

02

## Особенности локализации радиационных дефектов и электронных возбуждений в поле легких примесных ионов натрия в монокристаллах хлорида калия

© К.Ш. Шункеев<sup>1</sup>, А.С. Тилеп<sup>1</sup>, Ш.Ж. Сагимбаева<sup>1,¶</sup>, Ж.К. Убаев<sup>1</sup>, А.Ч. Лущик<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Актюбинский региональный университет им. К. Жубанова, 030000 Актобе, Казахстан

<sup>2</sup> Институт физики Тартуского университета, 50411 Тарту, Эстония

¶e-mail: sshynar.2021@gmail

Поступила в редакцию 09.03.2023 г.

В окончательной редакции 22.05.2023 г.

Принята к публикации 10.07.2023 г.

Методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии впервые проанализирована стабильность монокристаллов KCl, допированных примесными ионами натрия. Индикатором детектирования центрального положения иона натрия в катионном узле решетки монокристалла KCl–Na служат полосы наведенного рентгеновской радиацией оптического поглощения с максимумами при 6.35 и 3.5 eV (соответственно междоузельные ионы и атомы хлора, локализованные около примесных ионов Na<sup>+</sup>), а также характерная люминесценция при 2.8 и 3.1 eV экситоноподобных образований, рекомбинационно создаваемых около одиночных Na<sup>+</sup> или парных Na<sup>+</sup>–Na<sup>+</sup> примесных ионов соответственно. Показано, что в длительно хранившихся при комнатной температуре кристаллах KCl:Na ионы Na<sup>+</sup> покидают регулярные катионные узлы и образуют наноразмерные скопления. Однако последующая закалка „распавшегося“ кристалла при высоких температурах (400–700 °C) приводит к частичной обратной выстройке ионов натрия в катионные узлы решетки KCl:Na. С повышением температуры закалки степень восстановления растет и достигает насыщения (80% от характеристик свежевывращенных кристаллов).

**Ключевые слова:** монокристалл KCl:Na, распад KCl:Na–выпадение иона натрия, закалка–восстановление решетки KCl:Na, X-облучение, околонатриевые радиационные дефекты и люминесценция.

DOI: 10.61011/OS.2023.08.56296.4684-23

### 1. Введение

К настоящему времени убедительно доказано, что акт аннигиляции анионного автолокализующегося/автолокализованного экситона (АЛЭ) в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) приводит как к созданию первичных точечных дефектов кристаллической решетки, так и к испусканию кванта характерной люминесценции (см. [1–3] и цитируемую там литературу). ЩГК традиционно являются основой при разработке эффективных люминофоров, сцинтилляторов и лазерных материалов [4–10]. В связи с этими применениями в последние годы активно ведутся исследования спектроскопических характеристик ЩГК при понижении симметрии их решетки посредством локальной [11–17], одноосной [18–20] и всесторонней деформации [21–24]. Низкотемпературная одноосная деформация успешно применена для установления природы  $E_x$ -люминесценции в ионидах щелочных металлов [18,19].

В результате многолетнего экспериментального исследования в ЩГК надежно установлены спектральные характеристики и структуры радиационных дефектов, а также природа люминесценции экситонов, локализо-

ванных в поле различных точечных дефектов/примесей [1–3,11–13,15–19].

В настоящей работе подробно исследован и проанализирован эффект нестабильности примесного иона замещения–выпадения иона натрия из катионного узла решетки кристалла KCl:Na. Исследование проведено методами абсорбционной и люминесцентной спектроскопии и базировалось на надежно установленных структурах радиационных дефектов и природе свечений экситоноподобных образований.

### 2. Экспериментальные результаты

#### 2.1. Объекты исследования и техника эксперимента

Кристаллы KCl и KCl:Na были выращены в Институте физики Тартуского университета (Эстония) по методу Стокбаргера на основе сырья, прошедшего предварительную очистку в токе галогенов и многократную зонную плавку. В результате такого комплексного метода очистки были получены кристаллы KCl с концентрацией примесных ионов в диапазоне  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  mol%.

Допированные кристаллы KCl:Na выращивались из зонноочищенного сырья KCl с добавками предварительно осушенного в вакууме порошка NaCl [1,3,14,15]. Концентрация ионов натрия в образцах KCl:Na с учетом коэффициента встройки натрия в решетку KCl составляла 0.1–1.0 mol%.

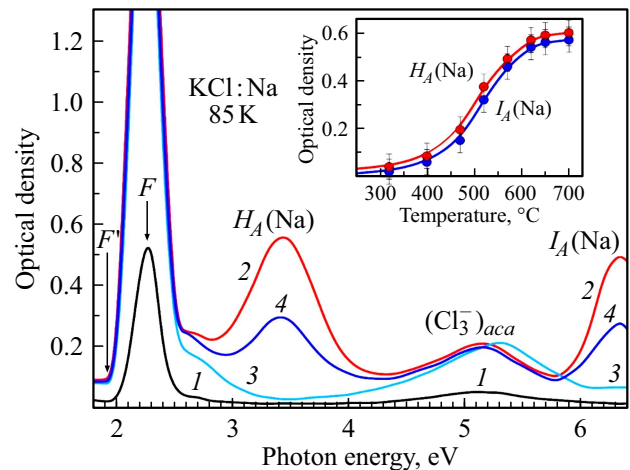
Закалка исследуемых кристаллов осуществлялась в электромуфельной печи „Programix TX 25“. В режиме программируемой закалки кристаллы KCl:Na нагревались с постоянной скоростью 15°C/min до задаваемой температуры (в интервале от 300 до 700°C), выдерживались при ней 15 min и естественным путем охлаждались на кварцевой подложке до комнатной температуры [25].

В качестве ионизирующей радиации использовалось характеристическое рентгеновское излучение от генератора Spellman DF60N3X4596 (20 mA, 45 kV, W-антикатод). Оптическое поглощение созданных радиационных дефектов в кристаллах KCl:Na регистрировалось спектрофотометром „Evolution-300“ в широком интервале спектра (6.5–1.1 eV) и температур (85–400 K) [26]. Термический отжиг наведенного радиацией поглощения осуществлялся в импульсном режиме: предварительно облученный кристалл нагревался до заданной температуры, выдерживался при этой температуре 2 min и затем охлаждался до 85 K (при этой температуре и регистрировались все спектры оптического поглощения).

Для исследования спектров рентгенолюминесценции (РЛ) кристаллов применялось тормозное излучение от установки РУП-120 с W-антикатодом, работающей в режиме 3 mA и 100 kV. Регистрация спектров РЛ кристаллов в интервале 6.0–1.5 eV осуществлялась с помощью светосильного монохроматора МСД-2, фотоэлектронного умножителя Н 8259-01 фирмы „Hamamatsu“ и специальной программы SpectraScan [14,27]. Скорость сканирования спектров РЛ составляла 10 nm/s. В спектры РЛ внесены все необходимые поправки. Кривые интегральной термостимулированной люминесценции (ТСЛ) измерялись при нагреве предварительно облученного кристалла с постоянной скоростью  $\beta = 0.15$  K/s с помощью детектора Н 8259-01 и специально разработанной программы ThermoScan [14,28]. Обе отмеченные программы разработаны авторами совместно со специалистами Гродненского государственного университета имени Янка Купалы (Республика Беларусь).

## 2.2. Радиационные дефекты в поле примесных ионов натрия в матрице KCl

В ЩГК легкий катион-гомолог, расположенный в регулярном катионном узле  $\text{Li}^+$  или  $\text{Na}^+$  создает энергетически выгодную ситуацию для стабилизации около него созданных радиацией подвижных дефектов [11–15,14,27], каковыми являются и междоузельные ионы (например,  $I_A(\text{Na})$ ) и атомы галогена ( $H_A(\text{Na})$ ). В результате температурная стабильность анионных радиационных дефектов, локализованных в поле легких катионов,



**Рис. 1.** Спектры поглощения радиационных дефектов в кристаллах KCl (кривая 1) и KCl:Na (1 mol%, кривые 2–4) после изодозного облучения рентгеновскими лучами при 85 K (20 mA, 45 kV, W-антикатод, 3 h). Кривые 1 и 2 — для свежеразращенных кристаллов KCl и KCl:Na (1 mol%) соответственно; 3 — для KCl:Na (1 mol%) после 3–4-месячного хранения при комнатной температуре („распавшийся кристалл“); 4 — после дополнительной закалки „распавшегося“ KCl:Na при 600°C. Все спектры измерены при 85 K. На вставке приведены зависимости полос поглощения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров, наведенных изодозным облучением (3 h), от температуры дополнительной закалки „распавшегося“ KCl:Na.

повышается по сравнению со случаем их расположения в регулярной решетке ЩГК. Например,  $I$ - и  $H$ -центры в чистом кристалле KCl имеют температуры максимального разрушения при 20 и 50 K соответственно, а  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центры в KCl:Na стабильны до 140–150 K [3,4,13–15], т.е. стабильность анионных интерстициалов повышается более чем на 100 K.

В кристалле KCl:Na методами ЭПР [11–13] и оптической [14,29] спектроскопии однозначно установлена структура  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров — междоузельный ион или атом хлора соответственно, локализованные в поле примесного иона натрия, находящегося в регулярном катионном узле решетки. Структурные модели  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров представлены в заключении настоящей статьи. Полосы оптического поглощения с максимумами при 6.35 и 3.5 eV, соответствующие  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -дефектам, могут рассматриваться как индикатор центрального расположения ионов натрия в катионном узле решетки кристалла KCl:Na.

На рис. 1 приведены спектры оптического поглощения радиационных дефектов в свежеразращенных кристаллах KCl и KCl:Na (1 mol%), подвергнутых изодозному облучению рентгеновскими лучами при 85 K. По сравнению со спектром чистого кристалла KCl (кривая 1) в кристалле KCl:Na (кривая 2) резко усиливаются полосы поглощения с максимумами при 6.35, 5.2, 3.5, 2.3 и 1.8 eV, связанные с созданием ряда радиационных анионных дефектов:  $I_A(\text{Na})$ , трехгалогидных квазимолекул  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ ,

$H_A(\text{Na})$ , а также  $F$ - и  $F'$ -центров — анионной вакансии с одним ( $\nu_a^+e^-$ ) или двумя ( $\nu_a^+e^-e^-$ ) захваченными электронами соответственно. Нижние индексы указывают, что квазимолекула занимает два анионных ( $a$ ) и один катионный ( $c$ ) узел решетки, процессы создания этих дефектов в результате  $H-H_A(\text{Na})$  или  $H-V_{KA}(\text{Na})$  парных взаимодействий двухгалогидных молекул типа  $X_2^-$  подробно описаны в [1,3,15,30]).

Эффективность создания радиационных дефектов, как околонатриевых анионных интерстициалов —  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров, так и собственных дефектов дырочного ( $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ - центры) и электронного типа ( $F$ - и  $F'$ -центры) растет с увеличением концентрации примеси натрия [14]. Отметим, что концентрация  $F$ -центров, рассчитанная по известной формуле Смакулы на основе соответствующей полосы оптического поглощения в кристалле  $\text{KCl}:\text{Na}$  (кривая 2), выросла по сравнению с чистым  $\text{KCl}$  (кривая 1) более чем в 10 раз и составляет  $1.8 \cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ .

Эффективность создания классического точечного вакансионного дефекта ( $F$ -центра) в кристаллах  $\text{KCl}:\text{Na}$ , растущая с концентрацией примеси натрия, в первую очередь обусловлена стабилизацией подвижных междоузельных ионов и атомов галогена около ионов натрия с образованием  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров, а также эффективным формированием трехгалогидных  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров (подробности в [1,3,15,30]).

Исследование термического отжига связанных с натрием радиационных дефектов в кристаллах  $\text{KCl}:\text{Na}$  показало, что дефекты отжигаются синхронно, а температуры максимально быстрого разрушения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров определены как 145 и 135 К соответственно (см. также [29]). Отжиг  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров сопровождается также уменьшением концентрации электронных  $F$ - и  $F'$ -центров и некоторым усилением полосы поглощения с максимумом при 5.2 eV, соответствующей  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центрам [1–3,15,30]. Напомним, что электронные  $F'$ -центры (полоса поглощения при 1.8 eV) имеют низкую температуру ионизации (130 К) [14].

Повторное спектроскопическое исследование кристаллов  $\text{KCl}:\text{Na}$  после длительного хранения образцов при комнатной температуре позволило сделать вывод о нестабильности исследуемого кристалла. Как уже отмечалось, в спектре наведенного радиацией поглощения свежеработанного из сверхчистой матрицы допированного кристалла  $\text{KCl}:\text{Na}$  четко выражены полосы при 6.35 и 3.5 eV (рис. 1, кривая 2), связанные с  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центрами. Однако эти полосы практически отсутствуют после изодозного облучения кристалла  $\text{KCl}:\text{Na}$ , длительно хранившегося (3–4 месяца) в эксикаторе при комнатной температуре (рис. 1, кривая 3).

Сразу отметим, что закалка такого „распавшегося“ после длительного хранения кристалла  $\text{KCl}:\text{Na}$  по методике описанной в разд. 2.1, приводит к частичной обратнойстройке ионов натрия в катионные узлы решетки. Об этом свидетельствуют и вновь появившиеся полосы

поглощения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров в дополнительно закаленном кристалле  $\text{KCl}:\text{Na}$  (рис. 1, кривая 4).

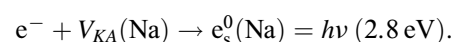
Нами проведено детальное исследование процесса восстановления полос поглощения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров в изодозно облученных „распавшихся“ кристаллах  $\text{KCl}:\text{Na}$ , предварительно подвергнутых закалке до определенного значения температуры в диапазоне от 300 до 700°C (вставка на рис. 1). После дополнительной закалки до температур в диапазоне от 450 до 600°C наблюдается практически линейный рост поглощения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров, а при закалках выше 600°C — насыщение процесса восстановления. Таким образом, можно предположить, что при прогревах до 450–600°C легкие ионы натрия освобождаются из наноразмерных скоплений и снова встраиваются в регулярные катионные узлы решетки  $\text{KCl}:\text{Na}$ . Отметим, что с ростом температуры закалки наблюдается параллельный рост оптического поглощения  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров (вставка на рис. 1).

Из диаграммы состояния следует, что  $\text{KCl}:\text{NaCl}$  кристаллизуется из расплава в непрерывный ряд твердых растворов, однако при  $T = 495^\circ\text{C}$  начинается их спиноводальный распад, связанный с возникновением флуктуаций в распределении примеси по решетке и образованием скоплений примесных ионов без выделения их в самостоятельную фазу [31]. Для температур, близких к комнатной, пределы растворимости  $\text{NaCl}$  в  $\text{KCl}$  не установлены. Вместе с тем существенная разница (примерно на 35%) ионных радиусов калия (1.33 Å) и натрия (0.98 Å) предполагает очень низкий предел смешиваемости этих систем, что согласуется с установленной нами неомогенностью распределения натрия в  $\text{KCl}$  даже при концентрации примеси на уровне 0.1 mol%.

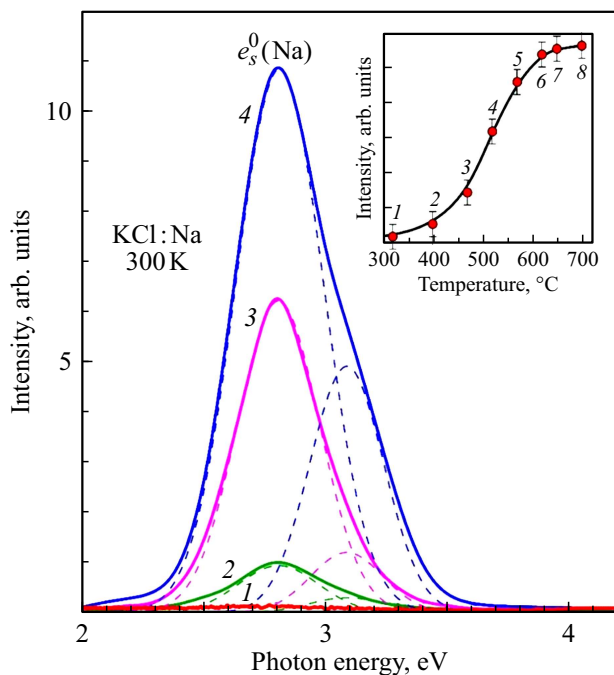
### 2.3. Экситоноподобная люминесценция в поле примесного иона натрия

Эффект распада кристалла  $\text{KCl}:\text{Na}$  (0.1 mol%), связанный с выпадением натрия из катионных узлов решетки, исследовался также с использованием высокочувствительной люминесцентной методики по изменениям в спектрах РЛ распавшегося и закаленного кристаллов.

В качестве основной люминесцентной характеристики примесных ионов натрия в кристалле  $\text{KCl}:\text{Na}$  использовалась полоса РЛ с максимумом при 2.8 eV, интерпретированная как излучательная аннигиляция экситоноподобного образования в поле находящегося в катионном узле иона натрия [14]. Другими словами, за люминесценцию с максимумом при 2.8 eV отвечает экситоноподобное образование, формирующееся рекомбинационным путем около натрия в регулярном катионном узле по следующей схеме:



Дырочной компонентой связанного экситона служит быстро теряющая в  $\text{KCl}$  подвижность валентная дыр-



**Рис. 2.** Спектры РЛ, измеренные для „распавшихся“ кристаллов KCl:Na (0.1 mol%) до (кривая 1) и после дополнительной закалки такого кристалла при 400°C (кривая 2), 520°C (кривая 3) и при 700°C (кривая 4). Все спектры измерены при комнатной температуре. Элементарные гауссианы, полученные при разложении спектров РЛ, указаны штриховыми линиями. На вставке приведена зависимость пиковой интенсивности полосы 2.8 eV от температуры закалки кристалла: точка 1 — закалка при 320°C, 2 — 400, 3 — 470, 4 — 520, 5 — 570, 6 — 620, 7 — 650 и 8 — 700°C.

ка — автолокализованная дырка (или  $V_K$ -центр) около примесного катиона (натрия).

Основываясь на ранее приведенных результатах абсорбционной спектроскопии, подавление свечения при 2.8 eV в „распавшихся“ кристаллах KCl:Na было ожидаемым, так как после выпадения натрия из регулярных катионных узлов уже не могут образовываться и соответствующие околонатриевые связанные экситоны. В „распавшихся“ (долго хранящихся после выращивания) кристаллах KCl:Na (0.1 mol%) зарегистрирована слабая полоса РЛ при 2.8 eV (кривая 1 на рис. 2), интенсивность которой не зависит от концентрации натрия в диапазоне от 0.01 до 1.0 mol%.

Зависимость пиковой интенсивности РЛ при 2.8 eV (нормирована на таковую в „распавшемся“ кристалле KCl:Na) от температуры прокалики приведена в таблице. Видно, что промежуточная закалка при 400°C усиливает свечение связанных около натрия экситонов примерно в 37 раз, закалка при 520°C — в 246 раз, а дальнейшее повышение температуры закалки до 700°C усилило характерную люминесценцию уже в 525 раза.

В закаленных при высоких температурах кристаллах KCl:Na (0. mol%), наряду с интенсивной полосой РЛ при 2.8 eV, четко видна и полоса с максимумом при

Зависимость пиковой интенсивности РЛ с максимумом при 2.8 eV от температуры закалки „распавшегося“ кристалла KCl:Na (по данным рис. 2, кривые 2–4)

Номер кривой на рис. 2	Температура закалки, °C	Интенсивность РЛ при 2.8 eV в „распавшемся“ и закаленных KCl:Na, arb.units
1	до закалки	1
2	400	37
3	520	246
4	700	525

3.1 eV (рис. 2, кривая 4), которую связывают с экситоноподобным образованием в поле пары примесных ионов  $Na^+ - Na^+$  [14].

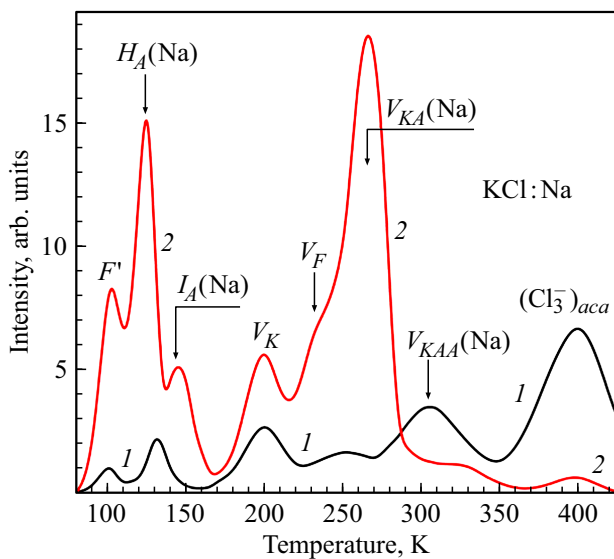
Таким образом, в закаленных кристаллах KCl:Na (0.1 mol%) зарегистрированы две интенсивные полосы люминесценции с максимумами при 2.8 и 3.1 eV, являющиеся результатом излучательной аннигиляции (распада) экситоноподобного образования в поле одиночного или парного натриевого примесного центра соответственно.

На вставке рис. 2 представлена зависимость пиковой интенсивности полосы РЛ при 2.8 eV от температуры закалки (от 320 до 700°C). Из зависимости  $I \sim f(T)$  видно, что начиная с закалки при 400°C (точка 2) происходит усиление полосы, резкий и практически линейный рост пиковой интенсивности РЛ при 2.8 eV идет в диапазоне закалки от 470 до 570°C (точки 3–5), а при более высоких температурах закалки наблюдается насыщение зависимости  $I \sim f(T)$  (точки 6–8). При температурах закалки 600–700°C, по-видимому, увеличивается деформация кристаллической решетки за счет увеличения термоупругости материала, возможно и создание вакансионных дефектов при взаимодействии различных видов дислокаций.

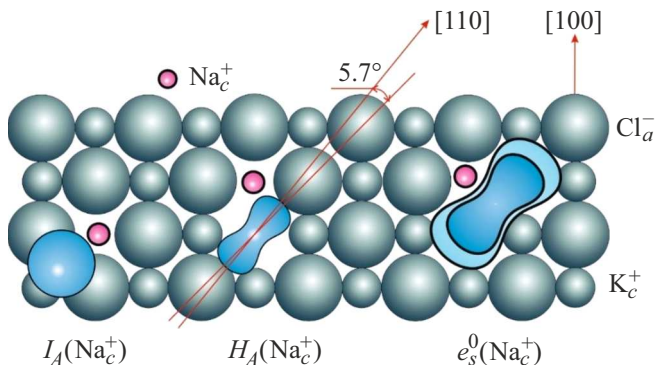
#### 2.4. Термостимулированная люминесценция радиационных дефектов, локализованных в поле натрия в матрице KCl

Одним из высокочувствительных методов исследования люминесценции радиационных дефектов рекомбинационного характера является термостимулированная люминесценция (ТСЛ), которая дает полную информацию о температурах разрушения радиационных дефектов, локализованных в поле натрия в кристаллах KCl:Na. К таким дефектам относятся  $I_A(Na^-)$ ,  $H_A(Na^-)$ ,  $V_{KA}(Na^-)$  и  $V_{KAA}(Na,Na^-)$ -центры.

Из приведенных на рис. 3 кривых ТСЛ, измеренных для двух изодозно облученных кристаллов KCl:Na — „распавшегося“ (кривая 1) и дополнительно закаленного при 600°C (кривая 2) — следует, что после закалки существенно ослабевает высокотемпературный пик при 400 К, связанный с термическим разрушением  $Cl_3^-$  и  $F^-$ -центров, но значительно усиливаются основные



**Рис. 3.** Термостимулированная люминесценция кристаллов KCl:Na (1.0 mol%), изодозно облученных рентгеновскими лучами при 85 K (3 h, 20 mA, 45 kV, W-анткатод). 1 — „распавшийся“ кристалл, 2 — дополнительно закален при 600°C. Скорость нагрева  $\beta = 0.15$  K/s.



**Рис. 4.** Структурные модели радиационных дефектов и экситоноподобного образования (связанного экситона) в поле натрия. Нижний индекс указывает место, занимаемое дефектом/ионом в кристаллической решетке ( $a, c$  — анионный и катионный узлы соответственно), верхний индекс — заряд относительно решеток.

более низкотемпературные пики. Природа этих пиков ТСЛ давно и тщательно изучалась, и на основе литературных данных [1,3,14,20,32] на рис. 3 над пиками отмечено их соответствие термическому разрушению соответствующих анионных дефектов ( $V_F$  — это  $V_K$ -центр, локализованный около катионной вакансии).

Отметим, что к настоящему времени для многих ШГК идентифицированы все пики ТСЛ, обусловленные излучательной рекомбинацией носителей заряда, освобождаемых из последовательно термически разрушающихся дефектов, со все еще стабильными дефектами, включа-

ющими в себя носитель заряда противоположного знака (для LiF см., например, [32]). Поэтому возникновение тех или иных пиков ТСЛ в облученных кристаллах, прошедших дополнительную закалку, тоже может служить индикатором изменения состояния примеси в кристалле. Важно подчеркнуть, что резкое усиление в закаленном кристалле пиков ТСЛ при 130 K ( $H_A$ ), 145 K ( $I_A(\text{Na})$ ), 265 K ( $V_{KA}$ ), 310 K ( $V_{KAA}$ ) указывает на обратную выстройку примесных ионов натрия в регулярные катионные позиции.

Таким образом, наряду с отмеченными ранее характерными полосами оптического поглощения перечисленные пики ТСЛ служат прямым индикатором восстановления гомогенного распределения примеси натрия по регулярным катионным узлам решетки в прошедшем закалку кристалле KCl:Na. Структура  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центров показана на рис. 4.

Отметим также, что сопоставление спектров оптического поглощения и кривых ТСЛ для свежеращенного (или закаленного) и „распавшегося“ кристаллов KCl:Na (рис. 1, 2 и 3) показывает, что в свежеращенных (или закаленных) кристаллах  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центры начинают разрушаться при достаточно низких температурах, и к 400 K (в отличие от случая „распавшегося“ кристалла) их остается крайне мало. Такое низкотемпературное разрушение трехгалогидных квазимолекул можно связать с существенным различием в подвижности одиночных катионных вакансий в свежеращенных (закаленных) и „распавшихся“ кристаллах KCl:Na [29].

Многочисленные экспериментальные результаты показывают, что эффективность образования  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров в распавшемся и свежеращенном кристаллах KCl:Na одинакова. В распавшемся кристалле KCl:Na ион натрия, по-видимому, переходит из регулярного узла в междуузлие, так как размеры иона натрия (0.98 Å) и тетраэдрической пустоты (0.9 Å) решетки KCl близки.

В результате в распавшемся кристалле KCl:Na могут образовываться междуузельный ион натрия ( $\text{Na}_i^+$ ) и катионная вакансия ( $v_c^-$ ), последняя является затравкой для ассоциации двух подвижных атомов галогена с образованием  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров. Таким образом, в распавшемся кристалле KCl:Na все катионные вакансии задействованы в качестве строительного материала для создания  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров, и, как следствие, в этом кристалле отсутствует низкотемпературная стадия отжига разрушения  $(\text{Cl}_3^-)_{aca}$ -центров, четко регистрируемая в свежеращенном кристалле KCl:Na.

### 3. Заключение

Основываясь на четко установленных в литературе структурах и характеристиках радиационных дефектов, локализованных около примесных ионов натрия ( $H_A(\text{Na})$ -,  $I_A(\text{Na})$ -,  $V_{KA}(\text{Na})$ -,  $V_{KAA}(\text{Na}, \text{Na})$ -центры), а также экситоноподобных образований (связанных

около натрия экситонов,  $e_s^0(\text{Na})$ , в настоящей работе исследован эффект нестабильности допированных натрием кристаллов  $\text{KCl}:\text{Na}$ . Структурные модели околонатриевых радиационных дефектов —  $I_A(\text{Na}_c^+)$  и  $H_A(\text{Na}_c^+)$ ,  $V_{KA}(\text{Na}_c^+)$  и экситоноподобных образований —  $e_s^0(\text{Na}_c^+)$  в решетке  $\text{KCl}:\text{Na}$  представлены на рис. 4.

Сопоставление спектров оптического поглощения, РЛ и ТСЛ для изодозно облученных рентгеновскими лучами кристаллов  $\text{KCl}:\text{Na}$  — свежеработанных, распавшихся (после длительного хранения при комнатной температуре), а также подвергнутых дополнительной закалке — позволило выделить индикаторы, свидетельствующие о нахождении примесных ионов натрия в регулярных катионных узлах решетки или об отсутствии гомогенного распределения примесных ионов в распавшихся образцах. Такими индикаторами являются оптические полосы поглощения с максимумами при 6.35 и 3.5 eV (обусловлены междоузельными ионами или атомами хлора, локализованными около  $\text{Na}^+$  —  $I_A(\text{Na})$ - и  $H_A(\text{Na})$ -центры соответственно), а также полоса люминесценции при 2.8 eV, возникающая благодаря излучательному распаду рекомбинационно созданных связанных экситонов около примесных ионов  $\text{Na}^+$ .

По исчезновению характерных индикаторов установлено, что длительное хранение допированных кристаллов приводит к выпадению примесных ионов натрия из регулярных катионных узлов решетки и, вероятно, формированию их наноразмерных скоплений. Однако последующая закалка при высоких температурах (400–700 °C) обеспечивает частичную обратную застройку ионов натрия в катионные узлы и восстанавливает гомогенное распределение ионов натрия в решетке  $\text{KCl}:\text{Na}$ . С повышением температуры закалки степень восстановления растет и достигает насыщения (примерно 80% от характеристик свежеработанных кристаллов). При предельно высокой температуре закалки (700 °C) в спектрах РЛ появляется и дополнительная полоса при 3.1 eV, которая доминирует в кристаллах с большой концентрацией натрия, эта полоса РЛ была недавно приписана нами экситоноподобным образованиям около пар  $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$  примесных ионов [14].

## Благодарности

Авторы выражают благодарность коллективу научного центра „Радиационная физика материалов“ университета Жубанова: профессору Д. Сергееву и доцентам Л. Мясниковой, Н. Жантуриной, З. Аймаганбетовой за обсуждение полученных результатов и помощь в работе.

## Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] Ch. Lushchik, eds. R. Johnson, A. Orlov. In: *Physics of Radiation Effects (North-Holland, Amsterdam, 1986)*.
- [2] K. Song, R. Williams. *Self-Trapped Excitons* (Springer, Berlin, 1996), 2nd ed.
- [3] Ч. Лущик, А. Лущик. ФТТ, **60** (8), 1478 (2018). DOI: 10.21883/FTT.2018.08.46336.09Gr [Ch. Lushchik, A. Lushchik. Phys. Solid State, **60** (8), 1487 (2018). DOI: 10.1134/S1063783418080164].
- [4] V. Kumar, Z. Luo. Photonics, **8** (71), 27 (2021). DOI: 10.3390/photonics8030071
- [5] M. Konopka, P. Bilski, B. Obryk, B. Marczewska, P. Olko, M. Klosowski, W. Gieszczyk. Nonlinear Opt. Quantum Opt., **48**, 133 (2017).
- [6] Ch. Lushchik, J. Kolk, A. Lushchik, N. Lushchik. Phys. Stat. Solid. A, **86** (1), 219 (1984). DOI: 10.1002/pssa.2210860123
- [7] А. Лущик, Ч. Лущик, Е. Васильченко, А. Попов. Физ. низк. темп., **44** (4), 357 (2018). [A. Lushchik, Ch. Lushchik, E. Vasil'chenko, A.I. Popov, Low Temp. Phys., **44** (4), 269 (2018). DOI: 10.1063/1.5030448].
- [8] F. Froberg, A. Duffy. J. Phys. G: Nucl. Part. Phys. **47**, 49 (2020). DOI: 10.1088/1361-6471/ab8e93
- [9] Y. Takizawa, K. Kamada, M. Yoshino, J.K. Kim, N. Kutsuzawa, A. Yamaji, S. Kurosawa, Y. Yokota, H. Sato, S. Toyoda, Y. Ohashi, T. Hanada, V. Kochurikhin, A. Yoshikawa. Opt. Materials: X, **15** (2022). DOI: 10.1016/j.omx.2022.100159
- [10] Y. Takizawa, K. Kamada, N. Kutsuzawa, J.K. Kim, M. Yoshino, A. Yamaji, S. Kurosawa, Y. Yokota, H. Sato, S. Toyoda, Y. Ohashi, T. Hanada, V. Kochurikhin, A. Yoshikawa. J. Crystal Growth, **573**, 126287 (2021). DOI: 10.1016/j.jcrysgro.2021.126287
- [11] C.J. Delbecq, E. Hutchinson, D. Schoemaker, E.L. Yasaitis, P.H. Yester. Phys. Rev. B, **187** (3), 1103 (1969).
- [12] D. Schoemaker, J.L. Kolopus. Phys. Rev. B, **2** (4), 1148 (1970).
- [13] D. Schoemaker, E.L. Yasaitis. Phys. Rev. B., **5**, 4970 (1972).
- [14] K. Shunkeyev, A. Tilep, Sh. Sagimbayeva, A. Lushchik, Z. Ubaev, L. Myasnikova, N. Zhanturina, Z. Aimagambetova. Nucl. Instrum. Meth. B, **528**, 20 (2022). DOI: 10.1016/j.nimb.2022.08.002
- [15] K. Shunkeyev, Z. Aimagambetova, L. Myasnikova, A. Maratova, Z. Ubaev. Nucl. Instrum. Meth. B, **509**, 7 (2021). DOI: 10.1016/j.nimb.2021.10.010
- [16] K. Shunkeyev, N. Zhanturina, Z. Aimagambetova, A. Barmina, L. Myasnikova, Sh. Sagymbaeva, D. Sergeyev. Low Temp. Phys., **42** (7), 580 (2016). DOI: 10.1063/1.4960008
- [17] K. Miyazaki, D. Nakauchi, T. Kato, N. Kawaguchi, T. Yanagida. Radiation Physics and Chemistry, **207**, 110820 (2023). DOI: 10.1016/j.radphyschem.2023.110820
- [18] K. Shunkeyev, A. Lushchik, L. Myasnikova, S. Sagimbaeva, Z. Ubaev, Z. Aimagambetova. Low Temperature Physics, **45**, 1127 (2019). DOI: 10.1063/1.5125992
- [19] K. Shunkeyev, A. Maratova, A. Lushchik, L. Myasnikova. Integrated Ferroelectrics, **220**, 140 (2021). DOI: 10.1080/10584587.2021.1921543
- [20] K. Shunkeyev, D. Sergeyev, W. Drozdowski, K. Brylev, L. Myasnikova, A. Barmina, N. Zhanturina, S. Sagimbaeva, Z. Aimagambetova. J. Phys.: Conf. Series, **830** (1), 012139 (2017). DOI: 10.1088/1742-6596/830/1/012138
- [21] A. Laisaar, V. Shcherbakov, A. Kuznetsov. High Pressure Res., **3**, 78 (1990). DOI: 10.1080/08957959008246035

- [22] M. Ramirez, L. Bausa, S.W. Biernacki, A. Kaminska, A. Suchocki, M. Grinberg. *Phys. Rev. B*, **72**, 224104 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.72.224104
- [23] M. Grinberg. *J. Lumin.*, **131**, 433 (2011). DOI: 10.1016/j.jlumin.2010.10.043
- [24] S. Mahlik, M. Malinowski, M. Grinberg. *Optical Materials*, **33**, 152 (2011). DOI: 10.1016/j.optmat.2011.02.001
- [25] K. Shunkeyev, A. Tilep, A. Lushchik, Sh. Sagimbayeva. *Eurasian J. Physics and Functional Materials*, **6** (2), 139 (2022). DOI: 10.32523/ejpfm.2022060206
- [26] K. Shunkeyev, E. Sarmukhanov, A. Bekeshev, S. Sagimbaeva, K. Bizhanova. *J. Phys.: Conf. Series*, **400** (5), (2012). DOI: 10.1088/1742-6596/400/5/052032
- [27] К.Ш. Шункеев, Л.Н. Мясникова, Ш.Ж. Сагимбаева, Ж.К. Убаев, А.Ю. Лицкевич, А.Е. Герман. *Способ регистрации спектров термостимулированной люминесценции щелочногалоидных кристаллов*. Патент на изобретение РК, № 34978 РК (опубл. 02.04.2021). <https://gosreestr.kazpatent.kz/Invention/Details?docNumber=324704>
- [28] К.Ш. Шункеев, Ш.Ж. Сагимбаева, Л.Н. Мясникова, А.Г. Маратова. *Способ синхронной регистрации временной и спектральной зависимости интенсивности туннельной люминесценции щелочногалоидных кристаллов*. Патент на полезную модель РК, № 6563 РК (опубл. 02.04.2021). <https://gosreestr.kazpatent.kz/Utilitymodel/Details?docNumber=342135>
- [29] K. Shunkeyev, A. Tilep, Sh. Sagimbayeva, Z. Ubaev, A. Lushchik. *Crystals*, **13** (2), 364 (2023). DOI: 10.3390/cryst13020364
- [30] A. Elango, T. Nurakhmetov. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **78** (2), 529 (1976).
- [31] V.B. Fedoseev, A.V. Shishulin, E.K. Titaeva, E.N. Fedoseeva. *Phys. of the Solid State*, **58** (10), 2095 (2016). DOI: 10.1134/S1063783416100152
- [32] S. Nakonechnyi, T. Kärner, A. Lushchik, Ch. Lushchik, V. Babin, E. Feldbach, I. Kudryavtseva, P. Liblik, L. Pung, E. Vasil'chenko. *J. Phys.: Condens. Mat.*, **8**, 379 (2006).