

**МЕЖВЕДОМСТВЕННЫЙ
ДИССЕРТАЦИОННЫЙ СОВЕТ К.05.04.256**

На правах рукописи

УДК 53:535.37:539.3

Кадыров Кудайберди Сайдиевич

**РАСПАД СОБСТВЕННЫХ И ОКОЛОВАКАНСИОННЫХ
ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В KBr, KCl И NaF**

01.04.18. – кристаллография, физика кристаллов

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Ош – 2005

Работа выполнена в Ошском государственном университете и Кызыл-Кийском гуманитарно-педагогическом институте БатГУ

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Тайиров М.М.

Официальные оппоненты: доктор физико-математических наук, профессор Калдыбаев К.А.

доктор физико-математических наук, профессор Макаров В.П.

Ведущая организация: Иссык-Кульский государственный университет им. К. Тыныстанова

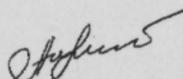
Защита диссертации состоится 25 марта 2005 г. в 14⁰⁰ часов на заседании Межведомственного диссертационного совета К. 05. 04. 256 по присуждению ученой степени кандидата наук при Ошском технологическом университете по адресу:

714000, г. Ош, ул. Исанова 81.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Ошского технологического университета и Ошского государственного университета.

Автореферат разослан « 19 » февраля 2005 г.

Ученый секретарь
Диссертационного Совета,
кандидат технических наук



У. Аттокуров

Общая характеристика работы

Актуальность темы. Одной из центральных задач современной радиационной физики твердых тел, решение которой важно для теории и практики, является выяснение микромеханизмов создания радиационных дефектов в твердых телах. Для широкощелевых ионных кристаллов, которые являются одними из представителей твердых тел, основной механизм создания радиационных дефектов связывается с рождением френкелевских дефектов при распаде автолокализующихся экситонов (АЛЭ) (Лущик, Витол, Эланго, 1977). Создание френкелевских дефектов было экспериментально обнаружено для модельных щелочногалоидных кристаллов (ЩГК) и рассмотрено на примере создания F-центров ($v_{\frac{1}{2}}^+e^-$) и H-центров ($i_{\frac{1}{2}}^-$), α -центров ($v_{\frac{1}{2}}^+$) и I-центров ($i_{\frac{1}{2}}^-$). В изучении механизмов радиационного дефектообразования в ионных кристаллах большой вклад внесли Ч.Б. Лущик, И.К. Витол, М.А. Эланго, Х.Н. Херш, Д.Ф. Пуули, М. Уэга, Н. Ито, И. Тойодзава, К.С. Сонг, Н.Н. Кристофель, В.М. Лисицын, Э.Д. Алукер, С.А. Чернов, А.Ч. Лущик, Е.А. Васильченко, С. Джуманов, М.М. Тайиров 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 нейтральных и заряженных френкелевских дефектов (α ,I-пар) не был полностью выяснен до последнего времени.

Изучение процессов излучательного и безызлучательного распада электронных возбуждений (ЭВ) в пластически деформированных ЩГК стало неотъемлемой частью решения актуальных проблем создания материалов с заданными радиационными свойствами (радиационно-чувствительных и радиационно-стойких). В основе радиационных свойств материалов лежат изменения процессов распада ЭВ при наличии возмущающих факторов. Использование пластической деформации приводит к созданию деформационных дефектов. Как известно из работ Б.И. Смирнова, А.В. Гектина, С.З. Шмурака, Ч.Б. Лущика, Б. Арапова, К. Шункеева и др. (1975-1998), при наличии деформационных вакансионных дефектов процессы излучательного и безызлучательного распада ЭВ могут обладать специфическими особенностями. В связи с этим исследование процессов распада ЭВ в ЩГК, подвергнутых пластической деформации, является актуальной задачей физики твердого тела.

Связь с государственными программами. Работа по теме диссертации выполнялась в соответствии с планами научно-исследовательских работ Ошского государственного университета и по

теме научно-исследовательского проекта № ОФГН 013 2003, финансируемого ГАНИСом при правительстве Кыргызской Республики.

Целью настоящей работы является выяснение микромеханизмов излучательного и безызлучательного распадов собственных и околовакансионных ЭВ с рождением анионных френкелевских дефектов в ЩГК (KBr, KCl, NaF) в широком интервале температур (4,2÷300 К). Для достижения цели работы требовалось создание низкотемпературной экспериментальной установки, позволяющей измерить абсорбционные и люминесцентные характеристики кристаллов, требовалась также разработка специального азотно-гелиевого криостата и наличие множества особо чистых и активированных примесями щелочногалоидных кристаллов.

Научная новизна работы определяется изучением и обобщением для ЩГК в широком диапазоне температур (4,2÷550 К) механизмов излучательного и безызлучательного распадов собственных ЭВ, стартующих из состояний свободных экситонов (СЭ) из электронно-дырочной области, из атомарно автолокализованных экситонных (ААЛЭ) и молекулярно автолокализованных экситонных (МАЛЭ) (при рекомбинации e^- с V_k -центром) состояний с образованием анионных френкелевских дефектов и процессов многостадийного отжига, создаваемых радиацией френкелевских дефектов с помощью вакуумно-ультрафиолетовой (ВУФ-) и термоактивационной спектроскопии облученных кристаллов в области 4,2÷300 К, а также *установлением* закономерностей излучательных и безызлучательных распадов околовакансионных электронных возбуждений.

Практическая ценность работы. Полученные результаты об экситонном и электронно-дырочном механизмах рождения нейтральных и заряженных анионных френкелевских дефектов (АФД) следует учитывать при прогнозировании радиационной устойчивости и чувствительности твердых тел, а результаты исследований излучательного и безызлучательного распадов электронных возбуждений около вакансионных дефектов - при идентификации структуры искомого дефекта.

Основные научные положения, выносимые на защиту:

1. Экспериментальное доказательство эффективного создания долгоживущих нейтральных анионных френкелевских дефектов в KBr и NaF при 4,2 К при атермическом распаде экситонов, а также при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Обнаружение при оптическом создании экситонов в KBr при 4,2 К возникновения пары заряженных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число F,H-пар. При рентгеновском облучении кристаллов NaF при 4,2 К создаются пары нейтральных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число α, I -пар.

2. Обнаружение экситонного и электронно-дырочного механизмов низкотемпературного (4,2 К и 77 К) создания пар нейтральных и заряженных френкелевских дефектов. Объяснение особенностей создания нейтральных и заряженных френкелевских дефектов при 4,2 и 77 К в экситонной области и в области межзонных переходов с привлечением «F,H-подобных» и « V_k+e^- -ных» состояний молекулярно автолокализованных экситонов.

3. Экспериментальное обнаружение создания анионных френкелевских дефектов в KBr и NaF при прямом оптическом создании атомарно автолокализованных экситонов в «урбаховском хвосте» фундаментального поглощения.

4. Обнаружение электронных возбуждений, локализованных около-вакансионных дефектов разного размера и установление их излучательных и безызлучательных (с образованием френкелевских дефектов) каналов распада в KBr и KCl.

5. Установление закономерности расположения спектров возбуждения и излучения электронных возбуждений, локализованных около одиночной анионной вакансии, бивакансий, квартета вакансий и дислокаций в KBr и KCl в зависимости от заряда и размера вакансионного дефекта соответственно.

Личный вклад автора. Высокочувствительная экспериментальная установка, позволяющая регистрировать малые световые потоки, создана автором совместно с М.М.Тайириным. Основные эксперименты осуществлены лично автором. Интерпретация части результатов осуществлена совместно с научным руководителем М.М.Тайириным.

Апробация работы и публикации. Основные результаты по теме диссертации были доложены и обсуждены на следующих конференциях, совещаниях и семинарах: I научно-теоретической конференции молодых ученых Юга республики (Ош, 1989); II Республиканской конференции по физике твердого тела и новых областях ее применения (Караганда, 1990); III Республиканской конференции по физике твердого тела «Физика диэлектриков и полупроводников» (Ош, 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 Всесоюзном семинаре молодых ученых по радиационной физике и химии твердого тела (Львов, 1990); 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); 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); Международной научно-практической конференции «Актуальные вопросы естественных и гуманитарных наук», посвященной 60-летию академика Б. Мурзубраимова (Ош, 2000); Республиканской научно-теоретической конференции посвященной годовщине БатГУ (Кызыл-Кия, 2001); Республиканской конференции «Проблемы образования и науки» (Нарын, 2001); Международной конференции, посвященной 50-летию юбилею ОшГУ (Ош, 2001); Международной конференции, посвященной 50-летию КГПУ (Бишкек, 2002); Международной научно-теоретической конференции «Актуальные проблемы физики, математики и информатики», посвященной 60-летию юбилею профессора Б. Арапова (Ош, 2003); Второй научной международной конференции по радиационной физике (SCORPh-2003, Karakol, 2003); а также научно-теоретических конференциях ученых ОшГУ и БатГУ (Ош, Кызыл-Кия, 1989-2004).

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка использованных источников. Общий объем диссертации 145 страниц, в том числе 89 страниц основного текста, 1 таблица, 45 рисунков и список использованных источников, содержащий 201 наименование.

Краткое содержание работы

В первой главе дается краткий обзор основных экспериментальных и теоретических исследований излучательных и безызлучательных распадов собственных ЭВ в ШГК.

Рассмотрены проявления свободных экситонов и автолокализованных экситонов в спектрах отражения и поглощения, а также краевые и широкополосные люминесценции. Обсуждены механизмы безызлучательного распада экситонов с образованием анионных френкелевских дефектов.

Уделено большое внимание низкотемпературному радиационному созданию стабильного α -I-пар.

Рассмотрены различные виды околопримесных и околовакансионных электронных возбуждений и их особенности при излучательных и безызлучательных распадах в ШГК.

Во второй главе описаны объекты исследования, а также экспериментальные установки, используемые в работе.

Объектами исследований были монокристаллы KBr, KCl и NaF, а также монокристаллы KBr, активированные катионными примесью-гомологами (Na^+). Кристаллы KBr и KCl были выращены по методике (в лаборатории физики ионных кристаллов Ч. Б. Лушик), включающей в

себя пропускание сухого газообразного брома (в случае KBr) или хлора (в случае KCl).

Монокристаллы KBr-Na выращивались по методу Стокбаргера с добавлением в KBr соли NaBr. Соли NaBr также были очищены методом зонной плавки. В изученных кристаллах KBr-Na концентрация Na^+ определялась полукачественным эмиссионным анализом, выполненным в Тартуском Государственном университете. Содержание примесных ионов Na^+ в кристалле составляло 10^3 молярных долей (м.д.).

Монокристаллы NaF выращивались методом Киропулоса в платиновых тиглях в установке, собранной в Институте физики НАН Кыргызской Республики (в лаборатории кристалло-физики Алыбакова), позволяющей вести рост в вакууме (Умурзаков, Денисов, 1985).

Была собрана высокочувствительная экспериментальная установка, которая предназначена для обеспечения достаточно высокого разрешения и однозначной интерпретации оптических спектров исследуемых кристаллов.

Для создания вакансионных дефектов исследуемые образцы были подвергнуты одноосному сжатию на специальной установке по направлению кристаллической оси [100] до $\epsilon=10\%$ со скоростью 0,05 мм/с при различных температурах (300 и 520 К).

Третья глава посвящена рассмотрению особенностей электронных возбуждений с излучением и созданием френкелевских дефектов в бромиде калия и фтористом натрие.

На рис. 1 (см. кр.1) приведен измеренный при 4,2 К спектр поглощения х-облученного кристалла KBr. В спектре видны полосы поглощения F-центров (2,025 эВ), H-центров (3,26 эВ), I-центров (5,35 эВ) и α -центров (6,15 эВ).

На рис.1 (см. кр.2,3) также приведены измеренные нами после облучения KBr при 4,2 К фотонами 7,0 эВ спектр возбуждения α -люминесценции (2,55 эВ) и спектр стимуляции туннельной люминесценции (2,6 эВ). Этот рисунок наглядно демонстрирует, что как и рентгеновское облучение, так и селективное создание экситонов приводит к созданию α - и F-центров.

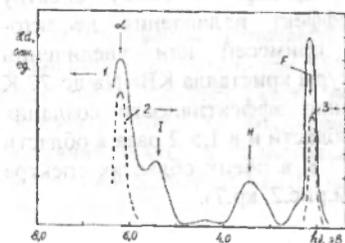


Рис. 1. Спектр поглощения облученных рентгеновской радиацией при 4,2 К KBr (1) по (Ито,1972). Спектры стимуляции α -люминесценции (2) и вспышки свечения 2,6 эВ (3) для облученного при 4,2 К фотонами 7,0 эВ KBr. Стрелками показаны максимумы полос поглощения френкелевских дефектов.

При подсветке в области F-полосы поглощения, облученного ВУФ-радиацией при 4,2 К кристалла KBr, наблюдается характерное свечение 2,6 эВ, спектр стимуляции которого совпадает с F-полосой поглощения с полушириной 0,15 эВ. После облучения в F-полосе при 4,2 К, когда термическая ионизация F-центров сильно заморожена, происходит значительное возрастание α -центров. Это возрастание зарегистрировано по приросту интенсивности спектра стимуляции α -свечения при 4,2 К до и после F-подсветки.

Необходимо было убедиться в том, что для KBr F-подсветка приводит к появлению не только новых α -центров, но и I-центров. Доказательство фотостимулированного превращения F,H-пар в α ,I-пары было проверено следующим образом. После прогрева облученного кристалла до 26 К, когда в нем остается лишь незначительное количество сильноразделенных α - и I-центров, а число F,H-пар только начинает несколько уменьшаться, кристалл вновь охлаждался до 4,2 К. После этого производилась F-стимуляция с регистрацией прироста числа α -центров, которые затем повторно отжигались. Отжиг α -центров показал, что после воздействия на кристалл F-светом в нем вновь возникают α ,I-пары, которые отжигаются в области температур 18÷28 К.

Отметим, что неравенство $h\nu_{\text{тл}} > h\nu_{\text{F}}$ (фотостимулированный в F-полосе спектр туннельной люминесценции F*,H-пар расположен в коротковолновой части F-полосы поглощения) характерно для KBr. Это позволяет считать, что в KBr энергия создания F,H-пары больше, чем энергия образования α ,I-пары, а следовательно, можно заключить, что туннельная перезарядка F,H-пар энергетически выгодна.

Оптическое создание экситонов и электронно-дырочных пар также приводит к возникновению нескольких типов α ,I-пар.

В целях более детального изучения роли экситонов и электронно-дырочных пар в процессе создания френкелевских дефектов были измерены спектры создания F,H- и α ,I-пар в KBr при 4,2 К и KBr-Na при 4,2 и 77 К (см.рис.2).

Следует отметить, что примесные ионы Na^+ в KBr являются самыми эффективными ловушками не только для электронных возбуждений (свечение с максимумом 2,8 эВ), но и для междоузельных 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.2, кр.5,6), т.е. наблюдается эффект подавления дефектообразования кристаллов при введении примесей или увеличении дефектности решетки. Повышение температуры кристалла KBr-Na до 77 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 77 К в обеих областях спектра создаются с одинаковой эффективностью (см.рис.2, кр.7).

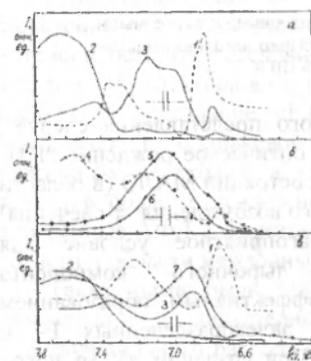


Рис. 2. Спектры отражения (1) и возбуждения свечения синглетных 4,42 эВ (2) и триплетных 2,28 эВ (3) МАЛЭ кристалла KBr при 4,2 К (а) и 77 К (б). Спектры создания близких F,H-пар (4) и α ,I-пар (5,6,7) кристаллов KBr (4,5) и KBr-Na (6,7) при 4,2 К (б) и 77 К (в). Кривая 7 увеличена в 20 раз по сравнению с кривыми 5 и 6. Указаны спектральные ширины щелей монохроматоров

Для объяснения возможностей распада МАЛЭ с рождением АФД следует отдать предпочтение механизму потенциального смещения. Этот механизм особенно эффективен, если учесть, что для многих ЩГК существуют локальные колебания. Развивая эти идеи, Ч. Лушику и А. Лушику (1986) удалось дать обоснованную интерпретацию процесса распада МАЛЭ с рождением АФД, которую назвали «вибронным механизмом» распада экситонов. В работе Брунет, Леунг, Сонг (1985) осуществлено подробное исследование вибронной нестабильности МАЛЭ и показано, что в кристаллах KCl, RbCl и KBr нижайшее состояние МАЛЭ имеет не симметрию D_{2h} , а более низкую симметрию – C_{2v} . Двухгалоидная молекула X_2 -смещена вдоль оси [110] так, что ее центр тяжести расположен в KCl на 20 % ближе к одной из занимаемых ею вакансий, чем к другой. Джумановым (1989) и Ито, Вильямсом (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 соответствует π -состоянию МАЛЭ. Кроме того в этих кристаллах излучательная релаксация π -состояния МАЛЭ в отличие от σ -состояний имеет следующие особенности:

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

Эти факты означают, что π -состояние сильно искажено по сравнению с σ -состоянием МАЛЭ. Такое сильно искаженное нижайшее π -состояние соответствует не центральному положению (off-center состояние) МАЛЭ, имеющему C_{2v} -симметрию, т.е. «F,H-подобных» состояний МАЛЭ, а σ -состоянию МАЛЭ, имеющему D_{2h} -симметрию, т.е. « $V_k + e^-$ -ное» состояние МАЛЭ (см. рис. 3).

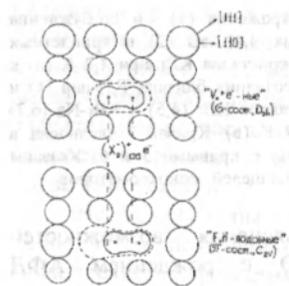


Рис. 3. «F, H-подобные» и « V_k+e^- -ные» модели молекулярно автолокализованных экситонов в ЦГК.

Из такого представления следует, что прямое оптическое рождение «F, H-подобных» состояний МАЛЭ (в области эффективного возбуждения π -свечения) создает благоприятное условие для смещения дырочного компонента МАЛЭ с эффективным образованием близких и далекоразделенных F- и H-центров. При создании « V_k+e^- -ного»

состояния МАЛЭ (в области эффективного возбуждения σ -свечения) образуются в основном близкорасположенные F- и H-центры.

Измеренные спектры создания показывают, что эффективность образования близкорасположенных F- и H-центров в области создания «F, H-подобных» и « V_k+e^- -ных» состояний МАЛЭ примерно одинакова (см. рис. 2, кр. 4).

При туннельной перезарядке близкорасположенных F- и H-центров возникают близкорасположенные α - и I-центры, которые в основном схлопываются с восстановлением решетки. При перезарядке относительно далеко расположенных F- и H-центров образуются долгоживущие α, I -пары. Поэтому эффективность создания α, I -пар в области создания «F, H-подобных» состояний МАЛЭ на порядок выше по сравнению с областью создания « V_k+e^- -ных» состояний МАЛЭ (см. рис. 2, кр. 5).

Введение примесных ионов Na^+ в KBr при 4,2 К привело не только к появлению дополнительной полосы свечения с максимумом 2,8 эВ, но и к уменьшению эффективности образования френкелевских дефектов в области создания «F, H-подобных» и « V_k+e^- -ных» состояний МАЛЭ. Это связано с образованием локализованных экситонов, которые эффективно релаксируются с характерным излучением. Поэтому такие состояния экситонов с меньшей эффективностью распадаются на анионные френкелевские дефекты по сравнению с эффективностью распада экситонов в регулярной решетке кристаллов.

Как видно из рис. 2, при повышении температуры кристалла KBr-Na от 4,2 до 77 К эффективность образования АФД уменьшится. Уменьшение эффективности образования АФД при 77 К связано с термостимулированным движением подвижной части АФД, т.е. междоузельных атомов и ионов галоида, которые схлопываются с комплементарными вакансионными дефектами. При этом «выживают» те дефекты, которые локализируются около примесных ионов Na^+ .

При повышении температуры KBr до 77 К интенсивность σ - и π -свечений МАЛЭ уменьшится более чем на порядок. Несмотря на это интенсивность этих свечений остается на измеримом уровне (см. рис. 2в, кр. 2 и 3). Из спектров возбуждений σ - и π -свечений МАЛЭ KBr при 77 К следует, что создание «F, H-подобных» состояний МАЛЭ при 77 К охватывает в одинаковой степени экситонную область и область межзонных переходов, а « V_k+e^- -ные» состояния МАЛЭ возбуждаются только в области межзонных переходов. Поэтому при 77 К в KBr-Na заряженные АФД создаются с одинаковой эффективностью в экситонной области и области межзонных переходов.

Также нами были проведены низкотемпературные эксперименты, выясняющие характерные особенности излучательного и безызлучательного распада собственных ЭВ с рождением радиационных дефектов и их термического отжига в кристаллах NaF.

Из спектра туннельного свечения при 4,2 К и фотостимулированного свечения, наблюдаемого при подсветке в F-полосе поглощения x -облученного при 4,2 К кристалла, следует, что в NaF доминирует безызлучательный распад АЛЭ с рождением радиационных дефектов (см. рис. 4).

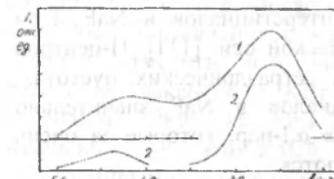


Рис. 4. Спектры туннельной люминесценции при 4,2 К (1) и фотостимулированной в F-полосе поглощения (3,7 эВ) люминесценции (2) x -облученного в течении 60 минут при 4,2 К кристаллов NaF.

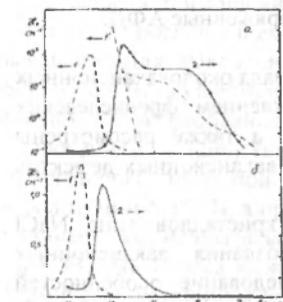


Рис. 5. Спектры поглощения тонкой пленки NaF при 300 К (1а) и 77 К (1б) по (Еби, Тигарден, 1969) и рассчитанные значения коэффициента поглощения при 300 К (1'а) по (Томики, Сайто, 1970). Спектры сздания пиков ТСЛ 350 К (2а) и 120, 180, 240 К (2б) кристалла NaF.

На рис. 5. приведены спектры поглощения NaF при 77 и 300 К по данным (Еби, Тигарден, 1969) и значения коэффициента поглощения NaF при 300 К по (Томики, Сайто, 1970).

степенях деформации КВг (до $\epsilon=4\%$) в спектре поглощения начинает вырисовываться полоса с максимумом 6,35 эВ, что указывает на элементарность этой полосы. При больших степенях деформации КВг ($\epsilon > 10\%$) в спектре поглощения добавочно проявляется широкая неэлементарная полоса с максимумом $\sim 6,65$ эВ. Эта широкая полоса, по нашему мнению, отличается от полосы с максимумом 6,5 эВ и связана с более крупными вакансионными кластерами или дислокациями.

В закаленном КВг спектр возбуждения экситоноподобного свечения, связанного с бивакансией, имеет максимум 6,4 эВ. Возможно, полоса поглощения с максимумом 6,35 эВ в КВг обусловлена поглощением света экситонами около бивакансий, созданных при пластической деформации кристаллов.

Для установления природы полосы поглощения с максимумом 7,1 эВ в КС1 нами был измерен отжиг этой полосы (см. рис.7, кр.2). На рис.7 также приведена зависимость наведенных x -облучением относительных диэлектрических потерь $tg\delta_R/tg\delta_0$, характеризующих содержание в КС1 диполей-релаксаторов, от температуры отжига. При $T > 450$ К потери уменьшаются и отжигаются к 540 К до характерного для необлученного кристалла уровня. Основные диэлектрические потери в x -облученных кристаллах КС1 высокой чистоты (содержание диполей $Me^{2+}V_C^-$ меньше 10^{14} см^{-3}) связываются по (Зайтов, 1979) с бивакансиями $v^+v_C^-$, а их отжиг в области 450-540 К – с их термической диссоциацией. Совпадение температурных интервалов отжига полосы поглощения с максимумом 7,1 эВ и относительных диэлектрических потерь x -облученного кристалла КС1 и сравнение их с данными КВг показывает, что эта полоса поглощения связана с поглощением экситонов около бивакансий.

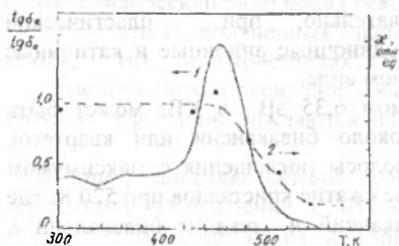


Рис. 7. Температурная зависимость относительных диэлектрических потерь $tg\delta_R/tg\delta_0$, x -облученного при 300 К КС1 (1) по (Зайтов, 1979) и полосы поглощения 7,1 эВ, деформированного при 300 К кристалла КС1 (2).

Прогрев пластически деформированного кристалла КС1 до 540 К привел не только к отжигу полосы поглощения 7,1 эВ, но и появлению полосы поглощения при 7,25 эВ. Эта полоса, как и в КВг, может быть связана с квартетами вакансий.

При возбуждении деформированного кристалла КВг в области 6,35 эВ (см.рис.9, кр.5) в спектре излучения наблюдается новая полоса с максимумом 2,75 эВ (см.рис.10, кр.3). Эта полоса излучения отличается от экситонной люминесценции и α -люминесценции кристалла (см.рис.10,

кр.1 и 2). Максимум спектра возбуждения этой новой полосы излучения находится в области 6,25-6,45 эВ для КВг (см. рис. 9, кр.5). Прогрев деформированного кристалла КВг до 540 К привел к исчезновению этих полос излучения и их возбуждения с соответствующими полосами поглощения. Следовательно, эта полоса излучения соответствует излучательному распаду экситонов около деформационно-созданных бивакансий. Таким образом, обнаружено создание бивакансий в КВг при одноосном сжатии кристаллов.

Для выяснения роли деформационно-созданных бивакансий в процессе создания АФД были измерены спектры создания дефектов при 77 К. За меру числа АФД была принята интенсивность термостимулированной люминесценции при 380-400 К, возникающей при термическом распаде Vr_C^- -центров с последующей рекомбинацией продуктов распада Vr_C^- -центров с электронами F-центров. Электронные возбуждения, созданные ВУФ-радиацией в области 6,1-6,8 эВ недеформированного и деформированного кристалла КВг при дозах радиации 10^9-10^{10} фотон/см², распадаются на радиационные дефекты (рис. 8, кр. 3,4). Образование дефектов в области создания экситонов около бивакансий связано с захватом подвижных Н-центров, созданных при распаде экситонов, деформационно-созданными бивакансиями кристаллов. Захват Н-центров в бивакансиях является энергетически выгодным. По расчету (Гектин, 1989), в этом случае действительно происходит выигрыш энергии -1,85 эВ. Поэтому, в спектре создания френкелевских дефектов деформированного кристалла КВг, в области образования бивакансий наблюдается рост эффективности образования радиационных дефектов (см. рис. 8, ср. кр. 3 и 4). На рис. 8. также приведены для сравнения спектры отражения и края фундаментального поглощения, деформированного при 300 К и измеренного при 77 К кристалла КВг.

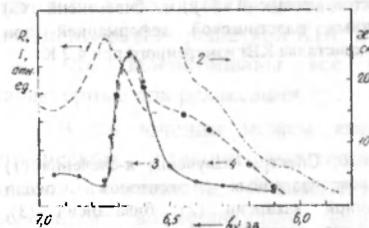


Рис. 8. Спектры отражения (1) и создания анионных френкелевских дефектов (3,4) деформированного при 300 К (1,4) и недеформированного (3) КВг при 77 К. Разностный спектр длинноволнового края собственного поглощения деформированного и недеформированного КВг (2).

В пластически деформированном кристалле КВг ВУФ-излучение наряду с экситонными возбуждениями, автолокализованными в регулярных узлах решетки (e^+), создает также экситоны, локализованные около одиночных анионных вакансий (e^- а-центры), бивакансий (e_0^+), квартетов вакансий (e_4^+) и

дислокаций (e°). Бивакансии, квартеты вакансий и дислокации названы нами b-, k- и d-центрами, соответственно, по аналогии с α -центрами. На рис. 9, 10 для кристалла KBr, приведены спектральные характеристики α -, b-, k-, d-центров. Спектры возбуждения и излучения экситонов, локализованных около бивакансий, квартетов вакансий и дислокации, созданных в кристаллах предварительной пластической деформацией, были выделены нами при 4,2 К с применением селективного ВУФ-возбуждения.

Общая закономерность заключается в том, что во всех изученных нами кристаллах величина сдвига максимумов полос поглощения и возбуждения (Δ) от положения e° уменьшается в ряду $e^{\circ} \rightarrow e_a^{\circ} \rightarrow e_b^{\circ} \rightarrow e_c^{\circ}$ (см. рис.9). Максимальное значение Δ в KBr, вызванное наличием анионной вакансии ($\Delta_a = e_a^{\circ} - e_a^{\circ}$), находится в пределе $\Delta_a = 0,66$ эВ, в случае бивакансии несколько меньше: $\Delta_b = 0,46$ эВ; для квартетов вакансий еще меньше: $\Delta_k = 0,31$ эВ; а для дислокации - самое минимальное: $\Delta_d = 0,16$ эВ. Такие же результаты были получены и для деформированного кристалла KCl.

Эту закономерность разумно связать с величиной заряда вакансионного дефекта. Действительно, оптический переход в e_a° происходит в поле точечного дефекта с эффективным зарядом +1. В b-центре заряд анионной вакансии частично скомпенсирован зарядом катионной вакансии и оптический переход осуществляется в поле диполя. В случае k-центра заряд скомпенсирован еще больше и электрическое поле, окружающее близлежащие ионы галогена, близко к таковому для регулярной решетки. С дальнейшим увеличением размера вакансионного

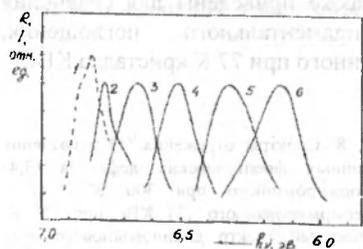


Рис. 9. Спектры отражения при 4,2 К (1) и возбуждения π -свечения (2), α -свечения (6) и свечения экситонов около дислокации (3), квартетов вакансий (4) и бивакансий (5) созданных пластической деформацией при 300 К кристалла KBr измеренного при 4,2 К

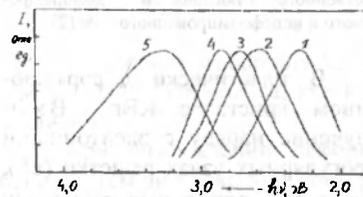


Рис. 10. Спектры излучения π -свечения (1) автолокализованных экситонов около анионной вакансии (2), бивакансий (3), квартетов вакансий (4) и дислокации (5) кристаллов KBr при 4,2 К.

уменьшиться. Для поверхности, которую можно рассматривать как предельный случай вакансионного дефекта, значение сдвига оценено Саксом (1980) в пределах 0,1-0,15 эВ и может накладываться со случаем d-центра, потому что сдвиг в случае дислокации составляет 0,16 эВ.

Анализ спектров излучения α -, b-, k- и d-центров в кристалле KBr может дать объяснение тому, как происходит в этом кристалле излучательный распад электронных возбуждений. Спектры излучения α -, b-, k- и d-центров расположены в спектральной области π -свечения автолокализованного экситона, имеющего структуру $(X, +e)$ -центров. Нами не было зарегистрировано какое-либо свечение, аналогичное σ -свечению экситона, искаженного вакансионными дефектами. Наблюдается существенный сдвиг спектров излучения α -, b-, k- и d-центров в KBr и KCl в высокоэнергетическую сторону в ряду $\alpha \rightarrow b \rightarrow k \rightarrow d$ с соответствующим уменьшением стоксовых потерь - S_R (см. рис. 10). Это выглядит вполне естественным, поскольку с ростом размера вакансионного дефекта $\alpha \rightarrow b \rightarrow k \rightarrow d$ уменьшается число кристаллических колебаний, с которыми в ходе релаксации может взаимодействовать околывакансионное электронное возбуждение.

Величины относительно стоксовых потерь для кристалла KBr составляют в ряду для e_a° : $S_R(a) = 0,59$; для e_b° : $S_R(b) = 0,57$; для e_c° : $S_R(k) = 0,55$; для e_d° : $S_R(d) = 52$.

Таким образом, если известны величины сдвига максимумов спектра возбуждения (Δ) от значения e° и величина относительно стоксовых потерь (S_R), то при сопоставлении этих данных с данными вакансионных дефектов в KBr и KCl, обнаруженных нами, можно идентифицировать структуры искомого дефекта или центра в KBr и KCl.

В качестве примера могут служить околупримесные электронные возбуждения $e^{\circ}(Na)$ в кристалле KBr ($\Delta_{Na} = 0,12$ эВ и $S_R \approx 0,58$). Малые значения Δ находятся в соответствии с тем, что эффективный заряд Na^+ скомпенсирован решеткой KBr, а большое значение S_R свидетельствует о том, что задействованы все колебания кристаллической решетки, характерные для релаксации e_a° .

В заключении можем констатировать, что в KBr и KCl при оптическом создании экситонов, локализованных около одиночной анионной вакансии, бивакансии, квартета вакансий и дислокации, основным возмущающим фактором решетки является заряд вакансионного дефекта, а размер вакансионного дефекта прямо влияет на процесс излучательного распада экситонов.

дефекта, т.е. образованием дислокации, сдвиг полосы поглощения и возбуждения, обусловливаемой дислокацией, должен еще

З а к л ю ч е н и е

В результате комплексного исследования спектров отражения и поглощения недеформированного и деформированного монокристаллов, спектров собственной и околывакансионной фотолюминесценции и спектров ее возбуждения, кинетики радиационного и деформационного создания дефектов и спектров создания ВУФ-радиацией дефектов и отжига созданных френкелевских дефектов, сопровождаемого термостимулиро-ванной люминесценцией, нами были сделаны следующие основные

В ы в о д ы:

1. Пары нейтральных френкелевских дефектов в KBr и NaF при 4,2 К эффективно создаются при атермическом распаде экситонов, а также при рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. При оптическом создании экситонов в KBr при 4,2 К возникают пары заряженных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число F,H-пар. При рентгеновском облучении кристаллов NaF при 4,2 К создаются пары нейтральных френкелевских дефектов, число которых значительно превышает число α -I-пар.
2. При рекомбинации электронов с релаксированными дырками в KBr при 4,2 К эффективность создания заряженных френкелевских дефектов на порядок меньше, чем при распаде оптически созданных экситонов. Повышение температуры кристалла KBr от 4,2 до 77 К приводит к уменьшению эффективности дефектообразования по всему спектру. При этом заряженные френкелевские дефекты создаются с одинаковой эффективностью в экситонной области и в области межзонных переходов. Особенности различия эффективности создания нейтральных и заряженных френкелевских дефектов при 4,2 и 77 К впервые объяснены «F,H-подобными» и « V_k+e -ными» состояниями молекулярноавтолокализованных экситонов.
3. Впервые осуществлена возможность создания нейтральных френкелевских дефектов в KBr и NaF при прямом оптическом создании атомарно автолокализованных экситонов в «урбаховском хвосте» фундаментального поглощения и объяснен распад атомарно автолокализованных экситонов с рождением нейтральных френкелевских дефектов.
4. Эксперименты по пластической деформации ($\epsilon \approx 10\%$) кристаллов KBr и KCl позволяют увеличить число бивакансий в кристаллах и выделить абсорбционным и люминесцентным методами при 77 К

области поглощения экситонов около бивакансии, лежащие между полосами поглощения экситонов локализованных около анионных вакансий и собственным поглощением при 6,35 эВ и 7,1 эВ, соответственно. Для этих кристаллов впервые удалось выделить при 77 К новые полосы люминесценции, соответствующие излучательному распаду электронных возбуждений около бивакансий (2,75 эВ в KBr; 3,5 эВ в KCl) и измерены спектры возбуждения этих излучений.

5. Показано, что возбуждение деформированных кристаллов KBr фотонами в области поглощения около бивакансий, кроме излучательного распада испытывает также безызлучательный распад с образованием нейтральных френкелевских дефектов. Впервые измерен спектр создания нейтральных френкелевских дефектов в деформированном кристалле KBr.
6. В деформированном кристалле KBr впервые зарегистрированы новые полосы излучения с максимумами 2,85 и 3,2 эВ, которые были приписаны излучению экситонов около квартетов вакансий (2,85 эВ), возбуждаемых в области спектра 6,5 эВ, расположенного между полосами собственного поглощения и поглощения экситонов, локализованных около бивакансий и излучению экситонов вблизи дислокации (3,2 эВ), возбуждаемых в области спектра 6,65 эВ, расположенного между собственным поглощением и поглощением экситонов, локализованных около квартета вакансий.
7. В KBr и KCl при оптическом создании экситонов, локализованных около одиночной анионной вакансии, бивакансий, квартета вакансий и дислокации, основным возмущающим фактором решетки является заряд вакансионного дефекта, а размер дефекта прямо влияет на процесс излучательного распада экситонов.

Основное содержание диссертации отражено
в следующих публикациях автора:

Научные статьи:

1. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание френкелевских дефектов в одноосном сжатом монокристалле КВг. // Материалы II Республиканской конференции по физике твердого тела «Физика диэлектриков и полупроводников». - Ош, 1990. - С.127-131.
2. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание дефектов в деформированном кристалле КВг.: Физика Твердого Тела. - Ленинград, 1991. - Т. 33. - В.9. - С.2775-2777.
3. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Поглощение и люминесценция кристаллов КВг и КСl, подвергнутых одноосному сжатию.: Журнал Прикладной Спектроскопии. - Минск, 1991. - Т.55. В.5. -С.864-866.
4. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Люминесценция деформированного кристалла КВг.: Физика Твердого Тела. - Ленинград, 1993. - Т.35. - С.2917-2921.
5. 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. // Научные труды Ошского Госуниверситета. Физ.-мат.науки. В.1. - Ош, 1995. - С.79-84.
6. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Осмоналиев К. Излучательный и безызлучательный распад электронных возбуждений в фторидах щелочных металлов. // Научные труды технологического университета «Дастан». - Бишкек, 1997. - С. 6-29.
7. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Кошуев А.Ж. Распад околопримесных электронных возбуждений в ЦГК с катионными примесями-гомологами. // Вестник ОшГУ, сер. физ.-мат. наук, 2001. - №3. - С.281-286.
8. Кадыров К.С., Кошуев А.Ж., Тайиров М.М. Электронные возбуждения и радиационные создания френкелевских дефектов в NaF.// Материалы международной конференции «Модернизация высшей школы в переходный период: состояние и перспективы» к 50 летию КГПУ им. Арабаева. -Бишкек, 2002. т.1. - с. 182-187.
9. Кадыров К.С. Механизмы создания анионных френкелевских дефектов в экситонной области и в области межзонных переходов в ЦГК. // Вестник КРСУ, - Бишкек, 2003. - Т. 3. -№5. - С. 48-52.
10. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Оптическое проявление и распад околовакансионных возбуждений в КВг. // Вестник ОшГУ. Серия физ.-мат. наук, 2003. - №6. - С. 81-88.

Тезисы:

1. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Распад собственных низкоэнергетических электронных возбуждений на френкелевские дефекты в ЦГК:Тезисы докладов II Республиканской конференции по физике твердого тела и новые области ее применения. - Караганда, 1990. -С.166.
2. ТайировМ.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.
3. Кадыров К.С., Жумабеков З. А., Тайиров М. М. Создание вакансионных дефектов при одноосном сжатии кристаллов КВг: Тезисы докладов I Всесоюзного семинара молодых ученых «Радиационная физика и химия твердого тела». - Львов, 1990. - С.18.
4. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Жегичгалоиддик кристаллдардагы төмөнкү энергетикалык экситондордун дефекттерге ажыроосу: Жаш окумуштуулардын жана окутуучулардын физика боюнча I Жумурияттык конференциясынын докладдарынын тезистери. - Фрунзе, 1990. -Б.133-134.
5. Тайиров М.М., Жумабеков З.А., Кадыров К.С. Деформацияланган КВг кристаллындагы радиациялык дефекттерди пайда кылуу: Жаш окумуштуулардын жана окутуучулардын физика боюнча I Жумурияттык конференциясынын докладдарынын тезистери. - Фрунзе, 1990. Б.57-59.
6. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Люминесценция и создание дефектов при распаде экситонов около бивакансии в КВг: Тезисы докладов Всесоюзной конференции по люминесценции, посвященной 100-летию со дня рождения академика С.И. Вавилова. - Москва, 1991. - С.161.
7. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Создание бивакансии и ее спектральные характеристики в КВг и КСl: Тезисы докладов I Региональной конференции по радиационной физике твердого тела. - Самарканд, 1991. - С.275-276.
8. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Жумабеков З.А. Излучательный распад околовакансионных электронных возбуждений в ЦГК: Тезисы докладов I Региональной конференции по радиационной физике твердого тела. - Самарканд, 1991. - С.268.
9. Тайиров М.М., Кадыров К.С., Васильченко Е.А., Осмоналиев К. Низкотемпературная люминесценция кристаллов KI-Li: Тезисы докладов II Всесоюзного семинара молодых ученых «Радиационная физика и химия твердого тела». - Рига, 1991. - С.10.

10. Тайиров М.М., Жумабеков З.А., Кадыров К.С. Люминесценция и создание дефектов в KCl с катионно-гомологическими примесями : Тезисы докладов VIII Международной конференции по радиационной физике и химии неорганических материалов РФХ-8. - Томск, 1993. - С.105.
11. 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.
12. Тайиров М.М., Кадыров К.С. Механизмы распада электронных возбуждений с образованием анионных френкелевских дефектов ЦГК.: Тезисы докладов VI Международной конференции «Радиационные гетерогенные процессы». - Кемерово. 1995. - С.63-64.
13. Кадыров К. С. Особенности создание радиационных дефектов в ЦГК при распаде электронных возбуждений в урбаховском хвосте фундаментального поглощения: Тезисы докладов международной научно-практической конференции «Современные методы и средства информационных технологий». - Ош. 1995. - С. 88.
14. Кадыров К.С., Тайиров М.М. Оптические характеристики околывакансионных электронных возбуждений в ЦГК. // Труды международной научной конференции. – SCORPh, Каракол, 2003. - С.75-76.

РЕЗЮМЕ

Кадыров Кудайберди Сайдиевич

Распад собственных и околывакансионных электронных возбуждений в KBr, KCl и NaF

(специальность: 01.04.18.-кристаллография, физика кристаллов)

Ключевые слова: щелочногалоидные кристаллы, электронные возбуждения, вакансии, радиационно-чувствительный, радиационно-устойчивый, излучения и создания, механизмы, пластическая деформация, термический отжиг, распад экситонов.

Объектами исследования были монокристаллы KBr, KCl и NaF, а также монокристаллы KBr, активированные катионами примесями-гомологами (Na⁺).

Цель работы: Выяснение микромеханизмов излучательного и безызлучательного распада собственных и околывакансионных электронных возбуждений с рождением анионных френкелевских дефектов в щелочногалоидных кристаллах в широком интервале температур (4,2÷300 K).

В диссертации изложены результаты исследований особенности и закономерности излучательных и безызлучательных распадов собственных и околывакансионных электронных возбуждений. Определены основные возмущающие факторы решетки в момент взаимодействия электромагнитного излучения и на их процесс излучательного распада. Установлены закономерности расположения спектров возбуждения (поглощения) и излучения в зависимости от заряда и размера вакансионного дефекта.

РЕЗЮМЕ

Кадыров Кудайберди Сайдиевич

*KBr, KCl и NaF кристалларындагы өздүк жана
вакансиялардын жака белиндеги электрондук дүүлүгүүлөрдүн
ажыроосу*

*(адистиги: 01.04.18.-кристаллография, кристаллдар
физикасы)*

Ачкыч сөздөр: жегичгалоиддик кристаллдар, электрондук дүүлүгүүлөр, вакансия, радиациялык-сезгичтүүлүк, радиациялык-туруктуу, нурдануу жана пайда кылуу, механизм, пластикалык деформация, термикалык жоюлуу, экситондордун ажыроосу.

Изилдөө объектилери болуп KBr, KCl жана NaF, ошондой эле (Na⁺) катиондук кошулма-гомологу менен активдештирилген KBr кристаллы эсептелет.

Ишти максаты: KBr, KCl жана NaF жегичгалоиддик кристаллдарында температуранын чоң интервалында (4,2÷300 K) өздүк жана вакансиялардын жака белиндеги электрондук дүүлүгүүлөрдүн нурданып жана нур чыгарбай ажыроо менен аниондук френкелдик дефектердин пайда болуусунун микромеханизмин аныктоо.

Диссертацияда өздүк жана вакансиялардын жака белиндеги электрондук дүүлүгүүлөрдүн нурданып жана нур чыгарбай ажыроосунун өзгөчөлүктөрү жана закон ченемдүүлүктөрүнүн изилдениш жыйынтыктары берилген. Өз ара аракеттенишүү моментиндеги электромагниттик нурдануунун жана алардын нурданып ажыроо процессине түздөн-түз таасир этүүчү решетканын фактору аныкталды. Дүүлүгүү (жугулуу) жана нурдануу спектрлеринин вакансиялык дефектердин зарядынан жана өлчөмүнөн көз каранды жайгашуусу жана закон ченемдүүлүгү тастыкталды.

Summary

Kadyrov Kudaiberdi Saidievich

Decay of own and near vacancional excitation in KBr and KCl and NaF (specialty: 01.04.18 – crystallography, physics crystals).

Key words: alkalinehaloid crystals, electron excitation, vacancy, radiation-sensible, radiation-steady, emanation and creation, mechanism, plastic deformation, termite annealing, decay of excitons.

Investigation objects are monocrystals KBr, KCl and NaF also monocrystals KBr which activated with cationus dash-homologue (Na⁺).

The aim of the work: Clear up the micromechanisms of emanative and non-emanative and near vacancional electron excitation by birth of anion frenkel defects on alkaline haloid crystals in a wide interval temperature (4,2 ÷ 300 K).

The results of investigation of peculiarities and appropriateness of emanative and non-emanative decay of own and near vacancional electron grating in the moment of electro-magnetic emanation and the emanative decay process. Spectra excitation disposition appropriateness depending on charge and size of vacancional defect was established.

РАСПАД СОБСТВЕННЫХ И ОКОЛОВАКАНСИОННЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В KBr, KCl и NaF

— Автореферат —

Подписано в печать 15.02.2005.

Формат: 60x84 1/16
Заказ: №5

Объем: 1,75 п.л.
Тираж: 100 экз.

ОшГУ, Издательский центр "Билим"
г. Ош, ул. Ленина, 331, каб.135., тел.: 7 20.61

*Издательский
Центр*