{Li}_i^+$ -центров, в спектре ТЛ полоса свечения 3.3 эВ отсутствует, а полоса свечения 2.8 эВ наблюдается. Это можно интерпретировать следующим образом: при образовании  $e^-e^+$  пар в KCl-Li свечение 3.3 эВ возникает в результате дырочно-рекомбинационного процесса, т.е. в результате последовательного захвата электронов с образованием  $\text{Li}_i^0$ -центров и дальнейшим захватом дырки с образованием  $e^0(\text{Li}_i^+)$ .

4. В работе [12] показано, что ионы  $\text{Li}^+$  в KCl смещены из центрального положения в узле решетки в нецентральное положение по направлению [111]. Согласно теоретической работе [9], смещение  $\text{Li}^+$  в KCl в направлении [111] составляет 0.117 в единицах расстояния катион-анион (абсолютное смещение на 0.33 Å). В отличие от иона  $\text{Li}^+$  ионы  $\text{Na}^+$  в KCl находятся в центральном положении в узле кристаллической решетки. Основное различие систем KCl-Li и KCl-Na состоит в различии радиусов примесного катиона-гомолога (например, ионные радиуса K, Na и Li равны, по [13], 1.52, 1.16, 0.9 Å соответственно), что приводит к расположению примесных ионов катиона-гомолога в узле кристаллической решетки в центральной или нецентральной позиции.

Таким образом, критерием образования междоузельных примесных ионов катионов-гомологов, возникающих после термических и механических воздействий на ШГК, является, по нашему мнению, сильное различие ионного радиуса примесного катиона-гомолога по сравнению с ионным радиусом катиона основного вещества.

Условия для образования междоузельного примесного иона катиона-гомолога в кристалле KCl-Li более благоприятны по сравнению с кристаллом KCl-Na. Поэтому нам удалось обнаружить люминесцентным методом междоузельные ионы  $\text{Li}_i^+$  в KCl-Li. Для KCl-Na не обнаружены дополнительные полосы излучения, характерные для междоузельного иона  $\text{Na}_i^+$ .

В заключение выражаем благодарность Ч.Б. Лущику и Е.А. Васильченко за обсуждение полученных результатов.

### Список литературы

- [1] Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Плоом Л.А. // Труды ИФ АН ЭССР. 1980. Т. 51. С. 143-162.
- [2] Валбис Я.А. // Опт. и спектр. 1966. Т. 21. № 2. С. 184-187.
- [3] Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Федорова О.А. // Труды ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 55. С. 143-164.
- [4] Гиндина Р.И., Маарос А.А., Плоом Л.А., Яансон Н.А. // Труды ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 45-89.
- [5] Андреев Г.А. // ФТТ. 1969. Т. 11. № 5. С. 1412-1413.
- [6] Тайиров М.М. // ФТТ. 1983. Т. 25. № 2. С. 450-455.
- [7] Тайиров М.М., Васильченко Е.А. // Труды ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 82-92.
- [8] Lushchik Ch., Kolk J., Lushchik A., Tajirov M., Vasilchenko E. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 114. P. 103-111.
- [9] Catlow C.R.A., Diller K.M., Norgett M.I., Corish J., Parker B.M., Jacobs P.W.M. // Phys. Rev. B. 1978. V. 18. P. 2739-2749.
- [10] Egemberdiev Zh., Zasuhoich S., Seeman V., Nagirnyi V. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 109. P. 473-482.
- [11] Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. // ЖПС. 1991. Т. 55. № 5. С. 864-866.
- [12] Lombardo G., Pohl R.O. // Phys. Rev. Lett. 1965. V. 15. N 7. P. 291-297.
- [13] Вайнштейн Б.К., Фридкин В.М., Инденбом В.Л. Современная кристаллография. М.: Наука, 1979. Т. 2. 359 с.

Поступило в Редакцию  
1 июля 1992 г.  
В окончательной редакции  
28 января 1993 г.