

Лев Толстой

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК
КЫРГЫЗСКОЙ РЕСПУБЛИКИ**

ИНСТИТУТ ФИЗИКИ

На правах рукописи

Тайиров Миталип Муратович

**РАСПАД СОБСТВЕННЫХ И ОКОЛОПРИМЕСНЫХ
ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В
ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ
С ЭКСИТОНАМИ МАЛОГО РАДИУСА**

01.04.07. – физика твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
доктора физико-математических наук

Бишкек – 2000

Работа выполнена в Институте физики Академии Наук Эстонии
и Ошском Государственном Университете

Научные консультанты:

академик Академии наук Эстонской Республики,
доктор физико-математических наук, профессор
Ч.Б. Лущик;

доктор физико-математических наук, профессор
Б. Арапов

Официальные оппоненты:

доктор физико-математических наук, профессор
Т.А. Кукетаев;

доктор физико-математических наук, профессор
С.Дж. Джуманов;

доктор физико-математических наук, профессор
С.П. Пивоваров;

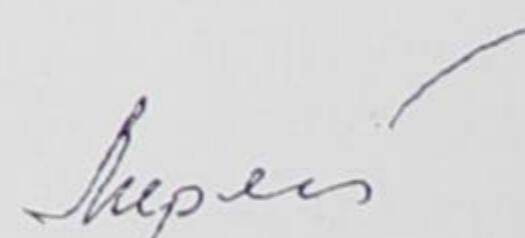
Ведущая организация: Казахский Государственный Национальный
Университет им. Аль-Фараби

Защита диссертации состоится 10 марта 2000 г. в 14⁰⁰
часов на заседании Специализированного Совета Д 01.97.65 по
присуждению ученых степеней доктора и кандидата физико-
математических наук в Институте физики Национальной Академии
Наук Кыргызской Республики по адресу: 720071, г. Бишкек, Чуйский
проспект, 265а.

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной научной
библиотеке НАН Кыргызской Республики.

Автореферат разослан «10» февраля 2000 г.

Ученый секретарь
Специализированного Совета,
кандидат физико-математических наук



Л.К. Меренкова

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Развитие современной техники поставило перед радиационной физикой твердого тела важную задачу создания двух разновидностей твердотельных систем - радиационностойких и радиационночувствительных материалов. Решение этой задачи должно опираться на детальное знание механизмов создания и преобразования дефектов при воздействии радиации на различные классы твердых тел. Для металлов было выяснено, что универсальный механизм создания радиационных дефектов в твердых телах может быть сведен к упругому смещению атомов из узлов кристаллической решетки в междоузлия под действием бомбардирующих твердое тело частиц. В полупроводниках кроме такого «ударного механизма» создания радиационных дефектов рассматриваются также механизмы, связанные с многократной ионизацией кристаллической решетки.

Для широкощелевых ионных кристаллов основной механизм создания радиационных дефектов связывается с рождением френкелевских дефектов при распаде автолокализующихся экситонов (АЛЭ). Создание френкелевских дефектов было экспериментально обнаружено в шестидесятые годы двадцатого столетия для модельных щелочногалоидных кристаллов (ЩГК) и рассмотрено на примере создания F-центров (электрона, локализованного в поле анионной ваканции, $v_a^+ e^-$) и H-центров (междоузельный атом галоида, X_2^-), α -центров (анионная вакансия, v_a^+) и I-центров (междоузельный ион галоида, i_a^-). В изучении механизмов радиационного дефектообразования в ионных кристаллах большой вклад внесли Ч.Лущик, Витол, Эланго, Херш, Пуули, Уэта, Ито, Тойодзава, Сонг, Кристофель, Котомин, Лисицын, Алукер Чернов, А.Лущик, Васильченко, Саломатов, Чолах, Яковлев, Хабибуллаев, Джуманов и др.

Методами наносекундной и пикосекундной спектроскопии показано, что среди короткоживущих френкелевских дефектов преобладают нейтральные френкелевские дефекты (F,H-пары). Вопрос о механизме создания долгоживущих анионных френкелевских дефектов (АФД) до последнего времени не был выяснен, особенно мало сведений существовало о механизме создания пар заряженных френкелевских дефектов (α,I -пары).

Для ЩГК также имеются экспериментальные данные, показывающие радиационное создание катионных френкелевских дефектов (КФД) (v_c^- -катионная вакансия и i_c^+ -междоузельный ион

щелочного металла; V_F -центры - $v_c^- e^+$ и i_c^0 -междоузельный атом щелочного металла). Однако, несмотря на то, что за последние годы вопросами изучения процессов создания радиацией КФД занимались многие ученые (Анненков, Биллер, Воробьев, Галанов, Гиндина, Дерябин, Зирап, Катлоу, Круминьш, Ч.Лущик, А.Лущик, Мелик-Гайказян, Пунг, Эланго, Арапов, Фесун, Франгулян, Хоббс, Хяджес, Цаль, Нурахметов, Шункеев и др.), механизм явления *остался не полностью выясненным*.

Поэтому для исследований из всех ЩГК нами были подобраны кристаллы, имеющие при гелиевой температуре высокий радиационный выход создания френкелевских дефектов. К таким системам относятся ЩГК с экситонами малого радиуса (ЭМР), т.е. экситоны с эффективными радиусами, сравнимыми с постоянной решетки кристалла «*a*» (KCl , $RbCl$, KBr , NaF , LiF). Для этих кристаллов пробеги экситонов до автолокализации даже при 4,2 К не превышают ~20 a и характерны сильные экситон-фононные взаимодействия, что и должно способствовать безызлучательной релаксации собственных и околопримесных электронных возбуждений (ЭВ) с рождением АФД и КФД. Данное исследование базируется на нескольких кристаллах, для которых реализуются ЭМР (например, KCl , KBr , NaF и LiF).

Для целого ряда ЩГК с экситонами большого радиуса (ЭБР) (например, LiI , NaI , KI , CsI , $LiBr$, $NaBr$ и др.) в процессе дефектообразования необходимо учитывать миграцию экситонов на большие расстояния, сопровождающую взаимодействием их с различными радиационными микродефектами, а также малую эффективность низкотемпературного создания френкелевских дефектов. Для этих систем необходимо также учитывать поляритонные эффекты и др. Поэтому в этих кристаллах возникает большая трудность изучения фундаментальных механизмов распада собственных и околопримесных ЭВ с рождением АФД и КФД.

Целью настоящей работы было выяснение элементарных механизмов излучательного и безызлучательного распадов собственных и околопримесных ЭВ с рождением анионных и катионных френкелевских дефектов в ЩГК с сильным экситон-фононным взаимодействием в широком интервале температур (4,2÷300 К).

В работе особое внимание удалено:

- ◆ процессам излучательного распада собственных и околопримесных электронных возбуждений;
- ◆ процессам создания стабильных при 4,2 К нейтральных анионных френкелевских дефектов - F_N-пар;

- ◆ менее изученным процессам создания заряженных анионных френкелевских дефектов - α, I -пар;
- ◆ слабо изученным ранее элементарным процессам создания катионных френкелевских дефектов.

Одной из целей работы является выявление особенностей процессов распада АЛЭ, стартующего из различных энергетических состояний, с рождением пар френкелевских дефектов (ПФД) в ЩГК в условиях, когда максимально ослаблены процессы вторичного преобразования френкелевских дефектов за счет их ассоциации или перезарядки электронами (e^-), дырками (e^+) и экситонами (e^o) т.е. в режиме изолированных пар френкелевских дефектов.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальное доказательство эффективного создания долгоживущих нейтральных анионных френкелевских дефектов в ЩГК с ЭМР при атермическом распаде при 4,2 К экситонов с $n=1$ и $n=2$, а также при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Обнаружение при оптическом создании экситонов в KCl и KBr возникновения пар заряженных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число F,H-пар, а при рентгеновском облучении кристаллов NaF и LiF создание F,H-пар, число которых превышает число α, I -пар.
2. Экспериментальное обнаружение экситонного и электронно-дырочного механизмов низкотемпературного создания изолированных друг от друга пар заряженных френкелевских дефектов и эффективного создания α, I -пар при туннельной перезарядке близких пар нейтральных анионных френкелевских дефектов. При фотостимуляции этого процесса в F-полосе поглощения возникает туннельная люминесценция. Объяснение особенностей создания дефектов в экситонной области и в области межзонных переходов с привлечением «F,H-подобных» и « $V_k + e^-$ -ных» состояний молекулярно автолокализованных экситонов (МАЛЭ).
3. Обнаружение распада околов примесных экситонов в ЩГК с катионными примесями-гомологами малого радиуса с рождением анионных френкелевских дефектов, эффективность которых намного ниже, чем эффективность создания F,H-пар и α, I -пар при распаде экситонов в регулярной решетке. Установление в ЩГК с анионными примесями-гомологами большого радиуса сравнимости выходов создания стабильных нейтральных и заряженных анионных френкелевских дефектов при распаде околов примесных экситонов и экситонов в регулярной решетке.

4. *Обнаружение* непосредственного распада экситонов около катионных примесей-гомологов малого радиуса с рождением катионных френкелевских дефектов и *измерение* спектров создания катионных френкелевских дефектов. *Установление* кристаллографического критерия образования междоузельных ионов катионов-гомологов, возникающих после механических и радиационных воздействий на ЩГК.
5. *Обнаружение* в ЩГК с анионными и катионными примесями-гомологами распада околопримесных экситонов с селективным созданием возмущенных примесными ионами F-центров и обычных междоузельных ионов галоида. При туннельной перезарядке этих пар нейтральных френкелевских дефектов возникает туннельная люминесценция различного для разных примесей спектрального состава, что свидетельствует об осуществлении туннельного перехода без участия возбужденного состояния $(H+e^-)^*$ -центра.
6. *Экспериментальное обнаружение* создания анионных френкелевских дефектов в ЩГК с ЭМР при прямом оптическом создании атомарно автолокализованных экситонов (ААЛЭ) в «урбаховском хвосте» собственного поглощения.
7. *Реализация* режима изолированных пар френкелевских дефектов при исследовании процессов создания и отжига радиационных дефектов, что и позволяет резко ослабить многие вторичные процессы. Этот режим осуществлен:
 - ◆ при малых дозах вакуумно-ультрафиолетового (ВУФ) облучения в области экситонной полосы поглощения с коэффициентами поглощения при 4,2 К до 10^6 см^{-1} ;
 - ◆ при облучении ВУФ-радиацией в околопримесной области спектра с коэффициентами поглощения при 4,2 К до 2 см^{-1} ;
 - ◆ при ВУФ-облучении в области «урбаховского хвоста» собственного поглощения при 80÷300 К, где коэффициент поглощения имеет значение $10^0 \div 10^1 \text{ см}^{-1}$.

Выполненным в 1979-1997 гг. циклом исследований заложены **основы нового научного направления:** ВУФ радиационная физика создания анионных и катионных френкелевских дефектов в щелочногалоидных кристаллах.

Научная новизна работы определяется тем, что для ЩГК с ЭМР в широком диапазоне температур (4,2÷550 К) изучены и обобщены процессы излучательного и безызлучательного распадов собственных ЭВ, стартующих из состояний свободных экситонов (СЭ) с $n=1, n=2$, из электронно-дырочной области, из ААЛЭ и МАЛЭ (при рекомбинации $e^- + V_k$) - состояний и околопримесных и примесных ЭВ с образованием

собственных и примесных, анионных и катионных френкелевских дефектов. С помощью оригинальных методик ВУФ- и термоактивационной спектроскопии облученных кристаллов в области 4,2÷300 К детально исследованы процессы многостадийного отжига создаваемых радиацией френкелевских дефектов.

Практическая ценность работы. Разработанная высокочувствительная люминесцентная методика регистрации малых количеств анионных и катионных френкелевских дефектов в ЩГК может быть использована для изучения процесса радиационного дефектообразования в широком классе твердых тел. Полученные результаты об экситонном и электронно-дырочном механизмах рождения френкелевских дефектов следует учитывать при прогнозировании радиационной устойчивости и чувствительности твердых тел. Результаты исследований распада околопримесных электронных возбуждений с преобладающим рождением определенных дефектов (например, F_A^- , F_Z^- , $F(Cl)$ - и F_H -центров) могут быть использованы при разработке радиационных технологий *селективного* создания центров окраски перестраиваемых кристаллических лазеров.

Личный вклад автора. Диссертационная работа является результатом исследований автора в лаборатории физики ионных кристаллов кафедры экспериментальной и теоретической физики Ошского Государственного Университета и представляет собой обобщение работ автора и работ, выполненных совместно с сотрудниками ОшГУ и лаборатории физики ионных кристаллов Института физики Академии Наук Эстонской республики.

Использованные в диссертации и опубликованные в соавторстве с Ч.Б.Лущиком, А.Ч.Лущиком, Н.Е.Лущик, Е.А.Васильченко, Х.А.Соовик, В.Н.Саломатовым, К.Османалиевым, К.Кадыровым, З.А.Жумабековым и др. результаты были получены в совместной работе при личном участии автора.

Выводы диссертации и основные положения, представленные на защиту, принадлежат автору диссертации. Автором создана установка для ВУФ-спектроскопии облученных и необлученных ионных кристаллов в области от 2 до 12 эВ. Исследования проведены на кристаллах KCl и KBг (высокой чистоты и совершенства), а также на кристаллах с анионными (Cl^- , Br^- , I^-) и катионными (Na^+ , Li^+) гомологическими примесями, выращенных в ИФ АН Эстонии. Чистые и легированные кристаллы фторидов щелочных металлов (NaF, LiF, NaF-Li, LiF-Na) получены из Института физики Академии Наук Кыргызской Республики.

Апробация работы. Результаты исследований, изложенные в диссертации, были доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях и семинарах: на XXVII Всесоюзном совещании по люминесценции кристаллофосфоров (Эзерниеки, Латв. ССР, 1980); Всесоюзном совещании по радиационной физике твердых тел (Звенигород, 1981); Всесоюзном совещании по люминесценции, посвященном 90-летию со дня рождения академика С.И.Вавилова (Ленинград, 1980); Международной конференции по дефектам в диэлектрических кристаллах (Рига, 1981); III расширенном совещании координационного Совета МинВУЗа СССР по программе «Лазеры» (Иркутск, 1982); V, VI и VII Всесоюзных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов (Рига, 1983, 1986, 1989); I и II Республиканских конференциях по физике твердого тела (Ош, 1986, 1989); Всесоюзном совещании по люминесценции кристаллов и молекул «ЛКМ-87» (Таллинн, 1987); I научно-теоретической конференции молодых ученых Юга республики (Ош, 1989); VI Всесоюзном совещании «Физика, химия и технология люминофоров» (Ставрополь, 1989); I и II Республиканских конференциях по физике твердого тела и новых областях ее применения (Караганда, 1986, 1990); IV Всесоюзной конференции «Взаимодействие излучения, плазменных и электронных потоков с веществом» (Бостери, Кырг. ССР, 1990); I Республиканской конференции молодых ученых и преподавателей (Фрунзе, 1990); I и II Всесоюзных семинарах молодых ученых по радиационной физике и химии твердого тела (Львов, 1990; Рига, 1991); Всесоюзной конференции по люминесценции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.И.Вавилова (Москва, 1991); I Региональной конференции по радиационной физике твердого тела (Самарканд, 1991); Республиканской конференции по актуальным проблемам полупроводниковых структурных элементов (Фергана, 1992); VIII и IX Международных конференциях по радиационной физике и химии неорганических материалов (Томск, 1993, 1996); Международной конференции по люминесценции (Москва, 1994); Международной конференции по радиационным гетерогенным процессам (Кемерово, 1995); а также на Прибалтийских семинарах по физике ионных кристаллов (Лиелупе, 1980, 1981, 1983; Лохусалу, 1981, 1985; Эзерниеки, 1982) и научно-теоретических конференциях ученых ОшПИ÷ОшГУ (Ош, 1983÷1999).

Публикации. Результаты диссертации опубликованы в 69 печатных работах, основные из которых приводятся в конце авторефера.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, семи глав, заключения и списка литературы. Общий объем диссертации 306 страниц, в том числе 192 страниц основного текста, 5 таблиц, 67 рисунка и список литературы, содержащий 354 наименования.

Краткое содержание работы

В первой главе дан краткий обзор литературы об излучательном и безызлучательном распаде собственных ЭВ в ЩГК. Рассмотрены проявления СЭ и автолокализованных экситонов в спектрах поглощения и отражения, а также в спектрах краевой и широкополосной люминесценции. Обсуждаются два канала безызлучательного распада экситонов с тепловыделением и образованием дефектов. Прореферированы работы, трактующие основной вид распада экситонов с рождением короткоживущих и стабильных F₁H-пар. Уделено внимание низкотемпературному радиационному созданию стабильных α ,I-пар, механизм которого, несмотря усилия многих ученых, понят лишь в общих чертах; на элементарным процессам создания КФД, механизм которых изучен сравнительно слабо.

Рассмотрены различные виды околопримесных ЭВ и их особенности при излучательных и безызлучательных распадах в ЩГК с ЭМР. В каждом параграфе описаны проблемы по теме диссертации и указаны направления подхода и методы решении этих проблем.

Во второй главе описаны методики экспериментов и объекты исследования. Стандартные абсорбционные и ЭПР методы недостаточно чувствительны для обнаружения малых количеств пар анионных и катионных френкелевских дефектов, создаваемых в ЩГК монохроматической ВУФ-радиацией. Метод ионной проводимости, регистрирующий только концентрацию катионных вакансий, также неприменим для регистрации v_c^- , создаваемых в кристалле ВУФ-облучением.

Разработан в $10^4 \div 10^6$ раз более чувствительный люминесцентный метод регистрации анионных вакансий по характерной α -люминесценции, стимулируемой фотонами в области α -полосы поглощения. Число близких F₁H-пар определялось по интенсивности фотостимулированной в F-полосе туннельной люминесценции, которая возникает при туннельном переносе электрона из возбужденного состояния F-центра на междоузельный атом галоида. Для регистрации радиационно созданных F-центров в NaF

использовали фотостимулированную красную F-люминесценцию, возбуждаемую в F-полосе поглощения. Для обнаружения оптически созданных катионных френкелевских дефектов при механическом или радиационном воздействиях на кристаллы, использовано излучение локализованных экситонов около междуузельных примесных катионов.

Сконцентрировано внимание на получении информации о распределении по междефектным расстояниям в парах френкелевских дефектов, создаваемых при распаде конкретных электронных возбуждений. Для этого были изучены процессы термического отжига изолированных друг от друга пар френкелевских дефектов.

Для изучения процессов термического взаимопревращения и отжига френкелевских дефектов, созданных ВУФ-радиацией, применен метод термического отжига фотостимулированной люминесценции облученных кристаллов, а также использован классический метод термостимулированной люминесценции (ТСЛ).

Высокочувствительные люминесцентные аналоги абсорбционных методик исследования френкелевских дефектов реализованы на экспериментальных установках, состоящих из иммерсионного гелиевого и вакуумированного азотного криостатов с окошками из LiF, вакуумных монохроматоров ВМР-2 или VM-2 с дейтериевыми лампами {ЛД(Д) или ЛД2(Д)}, или с ксеноновыми и криptonовыми лампами (КсР-2А, КрР-2П), или проточной водородной лампой. Люминесценция выделялась монохроматором МДР-2 или комбинацией светофильтров и регистрировалась охлаждаемым ФЭУ-106, работающим в режиме счета фотонов. Криостаты имели бериллиевые окошки для облучения образцов рентгеновской радиацией. Сканирование монохроматоров для регистрации спектров излучения и возбуждения люминесценции осуществлялось управляющим измерительным комплексом, созданным на базе ПЭВМ. ПЭВМ осуществляла окончательную обработку результатов с выводом на графопостроитель. Стимуляция осуществлялась лампой накаливания или ртутной лампой СВД-120А через двойной монохроматор ДМР-4. Относительная ошибка регистрации интенсивностей различных спектральных характеристик изучаемых объектов составляла 2÷10%. В спектры внесены все необходимые поправки.

Спектры оптического поглощения x-облученных кристаллов измерялись при 4,2 К и промежуточных температурах с помощью регистрирующего спектрофотометра «Specord UV VIS» в области спектра 1,8÷6,2 эВ. Низкотемпературные измерения

в области $4,2 \div 77$ К были проведены в лаборатории физики ионных кристаллов Ч.Б. Лушика (Институт физики АН Эстонской Республики, г. Тарту).

Объектами исследований служили гранецентрированные кубические монокристаллы KCl, KBr, NaF и LiF, имеющие экситоны малого радиуса. Были использованы также монокристаллы с анионными (Cl^- , Br^- , Γ) и катионными (Li^+ , Na^+) примесями-гомологами а также катионной двухвалентной примесью (Sr^{2+}).

Кристаллы KCl и KBr выращивались по специально разработанной методике (в лаборатории физики ионных кристаллов Ч.Б.Лушика), включающей в себя пропускание через кристалл сухого газообразного хлора (в случае KCl) или брома (в случае KBr), растворную очистку, многократную зонную плавку, кристаллизацию по Киропулосу в атмосфере (или вакууме) или кристаллизацию по Стокбаргеру в вакууме. В использованных кристаллах KCl и KBr содержание основных примесей составляло $10^{-6} \div 10^{-8}$ молярных долей (м.д.).

Чистые и примесные монокристаллы NaF и LiF выращивались по методу Киропулоса в платиновых тиглях в установке, созданной в Институте физики АН Кыргызской Республики (в лаборатории кристаллофизики А.Алыбакова), позволяющей выращивать кристаллы в воздушной среде или вакууме.

Для экспериментальных измерений использовались пластины размером $\sim 10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$, которые выкалывались из кристаллов KCl, KBr, NaF, LiF непосредственно перед проведением эксперимента.

В третьей главе рассмотрены оригинальные результаты о собственных ЭВ, люминесценции, радиационном создании и отжиге ПФД в кристаллах хлориде калия, а также обсуждены механизмы создания заряженных ПФД.

На рис.1 сопоставлены спектры поглощения KCl после облучения рентгеновской радиацией при гелиевой температуре и спектры стимуляции α -свечения (2,6 эВ) и фотостимулированной люминесценции (3,0 эВ) для облученных фотонами 7,77 эВ при 4,2 К кристаллов KCl. Как видно из рис.1, спектр стимуляции α -свечения повторяет контур поглощения α -центров. Отжиг α -центров (регистрируемый по интенсивности α -свечения), наведенный облучением в области экситонного поглощения, осуществляется в области 21, 31, 38 К параллельно с отжигом междуузельных ионов галоида. В этой температурной области для рентгенизированного кристалла происходит

отжиг основных изменений линейных размеров кристалла и выделение основной доли запасенной энергии по Шрейер, Бальзер, Пейсл (1978), что и характерно для рекомбинации I-центров с α -центрами. С ростом дозы облучения число α -центров нарастает в начале линейно (до 10^{13} фотон·см $^{-2}$), затем сублинейно. В сублинейной области созданные ВУФ-радиацией экситоны взаимодействуют с уже созданными ПФД. В линейной области экситоны создают изолированные друг от друга ПФД. Большинство экспериментов были выполнены именно в линейном режиме, что отражает первичные процессы распада ЭВ в ЩГК с ЭМР.

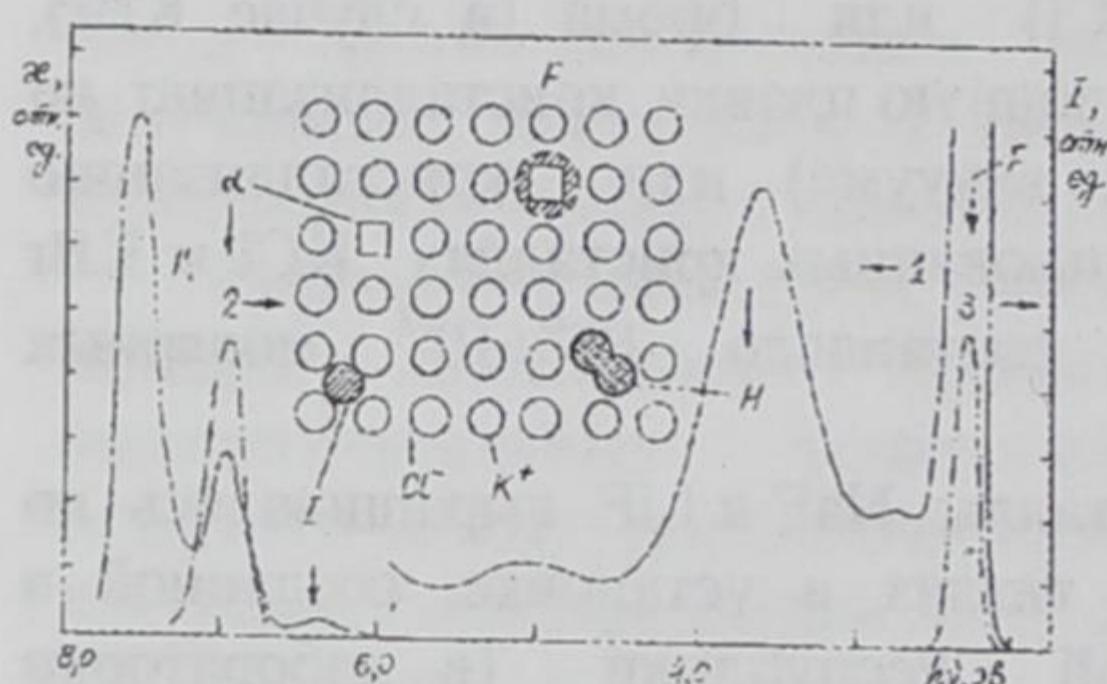


Рис. 1. Измеренные при 4,2 К спектр индуцированного х-облучением при 4,2 К поглощения KCl (1) спектры стимуляции α -люминесценции 2,7 эВ для F-вспышки свечения 3,0 эВ (3) для облученного при 4,2 К фотонами 7,77 эВ в KCl. По (Klick, Patterson, 1963) спектр индуцированного х-облучением при 5 К поглощения KCl (1'). Приведены схематические модели F,H- и α ,I-пары.

Разработка высокочувствительного метода обнаружения созданных ВУФ-радиацией F,H-пар, основанного на регистрации люминесценции при стимуляции, в F-полосе поглощения (см. рис. 1), привела нас к циклу исследований туннельной перезарядки F,H-пар и продуктов такой перезарядки. На рис. 2 приведен охватывающий F-полосу поглощения спектр стимуляции свечения 3,0 эВ, которого мы приписали к туннельной перезарядке фотовозбужденных F-центров с H-центрами. После фотостимуляции в F-полосе поглощения при 4,2 К облученного в экситонной области поглощения кристалла KCl происходит нарастание числа α -центров, спектр создания которого повторяет контур F-полосы. Анализ полученных экспериментальных данных по KCl-Na и KCl-Sr привел к выводу, что при 4,2 К фотостимуляция в области F-полосы поглощения, ведущая только к возбуждению (не к ионизации) F-центров, проводит к последующей прямой радиационно-туннельной перезарядке F*,H-пар, т.е. электроны с излучением туннелируют в основное состояние системы.

однако в отсутствии излучения неизмененное значение

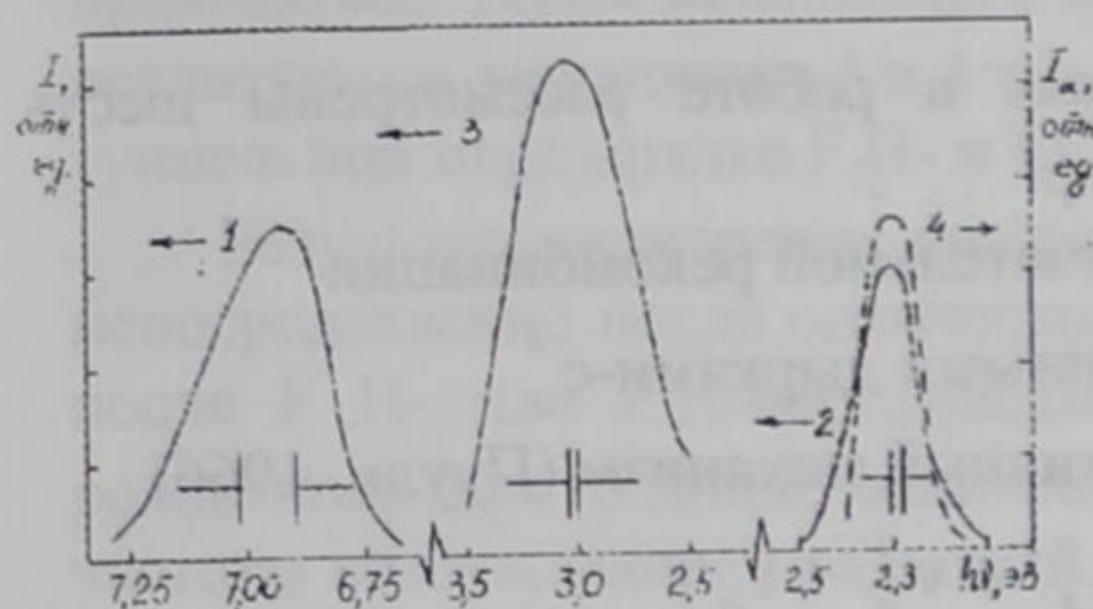


Рис.2. Спектры KCl, измеренные при 4,2 К после облучения при 4,2 К фотонами 7,75 эВ (1,3,4) и 7,8 эВ (2). Разностный спектр стимуляции α -свечения (2,7 эВ) до и после F подсветки (1), спектр стимуляции люминесценции 3,0 эВ (2) и спектры излучения при стимуляции в F-полосе 2,3 эВ (3) и создания α -центров в прогретом до 30 К кристалле KCl (при стимуляции в α -полосе поглощения 6,95 эВ для области свечения 2,8 эВ) (4). Указаны спектральные ширины щелей монохроматоров.

Этот вывод, а также параметры характерного туннельного излучения находятся в хорошем согласии с данными теоретических работ Котомина и Шлюгера (1981). Впервые экспериментально было показано, что в кристаллах KCl имеет место туннельная перезарядка F,H-пар из основного состояния F-центров, которая, как и в случае перезарядки F^{*},H-пар, сопровождается созданием α ,I-пар.

С использованием высокочувствительных люминесцентных методов были измерены спектры создания F,H- и α ,I-пар в KCl при 4,2 К, которые приведены на рис.3.

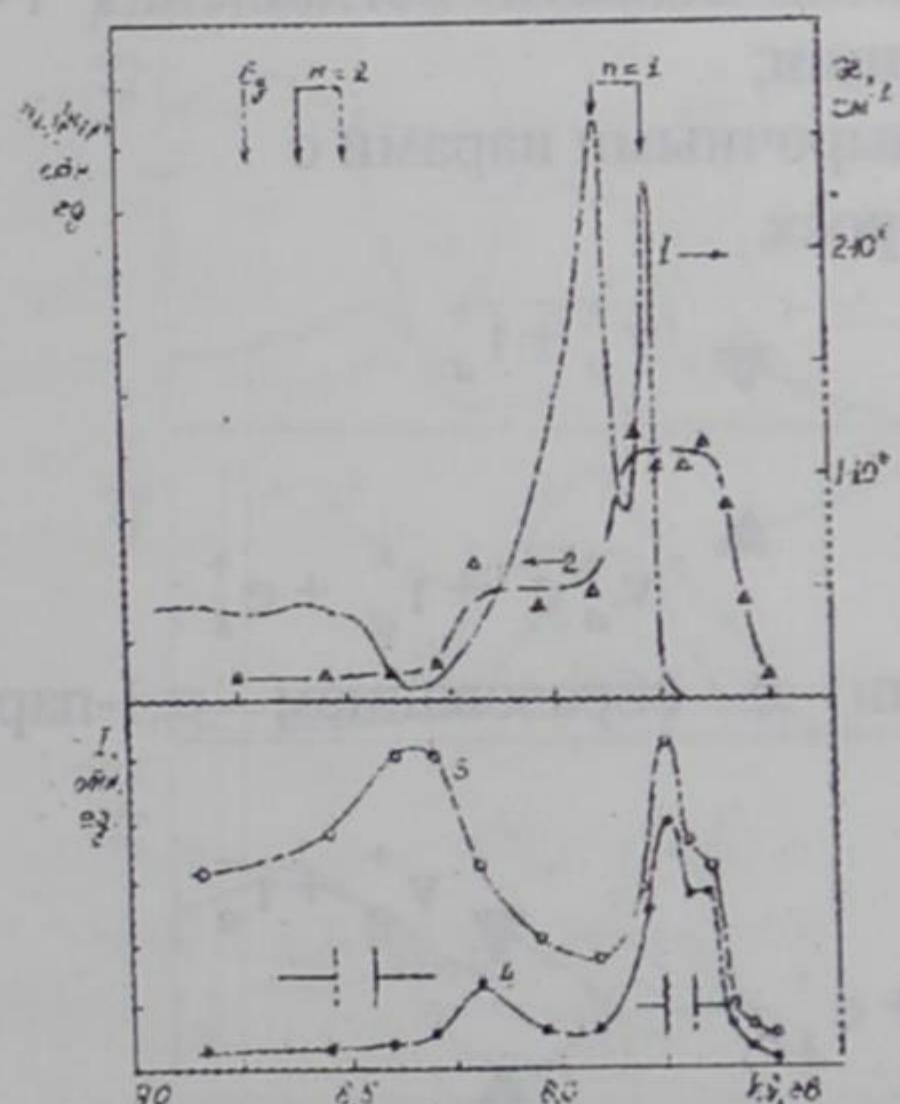


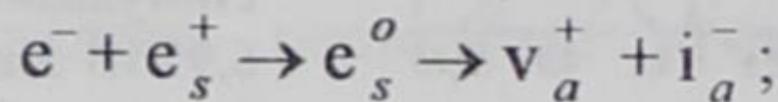
Рис.3. Спектр поглощения (1) (Tomiki, 1967); спектры создания ВУФ-радиацией F,H-пар (3), α ,I-пар (4); спектр отношения $N_{\alpha,I}/N_{F,H}$ (2) для кристаллов KCl при 4,2 К. Указаны положения полос экситонных дублетов с $n=1$ и $n=2$, граница межзонных переходов и спектральные ширины щелей монохроматоров для спектров создания френкелевских дефектов.

Спектры создания F,H-пар можно делить на две основные области: область экситонного поглощения ($h\nu=7,7 \div 8,7$ эВ, где создаются экситоны $\Gamma(3/2)$ и $\Gamma(1/2)$ с $n=1$ и $n=2$) и более коротковолновую область с $h\nu \geq E_g$ (E_g -ширина межзонных переходов), где радиация создает электронно-дырочные (e^-, e^+) пары. Зависимость числа F,H-пар от поглощенной дозы ВУФ-радиации носит линейный характер т.е. в

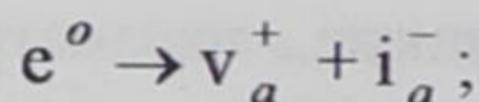
результате облучения дозой от 10^{11} до 10^{13} квант·см $^{-2}$ создается до 10^{17} см $^{-3}$ F,H-пар, что значительно превышает уровень примесных дефектов в кристаллах.

На основе литературных данных в работе рассмотрены шесть основных механизмов создания α,I -пар:

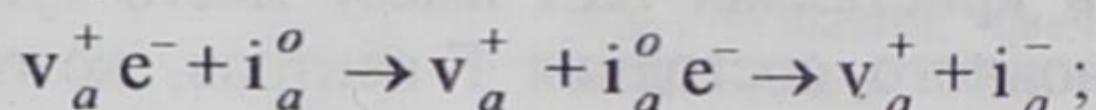
1. Создание α,I -пар при безызлучательной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками- e_s^+ (рекомбинационно-диссоциативный механизм (Пуули, 1966)



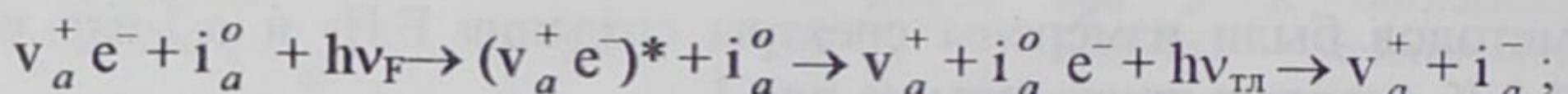
2. Рождение α,I -пар при безызлучательном распаде экситонов (механизм потенциального смещения (Лущик, Витол, 1978)



3. Туннельная перезарядка F,H-пары, из основного состояния F-центров (Витол, 1969)

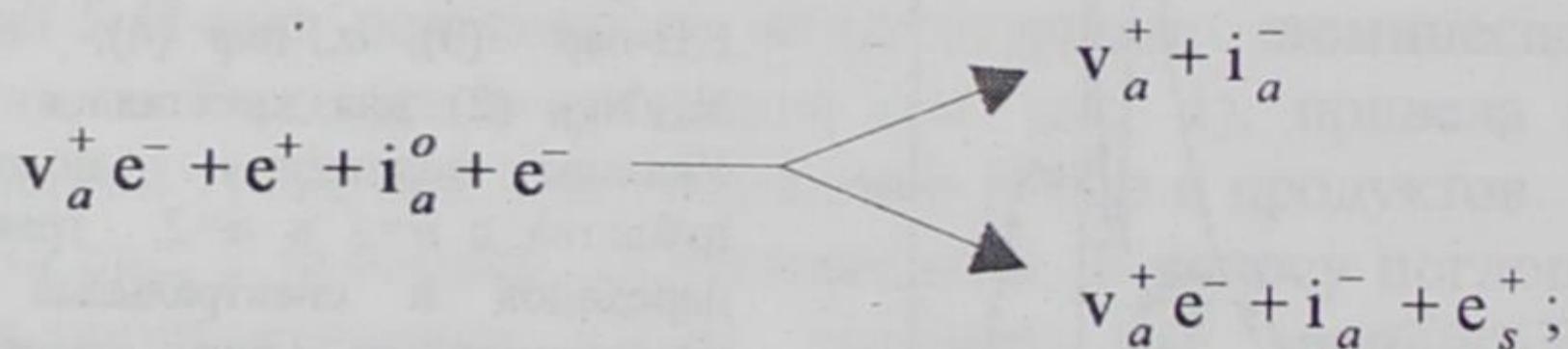


4. Туннельная перезарядка F^*,H -пар, из возбужденного состояния F-центров

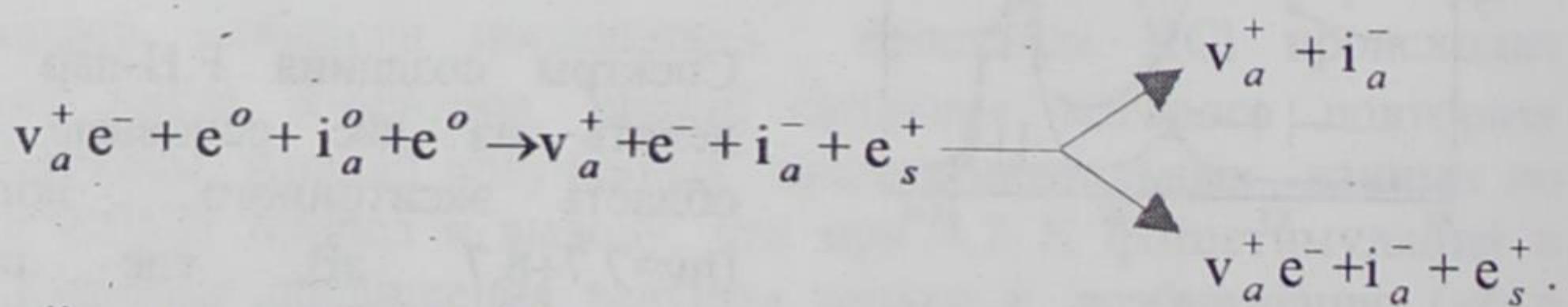


где $h\nu_F$ и $h\nu_{tl}$ -энергии фотонов из области поглощения F-центров и туннельной люминесценции;

5. Перезарядка F,H-пар электронно-дырочными парами с образованием α,I -пар или F, I, V_k-троек



6. Перезарядка F,H-пар экситонами с образованием α,I -пар или F, I, V_k-троек



Одной из задач данного исследования являлась проверка реализации этих механизмов.

При малых дозах облучения, создающих не более 10^{17} см $^{-3}$ F,H-пар, реализация 5 и 6 механизмов практически исключена. Для малых доз

облучения существенны механизмы 1÷4, а при больших дозах начинают проявляться также механизмы 5 и 6. Как уже было отмечено выше в KCl реализуются механизмы 3 и 4 т.е. α ,I-пары, несомненно, рождаются при туннельной перезарядке F,H- и F*,H-пар.

Результаты измерения кривых отжига α -центров, полученные либо непосредственно после оптического создания экситонов при 4,2 К, либо после F*,H- или F,H-перезарядок и зависимость отношения числа рожденных при распаде экситонов α ,I-пары и F,H-пар ($N_{\alpha,I}/N_{F,H}$) от частоты возбуждающей радиации (см. рис. 3) показывают, что рождение α ,I-пар не полностью сводится к рождению F,H-пар с их последующей перезарядкой. Это означает возможность осуществления непосредственного распада автолокализующихся экситонов с рождением α ,I-пар (без прохождения состояния устойчивых F,H-пар) т.е. механизмов 1 и 2.

В четвертой главе изложены результаты экспериментального исследования особенностей e^+ и e^-e^+ -пар и люминесценции и радиационного создания ПФД в бромиде калия, а также обсуждены механизмы создания нейтральных ПФД.

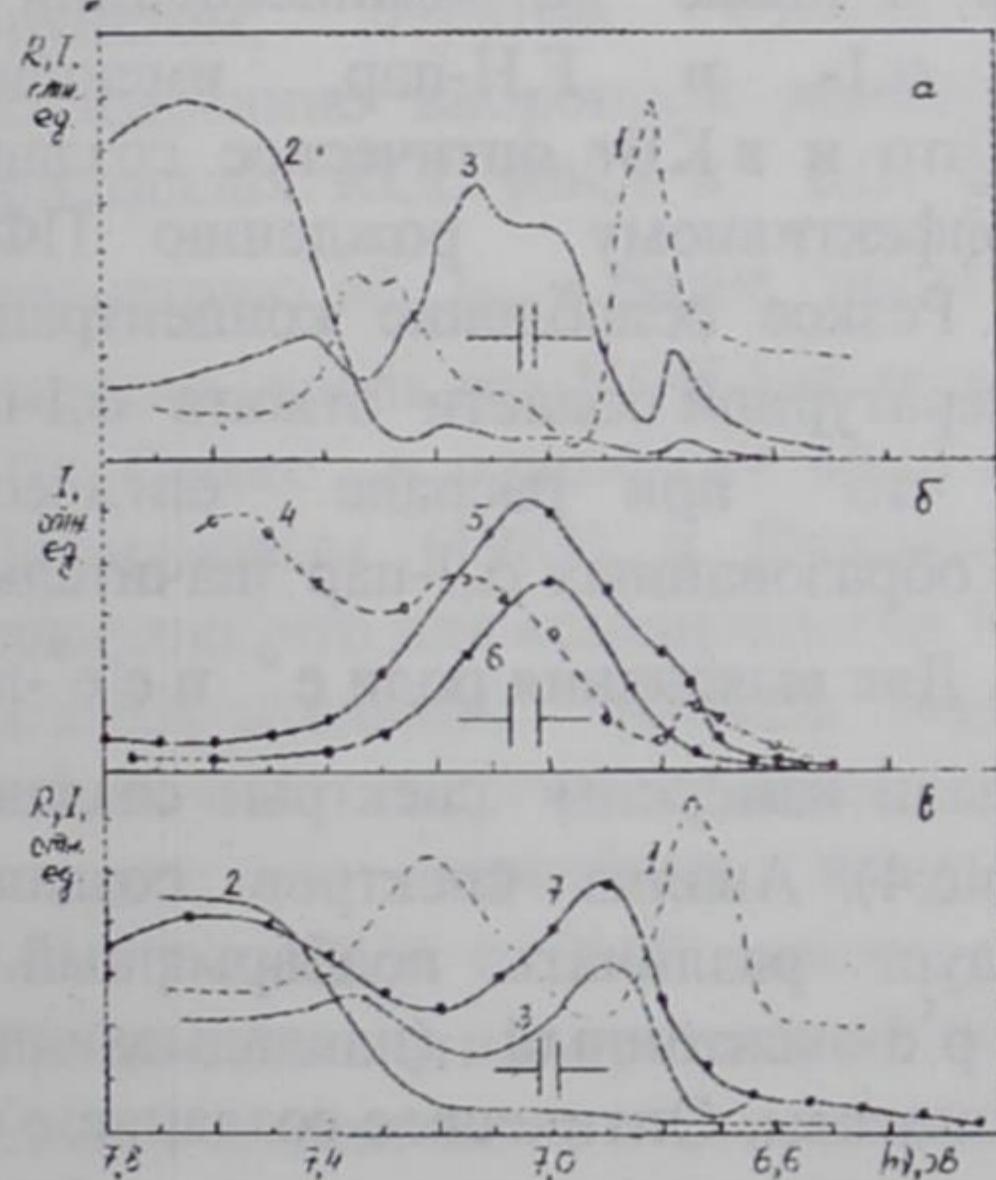


Рис.4. Спектры отражения (1) и возбуждения σ -свечения 4,42 эВ (2) и π -свечения 2,28 эВ (3) МАЛЭ кристалла KBr при 4,2 К (а) и 80 К (в). Спектры создания близких F,H-пар (4) и α ,I-пар (5,6,7) кристаллов KBr (4,5) и KBr-Na (6,7) при 4,2 К (б) и 80 К (в). Кривая 7 увеличена в 20 раз по сравнению с кривыми 5 и 6. Указаны спектральные ширины щелей монохроматоров.

Изучение оптических характеристик собственных ЭВ в KBr (рис. 4) позволило оценить величину оптического барьера для автолокализации экситонов

(40 мэВ), а изучение температурной зависимости интенсивности свечения автолокализованных экситонов дало величину барьера 13 мэВ.

При использовании в исследованиях рентгеновского излучения в

качестве возбуждающей радиации считается, что в ЩГК возникают e^- и e^+ , и АЛЭ образуются при рекомбинации e^- и e_s^+ . При анализе результатов часто не учитывается, что рентгеновская радиация может создавать СЭ при соударении вторичных электронов с ионами галоида (элементарный акт этого процесса выделен Ильмасом, Лийдья, Ч.Лущиком, 1965). Автором проведены эксперименты, позволившие измерить соотношение между числом СЭ и e^-e^+ -пар создаваемых в KBr рентгеновским излучением. Эксперименты основаны на измерения:

- а) отношению интенсивностей π - и σ -свечений МАЛЭ (I_π/I_σ) при возбуждении кристалла фотонами в экситонной области, в области межзонных переходов и рентгеновским излучением при 4,2 К;
- б) температурной зависимости фотолюминесценции, возникающей при оптическом создании СЭ и разделенных e^- и e^+ , а также рентгенолюминесценции.

Результаты экспериментов показывают, что 6÷7% создаваемых хлорами АЛЭ в KBr возникает не рекомбинационным путем, а в результате прямого создания СЭ электронным ударом.

Для бромида калия, как и для KCl, изучен и применен метод исследования ПФД, основанный на излучательной фотостимулированной туннельной перезарядке F,H-пар, а также на люминесценции α -центров. Исследование отжига α,I - и F,H-пар, имеющего многостадийный характер, показало, что и в KBr оптическое создание p^5s -экситонов приводит к эффективному рождению ПФД, отличающихся расстояниями в парах. Резкое ослабление концентрации оптически созданных F,H-пар в температурной области отжига α,I -пар (24÷34 К) позволяет утверждать, что при распаде оптически созданных экситонов в KBr число образованных α,I -пар значительно превышает число созданных F,H-пар. Для выяснения роли e^-e^+ -пар в процессе создания ПФД в KBr были измерены спектры создания ВУФ-радиацией F,H- и α,I -пар (рис.4). Анализ спектров создания ПФД показал, что в KBr следует различать подбарьерный и надбарьерный, p^5s -экситонный и p^5d -экситонный (накладывающий область межзонных переходов) механизмы. Оптическое создание e^-e^+ -пар также приводит к возникновению нескольких типов α,I -пар, отжигающихся при разных температурах, однако, эффективность образования последних в десятки раз ниже, чем в случае экситонного механизма (см. рис. 4).

Для определения роли этих механизмов в процессе дефекто-

образования кристаллов в высокотемпературной области (80 К) были измерены спектры создания α ,I-пар по описанной выше методике в KBr-Na при 4,2 К и 80 К. Как показал эксперимент примесные ионы Na^+ в KBr при 80 К являются самыми эффективными ловушками для междуузельных атомов и ионов галоида. Введение в KBr примеси Na^+ при 4,2 К привело к уменьшению эффективности образования α ,I-пар по всему спектру (см. рис.4). Повышение температуры кристалла KBr-Na до 80 К также привело к дальнейшему уменьшению эффективности создания α ,I-пар примерно на порядок в экситонной области и в 1,5÷2 раза в области межзонных переходов, т.е. α ,I-пары при 80 К в обоих областях спектра создаются с одинаковой эффективностью (см. рис.4).

Для объяснения создания короткоживущих и отчасти долгоживущих АФД почти во всех работах привлекается «Механизм потенциального смещения». Этот механизм особенно эффективен, если учесть, что для МАЛЭ в ЩГК с ЭМР существуют локальные колебания. Развивая эти идеи, Ч.Лушику, А.Лушику (1984) удалось дать обоснованную интерпретацию процесса распада МАЛЭ с рождением ПФД, которую назвали «вибронным механизмом» распада экситонов. Для осуществления «вибронного механизма» образования анионных ПФД экситон должен попасть в область вибронной неустойчивости. Брунетом, Леунгом, Сонгом (1985) осуществлено подробное исследование вибронной нестабильности МАЛЭ и показано, что в кристаллах KCl, RbCl и KBr нижайшие состояния МАЛЭ имеют симметрию не D_{2h} , а более низкую - C_{2v} . Двухгалоидная молекула X_2^- смещена вдоль оси [100] так, что её центр тяжести расположен в KCl на 20% ближе к одной из занимающих ею вакансий, чем к другой. Джумановым (1989) и Вильямсом, Ито (1989) было теоретически показано, что для «смещенного» МАЛЭ, имеющего симметрию C_{2v} , при безызлучательном распаде гораздо легче передать большую часть избыточной энергии одному из двух атомов галоида. Из изложенного следует, что нижайшее излучательное нецентральное положение МАЛЭ в ЩГК с ЭМР может соответствовать π -состоянию МАЛЭ. Кроме того в этих кристаллах излучательная релаксация π -состояния МАЛЭ в отличие от σ -состояния имеет следующие особенности:

1. Большой стоксовый сдвиг π -свечения по сравнению с σ -свещением МАЛЭ;
2. Отсутствие в спектрах излучения σ -свещения (во многих ЩГК с ЭМР);
3. Большая длительность π -свечения по сравнению с σ -свещением.

Эти факты означают, что π -состояние МАЛЭ сильно искажено по сравнению с σ -свечением МАЛЭ. Следовательно такое сильно искаженное нижайшее π -состояние соответствует нецентральному положению МАЛЭ, имеющему C_{2v} -симметрию, т.е. «F,H-подобному» состоянию МАЛЭ, а σ -состояние соответствует центральному положению МАЛЭ, имеющему D_{2h} -симметрию, т.е. « $V_k + e^-$ -ному» состоянию МАЛЭ (см.рис.5). Из такого представления МАЛЭ следует, что прямое оптическое рождение «F,H-подобных» состояний МАЛЭ (в области эффективного возбуждения π -свечения) создает благоприятные условия для смещения дырочного компонента МАЛЭ с эффективным образованием близких и далекоразделенных F- и H-центров. При создании « $V_k + e^-$ -ных» состояний МАЛЭ (в области эффективного возбуждения σ -свечения) образуются в основном близкорасположенные F- и H-центры.

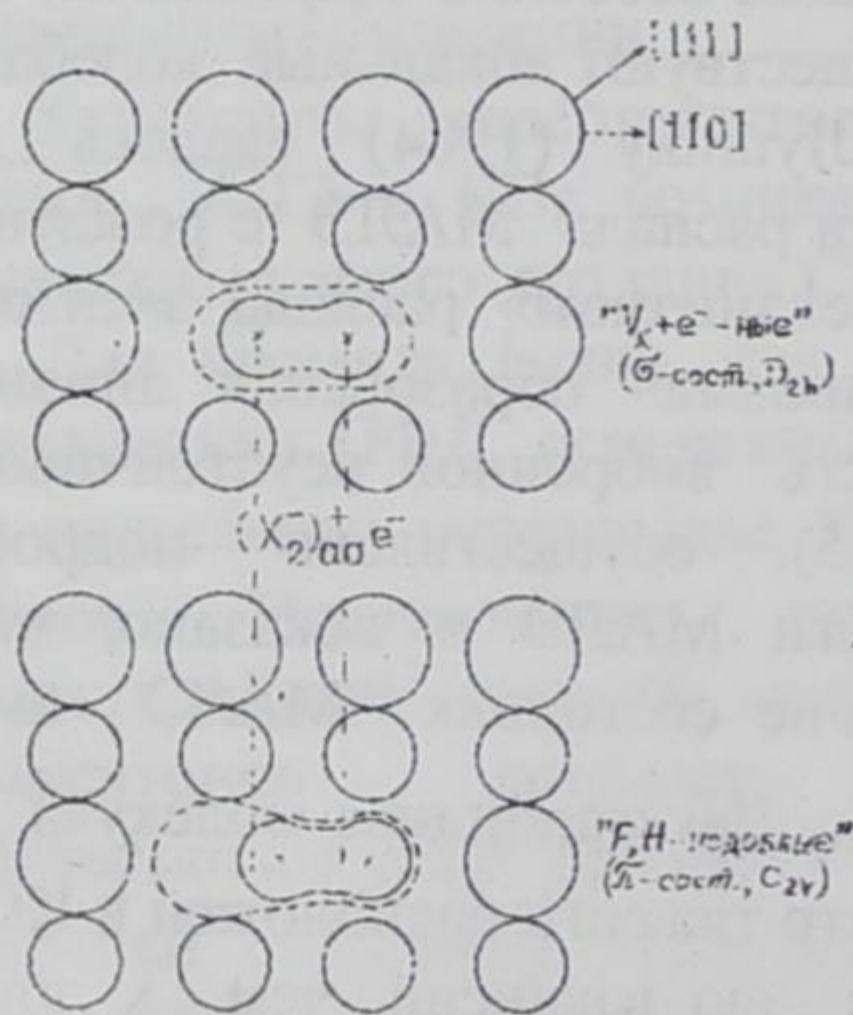


Рис.5. «F,H-подобные» и « $V_k + e^-$ -ные» модели молекулярно автолокализованных экситонов в ЩГК с ЭМР.

При туннельной перезарядке близкорасположенных F- и H-центров возникают близкорасположенные α - и I-центры, которые в основном схлопываются с восстановлением решетки. Перезарядка относительно далекорасположенных F- и H-центров образует долгоживущие α, I -пары. Таким образом, объяснены особенности различия эффективности создания ПФД при 4,2 К и 80 К в экситонной области и области межзонных переходов в ЩГК с ЭМР с привлечением «F,H-подобных» и « $V_k + e^-$ -ных» состояний МАЛЭ.

Рождение F,H-пар в KBr, при 4,2 К как следует из спектра создания F,H-пар (см.рис.4), наблюдается не только при оптическом создании e^o и разделенных e^- и e^+ , но и при поглощении ВУФ-радиации в области «урбаховского хвоста» фундаментального поглощения. «Урбаховский хвост» экситонного поглощения ЩГК соответствует созданию ААЛЭ, для формирования которых нужны меньшие смещения ионов галоида, чем для формирования МАЛЭ. При 4,2 К из-за высокой крутизны длинноволнового края собственного

поглощения «урбаховский хвост» приходится на узкую область поглощения ($\leq 0,1$ эВ). Поэтому для расширения области поглощения «урбаховского хвоста» и изучения особенностей распада ЭВ, созданных в области «урбаховского хвоста», были проведены эксперименты в высокотемпературной области (80÷300 К). Из спектра создания F-центров, измеренного по интенсивности пика ТСЛ в области 380÷390 К, наибольшая эффективность создания F-центров в КВг при 80, 200 и 300 К соответствует «урбаховскому хвосту», где коэффициент поглощения меняется от $3 \cdot 10^1 \text{ см}^{-1}$ до 10^3 см^{-1} . При малых объемных плотностях возбуждений в области «урбаховского хвоста» кристалла при 80÷300 К несомненно будет реализован «режим изолированных пар». Эксперименты, проведенные в области «урбаховского хвоста» собственного поглощения, показывают, что процесс создания F,H-пар в области длинноволнового края фундаментального поглощения стартует в ЩГК из состояния ААЛЭ.

В пятой главе описаны особенности излучательного и безызлучательного распадов собственных и примесных ЭВ во фторидах щелочных металлов.

Среди ЩГК кристаллы LiF и NaF получили самое широкое практическое применение. Одна из областей их использования – термoluminesцентная дозиметрия ионизирующего излучения (LiF также являются прекрасным тканезэквивалентным материалом). В последние годы начали использовать кристаллы LiF и NaF в качестве активных и пассивных элементов перестраиваемых по частоте лазеров на центрах окраски для ближней инфракрасной области спектра. Вместе с тем фториды щелочных металлов остаются наименее изученной системой среди других ЩГК. В них детально не исследованы собственные и примесные ЭВ и особенности их излучательных и безызлучательных распадов с рождением АФД, поскольку все исследования по радиационным эффектам были осуществлены при $T > 80$ К с применением жестких излучений. Поэтому нами проведены низкотемпературные (4,2 К) исследования в чистых и примесных кристаллах LiF и NaF.

При излучательном распаде экситонов, созданных x-облучением в NaF при 4,2 К, возникает характерное излучение МАЛЭ с максимумом 2,6 эВ, соответствующее излучательной рекомбинации e^- с V_k -центрами (рис.6). Эффективность свечения МАЛЭ в NaF при 4,2 К примерно в сотни раз меньше, чем свечение КI. Из спектров туннельного свечения и фотостимулированного свечения, наблюдавшегося при стимуляции в F-

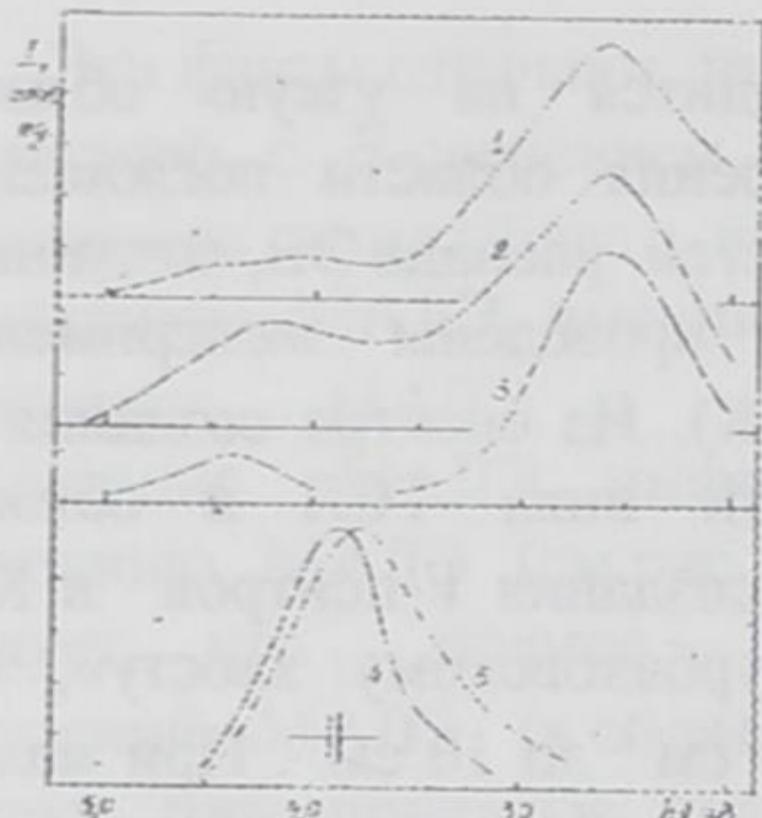


Рис.6. Спектры рентгенолюминесценции (1), туннельной люминесценции (2) при 4,2 К и фотостимулированной в F-полосе поглощения (3,7 эВ) люминесценции (3) x-облученных в течении 60 минут при 4,2 К кристаллов NaF. Спектры излучения NaF при возбуждении фотонами 7,2 эВ при 4,2 К (4) и 300 К (5). Указана спектральная ширина щели монохроматора.

полосе поглощения x-облученного при 4,2 К кристалла следует, что в NaF доминирует безызлучательный распад экситонов с рождением радиационных дефектов (рис. 6). В отличие от кристаллов KCl и KBr для x-облученного при 4,2 К кристалла NaF не была обнаружена фотостимулированная туннельная люминесценция F^*,H -пар при стимуляции в F-полосе поглощения (3,8 эВ) и α -люминесценция при возбуждении в α -полосе поглощения (~9,5 эВ). Поэтому для исследования процессов радиационного создания дефектов в NaF был применен метод традиционной термоактивационной спектроскопии облученных кристаллов. В качестве возбуждающей радиации были использованы рентгеновские лучи, которые создают разделенные e^- и e^+ и резонансное излучение водорода (L_α) проточной водородной лампы, которое приходится на длинноволновый спад экситонного поглощения, т.е. на область «урбаховского хвоста». Поэтому облучение кристаллов NaF этим резонансным излучением водорода создает при 80 К и 300 К экситоны в автолокализованном состоянии, что затрудняет их миграцию и способствует распаду с рождением радиационных дефектов (см. главу 4). Измерение кривых ТСЛ, спектров создания пиков ТСЛ и сравнение с отжигами парамагнитных центров и спектров поглощения показывает, что максимум спектров создания пиков ТСЛ соответствует «урбаховскому хвосту» фундаментального поглощения. Пики ТСЛ в NaF связаны с дефектами, которые образовались при распаде автолокализующихся экситонов. Поскольку при облучении кристаллов NaF в длинноволновом крае фундаментального поглощения, как и в KBr (см. главу 4), возникают прямо ААЛЭ, что и создает благоприятные условия для их распада с рождением дефектов.

Измерение кривых ТСЛ x-облученного при 4,2 К NaF показало возникновение группы пиков в двух температурных областях: I область - 25÷40 К; II область - 50÷70 К. Анализ кривых ТСЛ и отжигов парамагнитных H- и V_k -центров, измеренных А. Лущиком и др. (1990), показывает, что процессы, аналогично KCl и KBr, в первой области

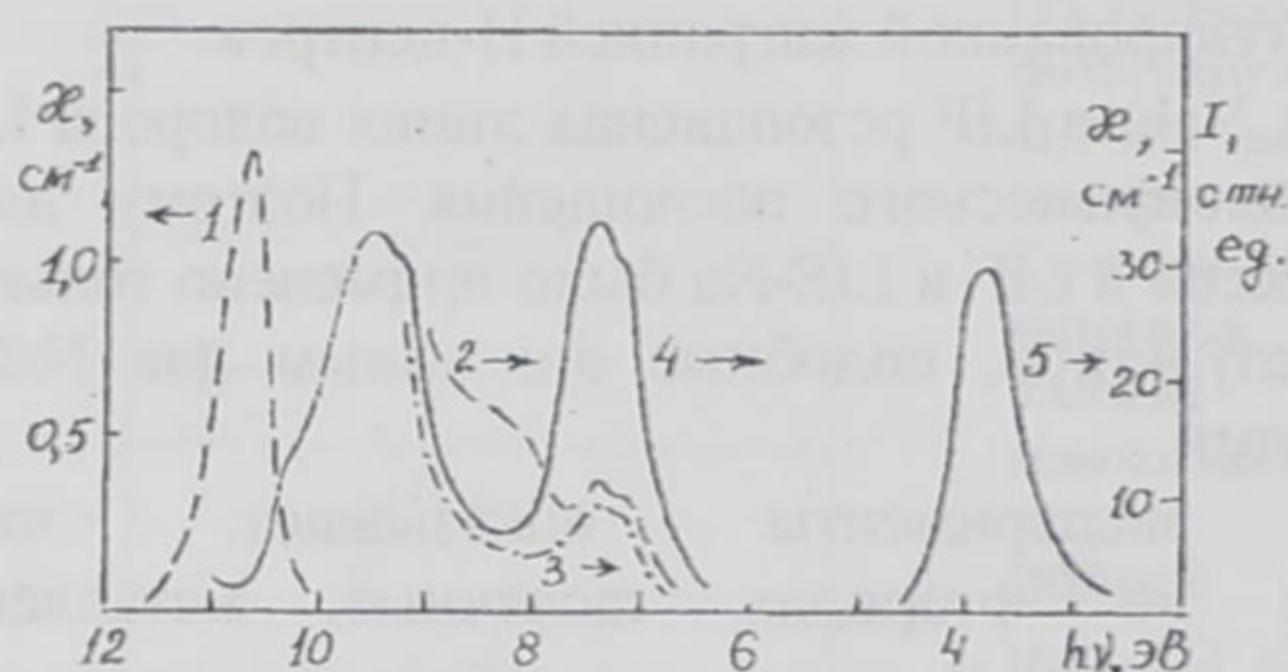
связаны с термостимулированным движением I-интерстициалов, а во второй области - с термостимулированной миграцией H-центров.

В отличие от кристалла NaF, в LiF резонансная линия водорода L_α приходится на область околопримесного поглощения. Поэтому для изучения собственных процессов в LiF и LiF-Na было применено только x-облучение и получены результаты, подобные описанным для NaF, но с некоторыми особенностями.

Низкотемпературные эксперименты показывают, что электронные возбуждения во фторидах щелочных металлов, созданных x-лучами при 4,2÷20 К, при их безызлучательном распаде создают как нейтральные, так и заряженные АФД. В отличие от кристаллов KCl и KBr, во фторидах щелочных металлов при 4,2 К число стабильных α ,I-пар мало по сравнению с F,H-парами ($N_{\alpha,I} \ll N_{F,H}$). Это связано с отсутствием в NaF и LiF низкотемпературной миграции нерелаксированных I-интерстициалов. Поскольку при перезарядке ориентированных по кристаллической оси [111] H-центров с F-центрами сразу рождаются неподвижные I-центры и α -центры, то это значительно понижает вероятность выживания созданных α ,I-пар. В этом отличие NaF и LiF от KCl и KBr, где H-центры имеют ориентацию [110], и после перезарядки F,H-пар рождаются подвижные даже при 4,2 К I-интерстициалы, которые «уходят» от своих α -центров и дают стабильные α ,I-пары.

Из фторидов щелочных металлов только для LiF ранее были изучены абсорбционные и люминесцентные характеристики примесных кислородных центров. Поэтому для NaF проведены исследования по определению положения вакуумно-ультрафиолетовых полос поглощения диполя $O^{2-}v_a^+$ и его излучения, а также возможных электронных переходов в диполе. Из спектров поглощения, измеренного при 80 К и возбуждения ультрафиолетовой люминесценции (3,8 эВ), измеренных при 80 К и 300 К в кристаллах NaF, следует, что кроме собственной полосы поглощения в NaF имеется полоса поглощения и возбуждения с максимумами 7,3 и 9,6 эВ при 80 К и 7,2 и 9,3 эВ при 300 К (рис.7). Эти полосы связаны с поглощением примеси, поскольку свечение (3,8 эВ) почти не возбуждается в области экситонного поглощения (9,8÷11,0 эВ). Примесными центрами в NaF могут быть кислородные центры, поскольку значение коэффициента поглощения, выращенного в вакууме NaF в примесной области (или NaF-Li), намного меньше чем в NaF, выращенном в воздушной среде (рис.7). На основе диэлектрических релаксаций ШГК можно связать ионы O^{2-} в NaF с зарядокомпенсирующими анионными вакансиями, что приводит

Рис. 7. Спектры поглощения тонкой пленки NaF (1) при 80 К (Eby, Teegarden, Ditton, 1959) и кристаллов NaF, выращенных в воздушной среде (2), NaF-Li (3) при температуре 80 К; спектры возбуждения свечения 3,8 эВ (4) и излучения (5) NaF при возбуждении фотонами 7,2 или 9,3 эВ при 80 К.



к образованию диполей $O^{2-}v_a^+$. Электронный переход в диполе имеет «внутрицентровой характер», т.е. электрон переходит из основного состояния в возбужденное состояние диполя $O^{2-}v_a^+$. Для таких переходов характерно незначительное смещение спектров излучения в низкоэнергетическую сторону при повышении температуры, что и составляло 0,1 эВ при изменении температуры NaF от 4,2 до 300 К (см. рис. 6). Основным электронным состоянием иона O^{2-} является 2р-орбиталь, а возбужденным состоянием – s-орбиталь. Это следует из дублетного расщепления спектров поглощения и возбуждения свечения 3,8 эВ, связанного со спин-орбитальным расщеплением.

Существование диполя $O^{2-}v_a^+$ в NaF также было показано оптическим преобразованием $O^{2-}v_a^+$ -центров в O^- -ионы и F-центры при температуре 300 К. Облучение кристаллов NaF осуществлялось в максимуме одной из примесных полос поглощения (возбуждения свечения 3,8 эВ).

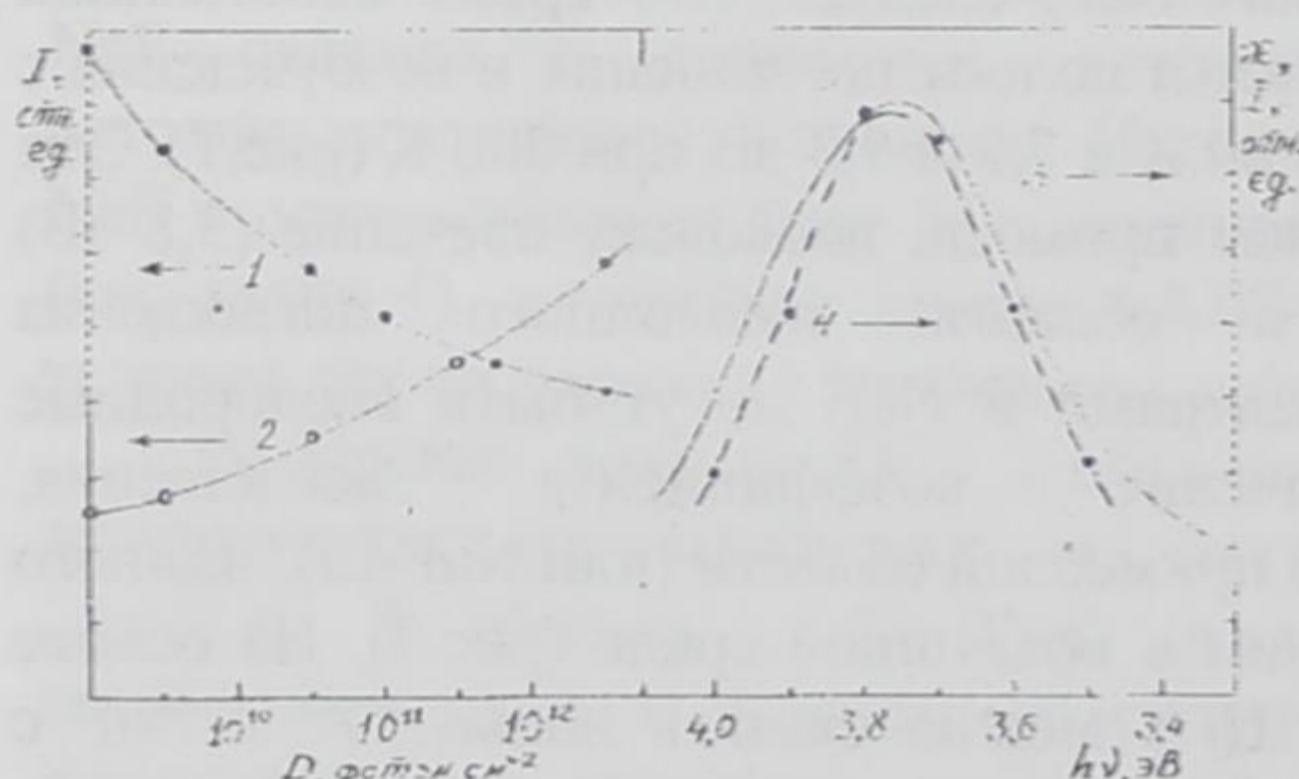


Рис. 8. Дозовая зависимость свечения 3,8 эВ (1) и красной F-люминесценции при стимуляции фотонами 3,7 эВ (2) кристаллов NaF, облученных фотонами 7,2 эВ при 300 К; спектры поглощения F-центров (3) и стимуляции свечения 1,7 эВ (4) облученного x-лучами и фотонами 7,2 эВ кристалла NaF при 300 К, соответственно.

Образование O^- -ионов и уменьшение числа диполей $O^{2-}v_a^+$ контролировалось по уменьшению интенсивности свечения диполя $O^{2-}v_a^+$, т.е. по интенсивности свечения 3,8 эВ. Образование F-центров регистрировалось по интенсивности красной F-люминесценции с максимумом 1,66 эВ, при стимуляции в F-полосе поглощения (3,7 эВ) {контура спектра стимуляции F-люминесценции практически совпадает с F-полосой поглощения (см. рис. 8)}. На рис.8 также приведена дозовая зависимость интенсивности излучения 3,8 эВ и свечения F-центров при облучении NaF фотонами 7,2 эВ. Видна антибатная дозовая зависимость, т.е. по мере увеличения дозы интенсивность излучения 3,8 эВ уменьшается, а интенсивность свечения F-центров увеличивается. Это означает, что при облучении кристаллов NaF при 300 К в максимуме кислородной полосы поглощения диполи $O^{2-}v$ преобразуются в O^- -ионы и F-центры.

В шестой главе подробно обсуждены особенности околов примесных ЭВ и их распада в ЩГК с анионными примесями-гомологами малого и большого радиусов.

В отличие от ЩГК с анионными примесями-гомологами большого радиуса (напр. в KCl-I) в KBr-Cl с анионными примесями-гомологами малого радиуса не обнаружено свечение молекулярных гетерогалоидных (бром-хлорных) экситонов. Это связано с тем, что энергия электронного сродства Cl^- больше, чем у Br^- , а дырке в KBr-Cl энергетически выгоднее локализоваться на двух ионах брома. Нам удалось создать в KBr-Cl ($2 \cdot 10^{-3}$ м.д.) околовпримесные (околохлорные) МАЛЭ фотонами 7,1 эВ в области глубокого провала в спектре фундаментального поглощения KBr. В этом случае возникают F(Cl)-центры и обычные H-центры. В кристаллах KBr-Cl ($3 \cdot 10^{-2}$ м.д.) искаженные F(Cl)-центры возникают при возбуждении во всей области фундаментального поглощения кристалла, экситонный максимум которого смешен по сравнению с чистым KBr в коротковолновую область на 30 мэВ. В этом кристалле рождаются также междуузельные ионы Cl, отжиг которых осуществляется при $80 \div 100$ К, т.е. в значительно высоких температурных областях, чем отжиг собственных Br_i^- -центров. Для этого же кристалла обнаружено возмущающее действие Br_i^- -и Cl_i^- -центра (I-центра), сильно искажающее решетку, на люминесцентную характеристику α -центров и найдены проявления искаженных ионами

Cl^- двухбромных Н-центров с максимумом поглощения 3,3 эВ.

Для выяснения роли примеси Cl^- в процессе создания АФД в KBr были измерены спектры создания F,H- и α,I -пар ВУФ-радиацией в KBr-Cl и по зависимости отношения числа α,I -пар к числу F,H-пар от концентрации хлора в кристалле KBr-Cl осуществлена оценка междефектного расстояния $r_{\text{F},\text{H}}$ в F,H-парах, которое обеспечивает эффективную туннельную перезарядку F,H-пар. Результат оценки показывает, что $2l < r_{\text{F},\text{H}} < 6l$ (l -межгалоидное расстояние).

Для разделения механизмов потенциального смещения и рекомбинационно-диссоциативных механизмов распада МАЛЭ с рождением ПФД целесообразно осуществить изучение созданных ВУФ-радиацией ПФД в ЩГК анионными примесями-гомологами большого радиуса (напр. KCl-I, KCl-Br). В KCl-Br и KCl-I при 4,2 К обнаружено свечение молекулярных гетерогалоидных (бром-хлорных, йод-хлорных) экситонов, которое возбуждается в области примесного и околопримесного поглощения (см. рис. 9). В области прямого возбуждения ионов Br^- (7,3÷7,55 эВ) или Γ (6,7÷7,3 эВ) при 4,2 К ПФД создаются с исчезающим выходом.

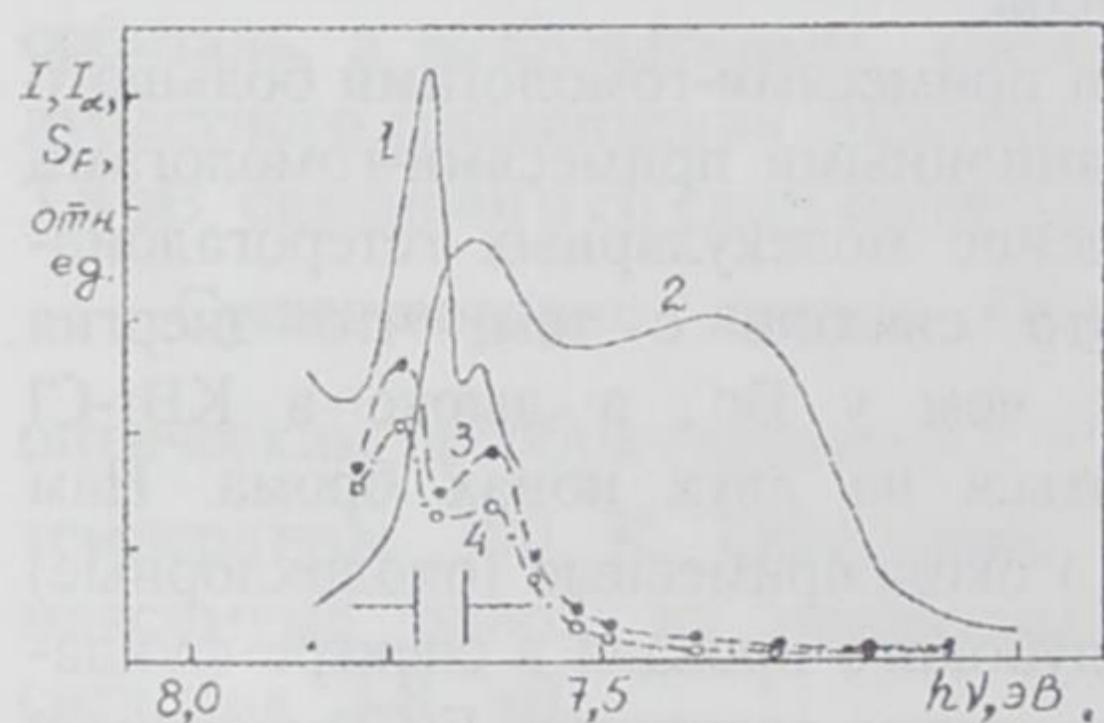


Рис. 9. Спектры возбуждения свечения 2,3 эВ (1) KCl при 4,2 К. Спектры возбуждения свечения 2,6 эВ (2) и создания α,I -пар (3), F,H-пар (4) для кристалла KCl-Br при 4,2 К. Указана спектральная ширина щели монохроматора для спектров создания ПФД.

При возбуждении ионов Cl^- около ионов примеси (околопримесные экситоны) эффективность создания F,H- и α,I -пар существенно выше и сравнима с выходом эффективности создания ПФД в экситонной области (см. рис. 9). Безызлучательный распад околопримесных экситонов приводит к образованию искаженных ионами Br^- или Γ F-центров ($\text{F}_\text{H}(\text{Br}^-)$ и $\text{F}_\text{H}(\Gamma)$) и обычных Н-центров в регулярных участках кристалла. При фотостимуляции в F-полосе поглощения в KCl-Br и KCl-I наблюдается туннельное свечение, которое отличается по спектральному составу от туннельного свечения в чистом KCl (см. рис. 10). Эти результаты еще раз доказывают прямой радиационно-туннельный переход электрона из возбужденного F^* -центра в основное состояние Н-центра $\{\text{H}^+ \text{e}^-\}$ -состояние}.

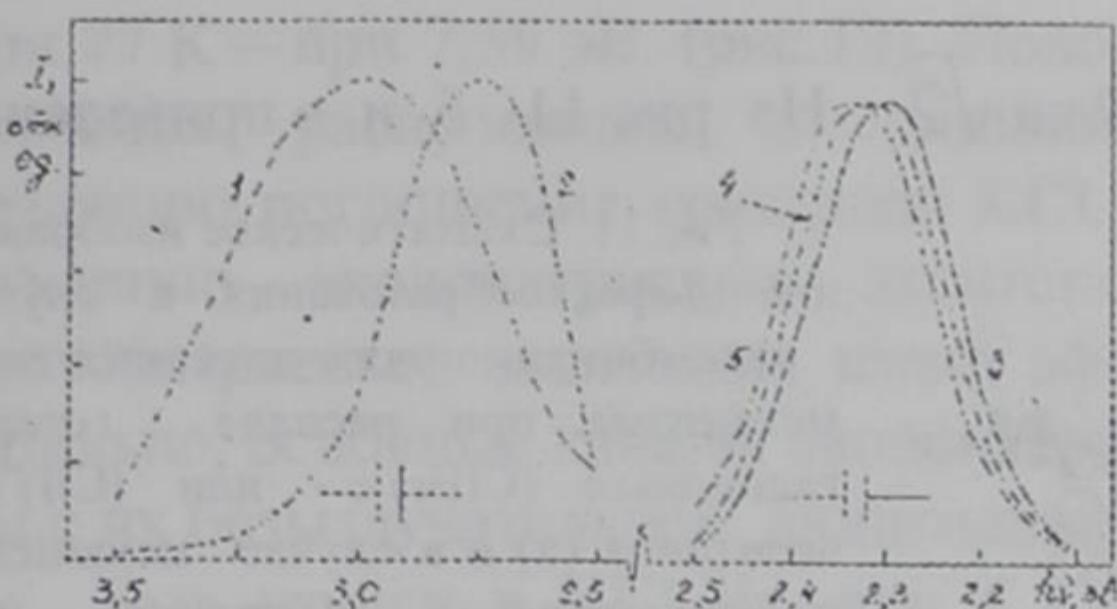


Рис.10. Спектры излучения при F-стимуляции (2,3 эВ) кристаллов KCl-Br (1) и KCl-I (2) и спектры стимуляции свечения (выделенная область 3,0 эВ для KCl, KCl-Br; 2,7 эВ для KCl-I) для облученных при 4,2 К кристаллов KCl (7,75 эВ) -(3), KCl-Br (7,65 эВ) -(4) и KCl-I (7,575 эВ) -(5). Указаны спектральные ширины щелей монохроматоров.

В ряду кристаллов $KCl \rightarrow KCl\text{-Br} \rightarrow KCl\text{-I}$ спектры стимуляции фотостимулированной туннельной люминесценции, повторяющие контур F-полосы чистого KCl, смещаются в коротковолновую сторону. С использованием теории возмущений Саломатовым (1986) были исследованы энергетические параметры $F_{\text{H}}(\text{Br}^-)$ - и $F_{\text{H}}(\Gamma)$ -центров в KCl при $R=a\sqrt{2}$ и $R=2a$, где R-расстояние между F-центром и примесным анионом, a-ближайшее межионное расстояние в кристалле. Результаты расчета показывают: когда $R=a\sqrt{2}$, имеет место сдвиг спектра поглощения $F_{\text{H}}(\text{Br}^-)$ - и $F_{\text{H}}(\Gamma)$ -центров в длинноволновую сторону относительно спектра поглощения F-центра. В то же время, когда $R=2a$ расчет дает коротковолновое смещение спектра поглощения этих центров, причем по абсолютной величине смещение спектра $F_{\text{H}}(\Gamma)$ -центра превышает смещение спектра $F_{\text{H}}(\text{Br})$ -центра:

Наиболее трудным оказалось установление детального механизма создания нейтральных АФД при распаде ЭВ. В литературе рассматриваются три класса механизмов:

- Рекомбинационно-диссоциативный механизм (Херш, Пуули);
- Диссоциативный механизм (Херш, Лущик, Ито);
- Механизм потенциального смещения (Лущик, Витол).

Теоретический анализ этих механизмов осуществили Тойодзава, Сонг, Кристофер, Котомин, Шлюгер, Ито, Джуманов и др.

Из анализа результатов расчета энергетических параметров F_{H} -центров в KCl и экспериментальных исследований преобразования электронных возбуждений в KCl-Br и KCl-I, сделан выбор между механизмом потенциального смещения и рекомбинационно-диссоциативным механизмом распада МАЛЭ с рождением ПФД в пользу первого. На рис.11а приведены «мгновенные ситуации» для случая реализации рекомбинационно-диссоциативного механизма дефектообразования в KCl-Br и KCl-I. При таком распаде энергия в основном передается легкому аниону Cl^- , а F-центр должен возникать в ближай-

шей к Br^- или Γ^- позиции при $R=a\sqrt{2}$. На рис. 11 б и в приведены

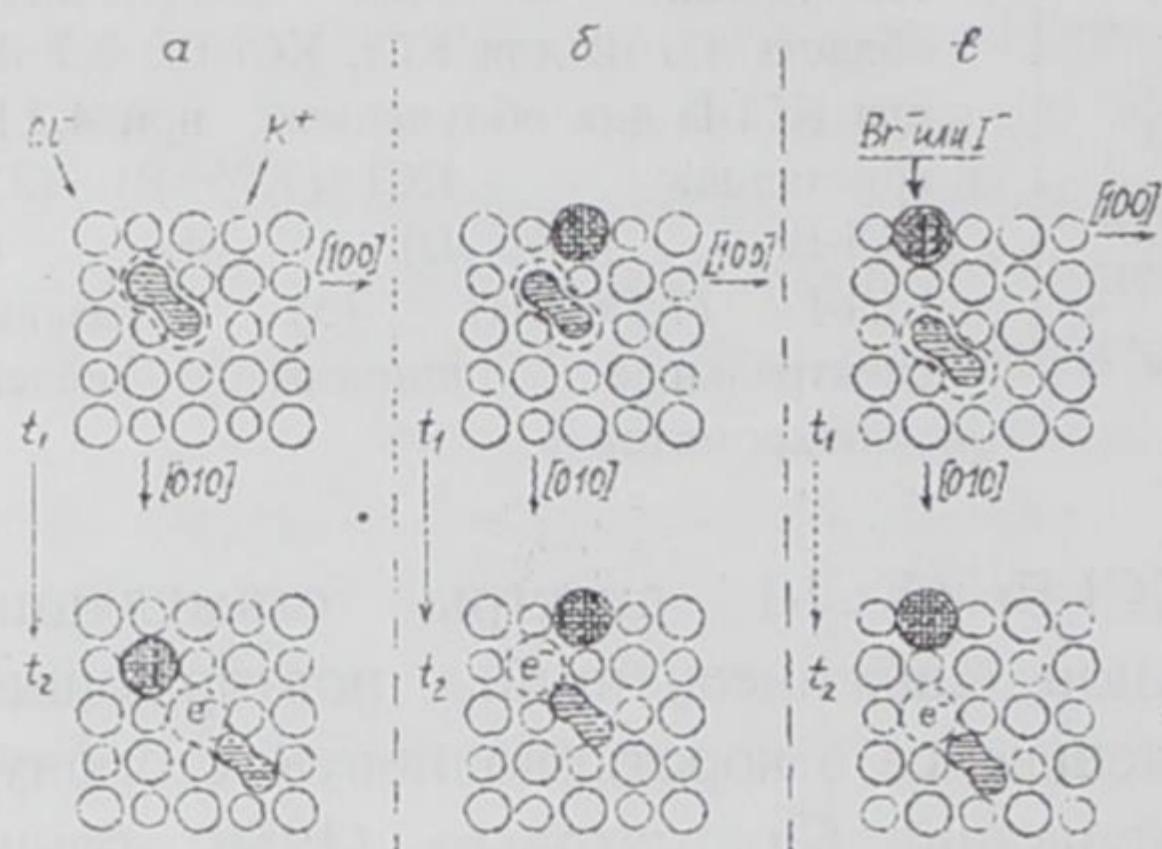


Рис. 11. Схематическое изображение дефектообразования в случае рекомбинационно-диссоциативного механизма при распаде гетерогалоидных $(\text{ClBr})^- \text{e}^-$ - или $(\text{ClI})^- \text{e}^-$ -экспитонов (а) и в случае механизма потенциального смещения при распаде гомогалоидных $\text{Cl}_2^- \text{e}^-(\text{Br})^-$ или $\text{Cl}_2^- \text{e}^-(\text{I})^-$ -экспитонов (б, в). t_1 и t_2 - начальный и последующий моменты времени.

«мгновенные ситуации» для распада возмущенного тяжелым ионом гомогалоидного экспитона. Такие экспитоны образуются из анионов Cl^- - Cl^- с координатами типа [[000]], [[110]] (вторая координационная сфера) и [[020]], [[130]] (четвертая и восьмая координационные сферы). В случае 11б потенциальное смещение Cl_2^- из двух узлов в один при прямом соприкосновении с Br^- или Γ^- затруднено (если, даже осуществляется механизм потенциального смещения или рекомбинационно-диссоциативный механизм, то F-центры, в принципе, образовались бы при $R=a\sqrt{2}$). В случае 11в потенциальное смещение Cl_2^- из двух узлов в один осуществимо, причем соседний Br^- или Γ^- может играть роль «тяжелой стенки» через катионную пару с координатами [[010]], [[120]], и при этом F-центр будет рождаться в четвертой координационной сфере от Br^- или Γ^- (через катион) на расстоянии $R=2a$. Согласие эксперимента со случаем 11в и теорией позволило заключить, что распад гомогалоидного околопримесного экспитона осуществляется по механизму потенциального смещения дырочного компонента экспитона.

В седьмой главе подробно обсуждены особенности околопримесных ЭВ и их излучательных и безизлучательных распадов с рождением АФД и КФД в ЩГК с катионными примесями-гомологами малого и большого радиусов.

Для выделения спектральных областей, соответствующих непосредственному созданию фотонами околопримесных ЭВ в KCl-Na были измерены спектры люминесценции и возбуждения люминесценции 2,85 эВ околопримесных экспитонов. При 4,2 К спектр возбуждения околопримесного свечения в KCl-Na имеет максимум при 7,625 эВ,

при 77 К – при 7,59 эВ. (рис.12) Полосы возбуждения околопримесного свечения расположены в длинноволновой области собственной созданию поглощения кристалла KCl, что соответствует селективному созданию оклонатриевых экситонов. По нашей оценке свечение оклонатриевых экситонов имеет эффективность не выше 0,1. Следовательно, основные каналы оклонатриевых экситонов в KCl-Na связаны с их безызлучательной аннигиляцией с рождением АФД и КФД.

Был изучен в KCl-Na при 4,2 К канал распада оклонатриевого

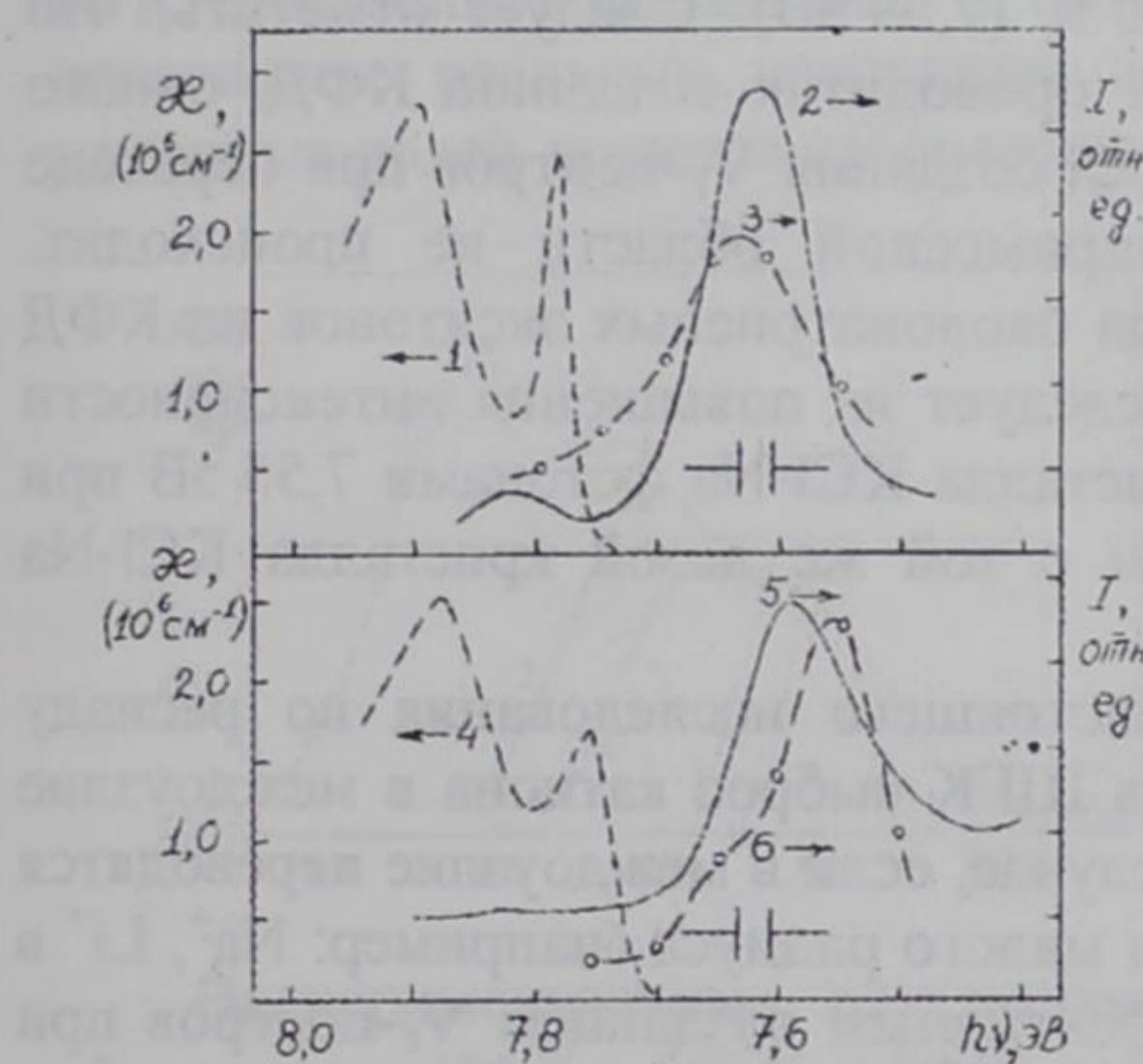


Рис.12. Спектры поглощения KCl (1,4) (Tomiki, 1967) и возбуждения свечения 2,85 эВ KCl-Na (2,5) при 4,2 К (1,2) и 80 К (4,5). Спектры создания F_A ,Н-пар (3) при 4,2 К и V_F -центров (пик ТСЛ 235 К) (6) при 80 К для кристаллов KCl-Na. Указаны оптические ширины щелей монохроматоров для спектров создания френкелевских дефектов.

экситона на АФД (F_A ,Н-пары). По спектрам стимуляции свечение при 3,0 эВ, соответствующей туннельной перезарядке близких F^*,H -пар, видно, что при создании фотонами (7,8 эВ)

экситонов в регулярной решетке KCl возникают F,Н-пары (спектр стимуляции соответствует F-полосе при 2,28 эВ с полушириной 0,17 эВ), а при создании фотонами (7,6 эВ) оклонатриевых экситонов возникают F_A ,Н-пары (спектр стимуляции соответствует F_A -центр - две полосы 2,12 и 2,35 эВ). Из рис.12 следует, что спектр создания F_A ,Н-пар близок к спектру возбуждения оклонатриевых экситонов при 4,2 К. Измерения показали, что эффективность создания F_A ,Н-пар при распаде оклонатриевых экситонов примерно на два порядка ниже эффективности создания F,Н-пар при распаде экситонов в регулярной решетке и, следовательно, распад оклонатриевого экситона с созданием F_A ,Н-пары имеет малый квантовый выход и не является основным каналом. Поэтому основным каналом аннигиляции оклонатриевых экситонов является создание КФД. Сравнением результатов эксперимента KCl-Na и KCl-Rb (Форип, 1991) показано, что в ШГК с катионными примесями-гомологами малого радиуса (KCl-Na), в отличие от ШГК с катионными примесями-гомологами большого радиуса (KCl-Rb), распад оклонпримесных ЭВ с рождением КФД происходит с более

высокой вероятностью.

Для выявления создания КФД непосредственно при распаде экситона около примеси в KCl-Na было проведено сравнение эффективности создания $V_F(v_c^- e^+)$ -центров (пик ТСЛ 235 К) при 80 К при создании фотонами экситонов в регулярной решетке и около примеси Na^+ , т. е. были измерены спектры создания V_F -пика ТСЛ. Из рис. 12 следует, что максимум эффективности создания V_F -центров (7,55 эВ) близок к максимуму полосы возбуждения свечения оклонатриевых экситонов при 80 К (7,59 эВ). Следует отметить, что ВУФ-облучение KCl-Na при 4,2 К приводит к созданию КФД, однако при 4,2 К резкого усиления процесса создания V_F -центров при переходе от экситонной области к околопримесной области не происходит. Поэтому для эффективного распада оклонатриевых экситонов на КФД необходима термоактивация. Это следует из повышения интенсивности V_F -пика ТСЛ после облучения кристалла KCl-Na фотонами 7,55 эВ при 77 К по сравнению с облученным с той же дозой кристалла KCl-Na фотонами 7,75 эВ (см. рис. 12).

Одной из основных идей настоящего исследования по распаду МАЛЭ на КФД является то, что в ЩГК выброс катиона в междоузлие должен быть эффективным в том случае, если в междоузлие переводятся катионно-гомологические примеси малого радиуса (например: Na^+ , Li^+ в KCl). Эта идея подтвердилась эффективным созданием V_F -центров при распаде оклонатриевых экситонов в KCl-Na.

Радиационное создание КФД в ЩГК регистрируется различными методами: по изменению ионной проводимости, по ЭПР - сигналу V_F -центра и по термоактивационной спектроскопии, что и было использовано для изучения процессов создания КФД в KCl-Na. Поэтому одной из задач настоящей работы являлась разработка нового методического приема для регистрации примесных КФД в ЩГК с ЭМР. Известно, что создание междоузельных примесных ионов щелочного металла в галоидах калия характерно из катионно-гомологических примесей малого радиуса только для ионов Li^+ : С применением одноосного сжатия кристаллов KCl-Li и KBr-Li разработан высокочувствительный люминесцентный метод регистрации междоузельных примесных ионов Li_i^+ , основанный на свечении экситонов около междоузельных примесных ионов (3,3 эВ в KCl-Li и 4,85 эВ в KBr-Li) при возбуждении в длинноволновом хвосте фундаментального поглощения (7,15 и 7,45 эВ в KCl-Li, 6,5÷6,75 эВ в KBr-Li).

Для выяснения механизмов распада анионных ЭВ на примесные КФД были измерены спектры создания Li_i^+ -центров в KBr-Li при 4,2 К (см. рис. 13). Доза при облучении кристаллов фотонами 6,65 эВ в течение 60 мин. составляла $2 \cdot 10^{12}$ фотонов·см $^{-2}$. Из спектра возбуждения и создания Li_i^+ -центров в KBr-Li следует, что междоузельные примесные катионы создаются в основном в области 6,5÷6,7 эВ. Согласно работам Томики (1974), в спектре поглощения KBr даже при 26 К собственное поглощение в области 6,5÷6,7 эВ меньше 10 см $^{-1}$, а поглощение реальных кристаллов с содержанием примесей до 10^{-5} молярных долей является несомненно примесным (см. рис. 13, кр.2).

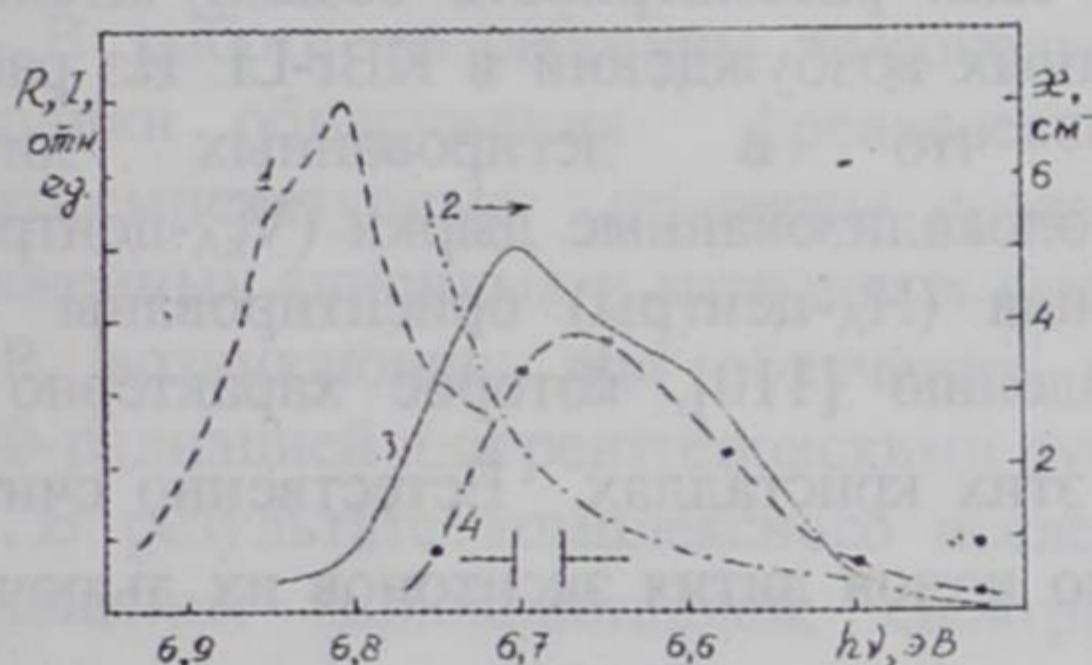


Рис.13. Спектры отражения (1) и поглощения длинноволнового края экситонной полосы (2) KBr при 4,2 К. - Спектры возбуждения свечения 2,75 эВ (3) и создания Li_i^+ -центров в KBr-Li при 4,2 К. Указана спектральная ширина щели монохроматора для спектра создания Li_i^+ -центров.

Экспериментальные результаты позволили представить процесс образования КФД в ЩГК с ЭМР в следующем виде: радиус «щели» в тетраэдрическую пустоту KCl и KBr, как и сам размер тетраэдрической пустоты, как следует из качественных расчетов, сравнимы с ионным радиусом Li^+ , что создает благоприятные условия для образования междоузельных ионов Li_i^+ . Поэтому основным кристаллографическим критерием образования междоузельных ионов катионов-гомологов путем термического, механического и радиационного воздействия на ЩГК является выполнение следующего неравенства $r_{\text{cn}} < r_x < r_t$ (r_t -радиус тетраэдрической пустоты, r_x -радиус «щели» в направлении в тетраэдрическую пустоту, r_{cn} -ионный радиус примесного катиона). Это условие на примере кристалла NaCl-Li не выполняется, и в проведенных нами исследованиях не обнаружены дополнительные полосы излучения, характерные для междоузельных ионов Li_i^+ в NaCl-Li.

В чистых гранецентрированных кубических кристаллах МАЛЭ, ориентированные в направлениях [100], имеют структуру $X_2^-e^-$. Как было показано, эффективность распада таких МАЛЭ в чистых ЩГК на

КФД при температуре 4,2 К очень низка. С повышением температуры эффективность распада таких МАЛЭ на КФД увеличивается. Этот эффект сильно проявляется при распаде оклонатриевых экситонов в KCl-Na. Это объяснено низкой эффективностью передачи импульса при распаде МАЛЭ или оклопримесных экситонов к ионам катиона основного вещества или катионно-гомологической примесью и малой вероятностью атермического разделения междуузельных атомов и ионов щелочного металла, или катионной примесью от вакансии при 4,2 К, так как междуузельный катион не создает высокоподвижной краудионной конфигурации.

Ситуация резко меняется, если рассматривать безызлучательный распад окололитиевых электронных возбуждений в KBr-Li. Из работы Шумейкера (1976) известно, что в легированных литием гранецентрированных ЩГК автолокализованные дырки (V_{kA} -центры) и междуузельные атомы галоида (H_A -центры) ориентированы под значительным углом к направлению [110], которое характерно для ориентации V_k - и H -центров в этих кристаллах. Естественно считать, что и для локализованных около ионов лития экситонов их дырочного компонента Br_2^- будет ориентирован не по [110], а под углом к этому направлению (см. рис. 14), что способствует передаче импульса к катионам при безызлучательном распаде окололитиевого экситона. Ионизационный потенциал свободных атомов Li° (5,39 эВ) значительно больше, чем у атомов K° (4,34 эВ). Поэтому электронный компонент окололитиевого экситона будет сильнее связан с ионом лития, чем с другими катионами, что способствует передаче импульса

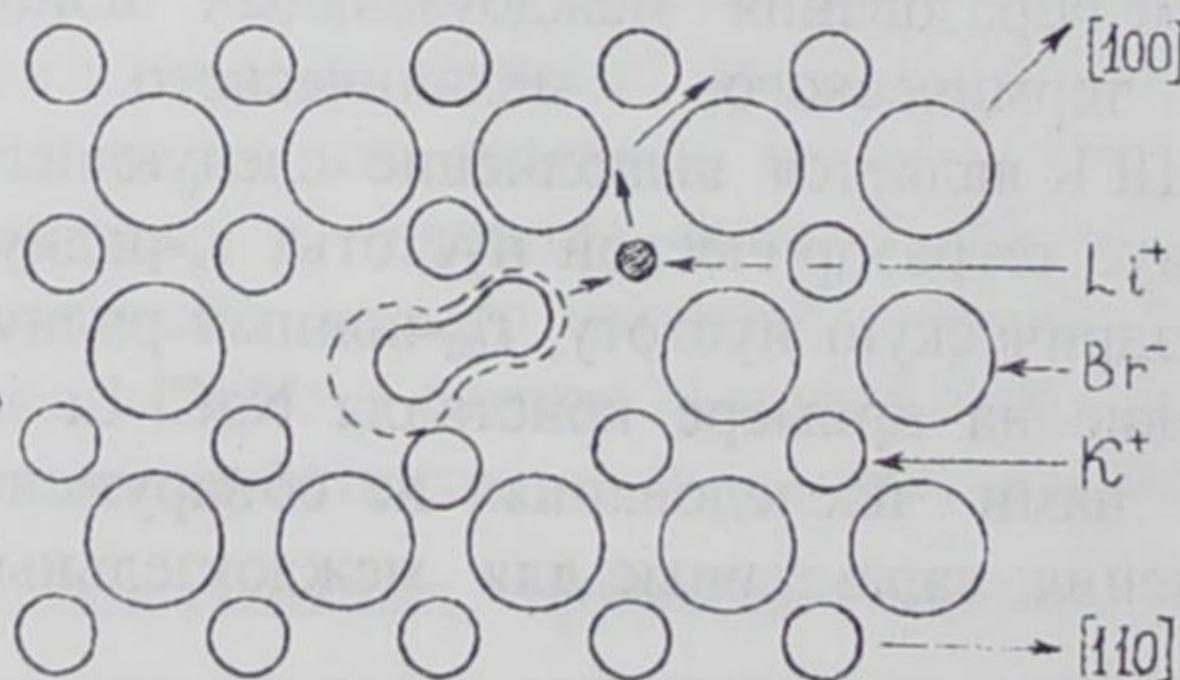


Рис.14. Модель распада анионных экситонов на катионные френкелевские дефекты в KBr-Li.

именно иону лития. Для достаточно долгой концентрации колебательной энергии на примесном ионе лития то обстоятельство, что колебания легких ионов лития в матрице KBr имеют частоту, большую предельной частоты колебаний матрицы, носит локальный

именно иону лития. Для достаточно долгой концентрации колебательной энергии на примесном ионе лития то обстоятельство, что

характер. Наконец, как отмечено выше, сопоставимость размера Li^+ с размером «щели» в тетраэдрическую пустоту и самой тетраэдрической пустоты КВг значительно облегчает перевод лития в междоузлие и его миграцию по кристаллической решетке даже при 4,2 К. Эти результаты хорошо согласуются и с теоретическим результатом С.Джуманова (1980) о создании КФД в ЩГК.

Заключение

Особенности распада собственных, околопримесных и примесных электронных возбуждений в системах с сильным экситон-фононным взаимодействием изучены в настоящей работе на примере ЩГК с ЭМР.

В работе разработаны высокочувствительные люминесцентные методики обнаружения френкелевских дефектов и исследованы низкотемпературные процессы создания и отжига нейтральных и заряженных анионных и катионных френкелевских дефектов в ЩГК с ЭМР, возникающих при облучении кристаллов монохроматической ВУФ-радиацией или рентгеновскими лучами.

В результате комплексного исследования спектров отражения и поглощения монокристаллов, спектров собственной и примесной фотolumинесценции и спектров ее возбуждения, кинетики радиационного создания и спектров создания ВУФ-радиацией долгоживущих нейтральных и заряженных анионных и катионных френкелевских дефектов, спектральных характеристик и отжига созданных α -, F-, V_F - и Li_i^+ -центров, сопровождаемого термостимулированной люминесценцией сделаны следующие

основные выводы:

1. Долгоживущие нейтральные анионные френкелевские дефекты в ЩГК с ЭМР эффективно создаются при атермическом распаде при 4,2 К экситонов с $n=1$ и $n=2$, а также при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. При оптическом создании экситонов в KCl и KBr возникают пары заряженных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число F_H-пар. При рентгеновском облучении кристаллов NaF и LiF при 4,2 К создаются пары нейтральных анионных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число α ,I-пар.

2. В ЩГК с ЭМР заряженные анионные френкелевские дефекты

эффективно создаются при туннельной перезарядке близких нейтральных анионных френкелевских дефектов; при фотостимуляции этого процесса в F-полосе поглощения возникает туннельная люминесценция.

3. При рекомбинации электронов с релаксированными дырками в KCl и KBr при 4,2 К эффективность создания заряженных френкелевских дефектов на порядок меньше, чем при распаде оптически созданных экситонов. При повышении температуры кристалла от 4,2 К до 80 К эффективность дефектообразования уменьшается, а заряженные френкелевские дефекты создаются с одинаковой эффективностью в экситонной области и в области межзонных переходов. Эти особенности различия эффективности создания дефектов объясняны с «F,H-подобным» и «V_k+e⁻-ным» состояниями молекулярно автолокализованных экситонов.

4. Показано, что в KBr 6÷7% создаваемых рентгеновскими лучами автолокализующихся экситонов возникают не при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками, а в результате прямого создания свободных экситонов электронным ударом.

5. В ЩГК с ЭМР отжиг созданных при распаде экситонов α,I-пар осуществляется в несколько стадий. Близкие α- и I-центры возникают при непосредственном распаде экситонов. При туннельной перезарядке близкие F- и H-центры в основном преобразуются в значительно более разделенные α- и I-центры.

6. Комплексными исследованиями показано, что в ЩГК с ЭМР катионные примеси-гомологи малого радиуса действуют при облучении ВУФ-радиацией и рентгеновскими лучами при 4,2 К и 80 К одинаково, уменьшая и увеличивая эффективность образования долгоживущих анионных френкелевских дефектов соответственно. Эффективность создания анионных френкелевских дефектов при распаде околопримесных экситонов при 4,2 К намного ниже, чем эффективность создания F,H- и α,I-пар при распаде экситонов в регулярной решетке.

7. Установлено, что в ЩГК с ЭМР с анионными примесями-гомологами большого радиуса (KCl-Br, KCl-I) выход создания стабильных нейтральных и заряженных анионных френкелевских дефектов при распаде околопримесных экситонов сравним с выходом создания стабильных F,H- и α,I-пар при распаде экситонов в регулярной решетке.

8. Показано осуществление непосредственного распада экситонов около катионных примесей-гомологов малого радиуса с рождением

катионных френкелевских дефектов, и впервые измерен при 4,2 К спектр создания кационных френкелевских дефектов. Установлен кристаллографический критерий образования междуузельных примесных ионов катионов-гомологов, возникающих после механических и радиационных воздействий на ЩГК.

9. При возбуждении ионов галоида рядом с примесными ионами гомологами в KCl-Na, KCl-Sr, KCl-I и KBr-Cl возникают F-центры, возмущенные примесными ионами, а также характерные для чистых кристаллов H-центры, что доказывает подвижность H-центров при распаде околопримесных возбуждений.

10. При туннельной перезарядке пар нейтральных френкелевских дефектов, в состав которых входят F-центры, искаженные примесями-гомологами, в KCl-Na, KCl-Sr, KCl-Br, KCl-I возникает туннельная люминесценция различного для разных примесей спектрального состава. Это свидетельствует об осуществлении туннельного перехода без участия возбужденного состояния $(H+e^-)^*$ -центра (прохождение $(H+e^-)^*$ -состояния дало бы неизменный спектр туннельной люминесценции).

11. Впервые, совместно с А.Ч.Лущиком и Е.А.Васильченко, реализована возможность исследования радиационных дефектов в ЩГК с ЭМР в режиме изолированных друг от друга пар френкелевских дефектов:

а) при малых дозах ВУФ-облучения в области экситонной полосы поглощения, имеющего большие коэффициенты поглощения при 4,2 К (до 10^6 см^{-1});

б) при облучении ВУФ-радиацией в околопримесной области спектра (в длинноволновом крае фундаментального поглощения), имеющего малые коэффициенты поглощения при 4,2 К (до 2 см^{-1});

в) при ВУФ-облучении в области «урбаховского хвоста» фундаментального поглощения при $80 \div 300 \text{ К}$, где коэффициент поглощения имеет значение $10^0 \div 10^1 \text{ см}^{-1}$.

Реализация режима изолированных пар френкелевских дефектов позволила резко ослабить многие вторичные процессы. При больших дозах ВУФ-облучения в области экситонной полосы поглощения в ЩГК с ЭМР обнаружено взаимодействие экситонов с F, H- и α, I -парами, ведущее к преобразованию дефектов. При оптическом создании или при создании рентгеновскими лучами разделенных электронов и дырок эти процессы еще более усложнены.

12. Впервые осуществлена возможность создания анионных френкелевских дефектов в ЩГК с ЭМР при прямом оптическом создании

атомарно автолокализованных экситонов в «урбаховском хвосте» фундаментального поглощения. При переходе из состояния атомарно автолокализованных экситонов в состояние молекулярно автолокализованных экситонов система попадает в область вибронной неустойчивости, где происходит распад из благоприятного «F₁H-подобного» состояния молекулярно автолокализованных экситонов на анионные френкелевские дефекты.

13. Определены вакуумно-ультрафиолетовые полосы поглощения и возбуждения диполя $O^{2-}v_a^+$ и его излучения в кристаллах NaF. Показано оптическое превращение диполя $O^{2-}v_a^+$ в NaF при 300 К в O^- -ионы и F-центры.

14. Обобщены излучательные и безызлучательные распады собственных электронных возбуждений, стартующих из свободного экситона с $n=1, n=2$, из электронно-дырочной области, из атомарно автолокализованного экситона, из молекулярно автолокализованного экситона (при комбинации e^- и V_k -центров) и околов примесных и примесных электронных возбуждений с рождением собственных и примесных анионных и катионных френкелевских дефектов в ЩГК с ЭМР.

*

*

*

Пользуясь случаем выражаю глубокую благодарность моим учителям академику АН Эстонии, доктору физико-математических наук, профессору Ч.Б.Лущику, доктору физико-математических наук, профессору Б.Арапову и кандидату физико-математических наук, старшему научному сотруднику Е.А.Васильченко за ценные советы, постоянное внимание и многократные полезные обсуждения результатов работы.

Хочу сердечно поблагодарить доктора физико-математических наук, профессора А.Ч.Лущика за плодотворное обсуждение затронутых в настоящей диссертации проблем, а также кандидата физико-математических наук, доцента Ж.Эгембердиева за систематические стимулирующие дискуссии.

По теме диссертаций опубликовано 69 печатных работ, основными из которых являются:

1. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Соовик Х.А., Тайиров М.М. ВУФ-спектроскопия экситонов и френкелевские дефекты в CsBr. - Труды ИФ АН ЭССР, 1980, т.51, с.7-38.
2. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Соовик Х.А., Тайиров М.М. Распад экситонов на дефекты и поляризованная люминесценция при рекомбинации дефектов в CsBr. - Письма в ЖЭТФ, 1980, т.32, в.9, с.568-571.
3. Лущик Н.Е., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Соовик Х.А., Тайиров М.М. Поляризованная люминесценция при рекомбинации Н- и F-центров в CsBr. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по люминесценции, посвященного 90-летию со дня рождения академика С.И.Вавилова, Ленинград, 1981, с.115.
4. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Либлик П.Х., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Соовик Х.А., Тайиров М.М. Динамика автолокализации и распада экситонов с CsBr при 4,2 К. - Труды ИФ АН СССР, 1981, т.52, с.7-52.
5. Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Лущик Ч.Б., Соовик Х.А., Тайиров М.М. Образование вакансий и интерстициалов в щелочногалоидных кристаллах при оптическом создании экситонов. - ФТГ, 1981, т.23, в.2, с.481-487.
6. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Соовик Х.А., Тайиров М.М. ТунNELьная перезарядка френкелевских дефектов в CsBr. - ФТГ, 1981, т.23, в.6, с.1636-1642.
7. Lushchik N.E., Soovik H.A., Tajirov M.M., Vasilchenko E.A. Radiative and nonradiative recombination of Frenkel defects in CsBr and KBr. - International Conference Defects in Insulating Crystals (Abstracts), Riga, 1981, p.264-265.
8. Васильченко Е.А., Тайиров М.М. Создание ВУФ-радиацией анионных вакансий и междуузельных ионов галоида KBr и CsBr при 4,2К. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции по радиационной физике, Звенигород, 1981, с.74.

9. Лущик Ч.Б., Гиндина Р.И., Лущик Н.Е., Тайиров М.М., Шункеев К.Ш. Распад экситонов с рождением анионных и катионных дефектов в KCl-Na. - Труды ИФ АН ЭССР, 1982, т.53, с.146-171.
10. Васильченко Е.А., Тайиров М.М. Низкотемпературный распад экситонов на френкелевские дефекты и их туннельная перезарядка в KCl, KCl-Br и KCl-I. - Труды ИФ АН ЭССР, 1982, т.53, с.172-192.
11. Lushchik Ch.B., Kolk J.B, Lushchik A.Ch., Luchchik N.E., Tajirov M.M., Vasilchenko E.A. Decay of Excitons into Long-Lived F,H and α ,I Pairs in KCl. - Phys. Stat. Sol. (b), 1982, v.114, p.103-111.
12. Тайиров М.М. Экситонный и электронно-дырочный механизмы создания F,H-и α ,I-пар в кристаллах KBr-Cl. - Труды ИФ АН ЭССР, 1983, т.54, с.73-101.
13. Тайиров М.М. Низкотемпературный распад экситонов с рождением дефектов в KBr и KBr-Cl. - ФТТ, 1983, т.25, в.2, с.450-455.
14. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Тайиров М.М. Экситонные и примесно-экситонные механизмы создания F,H-пар в щелочногалоидных кристаллах. - Труды ИФ АН ЭССР, 1983, т.54, с.5-37.
15. Тайиров М.М., Акилбеков А.Т., Федорова О.И. Влияние ионов хлора на люминесценцию и радиационные эффекты в KBr. - Труды ИФ АН ЭССР, 1983, т.54, с.102-121.
16. Васильченко Е.А., Саломатов В.Н., Тайиров М.М. Образование F_H-центров при распаде экситонов в кристаллах KCl-Br и KCl-I. - Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов. Рига, 1983, с.142.
17. Васильченко Е.А., Тайиров М.М., Федорова О.В., Соовик Х.А. Люминесценция и распад экситонов на дефекты Френкеля в кристалле KBr-Cl. - Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1983, с.143-144.
18. Лущик Ч.Б., Васильченко Е.А., Колк Ю.В., Лущик А.Ч., Лущик Н.Е., Тайиров М.М. Низкотемпературный распад электронных возбуждений с рождением пар Френкеля в щелочногалоидных кристаллах. - Тезисы докладов V Всесоюзного совещания по радиационной физике и химии ионных кристаллов, Рига, 1983, с.98-100.
19. Васильченко Е.А., Саломатов В.Н., Тайиров М.М., Осмоналиев К. О механизмах создания F_H,H-пар в кристаллах KCl-Br и KCl-I. - Труды ИФ АН ЭССР, 1986, т.58, с.67-86.
20. Тайиров М.М., Камалов Ж., Осконбаев М.Ч. Механизм создания Cl_i⁻ и α -центров в кристаллах KBr-Cl. - Тезисы докладов I республиканской конференции по физике твердого тела, Караганда, 1986, с.20.
21. Тайиров М.М., Осмоналиев К. Экситонный и электронно-дырочный механизмы создания люминесцирующих анионных вакансий в KBr и KI. - Тезисы докладов Всесоюзного совещания по люминесценции кристаллов и молекул ЛКМ-87, Таллинн, 1987, с.120.
22. Тайиров М.М., Васильченко Е.А. Создание ВУФ-радиацией анионных

- френкелевых дефектов в кристаллах KBr. - Труды ИФ АН ЭССР, 1987, т.61, с.82-92.
- 23. Тайиров М.М., Ачекеев С. Создание френкелевых дефектов при распаде экситонов в области урбаховского хвоста KBr. - Тезисы докладов VII Всесоюзной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов, Рига, 1989, часть I, с.285-286.
 - 24. Тайиров М.М., Ачекеев С. Люминесценция и распад экситонов на дефекты в области урбаховского хвоста KBr. - Тезисы докладов VI Всесоюзного совещания «Физика, химия и технология люминофоров», Ставрополь, 1989, Часть II, с.56.
 - 25. Тайиров М.М. Люминесценция и распад электронных возбуждений на френкелевые дефекты в KBr в области урбаховского хвоста. - Материалы II Республиканской конференции по физике твердого тела «Физика диэлектриков и полупроводников», Ош, 1990, с.65-76.
 - 26. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание френкелевых дефектов в одноосно сжатом монокристалле KBr. - Материалы II Республиканской конференции по физике твердого тела «Физика диэлектриков и полупроводников», Ош, 1990, с.127-131.
 - 27. Тайиров М.М. Низкотемпературный распад высокоэнергетических p^5d -экситонов на анионные френкелевые дефекты в KBr. - Материалы II Республиканской конференции по физике твердого тела, «Физика диэлектриков и полупроводников» Ош, 1990, с.101-106.
 - 28. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Распад собственных низкоэнергетических электронных возбуждений на френкелевые дефекты в ЩГК. - Тезисы докладов II Республиканской конференции по физике твердого тела и новые области ее применение, Караганда, 1990, с.166.
 - 29. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Взаимодействие ВУФ-излучения с щелочногалоидными кристаллами. - Тезисы докладов IV Всесоюзной конференции «Взаимодействие излучения плазменных и электронных потоков с веществом», Фрунзе, 1990, с.84.
 - 30. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Создание вакансационных дефектов при одноосном сжатии кристаллов KBr. - Тезисы докладов I Всесоюзного семинара молодых ученых «Радиационная физика и химия твердого тела», Львов, 1990, с.18.
 - 31. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков К.С. Люминесценция и создание дефектов при распаде экситонов около бивакансии в KBr. - Тезисы докладов Всесоюзной конференции по люминесценции посвященной 100-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова, Москва, 1991, с.161.
 - 32. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Создание бивакансии и ее спектральные характеристики в KBr и KCl. - Тезисы докладов I региональной конференции по радиационной физике твердого тела, Самарканда, 1991, с.275-276.
 - 33. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Излучательный распад около вакансационных электронных возбуждений в ЩГК. - Тезисы докладов I

- региональной конференции по радиационной физике твердого тела, Самарканд, 1991, с.268.
34. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание дефектов в деформированном кристалле KBr. - ФТТ, 1991, т.33, в.9, с.2775-2777.
35. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Поглощение и люминесценция кристаллов KBr и KCl подвергнутых одноосному сжатию. - Журнал прикладной спектроскопии, 1991, т.55, в.864-866.
36. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Создание бивакансии в деформированном KCl. - Тезисы докладов II Всесоюзного семинара молодых ученых «Радиационная физика и химия твердого тела», Рига, 1991, с.32.
37. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Васильченко Е.А., Османалиев К. Низкотемпературная люминесценция кристаллов KI-Li и KBr-Li. - Тезисы докладов II Всесоюзного семинара молодых ученых «Радиационная физика и химия твердого тела», Рига, 1991, с.10.
38. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Низкотемпературная люминесценция локализованных экситонов в KBr-Li. - Узбекский физический журнал, 1992, в.6, с.51-53.
39. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание междуузельных примесных центров в KCl-Li. - ФТТ, 1993, т.35, с.1785-1790.
40. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Люминесценция деформированного кристалла KBr. - ФТТ, 1993, т.35, в.11, с. 2917-2921.
41. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Влияние условий возбуждения на интенсивность полос люминесценции кристалла KBr. - Журнал прикладной спектроскопии, 1993, т.59, № 3-4, с.350-353.
42. Тайиров М.М., Жумабеков З.А., Савихина Т.И. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений с рождением радиационных дефектов в кристаллах NaF. - Тезисы докладов VIII Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-8, Томск, 1993, с.104.
43. Тайиров М.М., Жумабеков З.А., Кадыров К.С. Люминесценция и создание дефектов в KCl с катионо-гомологическими примесями. - Тезисы докладов VIII Международной конференции физике и химии неорганических материалов РФХ-8, Томск, 1993, с.105.
44. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Васильченко Е.А. Излучательный распад экситонов в деформированном кристалле KBr. - Тезисы докладов VIII Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ- 8, Томск, 1993, с.106.
45. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание дефектов в LiF и LiF-Na. - Известия ВУЗов, серия Физика, 1994, в.12, с.28-32.
46. Тайиров М.М. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений с рождением дефектов Френкеля в ЩГК с экситонами малого радиуса. - Тезисы докладов Международной конференции по люминесценции, Москва, 1994, с.18.
47. Тайиров М.М., Васильченко Е.А., Жумабеков З.А. Люминесценция и

- создание катионных френкелевских дефектов вЩГК с катионными примесями-гомологами. - Тезисы докладов Международной конференции по люминесценции, Москва, 1994, с. 253.
48. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Люминесценция экситонов и кислородных центров в кристаллах NaF. - ФТТ, 1995, т.37, в.4, с.1113-1119.
49. Тайиров М.М., Васильченко Е.А., Жумабеков З.А. Создание катионных френкелевских дефектов в KBr-Li. - ФТТ, 1995, т.37, в.8, с.2319-2326.
50. Тайиров М.М., Васильченко Е.А., Жумабеков З.А., Кошуев А.Ж. Влияние ионов лития на люминесценцию и процессы создания френкелевских дефектов в галоидах калия и натрия. - Тезисы докладов VI Международной конференции «Радиационные гетерогенные процессы», Кемерово, 1995, с.61-62.
51. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Механизм распада электронных возбуждений с образованием анионных френкелевских дефектов ЩГК. - Тезисы докладов VI Международной конференции «Радиационные гетерогенные процессы», Кемерово, 1995, с.63-64.
52. Тайиров М.М. Механизм образования френкелевских дефектов в щелочногалоидных кристаллах с экситонами малого радиуса. - Труды ученых Ошского Госуниверситета, физ.-мат. науки, в.1, Ош, 1995, с.63-71.
53. Тайиров М.М., Жумабеков З.А. Низкотемпературная люминесценция и создание френкелевских дефектов в KCl-Li. - Труды ученых Ошского Госуниверситета, физ.-мат. науки, в.1, Ош, 1995, с.72-78.
54. Тайиров М.М., Жумабеков З.А., Савихина Т.И., Кадыров К.С. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений с рождением радиационных дефектов в кристалле NaF. - Труды ученых Ошского Госуниверситета, физ.-мат. науки, в.1, Ош, 1995, с.79-84.
55. Васильченко Е.А., Жумабеков З.А., Кошуев А.Ж., Тайиров М.М. Особенности распадов околопримесных электронных возбуждений вЩГК с анионными и катионными гомологическими-примесями. - Тезисы докладов IX Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-9, Томск, 1996, с.72-73.
56. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Османалиев К. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений в фторидах щелочных металлов. - Научные труды технологического университета «Дастан», Бишкек, 1997, с.6-29.

Кичине радиустуу экситондорго ээ болгон жегичгалоиддик кристаллдардагы өздүк жана кошулмалардын жака белиндеги электрондук дүүлүгүүлөрдүн нурданып жана нур чыгарбай ажыроосу

Диссертацияда алынган негизги илимий натыйжалар:

1. Кичине радиустуу экситондорго ээ болгон жегичгалоиддүү кристаллдардын негизги кванттык сандары $n=1$, $n=2$ болгон экситондордун жана электрон менен өз алдынча кармалган көзөнөктүүн биригүүсүнөн пайда болгон экситондордун 4,2 K кезинде атерминалык жол менен аниондук френкелдик дефектерге ажыроосу далилденди.

2. Бири-биринен изоляцияланган френкелдик жуп дефектердин пайда болуу процессинин экситондук жана электрон-көзөнөктүк механизмдери аркылуу жүрүшү аныкталды. Экситондук жана электрон-көзөнөктүк областагы дефект пайда болуу процессинин эффективдүүлүгүнүн өзгөчөлүктөрү молекулярдык өз алдынча кармалган экситондордун «F_N-ка окшош» жана «V_K⁺e⁻-дук» абалдарын пайдалануу менен түшүндүрүлдү.

3. Кичине радиустагы катиондук-гомологдук кошулмалардын жака белиндеги экситондордун аниондук френкелдик дефектерге ажыроо процессинин эффективдүүлүгү таза кристаллдык торчодогу экситондордун дефектерди пайда кылуу эффективдүүлүгүнөн ондогон эсе аз экендиги, ал эми чон радиустагы аниондук-гомологдук кошулмалардын жака белиндеги экситондордун аниондук френкелдик дефектерге ажыроо процессинин эффективдүүлүгүнүн салыштырмалуу бирдей деңгээлде боло тургандыгы далилденди.

4. Кичине радиустагы катиондук-гомологдук кошулмалардын жака белиндеги экситондордун катиондук френкелдик дефектерге ажыроосу аныкталды жана биринчи жолу 4,2 K кезинде катиондук френкелдик дефектердин пайда болуу спектри өлчөндү. Ошондой эле түйүндөр аралык катиондук гомологдук кошулмалардын пайда болуусунун кристаллографиялык критерийи аныкталды.

5. Аниондук жана катиондук гомологдук кошулмалардын жака белиндеги экситондордун түйүндөр аралык галоиддин атомдоруна жана кошулмалардын жака белиндеги F-түстөнүү борборуна ажырагандыгы аныкталды. Бул пайда болгон дефектердин туннелдик заряд алмашуу мезгилиnde ар бир кошулмалуу кристалл үчүн ар турдуу спектралдык көрүнүшкө ээ болгон туннелдик нурдануусунун пайда болушу (H⁺e⁻)^{*}-борборунун дүүлүккөн абалы аркылуу эмес түздөн-түз туннелдик каторулуштун болушун көрсөтөт.

6. Кичине радиустагы экситондорго ээ болгон жегичгалоиддүү кристаллдардагы оптикалык жол менен «Урбахтык четинде» пайда кылынган атомдук өз алдынча кармалган экситондордун аниондук френкелдик дефектерге ажыроосу аныкталды.

7. Аниондук жана катиондук дефектерди пайда кылуу жана терминалык жол менен жок кылуу механизмдерин изилдөө френкелдик жуп дефектердин бири-биринен изоляцияланган режимин ишке ашыруу менен үйрөнүлдү. Бул режим процесстерди элементардык деңгээлде изилдөөгө толук шарт түздү.

Radiative and nonradiative decay of proper and near impurity electronic excitation in alkali halide crystal with of small radius excitons

Main scientific results:

1. The experiments have proved the effectiveness of creating long-lived neutral Frenkel defects (FD) excitons of small radius (ESR) in alkali halide crystal (AHC) during unthermal decay of 4,2 K excitons with $n=1$, $n=2$ and also during recombination of electrons with self-trapped holes.
2. Excitonic and electronic-hole mechanisms of low temperature isolated from each other charge FD are experimentally discovered. Peculiarities of differences of FD effectiveness in excitonic region and in region interzonal transitions are explained by «F,H-like» and « $V_k + e^-$ » to the molecular self-trapped exciton conditions.
3. Decay of near impurity excitons in AHC with cation impurity homologues of small radius is discovered. The results of the decay is the anionic FD effectiveness of which is lower than effectiveness of F,H- and α,I -pairs during the decay of excitons in regular lattice. Decay of near impurity of excitons and excitons in regular lattice the comparison of going out the formation off stable neutral and charge anionic FD with anionic impurity homologues of large radius is discovered.
4. Ingenuos decay of excitons near cationic impurity by homologues of small radius with the appearance of cationic FD. Spectrum of creating cationic FD is measured. Crystallographic criterion of interstisials impurity ions cations-homologues are appeared after mechanic and radiotion coercion over AHC.
5. Decay of near impurity of excitons in AHC with anionic and cationic causes the formation of selective disturbed impurity ions F-centers and interstisial atoms of haloid. During the tunnel charge of pair of neutral FD the tunnel luminescence of different impurity of spectrum composition is formed. This means the existence of tunnel transition without disturbed centre condition ($H + e^-$)*.
6. The formation of anionic FD in AHC with ESR during optical formation of atomic self-trapped excitons in «Urbah rule» of fundamental absorption.
7. Conditions of isolated pairs of FD by investigating the process of formation and annealing radiation defects are realized. It allows to weaken secondary process.

РАСПАД СОБСТВЕННЫХ И ОКОЛОПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ЭКСИТОНАМИ МАЛОГО РАДИУСА

РАСПАД СОБСТВЕННЫХ И ОКОЛОПРИМЕСНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ЭКСИТОНАМИ МАЛОГО РАДИУСА

Автореферат

Сдано в набор 20.01.2000 г. Подписано в печать 2.02.2000 г.

Формат бумаги 6084 $\frac{1}{16}$ объем 2,5 п.л. Заказ №734. Тираж 300. Отпечатано
офсетным способом Ошской областной типографии.

г. Ош, ул. Курманжан Датка-209.