

УДК 53: 535.37: 539.3 (575.2) (04)

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ИЗЛУЧАТЕЛЬНОГО РАСПАДА ЭЛЕКТРОННЫХ ВОЗБУЖДЕНИЙ В ДЕФОРМИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ KBr И KCl

М.М. Тайиров – докт. физ.-мат. наук,

К.С. Кадыров – канд. физ.-мат. наук

There were given the results of investigation peculiarities and appropriateness of radiate decay of nearvacancive electron excitation. There were defined the main disturbing factors grating at the moment of Interoperation electro-magnetic radiation and to their process of radiate decay. There were established the appropriateness location of spectra excitation (absorption) and radiation depending on charge and size of vacansive defect.

Пластическая деформация кристаллов типа NaCl является наиболее эффективным способом создания вакансионных дефектов в кристалле [1]. Нами проводилось исследование особенностей оптического и люминесцентного проявления анионных вакансий, бивакансий, квартетов вакансий и дислокаций при одноосном сжатии кристаллов. Спектры отражения деформированного и недеформированного KBr при 77 К представлены на рис.1б, кр1,2. При сравнении этих данных видно, что максимумы спектров отражения совпадают между собой. Это означает, что одноосное сжатие кристаллов до 10% не приводит к изменению параметров кристаллической решетки. На рис. 1а, кр. 1, 3 также приведены спектры отражения и поглощения кристаллов KBr при 4,2 К для определения экситонных резонансов и края фундаментального поглощения.

В спектрах длинноволнового края, измеренного при 77 К собственного поглощения кристаллов KBr, деформированного при 300 К, возникают слабо выраженные полосы поглощения с максимумами 6,1 и 6,35 эВ (см. рис. 1б, кр. 5), а также и для деформированного кристалла KCl возникают полосы поглощения с максимумами 6,9 и 7,1 эВ.

Спектральные характеристики анионных вакансий в KBr не совпадают со спектрами свечения и возбуждения дефектов, ответственных за полосы поглощения с максимумом 6,1 эВ, деформированного KBr. Следует отметить, что энергия миграции одиночных анионных и катионных вакансий в KBr составляет 0,84–0,92 эВ по [2]. Это означает, что одиночные анионные и катионные вакансии при комнатной температуре являются подвижными и неустойчивыми дефектами. Следовательно, при пластической деформации кристалла при 300 К одиночные анионные и катионные вакансии создаются, но не “выживают” в изолированном виде.

Полоса поглощения с максимумом 6,35 эВ в KBr может быть связана с поглощением экситонов около бивакансии или квартетов вакансий. Для выяснения природы полосы поглощения с максимумом 6,35 эВ в KBr осуществлялось одноосное сжатие кристаллов при 520 К, где происходит образование квартетов вакансий и стекание бивакансий к дислокациям. Действительно, в спектре поглощения KBr, деформированного при 520 К, не возникает полоса поглощения с максимумом 5,35 эВ, а происходит увеличение фона спектра поглоще-

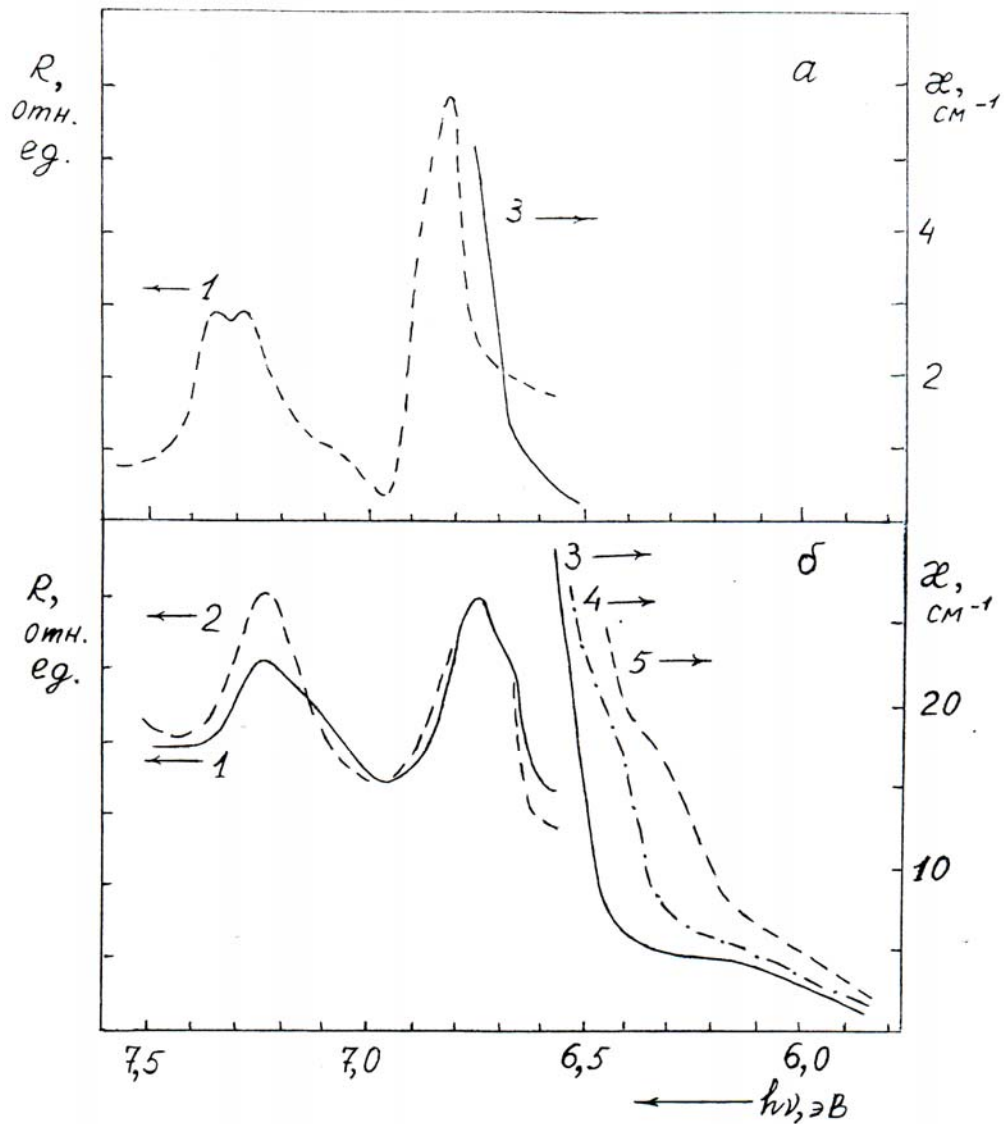


Рис. 1. Спектры отражения (1, 2) и поглощения длинноволнового края собственного поглощения (3–5) недеформированного (1, 3) и деформированного до 10% при 300 (2,5) и 520 К (4) кристаллов КВг при 4,2 К (а) и 77 К (б).

ния и начинает вырисовываться неярко выраженная полоса с максимумом $\sim 6,5$ эВ. Эта полоса может быть связана с квартетами вакансий, которые термически устойчивы до 520 К. При больших степенях деформации КВг ($\epsilon > 10\%$) в спектре поглощения добавочно проявляется широкая элементарная полоса с максимумом $\sim 6,65$ эВ. Эта широкая полоса, по нашему мнению, отличается от полосы с мак-

симумом 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 КСІ нами был измерен отжиг этой полосы (см. рис. 2 кр. 2). На рис.2 также приведена зависимость наведенных х-облучением относительных диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_R/\text{tg}\delta_0$, характеризующих содержание в КСІ 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 х-облученных кристаллах КСІ высокой чистоты (содержание диполей $\text{Me}^{2+} \nu_c^-$ меньше 10^{14}см^{-3}) связываются по [3] с бивакансиями $\nu_a^+ \nu_c^-$, их отжиг в области 450–540 К – с их термической диссоциацией. Совпадение температурных интервалов отжигов полосы поглощения с максимумом 7,1 эВ и относительных диэлектрических потерь х-облученного кристалла КСІ и сравнение их с данными КВг показывает, что эта полоса поглощения связана с поглощением около бивакансий.

Прогрев пластически деформированного кристалла КСІ 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. 3, кр. 5) в спектре излучения наблюдается новая полоса с максимумом 2,75 эВ (см. рис. 4, кр. 3). Эта полоса излучения отличается от экситонной люминесценции и α -люминесценции кристалла (см. рис. 4. кр. 1 и 2). Максимум спектра возбуждения этой новой полосы излучения находится в области 6,25–6,45 эВ для КВг (см. рис. 3, 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.

В пластически деформированном кристалле КВг ВУФ-излучение наряду с экситонными возбуждениями, автолокализованными в регулярных узлах решетки (e_r^0), локализованные около одиночных анионных вакансий (e_a^0 α -центры), бивакансий (e_b^0), квартетов вакансий (e_k^0) и дислокаций (e_d^0). Бивакансии, квартеты вакансий и дислокации названы нами b-, k- и d-центрами, соответственно, по аналогии с α -центрами. На

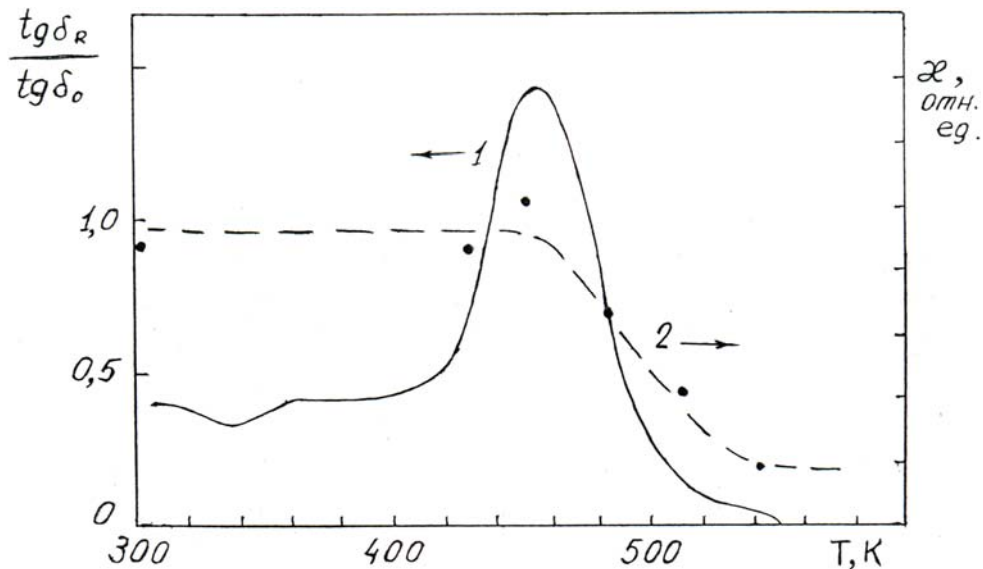


Рис. 2. Температурная зависимость относительных диэлектрических потерь $\text{tg}\delta_R/\text{tg}\delta_0$ х-облученного при 300 К КСІ (1) по [3] и полосы поглощения 7,1 эВ, деформированного при 300 К кристалла КСІ (2).

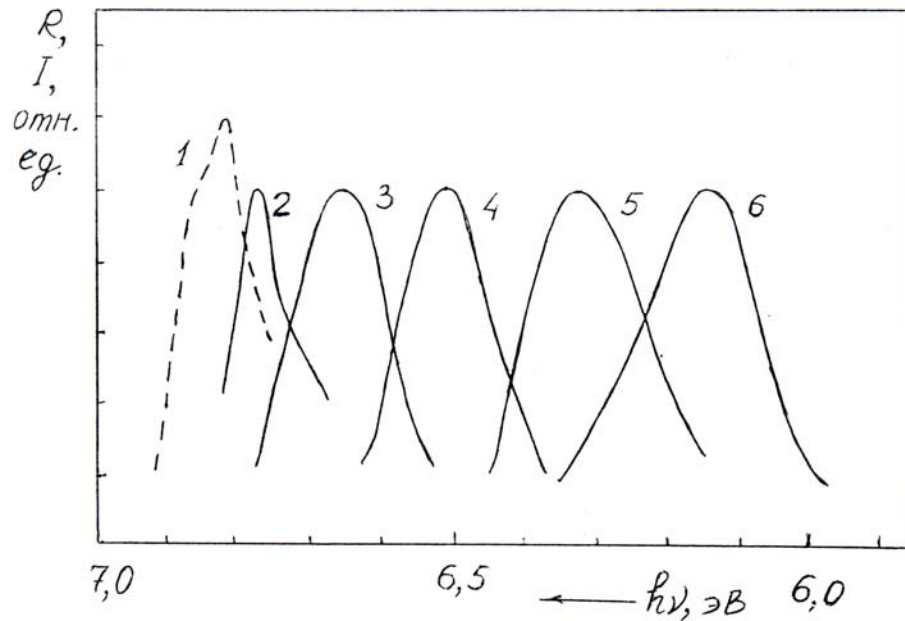


Рис. 3. Спектры отражения при 4,2 К (1) и возбуждения π -свечения (2), α -свечения (6) и свечения экситонов около дислокации (3), квартетов вакансий (4) и бивакансий (5), созданных пластической деформацией при 300 К кристалла КВг, измеренного при 4,2 К.

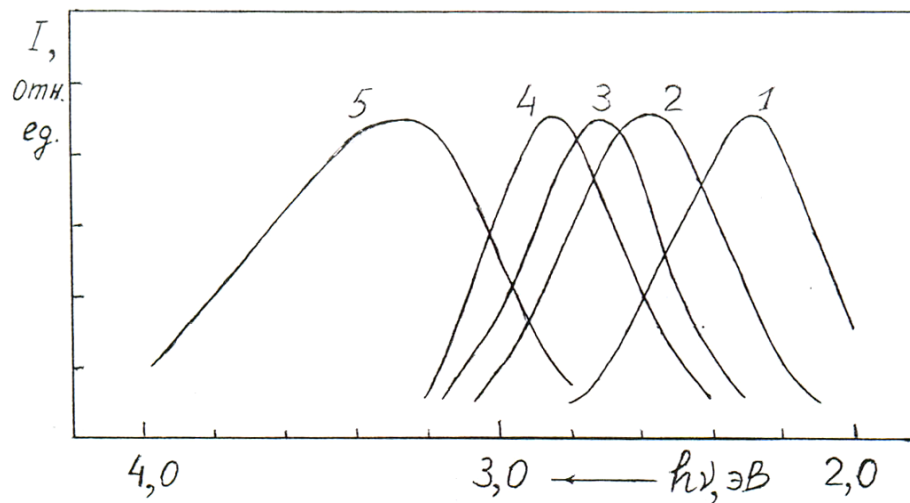


Рис. 4. Спектры излучения π -свечения (1) автолокализованных экситонов около анионной вакансии (2), бивакансий (3), квартетов вакансий (4) и дислокации (5) кристаллов КВг при 4,2 К.

рис. 3, 4 для кристалла КВг 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_r^0 уменьшается

ся в ряду $e_a^o \rightarrow e_b^o \rightarrow e_k^o \rightarrow e_d^o$ (см. рис. 3). Максимальное значение Δ в КВг, вызванное наличием анионной вакансии ($\Delta_a = e_r^o - e_a^o$), 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: $\Delta_b = 0,16$ эВ. Такие же результаты были получены и для деформированного кристалла КСІ.

Эту закономерность разумно связать с величиной заряда вакансионного дефекта. Действительно, оптический переход в e_a^o 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 дефекта, т.е. образованием дислокации, сдвиг полосы поглощения и возбуждения, обусловливаемой дислокацией, должен еще уменьшиться. Для поверхности, которую можно рассматривать как предельный случай вакансионного дефекта, значение сдвига оценено Саксом [4] 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 КВг 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 $(X_2^+e^-)^*$ -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 КВг и КСІ в высокоэнергетическую сторону в ряду $\alpha \rightarrow b \rightarrow k \rightarrow d$ с соответствующим уменьшением стоксовых потерь – S_R (см. рис. 4). Это выглядит вполне естест-

венно, 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 КВг составляют в ряду e_a^o : $S_R(\alpha) = 0,59$; для e_b^o : $S_R(b) = 0,57$; для e_k^o : $S_R(k) = 0,55$; для e_d^o : $S_R(d) = 52$.

Следовательно, если известны величины сдвига максимумов спектра возбуждения (Δ) от значения e_r^o и величина относительно стоксовых потерь (S_R), то при сопоставлении этих данных с данными вакансионных дефектов в КВг и КСІ, обнаруженных нами, можно идентифицировать структуры искомого дефекта или потерь в КВг и КСІ.

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

Таким образом, можно констатировать, что в КВг и КСІ 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.

Литература

1. Тяпунина Н.А., Целебровский А.Н. // Кристаллография. – 1973. – Т. 18. – № 3. – С. 649–650.
2. Луцик Ч.Б., Луцик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – С. 264.
3. Гиндина Р.И., Заитов Ф.Н., Исмаилов Ш.И. и др. // Труды ИФ АН ЭССР. – Т. 51. – С. 125–142.
4. Саке Т. Электронные состояния на поверхности (110) галоидов цезия // Изв. АН ЭССР. Физика, математика. – 1980. – Т. 29. – № 1. – С. 55–65.