

РАДИАЦИОННО-СТИМУЛИРОВАННЫЙ ВЫХОД ПРИМЕСИ В МЕЖДОУЗЛИЯ В КРИСТАЛЛАХ KBr-Li И KCl-Li

© А.З.Бекешев*, Е.А.Васильченко, А.К.Даулетбекова,
К.Ш.Шунжеев*, А.А.Эланго

Институт физики Академии наук Эстонии,
EE240 Тарту, Эстония

*Актюбинский педагогический институт,
463000 Актюбинск, Казахстан
(Поступила в Редакцию 14 июля 1995 г.)

На примере кристаллов KCl и KBr показано, что в области температур выше 200 К присутствие примеси Li стимулирует при X-облучении создание не только примесных Hal_3^- (Li)-центров (V_{4A} -центров), что естественно, но и собственных Hal_3^- -центров (V_2 -центров). С повышением концентрации примеси и температуры X-облучения (до 300 К) стимулированное наличием примеси создание собственных Hal_3^- -центров возрастает более чем на порядок по сравнению с чистыми кристаллами. Предполагается, что причиной этого эффекта является выброс в междоузлия маленьких катионов Li^+ с созданием катионных вакансий, на месте которых формируются Hal_3^- -центры. Оценена температура начала подвижности междоузельных ионов (около 140 К). Предполагается, что Li^+ выходят в междоузлия в ходе ионных процессов, связанных с миграцией анионных вакансий.

Радиационное дефектообразование в щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) с примесями гомологических катионов, более легких, чем основной катион, интенсивно исследуется в течение последних десятилетий (см., например, [1-12]). Незатухающий интерес к исследованию влияния примесных катионов малого размера обусловлен многообразием возможных способов воздействия этих примесей на эффективность создания и выживания радиационных дефектов. Так, например, примеси Na и Li в KCl и KBr влияют посредством изменения характера распада локализованных около примесей электронных возбуждений [3-9,11]; путем захвата подвижных экситонов и превращения их в околопримесные возбуждения, что является причиной низкотемпературного концентрационного подавления радиационного дефектообразования [4,7]; путем локализации подвижных первичных междоузельных H -центров, чем существенно увеличивают эффективность выживания радиационных дефектов (см. обзор [1]); путем изменения топографии возникающих радиационных дефектов, что приводит к туннельной перезарядке и аннигиляции дефектов [2,7].

Особо можно выделить возможность влияния этих примесей на процесс ассоциации междоузельных H -центров. Как известно, ассоциация H -центров определяет в примесных кристаллах природу и эффективность устойчивого дефектообразования при температурах выше температур делокализации H -центров с примесных ловушек, т.е. в KCl и KBr с примесью Li при температурах выше 180–200 К. От присутствия примесей может изменяться как структура ди- H -образований, так и эффективность их радиационного создания. Основной структурной единицей ди- H -образований в KCl и KBr являются молекулярные ионы Cl_3^- и Br_3^- соответственно. Если эти ионы локализованы около примесей Na и Li , то возникают примесные Cl_3^- и Br_3^- -центры, исторически обозначаемые как V_{4A} -центры. В беспримесных кристаллах трехгалоидные ионы занимают одно катионное и два анионных места, т.е. имеют структуру $(Hal_3^-)_{acc}$ -центров. Они известны под названием V_2 -центров. Тот факт, что трехгалоидные молекулярные ионы наряду с анионными встроены и в катионные места кристаллической решетки, имеет особое значение, так как через эти дефекты появляется возможность изучать процесс радиационного дефектообразования в катионной подрешетке ШГК, малодоступный для многих других методов исследования. На эту возможность впервые было обращено внимание в [3,5]. Там же было высказано предположение, что в ШГК с легкими примесными катионами можно ожидать облегчения осуществления выброса маленького катиона в междоузлие. В дальнейшем этот эффект исследовался в ряде работ [6–8,10,12].

В настоящей статье мы излагаем результаты исследования влияния примеси Li на радиационное создание Cl_3^- - и Br_3^- -центров в KCl и KBr в области температур 80–300 К. Эта работа является естественным продолжением работ [6,7] и выполнена с целью получения новых сведений относительно стимулированного наличием примеси радиационного создания дефектов в катионной подрешетке ШГК.

Кристаллы KCl и KBr были выращены в лаборатории Института физики АН Эстонии (Тарту) в ходе шестидесятикратной зонной плавки [13]. Кристаллы $KCl-Li$ и $KBr-Li$ выращивались методом Стокбаргера из зонно-очищенного сырья с добавкой осушенных в вакууме солей $LiCl$ и $LiBr$. Облучение кристаллов производилось рентгеновскими лучами (трубка 0.8 БСВ2, W, 55 kV, 18 mA) в криостате. Спектры поглощения измерялись при 80 К на спектрофотометре Spexord UV VIS.

1. Экспериментальные результаты

На рис. 1 представлены спектры поглощения кристаллов $KBr-Li$ с разной концентрацией примеси, X -облученных при 300 К. В чистом KBr при 300 К выживание радиационных дефектов невелико (кривая 1). Устойчивое окрашивание обеспечивается созданием V_2 -центров (4.6 eV) и более сложных ассоциаций H -центров, так называемых V_3 -центров (5.3 eV). В $KBr-Li$ с концентрацией примеси порядка 40 ppm (кривая 2) эффективность дефектообразования уже несколько выше. Четко видно создание примесных V_{4A} -центров (4.03 eV) и собственных V_2 -центров, тогда как создание V_3 -центров подавлено. В $KBr-Li$ с концентрацией Li около 400 ppm (кривая 3) эффективность

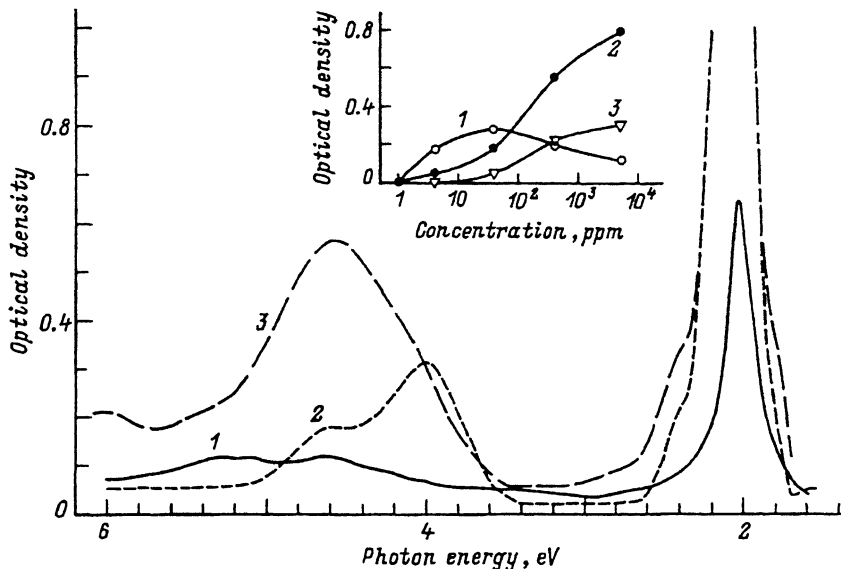


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов KBr (1), KBr-Li с концентрацией примеси 40 ppm (2) и 400 ppm (3), X-облученных при 300 K в течение 240 min.

На вставке приведены величины оптической плотности в максимумах V_{4A} -(1), V_2 -(2) и F_A -полос поглощения (3) в кристаллах KBr-Li, X-облученных при 300 K, в зависимости от концентрации примеси Li.

создания дефектов еще выше. Самыми многочисленными галоидными центрами в этом кристалле являются теперь не примесные V_{4A} -центры, а собственные V_2 -центры. На вставке на рис. 1 приведен более подробно ход изменения количества некоторых центров окраски в зависимости от концентрации примеси Li в KBr, X-облученных при 300 K. Зависимость числа V_{4A} -центров от концентрации примеси (кривая 1) немонотонна и имеет максимум при концентрациях порядка 50–100 ppm. Начиная с этих же концентраций, наблюдается интенсивный рост количества созданных радиацией V_2 -центров (кривая 2), а также F_A -центров (кривая 3 получена при измерении оптической плотности при 1.8 eV).

Наблюдаемая особенность влияния примеси Li, заключающаяся в стимуляции примесью радиационного создания не примесных, а собственных V_2 -центров, реализуется в KBr-Li только при более высоких температурах. Из сравнения кривых 1 и 2 на рис. 2 видно, что существенное превышение по отношению к чистому KBr эффективности создания собственных V_2 -центров в KBr-Li (400 ppm) начинается при температурах выше 200 K. Так же как и в концентрационной зависимости (вставка на рис. 1), рост собственных V_2 -центров и нарастание F_A -центров (кривая 3) происходят одинаково. Примесные V_{4A} -центры (кривая 4) наиболее интенсивно создаются в интервале температур 200–220 K, когда, с одной стороны, становятся неустойчивыми примесные $H_A(Li)$ -центры (кривая 5), а с другой — еще не стал столь эффективным процесс стимуляции примесью создания собственных V_2 -центров (кривая 2). Отметим, что степень превышения числа собственных V_2 -центров по отношению к числу примесных V_{4A} -центров при 300 K зависит от времени X-облучения: на начальных стадиях об-

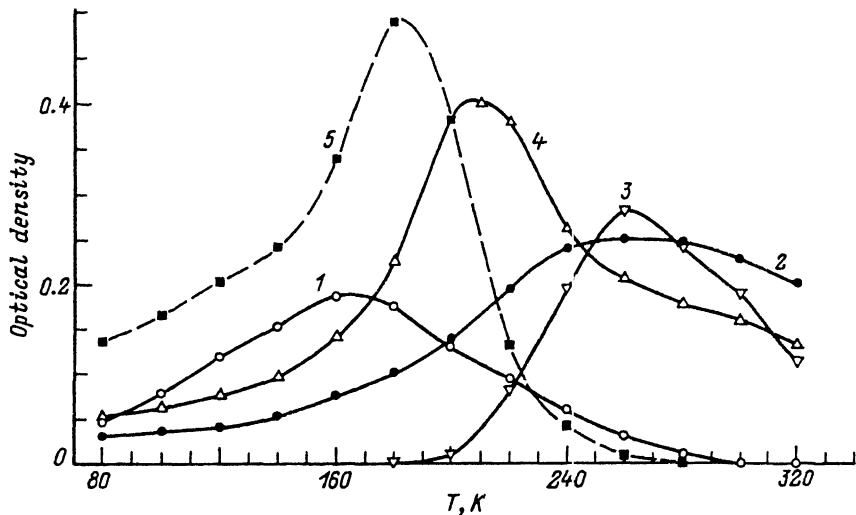


Рис. 2. Зависимость от температуры X -облучения оптической плотности в максимуме V_2 -полосы в чистом KBr (1) и в максимумах V_2 -(2), F_A -(3), $V_{4A}(Li)$ -(4) и $H_A(Li)$ -полос поглощения (5) в $KBr-Li$ (400 ppm). Время X -облучения составляет 15 min.

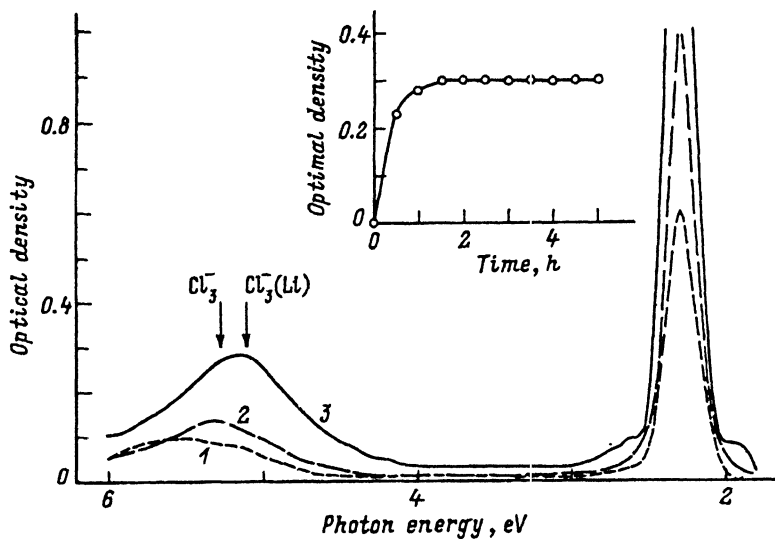


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов KCl (1) и $KCl-Li$ с концентрацией примеси 5000 ppm сразу после X -облучения при 300 K в течение 300 min (2) и после прогрева до 320 K (3).

На вставке — зависимость оптической плотности в максимуме Cl_3^- -полосы поглощения от времени X -облучения при 300 K.

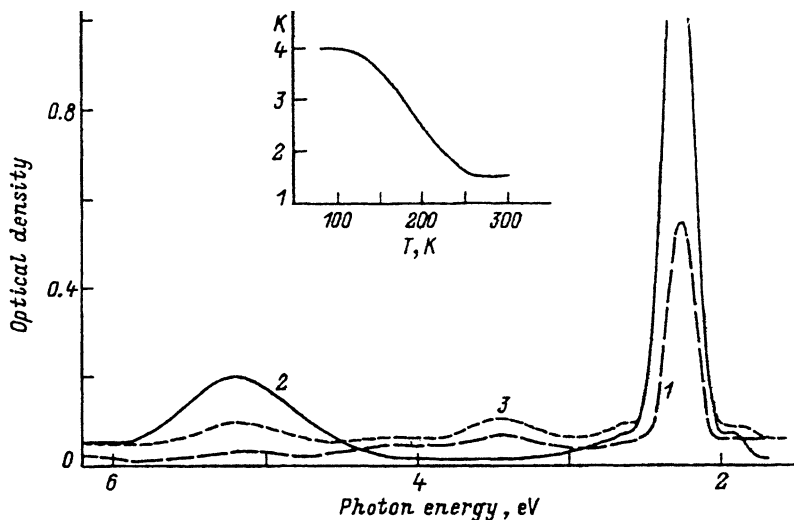


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов KCl-Li (5000 ppm), X-облученных при 80 (1) и 300 К (2) в течение 60 min.

(3) — спектр поглощения кристалла KCl-Li (5000 ppm), прошедшего следующую обработку: X-облучение при 300 К (как на кривой 2), полное обесцвечивание белым светом (лампа накаливания) при 80 К, повторное X-облучение при 80 К в течение 60 min. На вставке — зависимость коэффициента K от температуры обесцвечивания X-облученного при 300 К кристалла.

лучения (15 min, как на рис. 2) это превышение составляет несколько десятков процентов, а при четырехчасовом X-облучении (как на рис. 1) превышение достигает несколько раз.

В кристаллах KCl с помощью Li радиационное дефектообразование при температурах выше 80 К во многом аналогично дефектообразованию в KBr-Li. Из рис. 3 видно, что эффективность дефектообразования при 300 К в KCl-Li с концентрацией примеси 5000 ppm (кривая 2) значительно увеличивается по сравнению с чистым KCl (кривая 1). Однако из-за близости максимумов полос поглощения примесных (5.1 eV) и собственных (5.3 eV) Cl_3^- -центров труднее выделить долю тех или иных дефектов. Для демонстрации того, что наряду с примесными создаются и собственные Cl_3^- -центры мы воспользовались меньшей термической устойчивостью примесных Cl_3^- -центров (около 340 К). При прогреве кристалла KCl-Li до 320 К полоса поглощения собственных Cl_3^- -центров отчетливо выделяется (кривая 3). Особенностью данного кристалла KCl-Li, изображенной на вставке на рис. 3, является также то, что в процессе X-облучения довольно быстро достигается насыщение по числу Cl_3^- -центров (а также и F-центров), что очевидно, говорит о компенсации процессов радиационного создания и разрушения дефектов. В кристаллах KBr с примесью Li мы такого не наблюдали, потому что концентрация примеси в них была меньше.

На примере кристалла KCl-Li (5000 ppm) мы провели дополнительное исследование (рис. 4). Если X-облученный при 300 К кристалл, в котором создано повышенное по отношению к чистому KCl количество Cl_3^- -центров (кривая 2), облучить белым светом (лампа нака-

ливания) при 80 К, то можно полностью обесцветить кристалл. Если далее его вновь X -облучить, но уже при 80 К, то количество созданных Cl_3^- -центров оказывается в несколько раз больше, чем в кристалле KCl-Li , не подвергнутом предварительному X -облучению и последующему обесцвечиванию, что хорошо видно из сравнения кривых 1 и 3 на рис. 4. Это значит, что после обесцвечивания в кристалле остаются дефекты, на базе которых с легкостью формируются Cl_3^- -центры. По всей видимости, это или одиночные вакансии, или дивакансии, радиационное создание которых стимулировано наличием примеси. Если обесцвечивание X -облученного при 300 К кристалла осуществлять при температурах выше 80 К, то с повышением температуры обесцвечивания разность между соответствующими кривыми постепенно уменьшается до тех пор, пока при 220–240 К эффект не исчезнет совсем. Эти результаты отражены на вставке на рис. 4, где в зависимости от температуры обесцвечивания отложен коэффициент K , представляющий собой отношение величин максимумов Cl_3^- -полос в X -облученных при 80 К кристаллах KCl-Li , подвергнутых вышеописанной предварительной обработке, и в необработанных кристаллах. Видно, что созданные радиацией вакансионные дефекты устойчивы при температурах меньше 120–140 К, а при температурах 140–240 К они постепенно разрушаются в каком-то процессе, не связанном с миграцией вакансий, которая, как известно, начинается лишь при температурах выше 220–240 К. Для кристаллов KBr-Li у нас отсутствует такое систематическое исследование относительно устойчивости вакансионных дефектов в обесцвеченных аналогичным образом кристаллах, но отдельные измерения указывают на похожую ситуацию: промежуточные вакансионные дефекты устойчивы при 80 К, частично разрушаются при обесцвечивании при температурах в интервале 140–240 К и полностью разрушаются при обесцвечивании при температурах выше 220–240 К.

2. Обсуждение результатов

На примере кристаллов KCl и KBr установлено, что в области температур выше 200 К присутствие примеси Li стимулирует при X -облучении эффективное создание не только примесных (Hal_3^-) -центров, что естественно, но также и собственных со структурой $(\text{Hal}_3^-)_{aca}$ -центров. При этом с повышением концентрации примеси и температуры X -облучения стимулированное наличием примеси создание собственных Hal_3^- -центров возрастает более чем на порядок.

Полученные результаты хорошо объясняются при предположении, что в процессе X -облучения при повышенных температурах ион Li^+ покидает свое регулярное место, оставляя катионную вакансию, на базе которой формируется собственный Hal_3^- -центр. Маленький примесный катион при этом, очевидно, перемещается в междоузлие, т.е., по всей видимости, мы, также как и в $^{6-8,12}$, наблюдаем эффекты, обусловленные радиационным созданием пар катионных дефектов Фенкеля $\text{Li}_i^+ \dots v_c^-$. Тот факт, что в обесцвеченных (как на рис. 4) кристаллах радиационно созданные вакансии начинают разрушаться уже при температурах выше 120–140 К, объясняется началом подвижности при этих температурах междоузельного компонента катионной пары, что и

приводит к рекомбинации последней. При температурах, когда междоузельный примесный катион приобретает подвижность, должна увеличиваться также и вероятность создания собственных NaL_3^- -центров при X -облучении. Действительно, это мы и видим на рис. 2 (кривая 2): подъем эффективности радиационного создания собственных NaL_3^- -центров начинается именно около 120–140 К. Однако из этой же кривой видно, что нарастание эффективности создания NaL_3^- -центров происходит в два этапа. Следующий, более резкий, подъем наблюдается при температурах X -облучения выше 200 К. Обращает на себя внимание и тот факт, что точно в этой же области температур увеличивается эффективность радиационного создания F_A -центров (кривая 3 на рис. 2). Поскольку структура F_A -центров хорошо известна (по [14], это $v_a^- e^- \text{Li}_c^+$ -центры) и для их создания необходима миграция анионных вакансий к примеси лития, можно по аналогии считать, что и нарастание эффективности создания собственных NaL_3^- -центров на второй стадии также связано с началом миграции анионных вакансий. Естественно рассмотреть определенную последовательность превращений, заканчивающуюся созданием собственных NaL_3^- -центров. Из-за нецентрального расположения примесного иона Li^+ в катионном узле [15] этот примесный дефект, по существу, может быть рассмотрен как слабораделенный диполь катионных дефектов Френкеля $v_c^- \text{Li}_i^+$. При взаимодействии $v_c^- \text{Li}_i^+$ с анионной вакансией, созданной в процессе X -облучения и промигрировавшей к примеси, возникают дефекты $v_c^- v_a^+ \text{Li}_i^+$. Дальнейшая судьба этих дефектов (при температурах, когда Li_i^+ подвижен) зависит от того, какие подвижные дефекты или электронные возбуждения локализуются на нем. Если $v_c^- v_a^+ \text{Li}_i^+$ захватывает электрон, то создается нейтральный F_A -центр. Если же этого не происходит, то реализуется распад ($v_c^- v_a^+ \text{Li}_i^+$)-дефекта из-за того, что не сдерживаемый больше силами электростатического притяжения ион примеси лития перемещается по междоузлиям, оставив дивакансию. В дальнейшем при захвате двух H -центров на дивакансии формируется собственный NaL_3^- -центр.

Предложенное в данной работе объяснение радиационно-стимулированного выброса маленького катиона лития в междоузлие основывается на факте участия ионных процессов и потому может быть применено только для более высоких температур. В этой области температур такое рассмотрение непротиворечиво и способно объяснить как зависимость явления от температур X -облучения, так и концентрационные зависимости. Как видно из рис. 1, эффективное нарастание числа F_A - и V_2 -центров происходит при достижении концентрации лития порядка 100 ppm, что соответствует расстоянию между ионами примеси в 7–10 постоянных решетки. Это естественно, так как между нейтральным примесным дефектом и анионной вакансией отсутствует дальнедействующее притяжение и взаимодействие возможно лишь на близких расстояниях. При меньших концентрациях примесные дефекты из-за наличия упругого по своей природе дальнедействия в первую очередь захватывают H -центры, образуя примесные V_{4A} -центры.

Преимуществом предложенного механизма выброса примесного катиона, основывающегося на ионных процессах, является также то, что он может быть применен не только для радиационно-стимулированных процессов, но и во всех тех случаях, где наблюдается миграция вакансий. В частности, с помощью похожей последовательности превращений можно объяснить выброс в междоузлие примеси лития в процессе деформации кристалла при комнатной температуре. Это явление отмечалось в работах [10,16]. Его, например, можно проследить на следующем примере. Ранее [16] было показано, что при скальвании при комнатной температуре кристаллов KI-Li наблюдается полное исчезновение из приповерхностного слоя толщиной 10^3 постоянных решетки свечения (2.7 eV), связанного с ионами Li^+ , расположенными в регулярных узлах решетки. Одновременно с этим в приповерхностном слое возникает новое, связанное также с примесью лития свечение (4.63 eV). На рис. 5 представлены температурные зависимости интенсивности нового свечения 4.63 eV при возбуждении светом, селективно создающим в кристалле или свободные экситоны, или электроны и дырки, и при X -облучении (b), когда реализуется и то и другое. Анализ¹ результатов показывает, что ответственная за свечение 4.63 eV примесь лития расположена в решетке таким образом, что при облучении радиацией захватывает электрон. Таким естественным местом в регулярированной решетке, где положительный заряд лития ничем не скомпенсирован, является междоузлие.

Очевидно, при расколе кристалла, фактически испытавшего деформацию, возникшие вакансии мигрируют к регулярным ионам лития (имеющим структуру слабоделикатных диполей $v_c^- \dots \text{Li}_i^+$). В результате ассоциации вакансий с $v_c^- \dots \text{Li}_i^+$, как было рассмотрено выше, литий, не удерживаемый больше сильным электростатическим притяжением, перемещается полностью в междоузельное положение. Ослабление электростатического притяжения, естественно, велико, если к $v_c^- \dots \text{Li}_i^+$ подходит одиночная анионная вакансия (как это происходит при X -облучении кристаллов), и меньше, если подходит дивакансия (что более вероятно при деформации кристаллов), но в обоих случаях связь иона Li^+ с катионной вакансией уменьшается.

Как уже подчеркивалось выше, предложенный в данной работе механизм выхода катионной примеси малого радиуса в междоузлия осуществляется преимущественно при высоких температурах. Поскольку большинство практических применений ШГК осуществляется также

¹ Как видно из рис. 5, а, если свечение 4.63 eV возникает в результате рекомбинационного процесса, то оно резко тушится в области температур $10\text{--}16\text{ K}$. Это не обусловлено внутрицентровыми причинами, так как при переносе энергии свободными экситонами к литиевым центрам (рис. 5, с) свечение 4.63 eV тушится лишь при температурах выше 25 K , когда резко сокращается длина свободного пробега экситона в KI. Естественно считать, что при температурах выше 16 K разрушается какой-то связанный с литием электронный центр. Свечение 4.63 eV возникает в результате рекомбинации дырки с этим электронным центром. Приведенные на рис. 5 результаты в сочетании с данными [16] указывают на то, что таким электронным центром является Li_i^0 , возникающий при захвате электрона междоузельным ионом Li_i^+ . Это подтверждает и факт полного отсутствия свечения 4.63 eV в спектрах стимулированной в F -полосе поглощения и туннельной люминесценции рентгенизованного при 4.2 K кристалла KBr-Li.

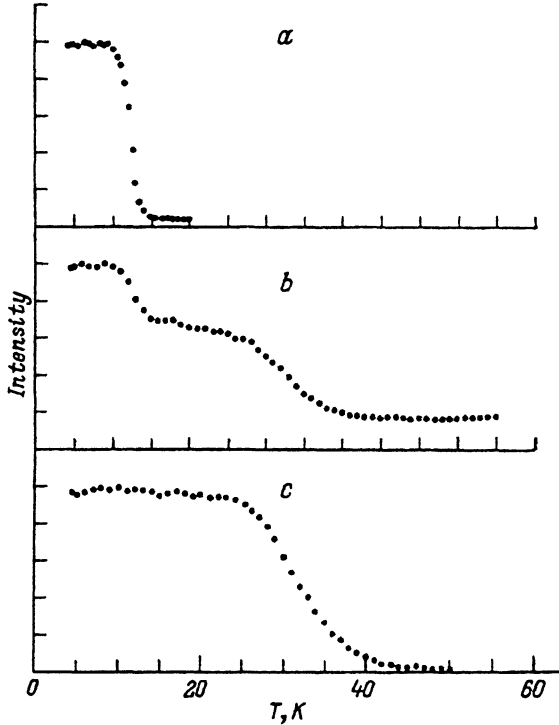


Рис. 5. Температурные зависимости интенсивности свечения 4.63 eV кристалла KI-Li при возбуждении фотонами энергий 7.7 eV, создающими разделенные электроны и дырки (a); фотонами энергий 6.02 eV, создающими свободные экситоны (c) и X-радиацией, одновременно создающей электроны, дырки и свободные экситоны (b).

при околокомнатных температурах, учет рассмотренных превращений имеет особый интерес.

В работах [3,5] был предложен механизм выхода маленького примесного катиона в междоузлие в результате распада околопримесного анионного возбуждения на пару катионных дефектов Френкеля. Были получены также экспериментальные результаты [8,12], показывающие, что при селективном создании околопримесных возбуждений при 4.2 K наблюдается создание междоузельного лития.

Возможно, что в зависимости от температуры облучения, концентрации примеси, степени деформированности кристалла может преобладать тот или иной способ выброса примесного катиона в междоузлия.

В заключение авторы выражают благодарность Ч.Б. Лущику за обсуждение результатов.

Список литературы

- [1] Itoh N. *Crystal Lattice Defects* 3, 115 (1972).
- [2] Миллерс Д.К., Гринфелдс Я.К. Учен. зап. Латв. ун-та 1, 131 (1973).
- [3] Лущик Ч.Б., Гидина Р.И., Ёйги Х.В., Пломм Л.А., Пунг Л.А., Тийслер Э.С., Эланго А.А., Яансон Н.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* 43, 7 (1975).

- [4] Tanimura K., Okada T. *Phys. Rev.* **13**, 1811 (1976).
- [5] Lushchik Ch., Elango A., Gindina R., Pung L., Lushchik A., Maaros A., Nurakhmetov T., Ploom L. *Semiconductors and Insulators* **5**, 2, 133 (1980).
- [6] Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Плом Л.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **57**, 143 (1980); **52**, 101 (1981).
- [7] Даулетбекова А.К., Акилбеков А.Т., Эланго А.А. *ФТТ* **24**, 10, 2920 (1982).
- [8] Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Лущик Н.Е., Тайиров М.М., Шункеев К.Ш. *Тр. ИФ АН ЭССР* **53**, 146 (1982).
- [9] Song K.S., Cai Y. *J. Phys. Soc. Jap.* **60**, 9, 3172 (1991).
- [10] Тайиров М.М., Жумабеков З.А. *ФТТ* **35**, 7, 1785 (1993).
- [11] Chernov S.A., Gavrilov V.V. *Phys. Stat. Sol. (b)* **181**, K49 (1994).
- [12] Тайиров М.М., Васильченко Е.А., Жумабеков З.А. *ФТТ* **37**, 8, 2319 (1995).
- [13] Гиндина Р.И., Maaros A.A., Ploom L.A., Яансон Н.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **49**, 45 (1979).
- [14] Luty F. In: *Physics of Color Centers* / Ed. W.B. Fowler. Acad. Press N.-Y.-London (1968). P. 182-242.
- [15] Zoller W., Bridges F. *Phys. Rev.* **B24**, 8, 4796 (1981).
- [16] Галаганов В.Г., Осмоналиев К., Васильченко Е.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **61**, 105 (1987).