

АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание степени доктора философии (PhD) по специальности 6D060400- «Физика»

Убаев Жигер Картбаевич

Экситоноподобная люминесценция кристаллов NaCl, KCl, KI и RbI в поле легкого катиона-гомолога и упругой деформации

Актуальность темы.

Щелочногалогенидные кристаллы (ЩГК) являются «модельными объектами» для исследования физических процессов в разнообразных материалах, и их привлекательность обоснована важными техническими применениями в качестве материалов многофункционального назначения. Кристаллы LiF и NaF имеют высокую оптическую прозрачность в широком интервале спектра от вакуумного ультрафиолета до инфракрасной области – (95-1500 нм). ЩГК традиционно применяются в качестве дозиметров ионизирующей радиации и сцинтилляционных детекторов, а также вызывают большой интерес при разработке оптических квантовых генераторов и оптических запоминающих технических устройств.

В настоящее время кристалл NaI, имеющий высокий квантовый выход люминесценции и используемый как реперный сцинтиллятор, применяется и в качестве основного узла детектирования в сверхактуальных экспериментах по обнаружению регистрации энергии частиц темной материи.

Несмотря на длительную историю применения и исследования ЩГК, механизмы формирования сцинтилляционного импульса в этих системах окончательно не выяснены. Исследование внешнего воздействия на механизмы передачи энергии в сцинтилляторах позволит определить реальные пути повышения качества сцинтилляционных детекторов.

Для определения предельного выхода люминесценции, связанной с экситонной передачей энергии, важную роль играет длина свободного пробега экситонов до их автолокализации. В этой связи необходимо установить физический параметр, позволяющий воздействовать на длину свободного пробега экситона до автолокализации.

Прямым фактором воздействия на эффективность излучательной релаксации электронных возбуждений ЩГК является одноосная деформация, которая, как показывают эксперименты, существенно сокращает длину свободного пробега экситонов до автолокализации и последующей излучательной аннигиляции. В результате ожидается резкое увеличение вероятности автолокализации экситонов в регулярных узлах решетки и, как следствие, усиление собственной (экситонной) люминесценции ЩГК. Также не исключен и механизм передачи энергии

центрам люминесценции за счет образования коррелированных электронно-дырочных пар.

Проведено колоссальное количество экспериментальных и теоретических исследований процессов создания и эволюции электронных возбуждений (ЭВ) в ЩГК. Наряду с излучательным каналом распада ЭВ (появление различных типов люминесценции), особое внимание было уделено и теоретически не предсказанному безызлучательному каналу распада с образованием точечных дефектов кристаллической решетки – пар дефектов Френкеля – F , H и α , I .

Целенаправленное деформационное воздействие на предраспадные состояния различных ЭВ (анионные экситоны, валентные дырки, электронно-дырочные пары) в ЩГК позволит получить оригинальные экспериментальные результаты по комплексному исследованию взаимосвязи двух отмеченных выше каналов аннигиляции ЭВ - излучательной релаксации (люминесценция) и нетривиальному безызлучательному каналу (дополнительному к тепловыделению) радиационного дефектообразования.

Согласно современным представлениям, автолокализованный экситон (АЛЭ) в ЩГК соответствует образованию, дырочная компонента которого имеет структуру галоидной квазимолекулы X_2^- , расположенной в двух соседних анионных узлах решетки и ориентированной по кристаллографическим осям $\langle 110 \rangle$ в гранецентрированных ЩГК.

В зависимости от расположения дырочной компоненты относительно задействованных в ее образовании двух анионных узлов решетки, выделяют три типа конфигурации АЛЭ: центрально-симметричная (on-centre), слабо-асимметричная (weak off-centre) и, в случае сильного смещения X_2^- в сторону одного из анионных узлов, сильно-асимметричная (strong off-centre).

Именно чувствительность характеристик АЛЭ (например, величины Стоксового сдвига) к локальной симметрии задействованных кристаллообразующих частиц натолкнула на оригинальную идею исследования эволюции / эффективности различных каналов распада ЭВ в условиях воздействия на симметрию их ближайшего кристаллического окружения посредством локальной и упругой деформации.

В нашем исследовании локальная деформация решетки осуществляется целенаправленным допированием ЩГК легкими катионами-гомологами, ионные радиусы существенно меньше чем основной катион решетки (например NaCl-Li, KCl-Na).

Исследование процессов релаксации АЛЭ ЩГК в поле возмущающих факторов является весьма перспективным и актуальным направлением для создания материалов с заданными физическими характеристиками (радиационно-чувствительных или радиационно-стойких), а также и поиска оптических материалов с широкой областью прозрачности даже при воздействии на них ионизирующей радиации.

Целью диссертации является установление прямого воздействия легкого катиона-гомолога и упругой деформации, понижающие симметрию

кристаллической решетки, на предраспадные излучательные состояния экситоноподобных электронных возбуждений в кристаллах NaCl, KCl, KI и RbI.

Для достижения цели были поставлены следующие **основные задачи**:

1. Модернизация спектрального комплекса фотоэлектронными умножителями типа H 8259 фирмы «Hamamatsu», работающих в режиме счета фотонов, управляемые специальными программами на основе цифровой технологии SpectraScan и ThermoScan в интервале спектра 200-850 нм с задаваемым набором скоростей сканирования ($1 \div 50$ нм/с), позволяющие осуществлять регистрацию 5 люминесцентных характеристик ЦГК в условиях низкотемпературной (85-95К) деформации: спектры рентгенолюминесценции (РЛ), туннельной люминесценции (ТЛ), термостимулированной люминесценции (ТСЛ), а также временную развертку туннельной люминесценции и интегральной термостимулированной люминесценции.

2. Комплексное исследование воздействия легкого катиона и одноосной низкотемпературной ($82 \div 85$ К) деформации на люминесцентные и термоактивационные характеристики кристаллов NaCl, KCl, KI и RbI.

3. Исследование влияния упругой деформации на конфигурации экситоноподобной люминесценции кристаллов NaCl, KI и RbI.

4. Применение упругой деформации для исследования природы собственной люминесценции экситонов кристалла RbI.

5. Оптическое создание и рекомбинационное формирование околонатриевых экситоноподобных люминесценции в матрицах KCl.

Объект исследования - экситоноподобные электронные возбуждения в кристаллах NaCl, KCl, KI и RbI при понижении симметрии решетки легкими катионами-гомологами (Li, Na) и низкотемпературной ($82 \div 85$ К) одноосной упругой деформации.

Предмет исследования – особенности люминесценции экситоноподобных электронных возбуждений в кристаллах NaCl, KCl, KI и RbI при понижении симметрии решетки легкими катионами и низкотемпературной ($82 \div 85$ К) одноосной деформации.

Методы исследования – экспериментальные методы люминесцентной и термоактивационной спектроскопии, основанные на регистрации спектров в режиме счета фотонов с применением локальных и низкотемпературных упругих деформаций, понижающих симметрию решетки кристаллов NaCl, KCl, KI и RbI.

Научная новизна заключается в том, что в работе впервые:

1. Экспериментально установлено прямое воздействие одноосной упругой деформации, приложенное по кристаллографическому направлению $\langle 100 \rangle$ на структуру асимметричной конфигурации автолокализованных экситонов в кристаллах NaCl, которое зарегистрировано усилением интенсивности (в 7-10 раза) π – люминесценции с максимумом при 3,5 эВ с полушириной 0,75 эВ при 85К.

2. В кристаллах NaCl-Li при низкотемпературной упругой деформации в спектрах термостимулированной люминесценции обнаружена новая полоса излучения с максимумом при 2,7 эВ, которая интерпретируется формированием экситоноподобных люминесценций в поле легкого лития.

3. С применением низкотемпературной упругой деформации установлена собственная природа E_x - люминесценции в кристаллах RbI на основании линейного роста интенсивности E_x - люминесценции (3,1 эВ) синхронно с собственной σ -люминесценцией (3,89 эВ) АЛЭ с увеличением степени упругой деформации ($\epsilon=0,5\div 1,0\%$).

4. Экспериментально установлено оптическое создание при фотовозбуждении в ВУФ области спектра и рекомбинационное формирование околонатриевых экситоноподобной люминесценции с максимумом при 2,8 эВ в кристаллах KCl-Na.

Практическая значимость. Разработан высокочувствительный способ регистрации спектров термостимулированной люминесценции щелочногалоидных кристаллов (патент на изобретение №34978 РК от 02.04.2021). Разработан оригинальный способ воздействия на длину свободного пробега экситонов в щелочногалоидных кристаллах (патент на полезную модель №5978 РК от 09.04.2021). Получено авторское свидетельство на цифровую технологию сканирования интегральной туннельной люминесценции и термостимулированной люминесценции щелочногалоидных кристаллов (№12980, от 03.11.2020).

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Прямое воздействие одноосной упругой деформации на асимметричную конфигурацию экситоноподобных образований в кристаллах NaCl, которое зарегистрировано усилением интенсивности в области спектра π -люминесценции с максимумом при 3,5 эВ с полушириной 0,75 эВ при 85К.

2. Применение низкотемпературной упругой деформации для установления природы E_x – люминесценции с максимумом при 3,1 эВ в кристаллах RbI по регистрации спектров рентгенолюминесценции в зависимости от степени сжимающего напряжения ($\epsilon=0,5\div 1,0\%$).

3. Экспериментальная демонстрация механизма разделения π (3,3 эВ) и E_x (3,0 эВ) – люминесценции АЛЭ в длительно хранившихся кристаллах KI по спектрам рентгенолюминесценции в зависимости от степени деформации.

4. Оптическое создание при фотовозбуждении в ВУФ области спектра и рекомбинационное формирование околонатриевых экситоноподобной люминесценции с максимумом при 2,8 эВ в кристаллах KCl-Na.

Достоверность полученных в диссертации результатов и обоснованность научных положений подтверждается согласованностью экспериментальных результатов с фундаментальными положениями физики конденсированного состояния, а также применением современных экспериментальных методов регистрации люминесцентных характеристик исследуемых кристаллов на основе цифровой технологии, управляемых специальными программами SpectraScan и ThermoScan (Патент на

изобретение 34978 РК от 02.04.2021, Авторское свидетельство №12980, 03.11.2020) в сочетании с криостатом, позволяющим деформировать кристаллы при низких температурах (Патенты РК №14831 от 30.06.2004, №26141 от 03.08.2012, №28731 от 19.06.2014).

Работа выполнена в научном центре «Радиационная физика материалов» Актюбинского регионального университета имени К. Жубанова.

Эксперименты при низких температурах (10 К), связанные с оптическим созданием околонатриевых экситонов в кристаллах KCl-Na в ВУФ области спектра с энергией фотонов 7,62 эВ и их излучательная релаксация выполнены в лаборатории «Физики ионных кристаллов» Института физики Тартуского университета Эстонии.

Связь темы с планами научных работ. Диссертация выполнялась в соответствии с планом научно-исследовательской работы по проекту грантового финансирования МОН РК «Направленное воздействие на излучательную релаксацию электронных возбуждений с целью улучшения люминесцентных характеристик функциональных материалов на базе щелочногалоидных кристаллов» ИРН AP08855672 на 2020-2022 годы.

Апробация исследования. Основные результаты диссертации были доложены и обсуждены на следующих конференциях:

- 12-ой Международной конференции «Ядерная и радиационная физика» (Алматы, 24-27 июня 2019);
- 20th anniversary conference on radiation effects in insulators (Nur-Astana, August 19-23, 2019);
- 13th International conference Functional Materials & Nanotechnologies (Vilnius, November 23-26, 2020).

Публикации результатов исследования. По материалам диссертационной работы опубликовано 10 научных работ, из них: 3 статьи в рецензируемых научных журналах, входящих в базы данных Web of Science и Scopus, 2 статьи в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый КОКСОН МОН РК, патенты на изобретение и полезную модель, 1 авторское свидетельство, 2 статьи в других журналах РК.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех основных разделов, заключения и списка литературы. Работа состоит из 5 таблиц, 42 рисунков и библиографии, содержащей 139 наименований.

Основное содержание диссертации.

Во введении представлена актуальность диссертационной работы и ее основные положения.

Выводы по первому разделу:

Анализ литературного обзора по материалам излучательной и безызлучательной аннигиляции электронных возбуждений в щелочногалоидных кристаллах позволяет выявить следующие основные закономерности:

1. Спектры люминесценции автолокализованных экситонов в кристаллах NaCl, KCl, KI и RbI находятся в спектральном диапазоне от 6,0 до

2,0 эВ. Коротковолновая часть люминесценции АЛЭ в ЩГК σ -поляризована (S - синглетное свечение), а длинноволновая имеет частичную π -поляризацию (T - триплетное свечение). Установлено, что конфигурацию АЛЭ в ЩГК можно классифицировать по значениям относительных стоксовых потерь. В объектах, выбранных для исследования, а именно в кристаллах NaCl, KCl, KI и RbI регистрируются все три вида АЛЭ: центрально-симметричная (on), слабо асимметричная (weak off) и сильно асимметричная (strong off). Исследовалась схема адиабатических потенциалов для объяснения переходов между синглетными и триплетными состояниями АЛЭ. С повышением температуры регистрируется уменьшение интенсивности люминесценции экситонов в ЩГК, что было связано с сокращением длины свободного пробега экситонов до автолокализации. Отметим, что в основном максимальное значение интенсивности люминесценции экситонов регистрируется при предельно низких температурах (4,2 К).

2. Распад автолокализованных экситонов в ЩГК происходит по двум каналам: излучательный и безызлучательный с образованием первичных радиационных дефектов (*F*- и *H*-центры, α и *I*-центры). Изучен переход АЛЭ из одногалоидного в двухгалоидное состояние. Знание температуры образования дефектов позволяет определить, оценить время жизни: короткоживущие и стабильные дефекты. Установлено, что в температурном диапазоне от 100 до 200 К эффективность создания стабильных *F*-центров увеличивается в несколько раз.

3. Влияние упругой деформации на ЩГК приводит к достаточно резкому возрастанию интенсивности люминесценции АЛЭ. Упругая деформация по одному определенному кристаллографическому направлению снижает симметрию решетки, и следовательно, приводит к уменьшению высоты потенциального барьера, разделяющего квазисвободные и автолокализованные состояния экситона. Увеличение интенсивности люминесценции АЛЭ происходит за счет ослабления канала, отвечающего за радиационное создание дефектов. На примере кристалла KBr показана зависимость интенсивности излучения рентгенолюминесценции от степени механического сжатия при 80 К. Отчетливо наблюдается линейный участок, характеризующий упругую часть деформации, а также область насыщения, связанную с пластической частью деформации.

4. На основании анализа литературного обзора по ЩГК определена постановка задачи диссертационной работы.

Выводы по второму разделу:

1. Проанализированы физические основы люминесцентной и термоактивационной спектроскопии по регистрации спектров рентгенолюминесценции, туннельной люминесценции, термостимулированной люминесценции, а также интегральной термостимулированной люминесценции ЩГК.

2. Автоматизирован спектральный комплекс, позволяющий регистрировать спектры РЛ, ТЛ, ТСЛ, а также временную развертку ТЛ и

интегральной ТСЛ ЩГК при воздействии одноосной деформации в широком интервале температур ($85 \div 300\text{K}$) со специальными управляемыми программами SpectraScan и ThermoScan.

3. Технические характеристики программы SpectraScan апробированы по сканированию спектров излучения ЩГК с помощью светосильного монохроматора МСД-2 и фотоэлектронного умножителя типа Н 8259 фирмы «Hamamatsu», работающего в режиме счета фотонов в интервале спектра 200-850 нм с задаваемыми скоростями ($1 \div 50$ нм/с).

4. Технические характеристики программы ThermoScan апробированы по сканированию интенсивности световых сигналов фотоэлектронным умножителем и температуры линейного нагрева образца медь-константановой термопары через соответствующие контроллеры с графическим представлением протоколов сканирования.

Выводы по третьему разделу

На основе абсорбционной, термоактивационной и люминесцентной спектроскопии с применением локальной и упругой деформации исследованы процессы излучательной релаксации электронных возбуждений радиационного дефектообразования в матрице NaCl и установлены следующие основные закономерности:

1. Экспериментально по регистрации спектров рентгенолюминесценции кристаллов NaCl (Harshaw), NaCl-Li и NaCl (Галит) при 85К установлено, что соотношение (I_{π}/I_{σ}), интенсивности полос π (3,5 эВ)- и σ -люминесценции (5,2 эВ) составляет до деформации 2 раза, а при упругой деформации ($\varepsilon=1\%$) 8 раз, т.е. усиление интенсивности люминесценции происходит за счет π -люминесценции.

2. В упругодеформированном ($\varepsilon=1\%$) NaCl-Li в спектрах термостимулированной люминесценции при 115 К обнаружено излучение с максимумом при 2,7 эВ, которое интерпретировано как результат рекомбинации электронов, освобождающихся при термической ионизации F' -центров, с локализованными $H_A(Li)$ – центрами.

3. Установлено, что в матрице NaCl с понижением симметрии решетки упругой деформации активизируется автолокализация экситонов в регулярных узлах решетки и существенно ухудшается передача энергии экситонов на примеси (Br).

В качестве защищаемого положения выносится следующая формулировка исследования: «Прямое воздействие одноосной упругой деформации на асимметричную конфигурацию экситоноподобных образований в кристаллах NaCl, которое зарегистрировано усилением интенсивности в области спектра π –люминесценции с максимумом при 3,5 эВ с полушириной 0,75 эВ при 85К».

Выводы по четвертому разделу

1. По спектрам рентгенолюминесценции впервые обнаружено усиление как σ -люминесценции автолокализованных экситонов, так и E_x -люминесценции (максимумы полос при 3,89 эВ и 3,1 эВ соответственно) в

монокристаллах RbI, подвергнутых упругой одноосной деформации при 93 К. Интенсивность этих свечений линейно возрастает с ростом относительной степени одноосной деформации кристалла вплоть до величины $\varepsilon = 1\%$, а при более высоких значениях ε наступает насыщение люминесценции. Характер зависимости $I = f(\varepsilon)$ для интенсивностей σ - и E_x -свечений позволяет утверждать о собственной природе и E_x -люминесценции, связанной с излучательной релаксацией автолокализованного экситона в поле локальной деформации регулярной решетки RbI.

2. Исследованы спектры рентгенолюминесценции при низкотемпературной (100К) одноосной деформации кристаллов KI и KI-Na, длительно хранившихся при комнатной температуре. Обнаружены следующие закономерности: во-первых, в отсутствие деформации интенсивности собственных полос излучения при 3,3 эВ (π) и 4,1 эВ (σ) становятся сравнимы между собой по сравнению со свежевывращенными кристаллами, где соотношение отличается на порядок (10/1) соответственно; во-вторых, с увеличением степени низкотемпературной одноосной деформации происходит постепенное смещение спектров излучения в двух направлениях: максимум излучения при 3,3 эВ смещается в сторону коротких длин волн, окончательная позиция зафиксирована при 3,9 эВ, которая практически совпадает с σ -люминесценцией; максимум излучения при 3,0 эВ (E_x -излучение) смещается в сторону длинных длин волн, окончательная позиция которого зафиксирована при 2,85 эВ.

Таким образом, низкотемпературная одноосная деформация приводит к разделению спектров излучения при 3,3 эВ(π) \rightarrow 3,9 эВ и 3,0 эВ (E_x) \rightarrow 2,85 эВ, которые интерпретируются выделением weak \rightarrow on и weak \rightarrow strong конфигурации экситонов, соответственно.

Преобразование полосы излучения 3,0 эВ четко выражено излучением с максимумом при 2,8 эВ, показывающее, что излучение имеет одну природу и не связано с примесью натрия, так как излучение примесного происхождения практически исчезает при упругой деформации.

3. В кристалле KCl-Na экспериментально продемонстрированы излучательные релаксации с максимумом при 2,8 эВ автолокализованного экситона в поле натрия – $e_s^0(Na)$ при прямом оптическом создании околонатриевого экситона с энергией фотонов 7,62 эВ, при дырочно-электронной рекомбинации в процессе рентгеновского возбуждения в области температур от 150 К до 300 К – $e_s^+(Na) + e^- \rightarrow e_s^0(Na)$, а также электронно-дырочной рекомбинации при оптической стимуляции в области спектра F' -центров (1,5 эВ) при 90 К, предварительно облученного рентгеновскими лучами кристалла – $e^- + V_{KA}(Na) \rightarrow e_s^0(Na)$.

Усиление интенсивности излучения при 2,8 эВ кристалла KCl-Na при рентгеновском возбуждении в области температур от 150 К до 300 К, когда потушены все экситоноподобные излучения, интерпретируется за счет увеличения длины свободного пробега нерелаксированной дырки с ростом температуры до комнатной (300 К).

Впервые в кристаллах KCl-Na регистрация спектров рентгенолюминесценции от концентрации натрия позволила обнаружить спектры люминесценции околонатриевых экситоноподобных образований, имеющие максимумы при 2,8 эВ и 3,1 эВ, соответствующие одиночным и парным натриевым центрам.

Таким образом, в кристалле KCl-Na экспериментально реализованы уникальные возможности создания автолокализованного электронного возбуждения в поле легкого иона натрия – $e_s^0(Na)$ тремя механизмами – экситонной, дырочно-электронной рекомбинации и электронно-дырочной рекомбинации, излучательная релаксация которого заканчивается люминесценцией с максимумом при 2,8 эВ.

В заключении приведены основные результаты и выводы по диссертационной работе.