

ФИЗИКА КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ И ПРОБЛЕМЫ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

РАДИАЦИОННОЕ СОЗДАНИЕ V – ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl, KBr И KI В ПОЛЕ ЛЕГКОГО КАТИОНА, ПЛАСТИЧЕСКОЙ И УПРУГОЙ ДЕФОРМАЦИИ

К. Бижанова, К. Шункеев*

Каспийский государственный университет технологии и инжиниринга им. Ш. Есенова

** Актюбинский государственный педагогический институт*

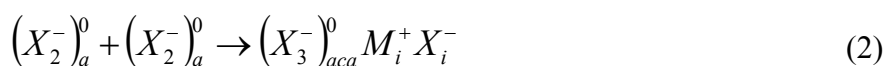
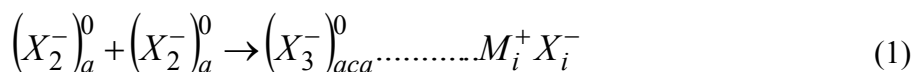
В работе методом абсорбционной спектроскопии исследованы эффективности созданных рентгеновской радиации V – центров в кристаллах KCl, KBr и KI в полях легких катионов, пластической и упругой деформации. Установлено, что в поле легкого катиона эффективнее создаются $V_{4A} \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_A^+ X_i^-$ - центры, а в поле дивакансий $(V_a^+ V_c^-)$ - $V_2 \equiv (X_3^-)_{aca}^0$ - центры, которые образуются при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена в поле легкого катиона и дивакансий $(V_a^+ V_c^-)$, соответственно. В поле упругого напряжения эффективность создания V – центров в кристаллах KCl не меняется, в кристаллах KBr - слегка уменьшается за счет увеличения эффективности создания Br_2^- -центров, в кристалле KI – резко уменьшается. Эффект уменьшения создания радиационных дефектов в кристаллах KI в поле упругого напряжения интерпретирован энергетической невыгодностью распада автолокализованных экситонов на первичные радиационные дефекты – F, H – пары.

Введение

В настоящее время процессы радиационного дефектообразования в щелочногалогидных кристаллов (ЩГК) принято интерпретировать как безызлучательную релаксацию автолокализованных экситонов в анионной подрешетке, ведущую к рождению междоузельных атомов галоида (H-центров) и электронов, локализованных в поле анионной вакансии (F-центров).

Для ЩГК F-центры стабильны по крайней мере до 450÷500 К, а H-центры уже выше 50 К становятся подвижными и активно взаимодействуют между собой и с другими радиационными дефектами решетки. Поэтому эффективность радиационного дефектообразования в ЩГК при температурах, когда H-центры подвижны (T>50 К), определяется эффективностью их стабилизации.

В чистых ЩГК, когда отсутствуют мелкие ловушки для стабилизации H-центров, главными комплементарными радиационными дефектами к F-центрам являются X_3^- -центры, которые образуются при взаимодействии H-центров друг с другом:



В результате данных реакций в решетке образуется линейный трехгалогидный центр, занимающий один катионный (c) и два анионных (a) узла решетки.

Следует отметить, что когда ассоциация двух H – центров происходит в регулярных узлах решетки могут образовываться $(X_3^-)_{aca}^0$ - центры как пространственно разделенные

(реакция 1) с междоузельными диполями ($M_i^+ X_i^-$), так и коррелированные (реакция 2) с парой междоузельников- (X_3^-) $_{aca}^0 M_i^+ X_i^-$ [1-4]. По классификации Дорендорфа [5] эти центры называют $V_2 \equiv (X_3^-)_{aca}^0$ и $V_4 \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_i^+ X_i^-$ - центрами и они имеют полосы поглощения в области спектра соответствующих X_3^- -молекулам. В кристаллах, активированных с легкими катионами-гомологами (например, KCl-Li, KBr-Li KI-Li), образуются $V_{4A} \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_{Ai}^+ X_i^-$ - центры. В этом случае взамен катиона собственной решетки (M_i^+) в междоузлия выходит примесный катион (M_{Ai}^+).

Реакции (1, 2) могут осуществляться с большей эффективностью, если ассоциация H-центров будет происходить около легкого катиона (KCl-Li, KBr-Li и KI-Li) и т.д.) или в случае, если заранее созданы дивакансии ($V_a^+ V_c^-$) (например, пластической деформацией) и на их базе происходит перестройка кристаллической решетки с образованием $(X_3^-)_{aca}^0$ - центров.

В связи с этим в настоящей работе рассматриваются экспериментальные результаты абсорбционной спектроскопии по эффективности образования V – центров в ЩГК при понижении симметрии решетки легкими катионами, дивакансиями, созданными пластической деформацией и напряжением низкотемпературной упругой деформации.

Экспериментальные результаты

В чистых кристаллах KCl при облучении рентгеновскими лучами при 80 К возникает неэлементарная полоса поглощения в области спектра 5,1-5,15 эВ, которая состоит по крайней мере их двух полос с максимумами 5,3 эВ и 4,95 эВ. Эти полосы поглощения были выделены путем импульсного термического отжига, предварительно облученного при 80 К рентгеновскими лучами кристалла KCl. Установлено, что полоса поглощения с максимумом 4,95 эВ термически разрушается в диапазоне температур 200-270 К, когда становятся подвижными одиночные катионные вакансии (v_c^-) и интерпретирована как обусловленная $(Cl_3^-)_{aca}^0 K_i^+ Cl_i^-$ - центрам, т.е. V_4 - центрам [1-4]. Полоса поглощения с максимумом 5,3 эВ максимально разрушается при 400 К и приписана $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центрам, т.е. V_2 - центрам [1-4]. При рентгеновском облучении чистого кристалла KCl в области температур выше 200 К доминирующей полосой является полоса поглощения с максимумом 5,3 эВ, которая смещается в коротковолновую сторону спектра с ростом дозы облучения. При этом полоса поглощения с максимумом 4,95 эВ практически не возникает.

В качестве факторов, понижающих симметрию решетки ЩГК, применялись метод активирования кристалла легкими примесными катионами-гомологами, метод пластической деформации, создающий в кристалле дивакансию и метод низкотемпературной деформации, создающий в кристалле упругое напряжение. В кристаллах KCl-Li, KBr-Li и KI-Li соотношение ионных радиусов катионов составляет почти 2 раза, и поэтому было обнаружено несимметричное положение лития в катионном узле решетки [6, 7].

Для сравнения эффективности образования X_3^- - центров кристаллы были облучены в изодозовом режиме рентгеновскими лучами при одинаковой температуре (80 К).

На рисунке 1 представлены спектры поглощения в области спектра Cl_3^- - центров девственного (без воздействия возмущающих факторов решетки) кристалла KCl, KCl-Li, KCl

после пластической деформации со степенью деформации 3,5 % при 300 К и KCl при постоянно действующей низкотемпературной упругой деформации со степенью деформации 1,3 % при 80 К.

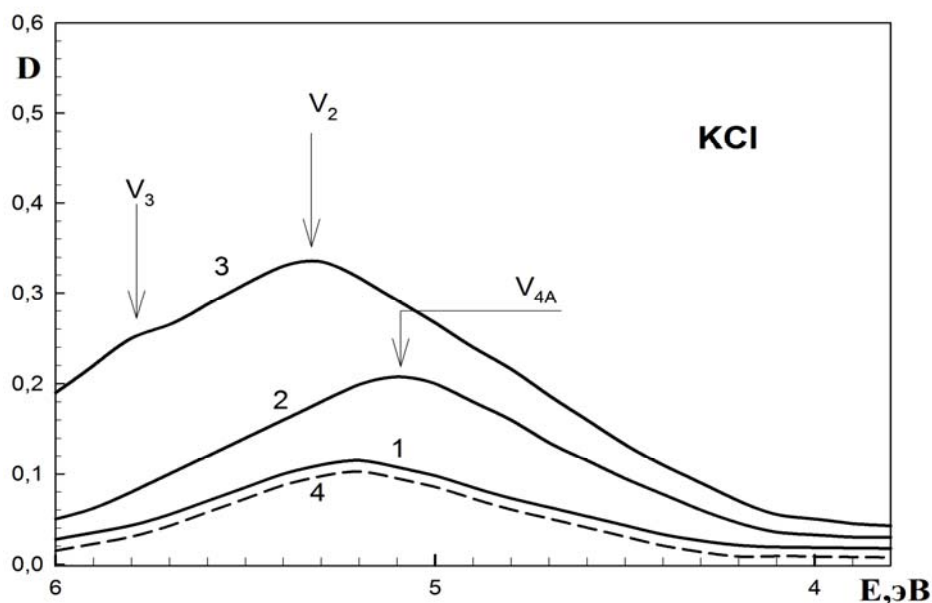
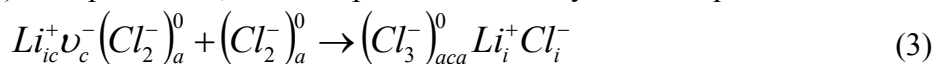


Рис.1. Спектры поглощения кристаллов KCl при облучении рентгеновскими лучами в изодозовом режиме в течение 3 часов при 80 К.

1- KCl до деформации; 2- KCl-Li; 3- KCl после пластической деформации при 300 К ($\epsilon=2\%$); 4- KCl при низкотемпературной (80 К) упругой деформации при ($\epsilon=1,3\%$).

Анализ спектров поглощения кристаллов показывает, что эффективность образования Cl_3^- -центров по сравнению с девственным кристаллом (кривая 1) при понижении симметрии решетки легкими литиями (KCl-Li) возрастает в два раза (кривая 2), после пластической деформации почти в три раза (кривая 3), а постоянно действующая низкотемпературная упругая деформация не приводила никаких изменений (кривая 4).

В кристалле KCl-Li по спектральному составу преимущественно создаются V_{4A} $\equiv (Cl_3^-)_{aca}^0 Li_i^+ Cl_i^-$ - центры, имеющие максимум полосы поглощения при 5,1 эВ (кривая 2). При этом учтены на длинноволновую сторону спектра влияние поглощения $H_A(Li)$ -центров. Этот экспериментальный факт свидетельствует о том, что возможен облегченный вариант реакции взаимодействия междуузельных атомов галогена в поле частично вытолкнутого в междуузлия легкого лития ($Li_{ic}^+ v_c^-$) по сравнению с катионом собственной решетки. Междуузельные диполи $Li_i^+ Cl_i^-$ возникают непосредственно в ходе реакции, которую, учитывая структуру $H_A(Li)$ -центров в KCl, можно представить следующим образом:



Этот процесс аналогичен ассоциации H-центров в чистом кристалле (см. реакции 1 и 2), но энергетически более выгоден, так как ион лития уже до реакции частично вытолкнут из катионного узла решетки - ($Li_{ic}^+ v_c^-$). Поэтому Li занимает нецентральное положение в катионном узле решетки, в результате этого смещен в соседнее тетраэдрическое междуузлия по направлению $\langle 111 \rangle$ [5, 6]). В кристалле KCl-Li структура $H_A(Li)$ - центра согласно

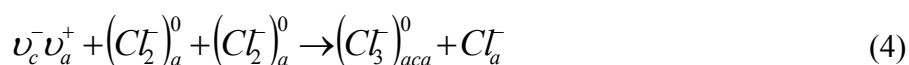
экспериментальным данным электронно-парамагнитного резонанса по ориентации резко отличается от других H_A – центров. Направление ориентации $H_A(\text{Li})$ – центра в решетке KCl-Li ближе к оси [100], чем [110] из-за существенного различия размеров (в 2 раза) калия и лития.

В экспериментах при пластической деформации особое внимание было сосредоточено на анализе спектров поглощения галогенных радиационных дефектов, которые являются индикаторами концентрации предварительно созданных вакансионных дефектов деформации (дивакансии - $\nu_a^+ \nu_c^-$).

Эксперименты были проведены в следующей последовательности: кристалл предварительно пластически деформировался ($\varepsilon=4-5\%$) одноосным сжатием в криостате при высоком техническом вакууме (10^{-6} Торр) при комнатной температуре, затем деформированный кристалл погружался до 80 К, и при этой температуре облучался рентгеновской радиацией, после чего происходила регистрация спектров поглощения при 80 К.

Из рисунка 1 видно, что в пластический деформированном кристалле KCl при рентгеновском облучении при 80 К четко выделяются $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центры с максимумом спектра поглощения при 5,3 эВ, характерный для $V_2 \equiv (Cl_3^-)_{aca}^0$ -центров (кривая 3). Следует отметить, что в спектре поглощения отсутствуют дополнительные полосы, характерные дипольным $(Cl_3^-)_{aca}^0 K_i^+ Cl_i^-$ - центрам. Это свидетельствует о том, что в пластический деформированном кристалле KCl преимущественно создаются $V_2 \equiv (Cl_3^-)_{aca}^0$ -центры. Из рисунка 1 видно, что заметна полоса поглощения при 5,8 эВ, соответствующая сложным ассоциациям атомов галогена, так называемых $V_3 \equiv ([Cl_2]_2)_{acac}$ -центрам. Возрастание эффективности радиационного создания $V_2 \equiv (Cl_3^-)_{aca}^0$ -центров, по-видимому, обусловлено концентрацией дивакансии ($\nu_a^+ \nu_c^-$) в решетке, предварительно созданные пластической деформацией, так как при взаимодействии дислокации энергетически более выгодно рождение вакансий парами, чем одиночных вакансий.

Таким образом, в кристаллах KCl предварительно созданные пластической деформацией дивакансии ($\nu_a^+ \nu_c^-$) способствуют образованию галогенных радиационных дефектов преимущественно $V_2 \equiv (Cl_3^-)_{aca}^0$ - центров при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена, согласно следующей реакции:



Согласно реакции (4) абсолютно естественно эффективное создание одиночных $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центров так, как взаимодействие междоузельных атомов галогена происходит в поле дивакансии ($\nu_a^+ \nu_c^-$).

В принципе аналогичные процессы происходят с кристаллом KBr, но имеются некоторые особенности в образовании центров Br_3^- - семейств (V_2 , - V_4 , - V_{4A} , V_3 – центров), и они спектрально более разрешены по сравнению с Cl_3^- -центрами.

На рисунке 2 представлены спектры поглощения в области спектра Br_3^- - центров недеформированного кристалла KBr, KBr-Li, KBr после пластической деформации со степенью деформации 3,5 % при 300 К и KBr при постоянно действующей низкотемпературной упругой деформации со степенью деформации 1,5 % при 80 К. В кристалле KBr-Li возрастают одновременно эффективность образования $V_2 \equiv (Br_3^-)_{aca}^0$ - и $V_{4A} \equiv (Br_3^-)_{aca}^0 Li_i^+ Br_i^-$ - центров (кривая 2), имеющие полосы поглощения при 4,6 эВ и 4,0 эВ, соответственно. Пластическая деформация (кривая 3) существенно увеличивает концентрации $V_2 \equiv (Br_3^-)_{aca}^0$ - центров, а также отчетливо зарегистрирована полоса поглощения $V_3 \equiv ([Br_2]_2)_{acac}$ - центров при 5,3 эВ в кристаллах KBr. Эксперименты при низкотемпературной упругой деформации показали, что наблюдается некоторое перераспределение галогенных радиационных дефектов между полосами Br_3^- - и Br_2^- - центров: уменьшается концентрация Br_3^- -центров и растет эффективность создания Br_2^- -центров.

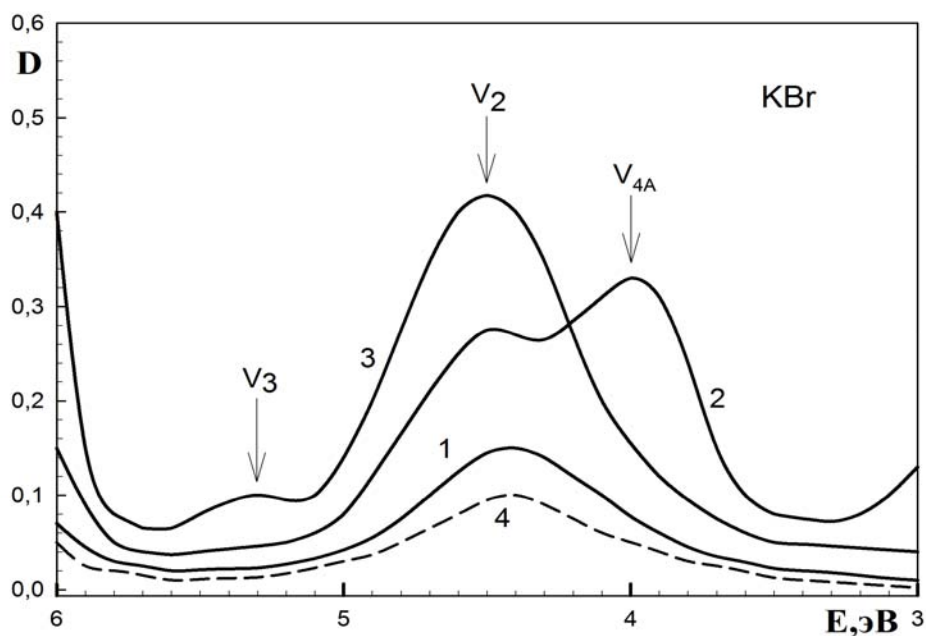


Рис.2. Спектры поглощения кристаллов KBr при облучении рентгеновскими лучами в изодозовом режиме в течение 3 часов при 80 К.

- 1- KBr до деформации; 2- KBr-Li; 3- KBr после пластической деформации при 300 К ($\epsilon=2\%$); 4 - KBr при низкотемпературной (80 К) упругой деформации при ($\epsilon=1,3\%$).

Таким образом, для кристаллов KCl и KBr упругая низкотемпературная деформация приводит к уменьшению эффективности создания $(X_3^-)_{aca}^0$ -центров в отличие от пластической деформации, где предварительно создаются ди-, и квартет вакансии.

По спектру поглощения кристаллов KCl и KBr видно, что при низкотемпературной упругой деформации отсутствуют дополнительные полосы поглощения, характерные примесным радиационным дефектам.

На рисунке 3 представлены спектры поглощения в области спектра I_3^- - центров недеформированного кристалла KI, KI-Na, KI после пластической деформации со степенью

деформации 3,5 % при 300 К и KI при постоянно действующей низкотемпературной упругой деформации со степенью деформации 1,5 % при 80 К.

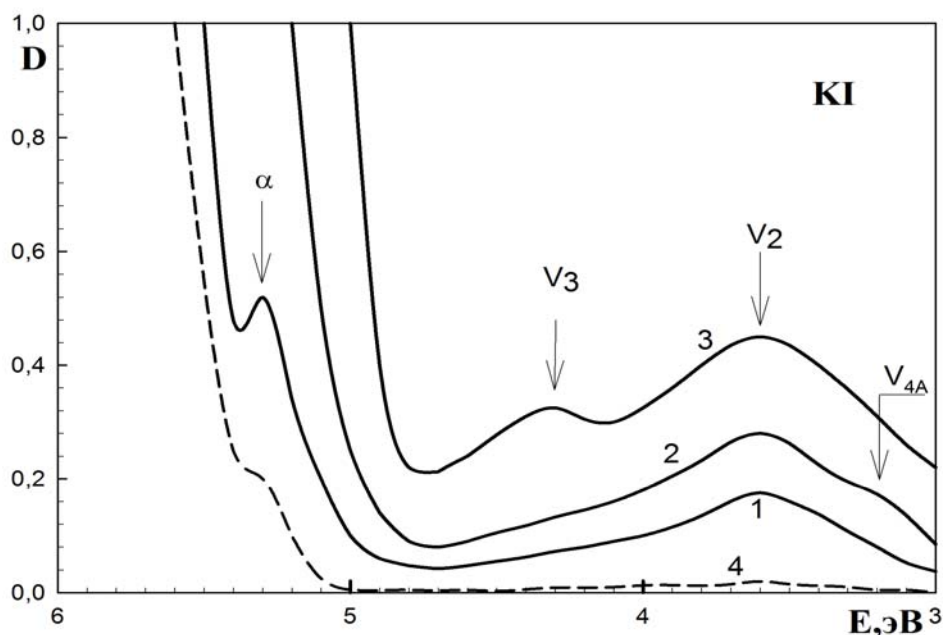


Рис.3. Спектры поглощения кристаллов KI при облучении рентгеновскими лучами в изодозовом режиме в течение 3 часов при 80 К.

- 1- KI до деформации; 2- KI-Na; 3- KI после пластической деформации при 300 К ($\epsilon=2\%$);
4 - KI при низкотемпературной (80 К) упругой деформации при ($\epsilon=1,3\%$).

В отсутствие деформации (рис. 3 кривая 1) в спектре поглощения облученного рентгеновскими лучами кристалла KI при 80 К зарегистрированы полосы поглощения обусловленные α -центров с максимумом 5,2 эВ, V_2 -центром (I_3^-) с максимумом 3,6 эВ. Также зарегистрирована полоса поглощения в области спектра (I_3^-)-центра с максимумом 4,3 эВ. В кристалле KI-Na возрастают одновременно эффективность образования $V_2 \equiv (I_3^-)_{aca}^0$ - и $V_{4A} \equiv (I_3^-)_{aca}^0 Na_i^+ I_i^-$ - центров (кривая 2), имеющие полосы поглощения при 3,6 эВ и 3,25 эВ, соответственно. В кристаллах KI пластическая деформация (кривая 3) существенно увеличивает концентрации $V_2 \equiv (I_3^-)_{aca}^0$ - центров, а также полосу поглощения при 4,3 эВ. В литературе[8] относительно полосы поглощения при 4,3 эВ обсуждается, что данная полоса обусловлена I_3^- - центрам. Однако, тот факт, что полоса поглощения при 4,3 эВ в кристалле KI аналогична полосе при 5,3 эВ в кристалле KBr, эффективно создается после пластической деформации, когда создаются сложные вакансионные дефекты, позволяет интерпретировать данную полосу обусловленной $V_3 \equiv ([I_2]_{aca})^-$ -центрам [9]. В кристаллической решетке радиационному образованию димер типа относится $(I_2)_2^-$, которое по своему происхождению также как и (I_3^-) -центр может образовываться при взаимодействии двух междоузельных атомов галогена в поле вакансионных дефектов.

Совершенно контрастно сказывается низкотемпературная упругая деформация на эффективности радиационного дефектообразования в кристалле KI (рисунок 3, кривая 4).

При понижении симметрии решетки низкотемпературной упругой деформацией кристалла KI (рис. 3, кривая 4) обнаружено резкое уменьшение концентрации всех ранее зарегистрированных радиационных дефектов (α -, I_3^- -, F -центров) более чем на порядок.

Уменьшение концентрации I_3^- - и F -центров можно объяснить по крайней мере уменьшением вероятности при деформации распада АЛЭ на F,H-пары. В следствии этого является уменьшение α -, I -центров, т.к. они являются результатом перезарядки F,H-пар. В температурном диапазоне нашего эксперимента междуузельный ион галогена обнаружить нельзя, т.к. они устойчив в районе 20 К. Причем уменьшается количество как комплементарных F - и I_3^- -центров, так и α -центров.

Как видно из рисунка 3 количество радиационных дефектов в напряженном кристалле более чем на порядок ниже по сравнению с тем, что образуется в ненапряженном кристалле. Причем уменьшается количество как комплементарных F - и I_3^- -центров, так и α -центров.

К уменьшению эффективности создания устойчивых радиационных дефектов в ЩГК при понижении симметрии решетки могут приводить различные причины: либо канал распада экситонов на F , H -пары становится невыгодным, либо увеличиваются обратные рекомбинации из-за трудностей разделения первичных F , H дефектов.

Заключение

- В кристаллах (KCl-Li, KBr-Li и KI-Na), активированные легкими примесными катионами, чем катион основной решетки, радиацией 2 раза эффективнее создается $V_{4A} \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_A^+ X_i^-$ - центры при взаимодействии двух междуузельных атомов галогена в поле легкого катиона.
- В кристаллах (KCl, KBr и KI), предварительно пластической деформации созданные дивакансий ($v_a^+ v_c^-$), радиацией 3 раза эффективнее создается $V_2 \equiv (X_3^-)_{aca}^0$ - центры при взаимодействии двух междуузельных атомов галогена в поле дивакансий ($v_a^+ v_c^-$). Впервые в пластически деформированных кристаллах зарегистрированы полосы поглощения $V_3 \equiv (X_2)_2$ -центров, которых образуется при взаимодействии двух междуузельных атомов галогена в поле квартет вакансий - $2(v_a^+ v_c^-)$.
- В кристалле KI упругая деформация приводит к уменьшению эффективности создания радиационных дефектов - $(I_3^-)_{aca}^0$ - центров, в кристаллах KBr происходит перераспределения галогенных радиационных дефектов, а кристалле KCl не влияет на эффективность радиационного создания $(Cl_3^-)_{aca}^0$ - центров.

Литература

1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. - Москва, "Наука", 1989.
2. Lushchik Ch., Elango A., Gindina R., Pung L., Lushchik A., Maarooos A., Nurakhmetov T., Ploom L. Mechanisms of cation defects creation in alkali halides. // In Semicond. and Insulators. 1980, v.5, p. 133-158.
3. Лущик Ч. Б., Гиндина Р. И., Маароос А. А., Плом Л. А., Лущик А. Ч., Пунг Л. А., Пыллусаар Ю. В., Совик Х. А. Радиационное создание катионных дефектов в кристаллах KCl. // ФТТ, 1977, т. 19, в. 12, с. 3625-3630.
4. Elango A.A., Nurakhmetov T.N. Structure and generation mechanism of Br_3^- -centers in X-rayed KBr // Phys. Stat. Sol., (b). - 1976. - 78, 2. p. 529-536.
5. Dorendorf H. Ultraviolette Absorbtionsbanden und photochemision veranderten KCl und KBr kristallen // Z. Phys. - 1951. - 129. p. 317-326.

6. Schoemaker D., Yasaities E. Reorientation Motions of $H_A(Li^+)$ – Center in $KCl-Li^+$. // Phys. Rev., B., 1972, v. 5, p. 4970-4986.

7. Schoemaker D., Kolopus J.L., Electron Paramagnetic Resonance and Optical Absorbtion Studies of the $V_1(Li)$ Center in $KCl-Li$ // Phys. Rev., B. - 1970. - 2, 4. p. 1148-1159.

8. Акилбеков А. А., Даулетбекова А. К., Эланго А. А., Создание и отжиг дефектов в кристаллах KI и KI-Na, облученных рентгеновскими лучами. // Труды ИФ АН Эстонской ССР, 1985, т. 57, с. 87-100.

9. К. Шункеев, А. Бармина, Л. Мясникова, К. Бижанова, С Шункеев. Релаксация автолокализованных экситонов в щелочно-галогидных кристаллах при понижении симметрии решетки низкотемпературной одноосной деформацией // Изв. вузов. Физика. - 2009.- № 8/2. - С.212-215.

KCl, KBr ЖӘНЕ KI КРИСТАЛДАРЫНДА ЖЕҢІЛ КАТИОНДАР, ПЛАСТИКАЛЫҚ ЖӘНЕ СЕРПІМДІ ДЕФОРМАЦИЯЛАР ӨРІСІНДЕ V – РАДИАЦИЯЛЫҚ АҚАУЛАРЫНЫҢ ПАЙДА БОЛУЫ

К. Бижанова, К. Шүңкеев

Бұл жұмыста абсорбциялық спектроскопия әдісімен KCl, KBr және KI кристалдарында жеңіл катиондар, пластикалық және серпімді деформациялар өрісінде рентген сәулелері әсерінен V – радиациялық ақауларының пайда болуы зерттелген.

Түйінаралық галоген атомдарының өзара әсерлесуі жеңіл катиондар өрісінде болғанда $V_{4A} \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_A^+ X_i^-$ - ақауларының, ал дивакансия $(V_a^+ V_c^-)$ өрісінде болғанда $V_2 \equiv (X_3^-)_{aca}^0$ - ақауларының пайда болатындығы тағайындалды.

Серпімді деформация өрісінде V – радиациялық ақаулары KCl кристалында өзгеріссіз қалады, KBr кристалында Br_2^- - ақауының өсуінен азғана азаяды, ал KI кристалында мүлдем азайып кетеді. Серпімді деформация әсерінен KI кристалында V – радиациялық ақауларының азаю құбылысы экситондардың алғашқы радиациялық ақауларға - F, H ыдырауының энергетикалық тыйымсыз екендігімен дәлелденеді.

THE RADIATION CREATION OF V-CENTERS IN KCl, KBr AND KI CRYSTALS IN THE FIELDS OF LIGHT CATIONS, PLASTIC AND ELASTIC STRESS

K. Bizhanova, K. Shunkeyev

Using the absorption spectroscopy method the work researches the efficiency of X-ray created V-centers in KCl, KBr and KI crystals in the fields light cations, plastic and elastic stress.

It is established that the interaction of two interstitial halogen atoms in the field of light cation favors the efficiency of $V_{4A} \equiv (X_3^-)_{aca}^0 M_A^+ X_i^-$ - centers and in the field of divacancies - $(V_a^+ V_c^-)$ - $V_2 \equiv (X_3^-)_{aca}^0$ - centers.

In the field of elastic stress the V-center creation efficiency in KCl crystal does no change, in KBr crystal – slightly decreases at the expense of increase of Br_2^- - center creation efficiency, in KI crystal - sharply decreases. The effect of the radiation defect creation decrease in KI crystal in the field of elastic tension is explained with the energy unfavourableness of the self-trapped exciton decay into initial radiation defects – F, H –pairs.