

A. БАЙМАХАНУЛЫ, Е. А. ВАСИЛЬЧЕНКО, А. Ч. ЛУЩИК

СОЗДАНИЕ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КСІ ИЗЛУЧЕНИЕМ ЭКСИМЕРНЫХ ЛАЗЕРОВ В РЕЖИМЕ ДВУХФОТОННОГО ПОГЛОЩЕНИЯ

(Представлена академиком НАН РК Н. Ж. Такибаевым)

В кристаллах KCl изучены начальные стадии создания дефектов электронами 5–10 кэВ, ВУФ-излучением лазеров XeCl, KrF и ArF в режиме двухфотонного поглощения. Особое внимание уделено формированию F_2 -центров и стабилизации интерстициалов при парной ассоциации H -центров с участием анионных и катионных вакансий. При 300 К эффективность образования F_2 -центров высока, если облучение создает электроны и дырки, но низка при распаде экситонов.

Введение. Исследование электронных возбуждений (ЭВ) и радиационных дефектов Френкеля (ДФ) в щелочногалоидных кристаллах (ЩГК) ведется многие годы [1–4]. Установлено, что доминирующую роль в создании ДФ X -лучами или ВУФ-радиацией в широкощелевых кристаллах KCl ($E_g = 8,7$ эВ) с пороговой энергией адиабатического создания дефектов $E_{\text{ДФ}} < E_g$ играют рекомбинации релаксированных (холодных) электронов (e) и дырок (h), а также распад анионных экситонов. Важнейшие элементарные акты этих процессов – создание нейтральных ДФ (F -центров и H -интерстициалов) и заряженных ДФ (α -центров – анионных вакансий, v_a и междоузельных ионов галоида – I -центров, I_q^-) изучены в деталях (см. [2–4]). Однако дальнейшее развитие процессов дефектообразования с образованием F_2 - и F_n -центров и стабилизаций H - и I -интерстициалов с участием катионных вакансий (v_c) и бивакансий ($v_a v_c$) изучено недостаточно. Между тем, именно эта начальная стадия создания стабильных наноразмерных дефектов предваряет переход к условиям, не соответствующим эксплуатационным характеристикам, а при больших дозах облучения – и к механическому разрушению кристаллов.

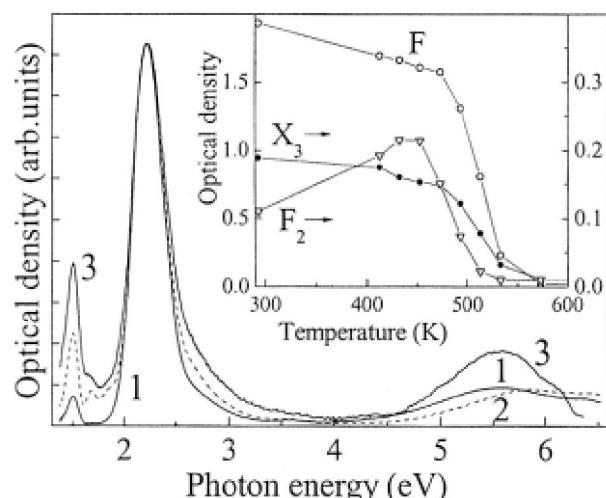
Мы проследили за процессами создания F - и F_2 -центров, а также стабилизованных в виде трехгалоидных молекул X_3^- и интерстициальных петель интерстициалов в выращенных в Тарту монокристаллах KCl высокой чистоты и совер-

шенства, а также в пластически одноосно-деформированных кристаллах KCl резко повышенной концентрацией бивакансий (более подробно будет рассмотрено в отдельной статье). Сырье для выращивания кристаллов по методу Киропулоса в инертной атмосфере было подвергнуто обработке в потоке галоида и многократной зонной плавке [5]. Для сравнения изучались и лучшие коммерческие кристаллы. Методы низкотемпературной спектроскопии позволили зарегистрировать присутствие в кристаллах KCl порядка ~10 ppm примесей (Na^+ и Rb^+). Облучение осуществлялось электронным пучком 10 кэВ при 5–8 К (экспериментальная аппаратура описана в [6]) и X -лучами при 300 К, а также ВУФ-излучением XeCl, KrF и ArF эксимерных лазеров в режиме двухфотонного поглощения (2×4,02 эВ; 2×4,99 эВ и 2×6,42 эВ) [7], что позволило селективно создавать в кристаллах анионные экситоны, а также холодные и горячие $e-h$ -пары. Топография созданных в объеме кристалла дефектов в некоторых объектах изучена по электронно-микроскопической методике с декорированием дефектов в вакууме золотом [8, 9]. Измерения спектров индуцированного облучением поглощения осуществлялись на спектрофотометре JASCO V-550.

Процессы создания F_2 -центров в KCl. В течение столетия основными радиационными дефектами в ЩГК, создание которых легко осуществить X -лучами (в наших опытах 55 кэВ, 20 mA, W -катод), были F -центры. Однако, как стало ясно в настоящее время, создание дефектов X -лучами – это сложный процесс с несколькими

быстрыми этапами, в конце которых на кристалл действуют в основном электроны с энергией, в несколько раз превышающей E_g . Эти «первичные электроны» тратят свою энергию на создание вторичных $e-h$ -пар и вторичных экситонов, причем, число $e-h$ в несколько раз превышает число создаваемых экситонов. На этой стадии размножения электронных возбуждений при низких температурах создаются не только пары ДФ, но и более сложные группы пространственно коррелированных дефектов: F,H -пара около автолокализованной дырки (V_K -центра) или «тройки» F,I,V_K (см. [2, 10, 11]). В [8, 9] была изучена окрашиваемость кристаллов KCl и RbCl, XeCl лазером ($2 \times 4,02$ эВ), излучение которого эффективно создавало при 150–250 К автолокализующиеся экситоны (АЛЭ), которые распадались на F,H -пары, но почти не создавали F_2 -центры [8, 11]. С помощью KrF лазера ($2 \times 4,99$ эВ) в кристаллах KCl создаются разделенные электроны и дырки, при этом в кристалле эффективно создаются и F -центры и F_2 -центры (см. [9]).

Особенно эффективным оказалось создание F - и F_2 -центров при облучении кристаллов KCl ArF лазером ($2 \times 6,42$ эВ, рис.). Облучение проводилось при 300 К вдоль длинной оси кристалла перпендикулярно плоскости (100). Кристалл проектировался на несколько миллиметров. Спектр поглощения измеряли на спектрофотометре через диафрагму диаметром 0,9 мм вдоль следа



Спектры индуцированного поглощения KCl:
X-облученного (1), облученного ArF лазером
недеформированного (2) и деформированного (3)
криスタлла при 300 К.

На вставке приведен отжиг дефектов в X-облученном KCl

лазерного луча. Для сравнения приведены спектры поглощения X -облученного кристалла, а также облученного ArF лазером пластически деформированного KCl. Для X -облученного KCl отношение интенсивностей полос F - и F_2 составляет 17,5, для облученного ArF лазером – 4,12, а для деформированного и облученного лазером – 2,34.

Чистый $e-h$ механизм создания F_2 -центров оказался значительно более эффективными, чем смешанный экситонно-рекомбинационный механизм при X -облучении. Мы считаем, что экситоны не только не создают F_2 -центры, но и разрушают созданные $e-h$ механизмом дефекты. Элементарный механизм преобразования F -центров в F_2 -центры рассмотрен для LiF [12]. В LiF фотоны 13 эВ создают экситоны, но это не ведет к рождению F_2 -центров. Однако создание разделенных электронов и дырок приводит к рождению F_2 -центров. При рекомбинации e и h создаются F,H -пары, при этом часть созданных F -центров ионизуется дырками. Полученная таким образом подвижная анионная вакансия v_a^- мигрирует к F -центру и образует F_2^+ -центр. Затем следует рекомбинация электрона с F_2^+ со свечением F_2 -центра. Этот же механизм осуществляется и в RbCl. В спектре индуцированного облучением ArF лазера поглощения отношение интенсивностей F - и F_2 -полос равно 6,24, а при X -облучении отношение равно 20. В условиях чистого $e-h$ механизма оно значительно больше, чем при X -облучении.

Отметим, что при облучении щелочных хлоридов KrF-лазером фотоны 4,99 эВ в режиме однофотонного поглощения разрушают часть создаваемых одновременно с F -центрами молекул Cl_3^- , которые возникают при ассоциации двух H -центров или H - и V_K -центров. Поглощение этих молекул в KCl находится в области 4,9–6,0 эВ (рис.). Фотоны 6,42 эВ ArF-лазера уже не разрушают Cl_3^- -центры. Поглощение молекул Cl_3^- особенно велико после облучения деформированного KCl (рис.).

Заключительные замечания. В монографии [4] рассмотрены элементарные механизмы создания короткоживущих (< 10 сек) ДФ в широкощелевых кристаллах, в том числе в ЩГК. Данная работа в продолжение тематики [2, 3]

посвящена процессам создания долгоживущих дефектов и их стабилизации в KCl. Кристаллы KCl с большими анионами и катионами и неплотной кристаллической упаковкой имеют рекордно высокую чувствительность к воздействию X -лучами и электронами подпороговых энергий. Сделанное для KCl разделение вкладов в создание дефектов от $e-h$ рекомбинаций или распада анионных экситонов, а также анализ совместного действия этих механизмов в условиях облучения X -лучами позволяют, по нашему мнению, разобраться в механизмах функционирования и других материалов с $E_{\text{дФ}} < E_g$.

Авторы выражают глубокую благодарность Ч. Б. Лущику и П. Либлику за плодотворные стимулирующие дискуссии и помочь в проведении ряда экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Seitz F. Color centers in alkali halide crystals // Rev. Mod. Phys. 1954. V. 26, N 1. P. 7-94.
2. Лущик Ч.Б., Витол И.К., Эланго М.А. Распад электронных возбуждений на радиационных дефектах в ионных кристаллах // УФН. 1977. Т. 122, вып. 2. С. 223-251.
3. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 263 с.
4. Song K.S., Williams R.T. Self-trapped excitons. Second Edition. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1996. 410 p.
5. Лущик Н.Е., Маароос А.А., Никифорова О.А., Фропин А.Г., Яансон Н.А. Кристаллы KCl, RbCl, KBr повышенной чистоты и совершенства // Труды ИФ АН ЭССР. 1987. Т. 61. С. 7-32.
6. Nakonechnyj S., Körner T., Lushchik A., Lushchik Ch., Babin V., Feldbach E., Kudryavtseva I., Liblik P., Pung L., Vasil'chenko V. Low-temperature excitonic, electron-hole and interstitial-vacancy processes in LiF single crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2006. V. 18. P. 379-394.
7. Клементи Т.И., Саар К.Ю., Михельсоо В.Т. Электроразрядный эксимерный импульсно-периодический лазер // Тр. ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 56. С. 38-43.
8. Baimakhanov A., Iggi Kh.R.-V., Lushchik A.Ch. Homogeneous and heterogeneous distributions of radiation defects in KCl crustals // Sov. Phus. Solid State. American Institute of Physics. 1987. Р. 776-780. [Баймаканов А., Йыги Х.Р.-В., Лущик А.Ч. Гомогенное и гетерогенное распределение радиационных дефектов в кристаллах KCl // ФТТ. 1987. Т. 29. В. 5. С. 1356-1363.]
9. Баймаканулы А. Топография точечных и наноразмерных радиационных дефектов в кристаллах KCl // Вестник НАН РК. 2008, №5. С. 8-10.
10. Колк Ю.В. Радиационное создание, перезарядка и отжиг парамагнитных H - и V_k -центров в KCl и KCl-Rb при 20÷100 K // Труды ИФ АН ЭССР. 1984. Т. 55. С. 106-142.
11. Kirm M., Lushchik A., Lushchik Ch., Martinson I., Nagirnyi V., Vasil'chenko E. Creation of groups of spatially correlated defects in KBr crystal at 8 K // J. Phys.: Condens. Matter. 1998. V. 10. P. 3509-3521.
12. Александров Ю.М., Махов В.Н., Родный П.А., Сыретчикова Т.И., Якименко М.Н. Собственная люминесценция при импульсном возбуждении синхротронным излучением // ФТТ. 1984. Т. 26, № 6. С. 2865-2867.

Резюме

5–10 кэВ электрондар, қос фотонды жұтылу жағдайында эксимерлік XeCl, KrF және ArF лазердің ВУК сәулелерімен сәулелендіргенмен кейін KCl кристалдарында ақаулар пайда болуының бастапқы кезеңдері қарастырылған. F_2 -орталықтарының құрылуы және аниондық, катиондық вакансиялардың катысуымен H -орталықтарының жұптасып топтасуына ерекше көніл белгіліген. 300 K сәулелендіру кезінде электрон мен кемтік түзілсе, F_2 -орталықтарының құрылу тиімділігі – жоғары, ал экситондардың ыдырауды кезінде – төмен болады.

Summary

Initial stages of radiation damage under irradiation by 5–10 keV electrons, VUV photons or XeCl, KrF and ArF lasers in a two-photon-absorption regime have been studied in KCl crystals. Particular attention has been given to the formation of F_2 centres and interstitial stabilization via a pair H -centre interaction near anion and cation vacancies. At 300 K, creation efficiency of F_2 centres is high of exciting photons form electrons and holes, while it is low at the decay of anion excitons.

КазНПУ им. Абая, г. Алматы

Поступила 25.01.10г.