

УДК 548.03:535-34:[535.343.2+535.37]

©1994

РЕНТГЕНО- И ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ В МЕХАНИЧЕСКИ НАПРЯЖЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl, KBr И KI

*A. З. Бекешев, Е. А. Васильченко, Е. Т. Сармуханов,
К. Ш. Шункеев, А. А. Эланго*

Оптическими методами исследована рентгено- и фотолюминесценция в напряженных одноосным сжатием при 4.2 и 80 К щелочно-галоидных кристаллах. Обнаружено, что при напряжении при 4.2 К кристаллов KI в люминесценции, возникающей при фотовозбуждении ($E = 6.05 \pm 0.06 \text{ эВ}$), наблюдается перераспределение интенсивностей π - и E_{X} -полос свечения: в ненапряженном кристалле π/E_{X} отношение порядка 19%, а в напряженном — 170%. Это связывается с уменьшением вероятности автолокализации экситона в структуру слабого off-center и с увеличением вероятности релаксации в структуру сильного off-center. Интенсивность рентгенолюминесценции напряженных при 80 К KCl, KBr и KI почти на порядок выше таковой в недеформированных образцах. Это усиление обусловлено как усилением π - и σ -свечение автолокализованных экситонов, так и возникновением новых полос свечения (3.88 эВ в KCl и 3.55 эВ в KBr), которые отсутствуют в рентгенолюминесценции недеформированных образцов. Обсуждаются возможные причины наблюдавшихся эффектов с учетом данных термостимулированной люминесценции рентгенизированных деформированных кристаллов.

Ранее [1–4] было показано, что в предварительно деформированных при 300 К щелочно-галоидных кристаллах (ШГК) излучательный и безызлучательный распады электронных возбуждений осуществляются во многом по-иному, чем в недеформированных образцах. Эти отличия в основном обусловлены тем, что после деформации в кристалле остается значительное количество дислокаций и вакансационных дефектов. Так, в [2,3] показано, что новые полосы излучения, наблюдающиеся в деформированных ШГК, обусловлены излучательным распадом галогенных возбуждений, локализованных около дивакансий и квартетов вакансий. Обнаружено также, что в безызлучательном распаде таких околовакансационных возбуждений существенную долю составляет диссоциация экситоноподобных возбуждений на электроны и дырки с созданием электронных центров и V_K -центров [4].

Принципиально другие возможности исследования процессов релаксации электронных возбуждений появляются тогда, когда аналогичные исследования осуществляются не в постдеформированном кристалле, а в образце, находящемся непосредственно под напряжением, созданным определенным механическим воздействием. В этом случае к рассмотренным выше эффектам, происходящим от введения деформационных дефектов, могут добавляться эффекты, обусловленные изменением параметров основной решетки.

В данной работе исследовалась фото-, рентгено- и термoluminesценция кристаллов KCl, KBг и KI, механически напряженных при 80 и 4.2 К. Для нагружения кристаллов мы использовали простой в экспериментальном отношении метод одноосного сжатия с последующим фиксированием напряжения путем механического закрепления сжатого образца. При применении этого метода нельзя, конечно, рассчитывать на получение только сжатия (как в методе гидростатического давления [5]) или только расширения (как при вытягивании тонких пленок ШГК из расплава [6]). В кристалле, подвергнутом одноосному сжатию по одному из направлений $\langle 100 \rangle$ и выдерживаемом во время эксперимента под таким одноосным напряжением, наряду с областями сжатия возникают и области растяжения [7]. Симметрия кристаллов при этом понижается от O_h до D_{4h} [8]. При использованных нами низких температурах (80 и 4.2 К) деформация кристалла осуществляется только по $\langle 110 \rangle$ плоскостям и $\langle 110 \rangle$ направлениям [9]. Упругое состояние решетки кристалла, находящегося при этих температурах под напряжением по $\langle 100 \rangle$, состоит из преимущественно сжатия по направлениям $\langle 100 \rangle$ и преимущественно растяжения по направлениям $\langle 110 \rangle$. Поскольку направления $\langle 110 \rangle$ есть в ШГК направления анион-анион, а изменения в величине их межионного разделения весьма существенны во многих вопросах физики твердого тела, мы надеялись получить различия в проекции релаксационных процессов электронных возбуждений и при применении метода одноосного сжатия.

1. Методика эксперимента

Кристаллы KCl и KBг были выращены методом Стокбаргера из сырья, для очистки которого использовался комплексный метод обработки, разработанный в Институте физики (Тарту) [10,11], включающий в себя как заключительный этап очистки 50-кратную зонную плавку. Эти кристаллы очищались от большинства примесей до уровня 10^{-6} – 10^{-8} . Были использованы кристаллы KI фирмы «Harshaw» (рис. 2,3) и кристаллы, выращенные методом Киропулоса в атмосфере инертного газа (рис. 1,4). В последнем случае очистка состояла лишь из пробулькивания через расплав высущенной соли потока НI, что не приводило к очистке от гомологических катионных примесей.

Выколотые образцы кристаллов деформировались путем одноосного сжатия по одному из направлений $\langle 100 \rangle$ при 80 К непосредственно в азотном криостате. Для фиксации деформированного кристалла в напряженном состоянии криостат имел специальное устройство. Степень деформации кристалла определялась по углу поворота нажимного устройства, сообщающего поступательное движение нажимному штоку. X-облучение кристаллов осуществлялось с помощью рентгеновского аппарата РУП-120 (в режиме 120 кВ, 4 мА, W) для температурных областей исследования 80 К или рентгеновского аппарата АРОС (в режиме 45 кВ, 5 мА, W) для областей температур ≥ 4.2 К.

Термостимулированная люминесценция (ТСЛ) фиксировалась по интенсивности интегрального свечения при нагреве от 80 К со скоростью 12 К/мин. Нагрев от 4.2 К осуществлялся со скоростью 2.4 К/мин. В настоящей работе мы не имели возможности деформировать образцы при 4.2 К непосредственно в гелиевом иммерсионном

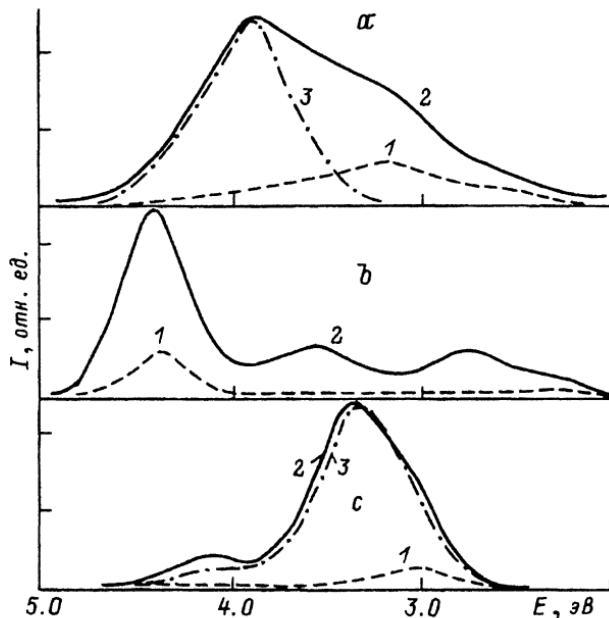


Рис. 1. Спектры рентгенолюминесценции при 80 К (1,2) и туннельной люминесценции, возникающей при 80 К после прекращения X-облучения (3) кристаллов KCl (a), KBr (b) и KI (c).

1 — недеформированные кристаллы; 2 — кристаллы, деформированные при 80 К сжатием до 2–4% и оставленные при 80 К под напряжением.

криостате. Поэтому кристаллы предварительно деформировались при 300 К, а затем в напряженном состоянии вместе с зажимным устройством охлаждались до 4.2 К.

Спектры рентгенолюминесценции кристаллов KCl, KBr и KI регистрировались при 80 К с помощью монохроматора МСД и ФЭУ-106. Эти спектры не исправлены на пропускание монохроматора и фоточувствительность ФЭУ. Спектры фотолюминесценции кристаллов KI, помещенных в гелиевый криостат, регистрировались через монохроматор МДР-2, работавший в режиме счета фотонов ФЭУ-106. В спектры свечения внесены необходимые поправки. Фотовозбуждение кристаллов осуществлялось дейтериевой лампой ЛД(Л) через монохроматор BMP-2.

2. Экспериментальные результаты

Спектры рентгенолюминесценции напряженных при 80 К кристаллов NCl, KBr и KI приведены на рис. 1. Можно выделить несколько экспериментальных закономерностей.

Во-первых, интегральная интенсивность свечения напряженных образцов (кривые 2) значительно выше интенсивности свечения недеформированных образцов (кривые 1). В кристаллах KBr и KI, в которых собственное свечение (π - и σ -полосы излучения автолокализованных экситонов) при 80 К частично потушено [12], но вполне еще измеримо, суммарное свечение усиливается более чем на порядок. В

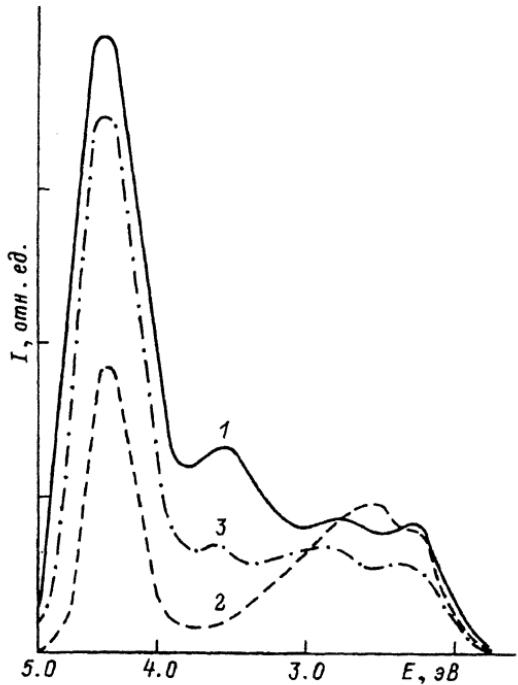


Рис. 2. Спектры рентгенолюминесценции при 80 К деформированного кристалла KBr.

1 — кристалл деформирован при 80 К сжатием до 1% и оставлен при 80 К под напряжением, 2 — сразу после сжатия при 80 К указанного напряжения, 3 — кристалл повторно напряжен при 80 К.

KCl, в котором собственное π -свечение к 80 К практически потушено [12], это возрастание несколько меньше, но все-таки достигает ~ 5 раз.

Во-вторых, усиление рентгенолюминесценции в напряженных образцах KCl (рис. 1, a) происходит в основном за счет возникновения новой полосы свечения с максимумом около 3.88 эВ и полушириной около 0.6 эВ. Наиболее в чистом виде эта полоса проявляется в спектре фосфоресценции напряженного кристалла (кривая 3a), в котором она преобладает. В напряженных кристаллах KBr и KI (рис. 1, b, c) значителен эффект возрастания собственных σ - и π -свечений. В KBr к этому добавляется еще и создание в напряженном образце новой полосы свечения с максимумом около 3.55 эВ и полушириной 0.6 эВ.

В-третьих, если напряженный кристалл освободить (также при 80 К) от механического сжатия, то интегральная интенсивность рентгенолюминесценции сразу уменьшается. Это происходит за счет исчезновения полос излучения 3.88 и 3.55 эВ в KCl и KBr, а также уменьшения интенсивностей σ - и π -полос. Однако отпущеные кристаллы не возвращаются полностью к недеформированному состоянию; остаточное свечение наблюдается в области свечений простейших вакансационных дефектов, что и характерно для постдеформированного состояния кристаллов [3]. Отмеченное явление демонстрируется на рис. 2 на примере кристалла KBr.

Первые качественные исследования напряженных при 4.2 К кристаллов KI продемонстрировали существенные изменения в спектрах фотолюминесценции. На рис. 3 приведены спектры фотолюминесценции KI, возбуждаемой светом 6.05 ± 0.06 эВ, соответствующим прямому оптическому созданию экзитонов, в недеформированном (a) и напряженных одноосным сжатием до различных степеней сжатия (b).

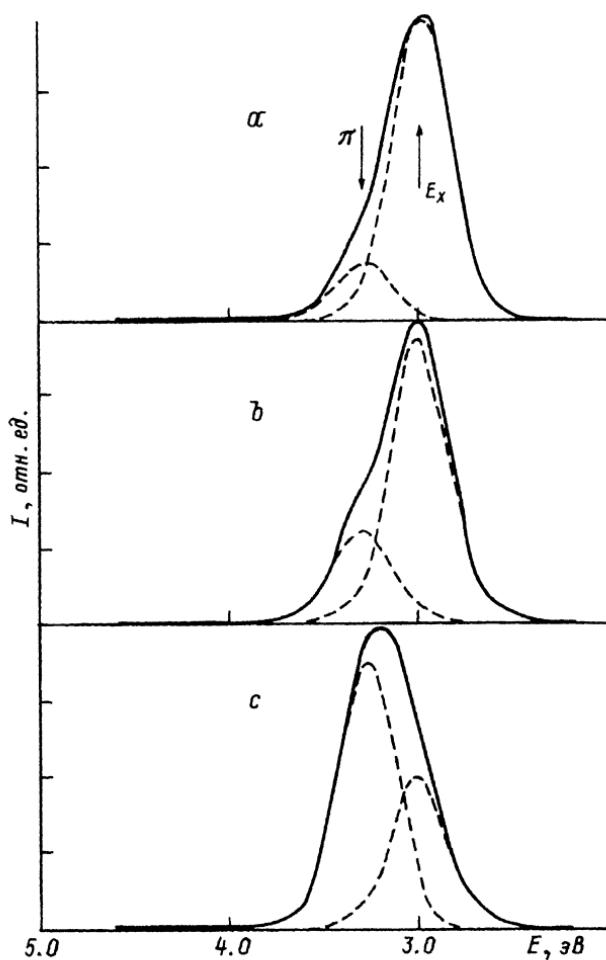


Рис. 3. Спектры люминесценции кристалла KI, возбуждаемой при 4.2 К светом с энергией фотонов $E = 6.05 \pm 0.06$ эВ.

Приведено разложение спектров на π - и E_X -полосы свечения, *a* — недеформированный кристалл; *b* и *c* — кристаллы, напряженные при 300 К в нарастающей от *b* и *c* степени сжатия и впоследствии охлажденные до 4.2 К с сохранением напряженного состояния.

и *c*) образцах. При использованном нами возбуждении фотолюминесценция недеформированного KI состоит при 4.2 К из двух полос: π -свечения (3.31 эВ) и так называемого E_X -свечения (3.0 эВ)^[12-14]. Как видно из рис. 3, в зависимости от степени сжатия происходит изменение соотношения интенсивностей π и E_X -свчений. Если для недеформированного кристалла (*a*) доля π -свечения по отношению к E_X -свечению составляет около 19%, то в слабо напряженном образце (*b*) имеем значение 32%, а в сильно напряженном образце (*c*) наблюдается перераспределение интенсивностей, т.е. соотношение π/E_X оказалось равным 170%.¹ В области σ -полосы изменения интенсивности свечения зарегистрировано не было. Отметим, что спектр свечения

¹ Использованный нами способ нагружения кристалла в гелиевом криостате несовершен и позволяет обнаружить эффект лишь качественно. Количествен-

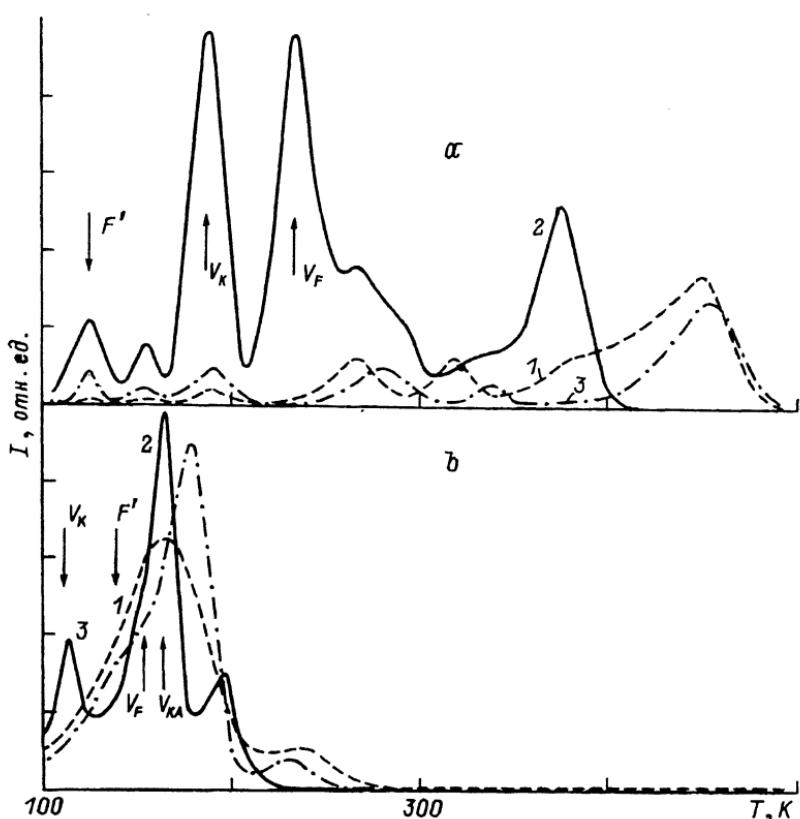


Рис. 4. Кривые термостимулированной люминесценции X -облученных при 80 К кристаллов KBr (a) и KI (b).
 1 — недеформированные кристаллы; 2 — кристаллы, деформированные при 80 К сжатием до 4–5%; 3 — кристаллы, повторно X -облученные после измерения кривой 2.

(π - и σ -полосы) напряженного (рис. 3, c) и ненапряженного кристаллов KI был одинаков при создании при 4.2 К электронных возбуждений светом 7.7 эВ, соответствующим межзонным переходам.

Нами были измерены также спектры термостимулированной люминесценции (ТСЛ) напряженных X -облученных кристаллов KBr и KI. Конечно, по мере нагрева напряженных при 4.2 и 80 К кристаллов механическое воздействие ослабляется и получаемые спектры ТСЛ по существу отражают состав дефектов в постдеформированном образце.

На рис. 4 приведены кривые ТСЛ для KBr (a) и KI (b), X -облученных при 80 К. Спектры ТСЛ деформированных образцов (кривые 2) приведены в сравнении с кривыми ТСЛ для недеформированных (кривые 1) и деформированных и отожженных до 500 К образцов (кривые 3). Как видно, в деформированном KBr более чем на порядок возрастают интенсивности V_K^- - и V_F -пиков, а также пика около 370 К, обусловленного разрушением одиночных Br_3^- -центров, в то время как интенсивность высокотемпературного пика (около 450 К) уменьшается

ная повторяемость низка из-за явления неконтролируемого сброса напряжения в процессе охлаждения нагруженного при 300 К кристалла. В дальнейшем мы намереваемся усовершенствовать методику нагружения при 4.2 К.

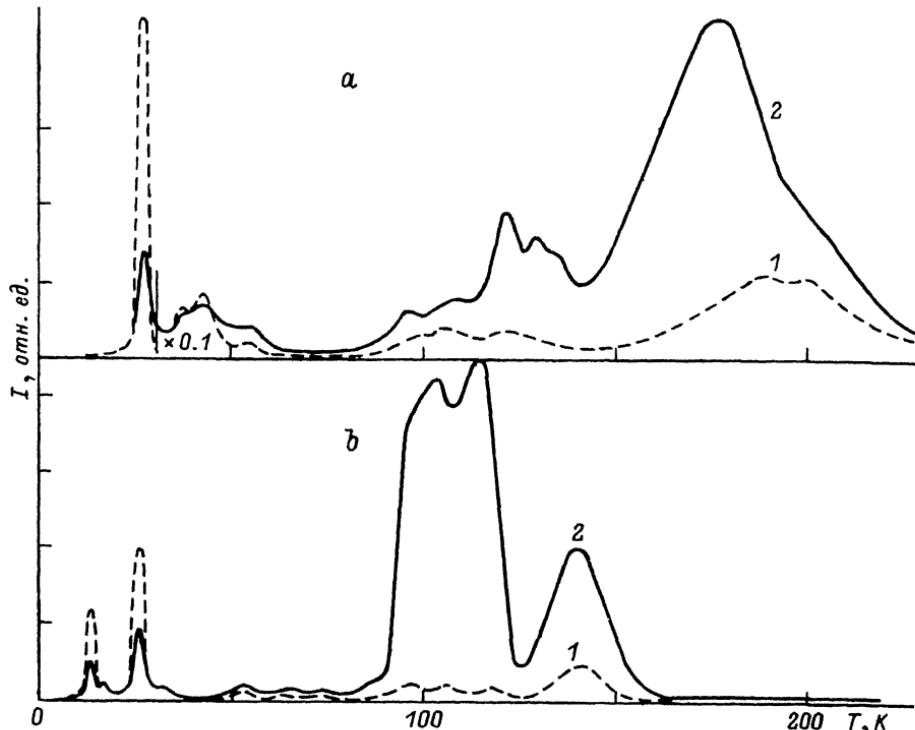


Рис. 5. Кривые термостимулированной люминесценции X -облученных при 4.2 К кристаллов KBr (a) и KI (b).

1 — недеформированные кристаллы; 2 — кристаллы, деформированные при 300 К сжатием до 13 и 6%, соответственно.

существенно. В деформированном KI также отчетливо проявляются V_K и V_F -пики, также уменьшается интенсивность высокотемпературного пика ТСЛ. Последнее как в KI, так и в KBr есть отражение того, что в свежедеформированных кристаллах на базе вакансационных дефектов создаются предпочтительно одиночные Hal_3^- -центры, тогда как в недеформированных образцах таких ловушек для H-центров мало и создаются крупные конгломераты H-центров с высокой температурой разрушения. Как для KBr, так и для KI прогрев деформированного кристалла до 500 К возвращает свежедеформированный образец в состояние, близкое к недеформированному.

В деформированных и X -облученных при 4.2 К кристаллах KBr и KI (рис. 5, кривые 2) интенсивность низкотемпературных пиков ТСЛ ниже, а высокотемпературных пиков V_K -семейства много выше, чем в недеформированных образцах.² Низкотемпературные пики ТСЛ 27 К в KBr и 12.2 и 25.7 К в KI по [15–17] соответствуют термическому разрушению дефектов, составляющих так называемую тройку радиационных дефектов F , I , V_K . Разрушение стимулируется возникающим при этих температурах движением I -центров. Поскольку число V_K -центров в деформированных KBr и KI существенно больше, чем в

² Расхождение в положениях максимумов V_K -пиков и V_F -пиков на рис. 4, 5, вероятно, обусловлено различиями в скоростях нагрева.

недеформированных, уменьшение интенсивности низкотемпературных пиков ТСЛ естественно связать с уменьшением эффективности создания I -центров.

3. Обсуждение результатов

Из экспериментальной части видно, что в напряженных ШГК наблюдаются существенные изменения по сравнению с недеформированными образцами: в рентгенолюминесценции КВг и КІ увеличивается интенсивность π и σ -свечений и в КСІ и КВг возникают новые полосы излучения. В фотолюминесценции напряженных образцов КІ, возбуждаемых при 4.2 К светом, соответствующим созданию низкоэнергетических экситонов, происходит перераспределение π и E_X -свечений в пользу первого.

Все эти особенности, наблюдаемые только в напряженных кристаллах и пропадающие после снятия механического напряжения, говорят об изменении характера релаксации электронных возбуждений в напряженных образцах. Релаксация электронных возбуждений в ШГК весьма чувствительна к состоянию кристаллической решетки (сжата она или растянута). По [18, 19], в регулярной ненарушенной решетке кристалла КІ релаксация экситонов приводит к созданию так называемого «слабого» off-center, характеризуемого некоторым небольшим смещением от симметричного ($V_K + e^-$)-центра. Для слабых off-center излучательная релаксация происходит с испусканием E_X -свечения, которое и доминирует в соответствующем спектре излучения недеформированного КІ (рис. 3, а). Обнаруженное нами в напряженных образцах КІ перераспределение интенсивностей π и E_X -свечений (рис. 3, б, с) говорит о том, что при приложении напряжения уменьшается относительное число возбуждений, релаксирующих при 4.2 К до состояния слабых off-center. При этом возрастает относительное число возбуждений, излучательная релаксация которых происходит с испусканием π -свечения. По [18], π -свечение характерно для излучательной релаксации так называемого «сильного off-center», характеризуемого большим смещением от симметричного $V_K + e^-$ -центра.

Таким образом, нами зарегистрирована ситуация, когда в нарушенной решетке КІ слабый off-center становится менее устойчивым центром, чем сильный off-center, преимущественное создание которого теперь обусловливает доминирование π -свечения. Наиболее существенным для такого поведения является изменение расстояния между соседними ионами галогена по направлениям типа $\langle 110 \rangle$. Очевидно, в определенных участках нагруженного кристалла создается необходимое расширение решетки по направлениям $\langle 110 \rangle$, что и обусловливает увеличение создания числа сильных off-center. Другие же микроучастки решетки, в которых нет отклонений от нормальной регулярности, связаны с преимущественным созданием слабых off-center. Возможно, что соотношение интенсивностей π - и E_X -свечений в ненарушенном кристалле также есть отражение релаксации возбуждений в разных в структурном отношении участках решетки. Отметим, что в работах [18, 19] также сделан вывод о переходах слабый-сильный off-center для кристаллов RbI. В [18] в растянутом RbI обнаружено уменьшение величины соотношения интенсивностей E_X/π , а в [19] в гидростатически сдавленном RbI наблюдано нарастание величины E_X/π .

Перераспределение интенсивностей E_X - и π -свечений в КI в результате деформационного воздействия получено нами впервые. Этот результат расширяет перечень экспериментальных данных, являющихся основой для представления релаксации электронных возбуждений в понятиях слабых и сильных off-center. С другой стороны, этот же результат кажется нам существенным еще и потому, что направление перераспределения в КI (уменьшение E_X/π) характерно для расширения по $\langle 110 \rangle$ направлениям, что согласуется с характером упругой деформации в одноосноскжатых при низкой температуре ШГК.

Результаты по рентгенолюминесценции напряженных ШГК (рис. 1) интерпретируются не столь однозначно. Можно, конечно, в свете вышеприведенного предположить, что возникновение новых полос 3.55 эВ в КBr и 3.88 эВ в KCl есть тоже отражение перераспределения сильных off-center (характерных для недеформированных KBr и KCl) в слабые off-center. Тогда новые полосы излучения можно было бы приписать релаксации слабых off-center, а сами свечения были бы аналогами E_X -свечений в KBr и KCl. Однако такая интерпретация, связанная с необходимостью уменьшения в напряженном кристалле расстояния между анионами по $\langle 110 \rangle$, наталкивается на трудность получения этого при использованном нами методе нагружения.

Отметим тот факт, что 3.55 и 3.88 эВ полосы излучения в напряженных KBr и KCl совпадают с полосами свечения, обнаруженными при 4.2 К в туннельной люминесценции X -облученных KCl и KBr [20]. Эти полосы были интерпретированы [20] как результат туннельного перехода между основными состояниями близкорасположенных F' - V_K -центров. Из данных ТСЛ (рис. 4,5) видно, что в деформированных образцах число V_K -центров, возникающих при X -облучении, по крайней мере на порядок выше, чем в недеформированных. О присутствии в этих объектах F' -центров говорит наличие пиков на кривой ТСЛ в области термического разрушения этих центров (по [21], около 130 К в KBr и около 140 К в KI). Таким образом, в напряженных X -облученных кристаллах наличие F' - V_K пар вполне естественно.

В связи с этим возникновение 3.55 и 3.88 эВ свечений в рентгенолюминесценции нагруженных образцов может быть связано с существенным увеличением вклада туннельной люминесценции F' - V_K пар в интенсивность рентгенолюминесценции. Если, по [16], около 1% интенсивности рентгенолюминесценции недеформированных KBr и KCl при 4.2 К обусловлено туннельными переходами между дефектами, то в напряженных объектах это число может быть значительно выше. Пока трудно сказать, может ли это быть обусловлено просто увеличением числа F' - V_K -центров (и, как следствие, уменьшением разделения в F' - V_K парах) или увеличением вероятности туннельной рекомбинации между дефектами. Причиной последнего может быть, например, ориентирующее воздействие внешней нагрузки на V_K -центры. Отметим также, что спектр туннельной люминесценции нагруженного кристалла KCl (рис. 1,а, кривая 3) содержит только 3.88 эВ полосу.

Что касается явления усиления интегральной интенсивности рентгенолюминесценции в напряженных ШГК (как за счет возникновения новых свечений, так и за счет возрастания π - и σ -излучений), то в самых общих словах можно сказать, что в напряженном кристалле в излучательный канал релаксации электронных возбуждений уходит

больше энергии, чем в безызлучательный.³ С этим согласуется обнаруженный нами факт уменьшения создания I-центров в деформированных кристаллах, что может быть свидетельством уменьшения эффективности радиационного создания дефектов Френкеля.

В заключение выражаем благодарность академику Ч.Б.Лущику за существенные замечания и дополнения при обсуждении результатов.

Список литературы

- [1] Акилбеков А.Т., Васильченко Е.А., Сармуханов Е.Т., Шункеев К.Ш., Эланго А.А. // ФТТ. 1991. Т. 33. № 3. С. 868-873.
- [2] Lushchik A., Lushchik Ch., Lushchik N., Frorip A., Nikiforova O., // Phys. St. Sol. (b). 1991. V. 168. N 1. P. 413-423.
- [3] Vasilchenko E., Sarmukhanov E., Shunkeev K., Elango A. // Phys. St. Sol. (b). 1992. V. 174. N 1. P. 155-163.
- [4] Vasilchenko E., Sarmukhanov E., Elango A., // Phys. St. Sol. (b). 1993. V. 177. N 2 (in press).
- [5] Лайсаар А.И., Завт Г.С., Кирс Я.Я., Щербаков В.С. // Тр. ИФ АН Эстонии. 1989. Т. 63. С. 177-222.
- [6] Ohno N., Hashimoto S., Itoh M. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. N 1. P. 361-369.
- [7] Смирнов Б.И. Дислокационная структура и упрочнение кристаллов. Л.: Наука, 1981. 235 с.
- [8] Каплянский А.А. // Опт. и спектр. 1964. Т. 16. С. 602-614.
- [9] Клявин О.В., Симашко С.Г., Ярошевич В.Д. // ФТТ. 1971. Т. 13. № 12. С. 3508-3512.
- [10] Гиндина Р.И., Маароос А.А., Плоом Л.А., Яансон Н.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1979. Т. 49. С. 45-89.
- [11] Никифорова О.А., Маароос А.А., Яансон Н.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1985. Т. 57. С. 157-174.
- [12] Ikezawa M., Kojima T. // J. Phys. Soc. Jap. 1969. V. 27. N 6. P. 1551-1563.
- [13] Васильченко Е.А., Осмоналиев К., Яансон Н.А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1985. Т. 57. С. 57-86.
- [14] Kishigami T., Toyoda K., Hayashi T. // J. Luminescence. 1991. V. 48/49. Part II. P. 129-132.
- [15] Aboltin D.E., Grabovskis V.J., Kangro A.R., Lushchik Ch.B., O'Konnel-Bronin A.A., Vitol I.K., Zirap V.E. // Phys. St. Sol. (a). 1978. V. 97. N 2. P. 667-675.
- [16] Kink R., Liidja G. // Phys. St. Sol. 1970. V. 40. N 1. P. 379-387.
- [17] Васильченко Е.А., Лущик Ч.Б., Осмоналиев К. // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 1991-1997.
- [18] Itoh M., Hashimoto S., Ohno N. // J. Phys. Soc. Jap. 1990. V. 59. N 6. P. 1881-1889.
- [19] Kanno K., Tanaka K., Hayashi T., // Rev. Solid State Sci. 1990. V. 4. N 2. P. 383-401.
- [20] Grabovskis V.J., Vitols I.K. // J. Luminescence. 1979. V. 20. N 4. P. 337-342.
- [21] Lynch D.W., Robinson D.A. // Phys. Rev. 1968. V. 174. N 3. P. 1050-1059.

Институт физики АН Эстонии
Тарту

Поступило в Редакцию
16 июля 1993 г.

³ Аналогичный вывод был сделан в работе [5], в которой также был зарегистрирован рост интенсивности рентгенолюминесценции при повышении давления в процессе гидростатического сжатия ЩГК.