

A. БАЙМАХАНАУЛЫ

# СОЗДАНИЕ АНИОННЫХ ДЕФЕКТОВ ФРЕНКЕЛЯ ПРИ РЕКОМБИНАЦИИ ГОРЯЧИХ ЭЛЕКТРОНОВ И ДЫРОК В КРИСТАЛЛАХ NaCl

В объеме монокристаллов NaCl обнаружено создание дефектов Френкеля (F,H-пар) при рекомбинации горячих электронов с автолокализующимися дырками. При облучении ArF лазером в режиме двухфотонной ионизации ( $2 \times 6,42 = 12,84$  эВ) создавали горячие электроны и дырки, при рекомбинации которых при 300 К в NaCl ( $E_g = 8,4$  эВ) образовались F-центры (поглощение 2,65 эВ) и трехгалоидные молекулы (поглощение 5,8 эВ), возникающие при парной ассоциации подвижных при 300 К H-интерстициалов. При облучении кристаллов NaCl электронным пучком (8 кэВ) при 6 К обнаружено низкоэффективное создание F-центров и H-интерстициалов. Их рекомбинация при 35 К сопровождается термостимулированной люминесценцией триплетных автолокализованных экситонов (3,3 эВ).

Для широкощелевых ( $E_g = 8,5 \div 5,5$  эВ) ионных кристаллов (NaCl, KCl, RbCl, NaBr, KBr, RbBr, NaI, KI) доказано (см. [1-4] и цитированную там литературу), что при облучении фотонами с энергией  $h\nu > E_g$  в кристаллах создаются разделенные электроны (e) и дырки (h), при рекомбинации которых возникает люминесценция или образуются пары дефектов Френкеля (ДФ): F-центры (электроны, локализованные около анионных вакансий –  $e^- v_a^+$ ) и H-интерстициалы (ион галоида  $X_2^-$  в одном анионном узле). Экспериментально показано, однако [1-4], что эффективность

реакций  $e + h \rightarrow F + H$  велика (даже при 5 К) лишь для части перечисленных кристаллов. В плотноупакованных кристаллах NaCl, NaBr, KI с соотношением анионных и катионных радиусов  $r_a/r_c = 2$  эффективность создания F,H-пар низка (особенно при 5 К).

По теоретическим оценкам [3], в этих кристаллах энергия создания пары ДФ  $E_{\text{ДФ}}$  близка к  $E_g$ , а межанионные зазоры малы по сравнению с радиусом атома галоида, что затрудняет образование стабильных разделенных F- и H-центров. В кристаллах KI, например, при прямом

фотооптическом создании анионных экситонов или рекомбинации электронов и дырок F-центры удавалось регистрировать только при  $T > 100$  К [2]. При этом не было гарантии, что F-центры не создаются в тонком приповерхностном слое, где велико число дорадиационных дефектов, а энергия  $E_{\text{дф}}$  значительно ниже, чем в объеме кристаллической решетки.

Наши совместные с тартускими физиками эксперименты [5] показали, что в кристаллах KBr и KCl селективное фотосоздание излучением XeCl-лазера (4,02 эВ) в режиме двухфотонного поглощения (8,04 эВ) экситонов или e,h-пар приводит к эффективному созданию стабильных при 80-300 К F-центров, а также легко декорируемых ионами золота ассоциаций  $v_a v_c$ , регистрируемых электронно-микроскопическим методом не только на внешних поверхностях кристаллов но и в объеме кристалла на расстоянии 4 мм от облученной поверхности.

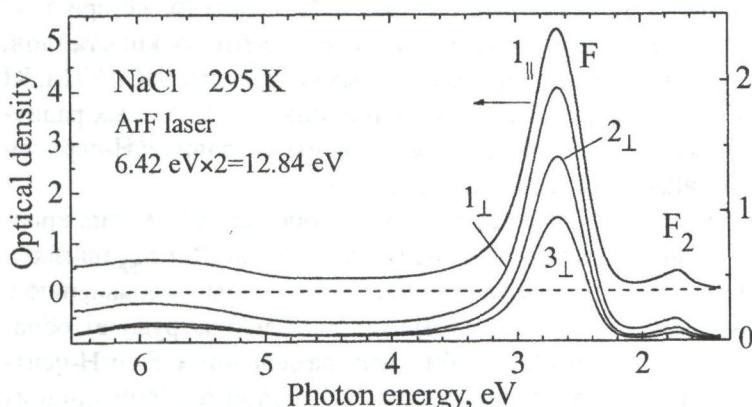
Для плотноупакованных кристаллов NaCl с  $E_g = 8,4$  эВ облучение XeCl-лазером не позволило тогда в прямом эксперименте провести эффективное создание ДФ при селективном создании F,H-пар при холодных или горячих e,h-рекомбинациях в объеме кристаллов NaCl. Однако, прямые эксперименты с этими кристаллами в режиме однофотонного поглощения фотонов 7,8÷10 эВ показали [4], что для NaCl при 4,2 К и даже 80 К эффективность создания стабильных F- и H-дефектов, а также одиночных  $v_a$  ( $\alpha$ -центров) и междуузельных ионов Cl<sup>-</sup> (I-центров) значительно ниже чем для KBr и KCl.

В настоящем сообщении осуществлена экспериментальная проверка гипотезы, что в плотноупакованных кристаллах NaCl энергии, выделяемой при рекомбинации электрона из нижайшего состояния s-зоны проводимости с p-дыркой у

вершины валентной зоны, недостаточно для создания разделенной пары F-центр – H-интерстициал. Однако, при рекомбинации с дырками горячих электронов из вышележащих подзон проводимости, энергии уже несомненно достаточно для эффективного создания F,H-пар. Для этого мы использовали разработанный эстонскими физиками [6] и усовершенствованный в дальнейшем ArF-лазер.

Кристаллы NaCl облучались перпендикулярно к поверхности {100} импульсами ArF-лазера с частотой 40 Гц в течение 1,5 часа. Длительность импульса 5 нс, энергия импульса ~1,25 мДж. Лазерные импульсы проходили насквозь кристалл толщиной 3,8 мм, оставляя окрашенный след вдоль луча лазера вплоть до выхода из кристалла. Спектры индуцированного облучением поглощения в области 1,5÷6,5 эВ измерялись через диафрагму диаметром 0,9 мм как в направлении вдоль луча d=3,8 мм, так и в трех точках перпендикулярно к следу луча лазера: на расстоянии 1 мм от точки входления луча в кристалл, на расстоянии 1 мм от точки выхода из кристалла, а также в средней точке (1,9 мм). Измерения выполнены на спектрофотометре JASCO V-550, допускавшем измерение оптической плотности с точностью 0,005. Результаты приведены после вычитания фона в том же кристалле в точках вне луча лазера. Нами изучены специально отобранные монокристаллы NaCl среди самых чистых и совершенных естественных блоков с минимальным содержанием примесных и ростовых дефектов, а также особо чистые и совершенные кристаллы NaCl, выращенные методом Киропулоса в атмосфере гелия в Институте физики (Тарту) [7].

Спектры поглощения особо чистых кристаллов NaCl приведены на рис. 1. В спектре зарегистрирована интенсивная F-полоса с максимумом



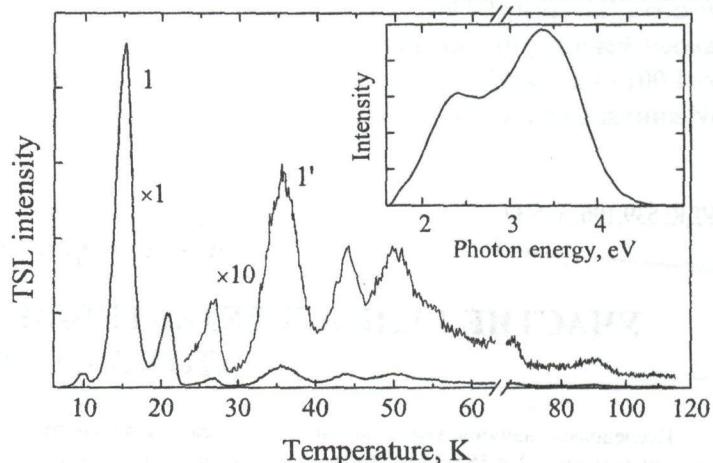
**Рис. 1.** Спектры поглощения NaCl, облученного 1.5 часа при 295 К ArF-лазером (193 нм, 1,25 мДж, 40 Гц). Спектры измерены вдоль луча ( $1_{\parallel}$ ) и перпендикулярно к лучу ( $1_{\perp}$ ,  $2_{\perp}$ ,  $3_{\perp}$ )

2,66 эВ и полушириной 0,46 эВ при 300 К. Форма этой полосы практически совпадает с F-полосой полученной облучением при 304 К электронами [3], а также наших кристаллов NaCl после их облучения X-лучами (55 кэВ, 8 mA, W, 2 часа). Кроме F-центров, облучение ArF-лазером создало спаренные F<sub>2</sub>-центры с максимумом поглощения 1,72 эВ. Отношение максимальных коэффициентов поглощения созданных ArF-лазером F- и F<sub>2</sub>-центров оказалось равным 14. Значительно большее отношение интенсивностей F- и F<sub>2</sub>-полос получено после облучения кристаллов NaCl  $\alpha$ -частицами (5,1 МэВ) или особенно тяжелыми ионами Au (2,5 ГэВ) [8]. Облучение ArF-лазером приводит также к появлению широкой неэлементарной полосы поглощения в области 5÷6,4 эВ с размытым максимумом 5,8 эВ. В этой области поглощают Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>-молекулы, часть которых занимает два анионных и один катионный узлы кристалла [7]. Отжиг этих центров происходит при 500-550 К и сопровождается пиком термостимулированной люминесценции (ТСЛ). При 550-650 К отжигаются центры окраски с поглощением 2,1 эВ и более сложные молекулярные центры.

Мы создавали также F,H- и  $\alpha$ ,I-пары в наиболее чистых кристаллах NaCl при часовом облучении при 6 К электронами с энергией 8 кэВ при плотности тока 200 нА/2мм<sup>2</sup>. Как видно из

рис. 2, высокочувствительный метод ТСЛ на описанной в [9] установке позволил зарегистрировать ТСЛ для селективно выделенного свечения триплетных автолокализованных экситонов (АЛЭ) 3,3±0,15 эВ, которое доминирует в инерционной фосфоресценции при 6 К (см. рис. 2). Пики ТСЛ при 16,5; 21 и 27 К соответствуют по [4, 8] приобретающим подвижность I-интерстициалам, которые при рекомбинации с неподвижными F-центрами освобождают электрон. Свечение АЛЭ возникает при рекомбинации электрона с автолокализованной дыркой ( $V_k$ -центром). Пик ТСЛ при 43 К соответствует появлению и рекомбинации электронов при взаимодействии подвижных H-интерстициалов с двухэлектронными F<sup>+</sup>-центрами. Наиболее интересен пик ТСЛ 35 К, который соответствует, как показано нами совместно с тартускими физиками [10], излучательной рекомбинации подвижного H-интерстициала со своим генетическим партнером в F,H-паре. Этот процесс никем не наблюдался и энергетически не возможен в кристаллах, KCl, KBr, RbCl и др., в которых энергия создания дефектов Френкеля  $E_{\text{ДФ}} < E_g$ , однако энергетически может происходить и действительно осуществляется в кристаллах NaCl высокой чистоты с  $E_{\text{ДФ}} > E_g$ , при рекомбинации с дырками горячих электронов, энергия которых на 3÷4 эВ больше  $E_g$ .

Рис. 2. Кривые ТСЛ свечения 3,3 эВ при нагреве с  $\beta=0,17$  К/с для NaCl облученного 1 час при 6 К электронами 8 кэВ. На вставке спектр фосфоресценции при 6 К



Приведенные на рис. 2 результаты показывают, что даже при 6-8 К облучение NaCl электронами 8 эВ приводит к созданию небольшого числа пар ДФ. В этом случае, как и при облучении X-лучами или фотонами 16-28 эВ, важную роль играют процессы размножения электронных возбуждений, когда горячие электроны создают пространственно близкие АЛЭ и  $\alpha$ ,h-пары, при

распаде и преобразовании которых возникают F,H-пара,  $\alpha$ ,I-пара или более сложная группа из трех-четырех дефектов (см., например [10,11]).

Выражаю глубокую благодарность Ч. Б. Лущику, А. Ч. Лущику, Е. А. Васильченко, Ю. А. Максимову за неоцененную идеиную и экспериментальную помощь.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Лущик Ч.Б., Витол К.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационные дефекты в ионных кристаллах // УФН. 1977. Т. 22, №2. С. 223-251.

2. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.

3. Song K.S., Williams R.T. Self-Trapped Excitons. Springer-Verlag, Berlin, 1966. P. 410.

4. Лущик А., Кольк Ю., Форопин А. Структура Н-интерциаллов и вибронный механизм распада в NaCl / Тр. ИФ АН ЭССР. 1986. Т. 58. С. 25-46.

5. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч., Баймаханов А. Радиационное дефектообразование в ЩГК при 2–600 К // Изв. АН ЛатвССР. Сер. физ. техн. 1987. № 5. С. 5-14.

6. Клементи Т.И., Саар К.Ю., Михельсоо В.Т. Электроразрядный эксимерный импульсно-периодический лазер / Тр. ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 56. Р. 38-43.

7. Шункеев К.Ш., Гиндина Р.И., Плоом Л.А. Создание Cl<sub>3</sub>-центров в кристаллах KCl-Li и NaCl-Li / Тр. ИФ АН ЭССР. 1980. Т. 51. С. 143-162.

8. Баймаханулы А. Радиационное создание и отжиг на-норазмерных дефектов в кристаллах NaCl // Вестник КазНУ им. аль-Фараби. Сер. физ. 2008. №1. С. 75-80.

9. Nakonechnyi S., Karner T., Lushchik A., Lushchik Ch.B., Kudryavtseva I., Liblik P., Pung L., Vasilchenko E. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals // J. Phys. Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 379-394.

10. Baimakhanuly A., Kotlov A., Kudryavtseva I., Lushchik A., Nagirnyi V., Shablonin E., Vasil'chenko E. Peculiarities of Radiative and Non-Radiative Decay Channels of Intrinsig Electronic Excitations in NaCl // Int. conf. Functional materials and nanotechnologies. Riga, 2008. P. 96

11. Felbach E., Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I. Excitonic and electron-hole processes in NaCl crystals // J. Phys. Condens. Matter. 2000. V. 12. P. 1991-2005.

## Резюме

Ыстық электрондар мен кемтіктердің рекомбинациялануы кезінде, NaCl монокристалдарының қолемінде, Френкель (F, H-жұптары) ақауларының түзілуі анықталған. ArF лазерімен көс фотонды иондау ( $2x6,42=12,84$  эВ) кезінде ыстық электрондар мен кемтіктердің рекомбинациялануынан, 300 К NaCl ( $E_g=8,4$  эВ) кристалында Н-интерстициалдардың топтасуына байланысты, F-центрлер (2,65 эВ) және үш галоидты молекулалар (5,8 эВ) пайда болады. NaCl кристалдарын 6 К температурада электрондар шоғымен (8 кэВ) атқылағанда, F-центрлер мен Н-интерстициалдардың төмөн эффективтілікпен туатыны табылған. Олардың 35 К рекомбинациясы автолокализацияланған триплетті экситондардың (3,3 эВ) люминесценциясын береді.

## Summary

Creation of Frenkel defects (F - H pairs) due to the recombination of hot electrons with holes has been revealed in the volume of NaCl single crystals. The irradiation of NaCl ( $E_g=8.4$  eV) at 300 K by the radiation of ArF laser (6.24 eV) in two-photon absorption regime ( $E_{exc}=12.84$  eV) leads to the effective formation of hot electrons and holes. The sequent recombination of hot carriers at 300 K causes the creation of stable F centers (absorption at 2.65 eV) and trihalide molecules (absorption at about 5.8 eV) formed at the pair association of mobile H interstitials. The creation efficiency of F and H centers by an electron beam (8 keV) at 6 K is low. The thermally stimulated recombinations at 35 K of F and H centers is accompanied by the 3.3 eV triplet luminescence of self-trapped excitons.