

*A. БАЙМАХАНУЛЫ*

## **ЭЛЕКТРОННО-ДЫРОЧНЫЙ МЕХАНИЗМ СОЗДАНИЯ И СТАБИЛИЗАЦИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ KCl, RbCl И KBr**

Для кристаллов KCl, RbCl и KBr высокой чистоты изучены особенности электронно-дырочного (e,h) механизма создания дефектов Френкеля (F,H-пар) при облучении KrF и XeCl лазерами при 80–300 К. Показано, что e,h-рекомбинации в отличие от распада экситонов приводят при 300 К не только к созданию F-центров и трехгалоидных центров, но и F<sub>2</sub>-центров. Рассмотрены механизмы создания F, Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>, Br<sub>3</sub><sup>-</sup>-центров и их последующего отжига с образованием бивакансии.

Создание радиационных дефектов (РД) в широкощелевых ( $E_g = 6\div 15$  эВ) ионных кристаллах обычно изучают после их облучения электронами, X-лучами,  $\alpha$ -частицами или ионами, энергии которых превосходят  $E_g$  в тысячи раз. При этом в кристалле осуществляются быстрые и сложные промежуточные процессы, на заключительном этапе которых происходят электрон-

но-дырочные (e,h) рекомбинации или распад экситонов с последующим образованием F,H-пар [1, 2]. Обнаружены также процессы создания горячими электронами вторичных e,h-пар и вторичных экситонов, что приводит к созданию троек дефектов [3,4]. При  $T > 50$  К одиночные F- и H-центры неподвижны, но H-интерстициалы уже при  $T > 50$  К подвижны, и их стабилизация

происходит благодаря их парной ассоциации или ассоциации с автолокализованными дырками ( $V_K$ -центрами) [4, 5].

Целью данной работы было выделить и изучить процессы создания и стабилизации РД при селективном создании  $e,h$ -рекомбинаций или анионных экситонов  $KrF$  и  $XeCl$  лазерами в кристаллах  $KCl$ ,  $RbCl$  и  $KBr$  высокой чистоты. При этом мы продолжили свои исследования, выполненные ранее [5] совместно с учеными Института Физики в Тарту (Эстония). С нашим участием были выращены монокристаллы  $KCl$ ,  $RbCl$  и  $KBr$  высокой чистоты [6], что позволило сконцентрировать внимание на создании процессов с минимальным участием примесных ионов (их концентрации были не выше 10 ppm в  $KCl$  и  $KBr$ , но доходили до 50 ppm  $K^+$  в  $RbCl$ ). От наиболее неприятных особенностей в приповерхностных слоях мы освободились, облучая кристаллы лазерным излучением в двухфотонном режиме, что позволило изучать процессы в объеме толстых ( $d=2\div4$  мм) кристаллов. Мы использовали разработанные эстонскими физиками эксимерные лазеры [7]. Спектры поглощения в области  $1,5\div6,2$  эВ измеряли на спектрофотометре

JASKO V-550 (измерение оптической плотности с точностью  $\pm 0,002$ ), индуцированное поглощение (ИП) получено после вычитания фона для необлученного кристалла. На рис. 1 приведены спектры ИП для кристаллов  $KCl$  высокой чистоты, облученных импульсным  $XeCl$  лазером (4,025 эВ, 50 мДж, 10 нс) при 80 К, 180 К и 300 К (см., подробнее [8]) или  $KrF$  лазером (5 эВ, 5 мДж, 5 нс) при 300 К. Учитывая особенности фундаментального поглощения чистых  $KCl$  (создание  $e,h$ -пар при  $h\nu>E_g=8,7$  эВ и анионных экситонов с  $n=1$  в области  $7,9\div8,1$  эВ), очевидно, что в режиме двухфотонного поглощения в  $KCl$   $XeCl$  лазер селективно создавал анионные экситоны ( $2\times4,025=8,05$  эВ), а  $KrF$  лазер – разделенные электроны и дырки ( $2\times5,0=10$  эВ). Из сравнения спектров ИП дефектов (рис. 1), селективно создаваемых при распаде экситонов или разделенных электронов и дырок видно, что в обоих случаях по всей толщине (4 мм) кристалла создается большое количество  $F$ -центров, однако спектры поглощения в области  $4,8\div6,2$  эВ, соответствующей  $Cl_3^-$ -центраторам, различаются. При создании экситонов в  $KCl$  практически не видны  $F_2$ -центры ( $\sim 1,7$  эВ), которые эффективно создаются при  $e,h$ -процессах.

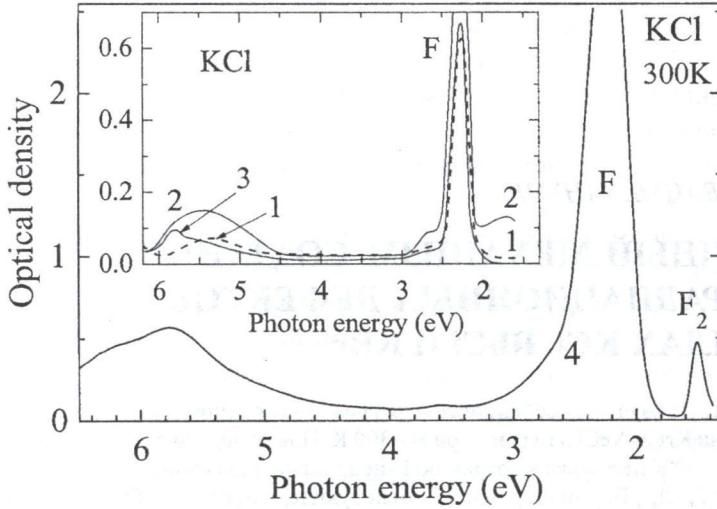


Рис. 1. Спектры ИП кристаллов  $KCl$  после воздействия излучением  $XeCl$  лазера при 80 К (1), 200 К (2) и 300 К (3), а также излучением  $KrF$  лазера (4) при 300 К, в течение 10 минут

Первичным процессом распада экситонов в  $KCl$ , несомненно, являются  $F,H$ -пары. При  $e,h$ -рекомбинации могут формироваться не только  $F,H$ -пары, но и подвижные анионные вакансии ( $v_a$ ) при рекомбинации дырок с частью  $F$ -центров. Присоединяясь к  $F$ -центраторам  $v_a$  образуют  $F_2^+$ -центраторы, а после захвата электрона –  $F_2$ -центраторы.

На рис. 2 приведены спектры ИП кристаллов  $RbCl$ , облученных X-лучами в течение 30 (1)

минут, а также 10 (2) и 60 (3) минут при 300 К излучением  $KrF$  лазера, который в двухфотонном режиме селективно создавал разделенные электроны и дырки. В обоих случаях эффективно создавались стабильные до  $\sim 400$  К  $F$ -центраторы (1,95 эВ) и  $Cl_3^-$ -центраторы (4-6 эВ). При  $e,h$ -рекомбинациях возникали также  $F_2$ -центраторы, как и в  $KCl$  (их поглощение с максимумами 1,38 и 1,51 эВ, приведено на вставке рис. 2). Излучаемые лазером фотоны

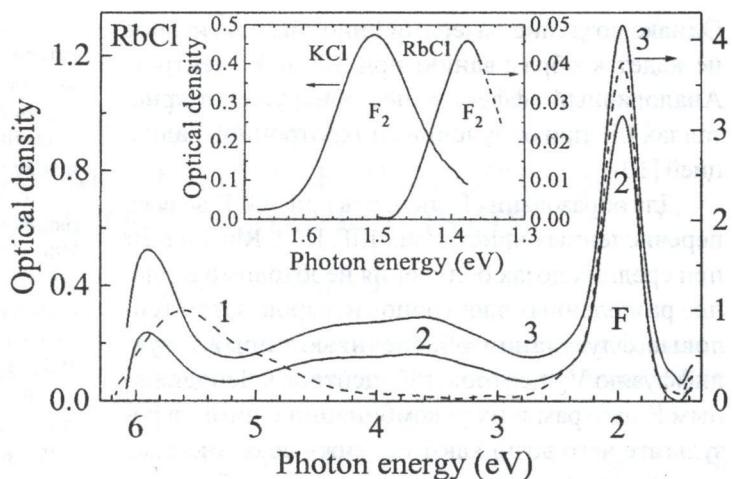


Рис. 2. Спектры ИП поглощения кристаллов RbCl после X-облучения в течение 30 минут (1), а также после воздействия излучением KrF лазера в течение 15 (2) и 60 (3) минут при 300 К

5 эВ в режиме однофотонного поглощения вызывали частичную фотоионизацию F-центров. Высвечивающее действие KrF лазера проявляется и в спектре ИП в ультрафиолетовой области, ослабляя эффективность создания трехгалоидных и двухгалоидных молекул в области ~5 эВ (рис. 2).

На рис. 3 приведены зависимости от температуры возбуждения эффективности создания F-центров и  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ -центров при X-облучении

(50 кэВ, 20 мА, W) кристаллов KCl и RbCl. За меру числа  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ -центров принимались светосуммы термостимулированной люминесценции (ТСЛ), измеряемые в пиках 395 К в KCl и 375 К в RbCl, в области которых происходит отжиг основной части поглощения F-центров. Анализ рис. 3а и 3б показал, что в достаточно чистых кристаллах KCl и RbCl резкое усиление эффективности в области от 80 К до 200 К определяется ускорением подвижности Н-интерстициалов, что обеспечивает их встречу с еще неподвижными  $V_K$ -центрами. Резкое ослабление начинается при температурах, когда в облученных кристаллах KCl и RbCl начинается быстрая диффузия  $V_K$ -центров. Аналогичные результаты получены для кристаллов KBr высокой чистоты (рис. 3с). Температура максимальной эффективности создания F-центров 170 К также близка к началу прыжковой диффузии  $V_K$ -центров. Термальная диссоциация  $\text{Br}_3^-$ -центров происходит при 380–410 К с рождением Н- и  $V_F$ -центров ( $v_c^- h^+$ ). При рекомбинации  $V_F$  с F возникают бивакансии (как и квартеты вакансий), которые служат затравками при декорировании кристаллов золотом, что позволило нам электронно-микроскопическим методом изучать зависимость числа создаваемых X-облучением наноразмерных дефектов от температуры облучения в области 80–300 К (рис. 3с).

Наши эксперименты по облучению кристаллов высокой чистоты KCl, RbCl и KBr лазерами позволили окончательно убедиться, что во всех трех кристаллах для созданных при 300 К стабильных F-центров и трехгалоидных молекул с ориентацией по  $<100>$ , отжиг F- и  $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ - и  $(\text{Br}_3^-)_{\text{aca}}$ -центров происходит при 370–410 К.

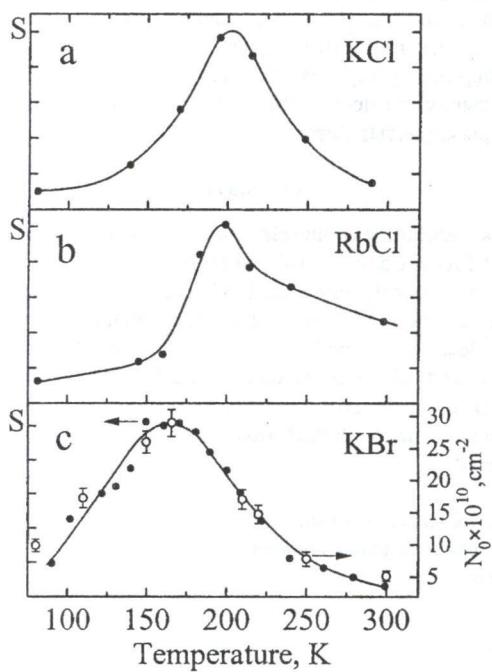


Рис. 3. Зависимости эффективности создания пика ТСЛ ~380 К ( $(\text{Cl}_3^-)_{\text{aca}}$ -центры) (S) при изодозном (одночасовом) X-облучении от температуры облучения для кристаллов KCl (а) и RbCl (б), а также зависимость эффективности создания  $\text{Br}_3^-$ -центров (•) [9] и числа  $N_0$  золотых кристаллитов (0) от температуры облучения на квадратный сантиметр облученной поверхности кристаллов KBr (с)

Однако создание лазерами анионных экситонов не ведет к образованию при 300 К  $F_2$ -центров. Аналогичный эффект ранее обнаружен в кристаллах LiF при облучении синхротронной радиацией [10].

Для образования  $F_2$ -центров при 300 К во всех перечисленных кристаллах LiF, KCl, RbCl и KBr при средних дозах облучения необходимо создание разделенных электронов и дырок, затем тепловые флуктуации обеспечивают прыжковую диффузию  $V_K$ -центров и  $V_F$ -центров к неподвижным F-центрам и их рекомбинации с ними, в результате чего возникают подвижные одиночные вакансии ( $v_a^+e^- + h^+ \rightarrow v_a^+$ ) и неподвижные бивакансии ( $v_a^+e^- + v_c^- + h^+ \rightarrow v_a^+v_c^-$ ). Подвижные  $v_a^+$  присоединяются к F-центрам и затем, захватывая электроны проводимости, создают  $F_2$ -центры ( $v_a^+e^- + v_a^+e^- \rightarrow v_a^+e^-v_a^+e^-$ ). К неподвижным при 300 К бивакансиям присоединяются два подвижные H-интерстициала, создавая  $Cl_3^-$ -центры особо высокой фото и термостабильности.

Выражаю искреннюю благодарность акад. Луцику Ч.Б., проф. Луцику А.Ч., с.н.с. Васильченко Е.А. и н.с. Максимову Ю.А. за плодотворные научные обсуждения и помощь в работе.

#### ЛИТЕРАТУРА

- Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 264 с.
- Song K.S., Williams R.T. Self Trapped Excitons. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1993. P. 410.
- Lushchik A., Feldbach E., Kink R., Lushchik Ch., Kirm M., Martinson I. Secondary excitons in alkali halide crystals // Phys. Rev. 1996. V. B 53. P. 5379-5387.
- Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I., Nagyrnyi V., Vasilchenko E. Creation of groups of spatially correlated defects in KBr crystal at 8 K // J. Phys.: Cond. Matter. 1998. V. 10. P. 3509-3521.

5. Баймаханов А., Йыги Х., Луцик А.Ч. Гомогенное и гетерогенное распределение радиационных дефектов в кристаллах KCl // ФТТ. 1987. Т. 29, вып. 5. С. 1356-1363.

6. Баймаханов А., Никифорова О.А. Электронно-микроскопическое исследованиеЩГК разной степени чистоты и совершенства / Тр. ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 33-46.

7. Клементи Т., Саар К., Михельсоо В. Электроразрядный эксимерный импульсно-периодический лазер / Тр. ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 56. С. 38-43.

8. Баймаханов А., Йыги Х.Р.-В., Луцик Ч.Б. Электронно-микро-скопическое исследование дефектов создаваемых в KCl и KBr при распаде электронных возбуждений // ФТТ. 1986. Т. 28. С. 684-691.

9. Нурахметов Т., Гиндина Р.И., Осминин В.С., Эланга А.А. Эффективность радиационного создания  $X_3^-$ -центров в щелочногалоидных кристаллах / Тр. ИФ АН ЭССР. 1977. Т. 47. С. 168-183.

10. Aleksandrov Ju.M., Lushchik Ch.B., Makov V.N., Syreishchikova, Yakimenko M.N. Use of synchrotron radiation in investigation of the mechanism of formation of  $F_2$  color centers in LiF // Sov. Phys. Solid State. 1982. V. 24. P. 968-970.

#### Резюме

80–300 К аралығында KrF және XeCl лазер сөүлелерімен сөүлелендірілген тазалығы жоғары KCl, RbCl және KBr кристалдарында электрон-кемтіктік (e,h) механизмімен Френкель ақауларының түзілу ерекшеліктері зерттелген. 300 К e,h рекомбинациясы кезінде экситондардың ыдырауынан пайда болатын F центрлері мен үш галоидты ( $Cl_3^-$ ,  $Br_3^-$ ) центрлеріне қосымша  $F_2$  центрлерінің түзілетінің көрсетілген. F,  $Cl_3^-$  және  $Br_3^-$  центрлерінің түзілу механизмдері мен олардың термиялық ыдырау процесінде бивакансиялардың пайда болу жолдары карастырылған.

#### Summary

The peculiarities of the electron-hole (e-h) creation mechanism of Frenkel defects (F-H pairs) have been studied under irradiation of highly pure KCl, RbCl and KBr crystals by XeCl and KrF lasers at 80–300 K. It is shown that contrary to the exciton decay, e-h recombination at 300 K cause the creation of F centers and trihalide molecules as well as of  $F_2$  centers. The mechanisms of the creation of F,  $Cl_3^-$ ,  $Br_3^-$  centers and their sequent annealing with the formation of bivacancies have been considered.

Казахский национальный  
педагогический университет  
им. Абая

Поступила 5.10.08г.