

УДК 535.37 : 548.0

© 1992

## РОЛЬ ВАКАНСИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ CsJ

Гектин А. В., Ширан Н. В., Серебрянный В. Я., Кудин А. М., Чаркина Т. А.

Исследованы особенности люминесценции деформированных кристаллов CsJ. Показано, что главную роль в усилении свечения в области 430—530 нм играют вакансионные центры, причем их структура и особенности локализации электронных возбуждений определяют спектральные характеристики люминесценции.

Известно, что процесс релаксации электронных возбуждений чувствителен к наличию в кристаллах как примесных [1], так и собственных дефектов (прежде всего вакансионного типа [1, 2]). Соответствующие проявления имеют место и при безызлучательном распаде возбуждений (например, увеличение эффективности образования различных центров окраски (ЦО)), и в ходе излучательной релаксации. Соотношение вкладов этих каналов диссипации энергии в ряду щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК), от фторидов к иодидам, непрерывно изменяется в пользу второго. Так, если в KCl возможность обнаружения фотолюминесценции на фоне образования ЦО затруднена [3], то уже в KJ экситонная люминесценция вблизи точечных дефектов имеет более четко выраженный характер [4]. Кристаллы CsJ отличаются высокой радиационной стойкостью и эффективной излучательной способностью. Это делает их удобным объектом для изучения роли собственных точечных дефектов в люминесценции ЩГК, что и явилось целью настоящей работы.

Исследовались монокристаллы CsJ, выращенные методом Киропулоса в контролируемой атмосфере. Для деформирования использовались образцы, ориентированные вдоль  $\langle 110 \rangle$  и вдоль  $\langle 100 \rangle$  (направление, запрещающее легкое скольжение). Деформация до различных степеней деформации ( $\epsilon$ ) проводилась на испытательной машине «Инстрон» при комнатной температуре со скоростью  $1.2 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Для измерения спектров люминесценции и возбуждения использовались дейтериевая лампа ДДС-250, монохроматоры МДР-2 и МДР-23, фотумножитель ФЭУ-100. Источником гамма-излучения служил  $^{241}\text{Am}$  (60 кэВ, 5 Ки). Спектры отнормированы на чувствительность установки.

На рис. 1 приведены спектры радиолуминесценции деформированных до различных величин  $\epsilon$  кристаллов CsJ. По мере увеличения  $\epsilon$  интенсивность свечения ( $I$ ) растет приблизительно как  $I \sim \epsilon^{2/3}$ . Аналогичная зависимость  $I(\epsilon)$  характерна и для накопления в ЩГК вакансий деформационного происхождения [5], что указывает на корреляцию с присутствием в кристалле такого рода дефектов. Наиболее наглядно это видно в случае сжатия вдоль  $\langle 110 \rangle$ , когда деформация локализуется в относительно узких полосах сброса. При этом свечение наблюдается только внутри области полос сброса, т. е. только в тех местах, где имело место скольжение дислокаций. Поскольку при комнатной температуре подвижны как анионные ( $v_a^-$ ), так и катионные ( $v_c^+$ ) вакансии, то речь может идти об их

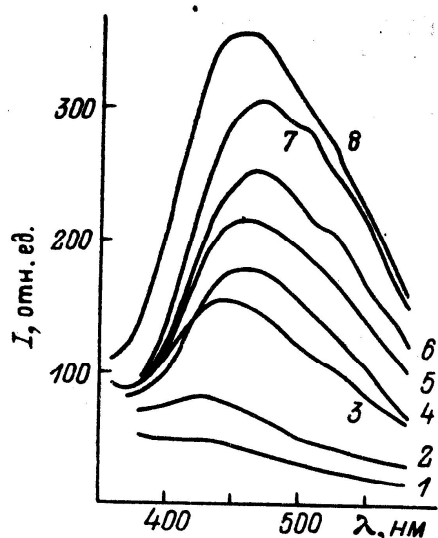


Рис. 1. Спектры радиoluminesценции кристаллов CsJ, деформированных до различных величин  $\epsilon$ , %: 1 — исходный образец, 2 — 1, 4 — 3, 5 — 7, 6 — 8.5, 7 — 11, 8 — 17, 3 — старение образца ( $\epsilon = 17\%$ ) в течение 40 дней; 300 K.

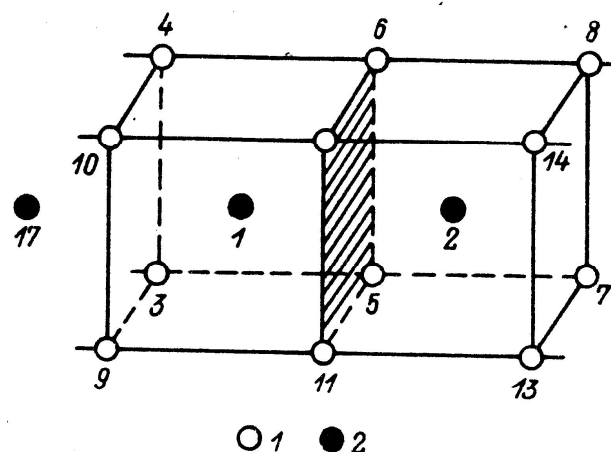


Рис. 2. Схема расположения вакансий в простейшем кластере в решетке CsJ: 1 — анионные 2 — катионные узлы кристаллической решетки.

парах — дивакансиях ( $v_a^+ v_c^-$ ) или более сложных формированиях. При  $\epsilon \approx 14\%$  зависимость  $I(\epsilon)$  выходит на насыщение. Это связано с тем, что в кристалле наряду с рождением вакансий движущимися дислокациями все большую роль начинает играть поглощение вакансий новыми дислокациями. Кроме того, с ростом  $\epsilon$  наблюдается тенденция образования и роста вакансионных кластеров [6], также ограничивающих возможности накопления точечных дефектов. Гипотеза о «вакансионной» природе синей люминесценции в кристаллах CsJ была высказана в [7], однако в значительной мере она носила качественный характер. Для дополнительной проверки этой гипотезы были проведены опыты по введению в CsJ вакансий иными путями. Во-первых, были выращены монокристаллы, легированные ионами бария. Вследствие образования комплексов  $Ba^{2+} v_c^-$  в кристаллы вводилось  $10^{16} - 10^{17} \text{ см}^{-3}$  вакансий. В этом случае в CsJ также наблюдалась широкая неэлементарная полоса люминесценции с максимумом в области 480 нм. Во-вторых, кристаллы CsJ, исходно не имеющие свечения в исследуемой области спектра, были подвергнуты облучению гамма-квантами ( $^{60}\text{Co}$ , 1.5 крад/с, 1 Мрад) или фотонами с энергией порядка ширины запрещенной зоны (6.2 эВ). В обоих случаях в кристаллах появлялась люминесценция, состоящая из ряда перекрывающихся полос с максимумами в области 440—480 нм.

Анализ кривых, приведенных на рис. 1, показывает, что спектр люминесценции состоит из набора перекрывающихся полос. Об этом свидетельствуют и спектры возбуждения свечения, состоящие из двух перекрывающихся полос. Первая из них — полоса с максимумом 232 нм, возбуждающая более длинноволновую люминесценцию (480—530 нм), и вторая — с максимумом 242 нм, возбуждающая свечение в области 440 нм.

Неоднозначность оптических проявлений дивакансий связана с двумя факторами. Прежде всего это неопределенность места локализации экситона относительно дивакансии. Расчеты параметров комплекса «экситон—дивакансия» дают длинноволновое смещение (для полос поглощения) до 1.2 эВ [8]. Кроме того, в случае высокой плотности вакансий, что должно иметь место при их образовании скользящей дислокацией, ситуация может еще больше усложниться за счет взаимодействия между самими дивакансиями. Пространственные и ориентационные особенности такого взаимодействия рассчитывались методом молекулярной статистики с помощью программы «MOLSTAT» [9], позволяющей

определять конфигурационные и энергетические параметры дефектов кристаллической решетки. В частности, рассматривались возможности агрегации дивакансий в решетке CsJ.

Расчеты показывают, что энергия двух дивакансий, разнесенных в матрице настолько, что взаимодействие между ними пренебрежимо мало, составляет  $2E_g = 2.64$  эВ. Затем рассматривались все возможные конфигурации двух дивакансий, расположенных в соседних узлах. Схематические это показано на рис. 2. Энергия тетравакансии с катионными узлами в положениях 1, 2 (рис. 2) и анионными в плоскости 5—6—11—12 изменяется от 2.26 эВ (узлы 12 и 5) до 2.48 эВ (узлы 5 и 6), т. е. меньше  $2E_g$ . Перемещение одной или двух анионных вакансий из указанной плоскости в любой другой анионный узел, близлежащий к катионным позициям 1 и 2, увеличивает энергию кластера до 2.83—3.17 эВ. Разнесение дивакансий на один параметр решетки может увеличить энергию до 3.51 эВ. Таким образом, видно, что для слияния двум дивакансиям необходимо преодолеть существенный энергетический барьер. Поэтому в исходном состоянии (т. е. непосредственно после деформации) в кристалле образуются достаточно устойчивые скопления близкорасположенных друг от друга дивакансий. Изучение старения деформированных кристаллов показало, что при комнатной температуре интенсивность люминесценции уменьшается через 30 сут в 4 раза, а через 60 сут исчезает практически полностью. К этому моменту в кристалле начинает наблюдаться значительное количество пор, причем большинство из них декорируют границы зерен и следы дислокационных полос скольжения. Т. е. слияние вакансий все же происходит, однако механизм этого процесса, по-видимому, следующий. Часть дивакансий расщепляется на отдельные вакансии (при температурах эксперимента это достаточно вероятный процесс), и вакансии поодиночке  $v_a^+$  и  $v_c^-$  присоединяются к дивакансии. Расчеты показывают, что в CsJ потенциальный рельеф вокруг дивакансии имеет «долины», мигрируя вдоль которых одиночные вакансии могут присоединяться к ди- и тривакансии.

В целом полученные результаты указывают на то, что вакансионные центры в кристаллах CsJ оказывают (как и в других ШГК) влияние на распад электронных возбуждений, причем в наибольшей мере на излучательную релаксацию экситонов. При этом видно, что особенности люминесценции зависят от условий локализации и структуры вакансионных центров.

#### Список литературы

- [1] Лущик Ч. Б., Лущик А. Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. М., 1989. 264 с.
- [2] Clark C. D., Crawford J. H. // *Adv. Phys.* 1973. V. 22. N 2. P. 117—206.
- [3] Гектин А. В., Дзенис Я. Я., Ширан Н. В. // *Опт. и спектр.* 1988. Т. 65. В. 4. С. 921—924.
- [4] Гаврилов В. В., Гектин А. В., Ширан Н. В. // *Опт. и спектр.* 1989. Т. 66. В. 2. С. 322—325.
- [5] Тяпунина Н. А., Целебровский Н. А. // *Кристаллография.* 1973. Т. 18. В. 3. С. 649—650.
- [6] Гектин А. В., Забара А. С., Ширан Н. В. // *ФТТ.* 1985. Т. 27. № 11. С. 3267—3270.
- [7] Bates C. W., Schneider J., Salau A., Hsu O. L. // *Sol. St. Commun.* 1976. V. 18. N 1. P. 101—103.
- [8] Розман Г. А., Колбасовская М. Г., Плявина Т. А. // *Опт. и спектр.* 1982. Т. 53. В. 5. С. 782—784.
- [9] Колмогоров Ю. Н., Вараксин А. Н. Деп. ВИНТИ. М., 1989. № 2395-В—89. 137 с.

Научно-производственное объединение  
«Монокристаллреактив»  
Харьков

Поступило в Редакцию  
10 января 1991 г.