

**ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-
ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ
ПОД ДЕЙСТВИЕМ γ -ОБЛУЧЕНИЯ**

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, В. А. ЧЕРНЫШЕВ

Для одной группы ионных кристаллов, а именно для щелочногалогенидных, установлена зависимость их свойств от химического состава и изучены радиационные изменения их свойств. В данной работе рассматривается возможность распространения указанных закономерностей на другие более сложные ионные соединения. Для ответа на поставленный вопрос в качестве исследуемого материала был выбран ряд фторидов щелочноземельных металлов. Данные материалы, являясь представителями ионных соединений, в то же время отличаются от щелочногалогенидных кристаллов типом кристаллической решетки, большей энергией связи ионов в ней, большей температурой плавления, большей химической устойчивостью и т. д.

Другим же не менее интересным вопросом является вопрос о радиационном изменении физических свойств данных материалов, решение которого позволит судить, являются ли установленные закономерности радиационного изменения свойств для щелочногалогенидных кристаллов общими для всех ионных соединений или же они справедливы только для щелочногалогенидных кристаллов. Это имеет большое практическое значение.

Благодаря своим очень интересным физическим свойствам фториды щелочноземельных металлов в настоящее время находят все более широкое применение в технике. В основном эти материалы применяются как лазерные материалы, так как они наиболее полно отвечают требованиям, предъявленным к лазерным системам с твердым рабочим веществом. А именно: а) резкая линия флуоресценции, б) хороший квантовый выход флуоресценции, т. е. отношение фотонов эмитированных при флуоресценции к числу фотонов, поглощенных в полосе поглощения, в) относительно интенсивная полоса поглощения, с помощью которой энергия эффективным путем может быть передана кристаллу. Всем этим требованиям отвечает очень малое число материалов. Суриды применил CaF_2 с 3% добавкой марганца для дозиметрии быстрых нейтронов. Им был создан дозиметрический прибор, для которого нижним пределом нейтронной дозы является величина 150 мбрэ [1]. Броун и Вайтинг разработали счетчик инфракрасных квантов на основе CaF_2 с примесью ErF_2 [2].

До настоящего времени особенно большое внимание при изучении данных материалов уделялось оптическим свойствам и связанным

с ними электронным процессам. Основные работы в этом направлении принадлежат Теофилову [3], Смакуле [4], Шульману [5], Бонтинку [7], Фонгу [6], Якому [7] и др. Систематических работ, посвященных изучению электрических свойств CaF_2 , очень мало и они, как правило, носят разведывательный характер [8].

Нами проводилось исследование диэлектрических свойств данных материалов и изменение их под действием γ -облучения. γ -облучение было выбрано нами исходя из возможности равномерного прокрашивания кристаллов, простоты варьирования дозы облучения и возможности получать практически любые величины доз.

Данные кристаллы имеют более высокую энергию решетки, меняющуюся по составу, поэтому предоставляется возможность проследить зависимость физических свойств данных материалов от их химического состава. Исследование диэлектрических свойств дает возможность определить результирующий эффект воздействия γ -облучения на данные материалы. Этот результирующий эффект складывается из двух взаимно противоположных процессов, а именно — процесса создания дефектов при облучении и процесса их разрушения.

Процесс разрушения дефектов под действием тепловой энергии, времени хранения и облучения светом так же, как и процесс создания, может протекать с различной интенсивностью в кристаллах с разной энергией решетки. Если влияние предыстории образца, малых количеств примесей не перекрывает основного эффекта сил связи ионов в решетке, то радиационные изменения будут существенными в группе фторидов щелочноземельных металлов и будет иметь место зависимость электрических свойств от энергии решетки.

Присутствие ионов различной валентности в кристаллической решетке монокристаллов фторидов щелочноземельных металлов обуславливает более сложную структуру ее по сравнению с решеткой каменной соли, что оказывает влияние на тип дефектов в ней. Если для кристаллической решетки каменной соли характерны дефекты Шоттки, то для кристаллической решетки типа флюорита характерны дефекты Френкеля.

Проводимость же ионных соединений по современным представлениям полностью определяется дефектностью кристаллической решетки.

Было высказано предположение [8], что в монокристаллах CaF_2 возможны несколько механизмов переноса электрического заряда по кристаллу. Одним из возможных механизмов является перенос электрического заряда за счет движения слабосвязанных ионов по границам блоков, зерен мозаики и дислокаций. Подвижность иона, находящегося на границах блоков, зерен мозаики и дислокаций в 100 раз больше, чем иона, находящегося в регулярной решетке [9]. Данный механизм наблюдается при довольно низких температурах (до 100°C) и характеризуется очень малой энергией активации для носителей электрического заряда (0,26 эв).

Вторым возможным механизмом является вакансионный механизм, т. е. движение носителей зарядов по вакантным узлам кристаллической решетки. Этот механизм переноса электрического заряда является основным для монокристаллов фторидов щелочноземельных металлов, так как он обусловлен присутствием в кристалле дефектов Френкеля. Но так как подвижность межузельных ионов фтора мала при температурах до 600°C [8], то носителями электрического заряда преимущественно являются только анионные вакансии. Увеличение числа анионных вакансий при введении одновалентных ионов щелочных металлов в кристаллическую решетку повышает проводимость данных кристаллов в этом температурном интервале.

Наличие межузельных ионов фтора в кристаллической решетке

CaF_2 может способствовать развитию третьего механизма проводимости, который определяется движением межузельного иона фтора по межузлиям кристаллической решетки. Этот механизм проводимости развивается при достаточно высоких температурах (для CaF_2 выше 600°C) и характеризуется высокой энергией активации (около $1,9 \text{ эв}$) [8].

На рис. 1 приведена зависимость логарифма проводимости от температуры для монокристаллов CaF_2 . При температурах $80^\circ\text{--}90^\circ\text{C}$ наблюдается перелом зависимости логарифма проводимости от температуры. Энергии активации, рассчитанные из наклона $\lg\sigma = f\left(\frac{1}{T^\circ\text{K}}\right)$, равны: до

температуры точки перелома $-0,26 \text{ эв}$ и выше температуры точки перелома $-1,2 \text{ эв}$. Низкая энергия активации до температуры точки перелома дает возможность предположить, что проводимость в данном температурном интервале обусловлена движением слабосвязанных ионов фтора по границам блоков, зерен мозаики и дислокаций, а выше температуры точки перелома на данный вид проводимости накладывается проводимость, обусловленная движением ионов фтора по вакантным узлам кристаллической решетки. Такой же низкотемпературный перелом на

зависимости $\lg\sigma = f\left(\frac{1}{T^\circ\text{K}}\right)$ для CaF_2

позднее был получен Чемпьоном [11].

Предварительное γ -облучение монокристаллов CaF_2 в интервале доз от $5,7 \cdot 10^6 \text{ рад}$ до $4,3 \cdot 10^8 \text{ рад}$ увеличивает их проводимость только до температуры точки перелома (рис. 1). Энергии активации для облученного и необлученного кристалла CaF_2 до температуры точки перелома не отличаются между собой, следовательно, тип носителей тока не изменяется при облучении кристаллов, а увеличивается лишь их количество. Отношение σ / σ_0 в данном температурном интервале с увеличением дозы достигает насыщения (рис. 2).

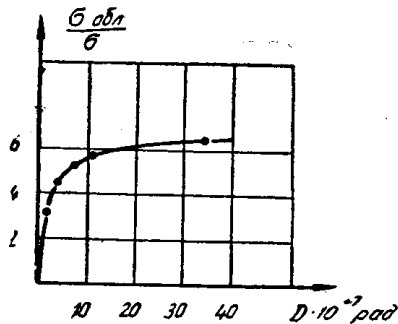


Рис. 2. Зависимость $\sigma_{\text{obl}}/\sigma$ от дозы γ -облучения для CaF_2 ($t = 70^\circ\text{C}$)

не происходит образования свободных анионных вакансий согласно механизму Варли, который имеет место при облучении щелочногалоидных кристаллов. Однако при воздействии ионизирующего облучения данные кристаллы приобретают окраску, которая определяется появлением в

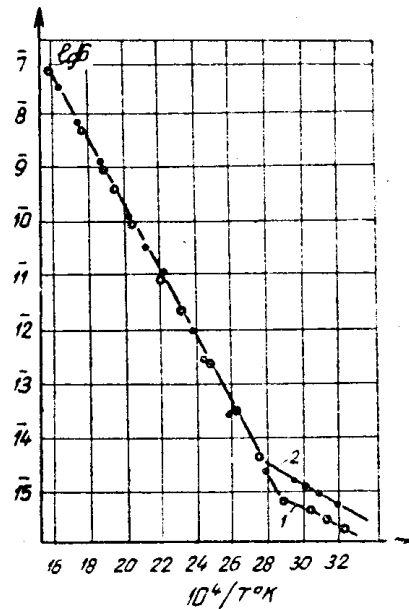


Рис. 1. Зависимость $\lg\sigma$ от температуры:

- 1 — для необлученного CaF_2 ;
- 2 — для облученного γ -лучами CaF_2 дозой $3,34 \cdot 10^7 \text{ рад}$.

температуры точки перелома (рис. 1). Энергии активации для облученного и необлученного кристалла CaF_2 до температуры точки перелома не отличаются между собой, следовательно, тип носителей тока не изменяется при облучении кристаллов, а увеличивается лишь их количество. Отношение σ / σ_0 в данном температурном интервале с увеличением дозы достигает насыщения (рис. 2).

Выше температуры точки перелома, где проводимость в основном обусловлена движением иона фтора по вакантным узлам кристаллической решетки, даже большие поглощенные дозы γ -лучей порядка $4 \cdot 10^8 \text{ рад}$ почти совсем не изменяют проводимости данных кристаллов. Очевидно, при облучении кристаллов CaF_2 γ -лучами

спектрах поглощения в интервале 200—1000 *мк* четырех полос поглощения с максимумами 225, 335, 400 и 580 *мк*. Кривые роста полос поглощения имеют тенденцию к насыщению, как показано работами Фонга и его сотрудниками [6]. Они же показали, что в CaF_2 только 5—8% содержащихся в кристалле редкоземельных примесей ионов под действием γ -излучения переходят в двухвалентное состояние, при этом компенсирующие межузельные ионы фтора могут уходить из кристаллической решетки на границу блоков, зерен мозаики и дислокаций. Это обстоятельство может привести к увеличению проводимости до температуры точки перелома. Нами была рассчитана концентрация трехвалентных ионов редкой земли, необходимая для наибольшего изменения проводимости наблюдаемого до температуры точки перелома. Для поглощенной дозы $4,3 \cdot 10^8 \text{ рад}$ необходимо примерно 10^{14} редкоземельных ионов в см^3 , что составляет 10^{-6} %. Таким образом, описанный выше механизм может иметь место, так как присутствие такого малого количества примесей редких земель может вызвать наблюдаемое нами увеличение проводимости после воздействия γ -излучения на кристаллы CaF_2 .

В зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры, представленной на рис. 3, для кристаллов CaF_2 наблюдаются две резко выраженные области: область релаксационных потерь и область потерь проводимости, как и для щелочногалогенидных кристаллов. Диэлектрические потери в области низких температур, вероятно, связаны с релаксацией слабосвязанных ионов и сложных комплексов, имеющих определенный дипольный момент. Природа данных комплексов в настоящее время еще точно не установлена, хотя некоторые авторы считают, что одним из возможных комплексов может быть комплекс 2Al^{+++} и вакансии иона двухвалентного металла. Но нельзя не принимать во внимание и комплекс ион кислорода + вакансии иона фтора, т. е. комплекс, аналогичный комплексу ион двухвалентного металла + катионная вакансия в щелочногалогенидных кристаллах.

При облучении γ -лучами тангенс угла диэлектрических потерь для монокристаллов CaF_2 в релаксационной области температур изменяется с дозой сложным образом. При малых дозах, примерно до $5 \cdot 10^7 \text{ рад}$, диэлектрическое поглощение увеличивается, а при больших дозах, начиная с $5 \cdot 10^7 \text{ рад}$, диэлектрическое поглощение уменьшается. В области температур потерь проводимости диэлектрическое поглощение полностью определяется изменением проводимости данных материалов от температуры (рис. 3).

На рис. 4 представлены наблюдаемые для некоторых кристаллов CaF_2 после облучения их γ -лучами релаксационные максимумы, которые при нагревании данного кристалла до 400°C исчезают и при повторном облучении той же самой дозой данные максимумы возникают такой же самой величины и при тех же самых температурах. Несомненно, что данный тип релаксаторов должен связываться с малыми количествами примесей, находящихся в материале.

Рассмотрим возможные типы компенсации трехвалентных редкоземельных ионов, находящихся в данных кристаллах:

1. Избыточный заряд трехвалентного редкоземельного иона компенсируется ионом фтора в межузлии [6].
2. Два избыточных заряда двух близко расположенных трехвалентных редкоземельных ионов компенсируются одной вакансией иона кальция [10].
3. Вместо одновалентного иона фтора в решетку садится двухвалентный ион кислорода. Возможность такого замещения обеспечивается близостью ионных радиусов ($1,33 \text{ \AA}$ и $1,36 \text{ \AA}$) [3].

При переходе трехвалентного иона редкой земли в двухвалентное состояние первый тип компенсации не может дать диполя, так как межузельный ион уходит из кристаллической решетки и она остается как бы в нормальном положении. При втором типе компенсации и при переходе хотя бы одного иона редкой земли из трехвалентного состояния в двухвалентное должна образоваться анионная вакансия для сохранения электронейтральности, вследствие чего образуется связка вакансий, релаксация которой может дать наблюдаемые нами максимумы. При

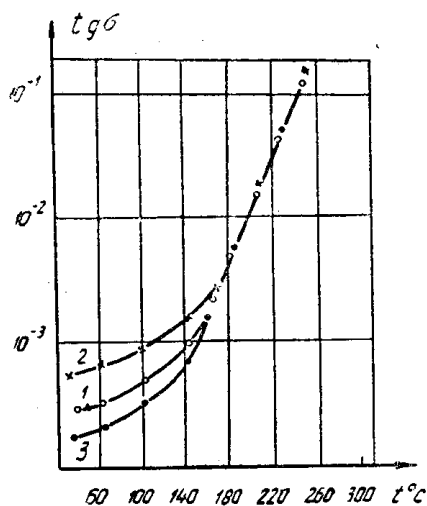


Рис. 3. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры:
 1 — для необлученного CaF_2 ;
 2 — для облученного γ -лучами CaF_2 дозой $6,72 \cdot 10^6 \text{ рад}$;
 3 — для облученного γ -лучами CaF_2 дозой 10^8 рад .

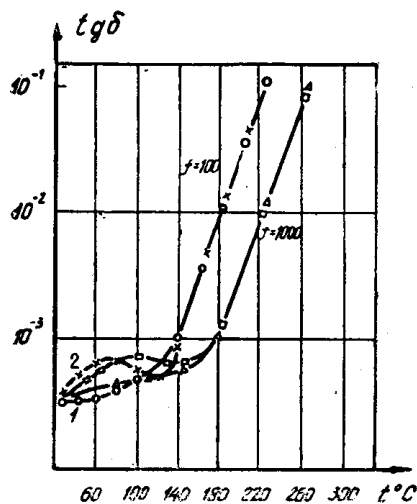


Рис. 4. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры:
 1 — для необлученного CaF_2 ;
 2 — для облученного γ -лучами CaF_2 дозой $6,7 \cdot 10^7 \text{ рад}$.

третьем типе компенсации и при переходе иона редкой земли из трехвалентного состояния в двухвалентное для сохранения электронейтральности должна образоваться анионная вакансия и может образоваться комплекс, аналогичный комплексу ион двухвалентного металла плюс катионная вакансия в щелочногалогидных кристаллах.

Следовательно, мы имеем два равновероятных механизма образования диполей при облучении γ -лучами монокристаллов CaF_2 . Который из них ответственный за наблюдаемые нами максимумы на зависимостях $\text{tg}\delta = f(t^\circ\text{C})$? Если предположить, что диполем, дающим наблюдаемые нами максимумы, является комплекс ион кислорода плюс вакансия иона фтора, то такие максимумы наблюдались бы для всех кристаллов, так как количество кислорода, находившегося в них по условиям выращивания, одинаково. Следовательно, более вероятным типом диполя является вакансия иона Ca^{++} + вакансия иона фтора.

Джекбс [10], измерявший тангенс угла диэлектрических потерь в звуковом диапазоне частот необлученного CaF_2 , обнаружил релаксационные максимумы, которые, он считает, обусловлены релаксацией комплекса трехвалентный ион Al^{+++} плюс вакансия иона Ca^{++} . Этот комплекс более «тяжелый» и он релаксирует при более высоких температурах $160^\circ\text{—}220^\circ\text{C}$. С целью определения характера изменения электрических характеристик под действием облучения кристаллы CaF_2 были подвергнуты более мощному облучению нейтронами в реакторе. Интегральные дозы облучения не фильтрованным пучком нейтронов составляли $3,24 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$, $6,5 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$ и $13 \cdot 10^{17} \text{ н/см}^2$.

Предварительное облучение быстрыми нейтронами несколько повышают проводимость (рис. 5) в области температур от 20 до 100°C, а в области от 100 до 380°C наблюдается довольно значительное снижение проводимости. Причем наклон зависимости $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T^{\circ}K}\right)$ уменьшается с увеличением дозы предварительного облучения. Увеличение энергии активации для носителей тока указывает на более сложные процессы, протекающие в предварительно облученном кристалле. В области температур от 380 до 530°C идет интенсивный отжиг радиационных дефектов. Если провести аналогию со щелочногалоидными кристаллами, то можно предположить, что в монокристаллах CaF_2 уменьшение проводимости связано с образованием ловушек для анионных вакансий во время облучения, подобных ловушкам Смолюховского в щелочногалоидных кристаллах для катионных вакансий. При захвате ловушками анионных вакансий могут образовываться довольно крупные агрегаты вакансий. Если процесс создания таких агрегатов в щелочногалоидных кристаллах идет в области температур от 20 до 100°C, то в монокристаллах CaF_2 этот процесс идет от 90 до 380°C, а процесс разрушения их при более высоких температурах (около 400°C), что, очевидно, связано с большей энергией решетки.

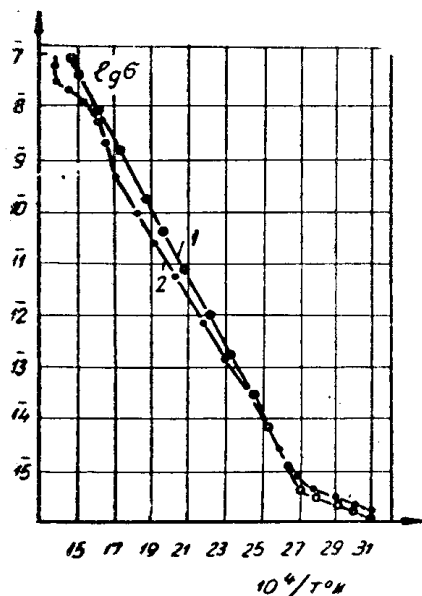


Рис. 5. Зависимость $\lg \sigma$ от температуры:

- 1 — для необлученного CaF_2 ;
- 2 — для облученного в реакторе CaF_2 дозой $13 \cdot 10^{17}$ н/см²

Некоторые авторы [12] связывают уменьшение проводимости монокристаллов CaF_2 с примесью кислорода за счет нейтрализации анионной вакансии электроном с образованием F -центра. Но центры окраски имеют определенный узкий диапазон температур, в котором они интенсивно разрушаются, следовательно, и проводимость кристаллов CaF_2 должна возрасти скачком. На самом же деле мы наблюдали монотонное увеличение проводимости облученного кристалла CaF_2 .

Диэлектрическое поглощение в области релаксационных потерь при малых дозах нейтронного облучения несколько уменьшается, а при больших дозах увеличивается. В области потерь проводимости диэлектрическое поглощение предварительно облученных нейтронами кристаллов ниже, чем у необлученного (рис. 6).

Нужно отметить, что для монокристаллов CaF_2 характер радиационных повреждений такой же, как и для щелочногалоидных кристаллов, только для создания такого же эффекта, как для щелочногалоидных кристаллов, требуются значительно большие дозы предварительного облучения, что очевидно, связано с большей энергией кристаллической решетки.

Для монокристаллов SrF_2 , так же как и для CaF_2 , в линейной зависимости $\lg \sigma$ от температуры наблюдается температурный перелом при 80—90°C (рис. 7). Если для монокристаллов CaF_2 предварительное облучение γ -лучами изменяет проводимость только в области температур от 20 до 100°C, то для кристаллов SrF_2 предварительное облучение γ -лучами вызывает более сложные изменения проводимости от температуры.

При малых дозах облучения в области температур от 20 до 80°C наблюдаются увеличения проводимости, а в области температур от 80 до 240°C — уменьшение. При более высоких дозах облучения в области температур от 20 до 80°C наблюдается сначала рост, а затем снижение, которое не достигает значения проводимости необлученного кристалла. И в области температур от 80 до 240°C снижение еще больше. Отношение $\sigma_{обл}/\sigma$ с увеличением дозы предварительного облучения при температурах

наибольшего изменения проводимости 60 и 130°C имеют тенденцию к насыщению.

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов SrF₂, так же как и для

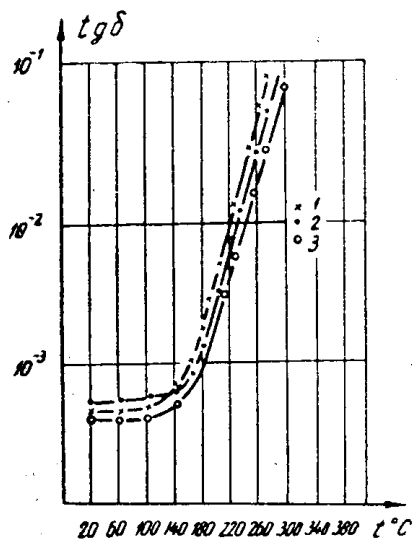


Рис. 6. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры:

- 1 — для необлученного CaF₂;
- 2 — для облученного в реакторе CaF₂ дозой $3 \cdot 10^{17}$ н/см²;
- 3 — для облученного в реакторе CaF₂ дозой $13 \cdot 10^{17}$ н/см²

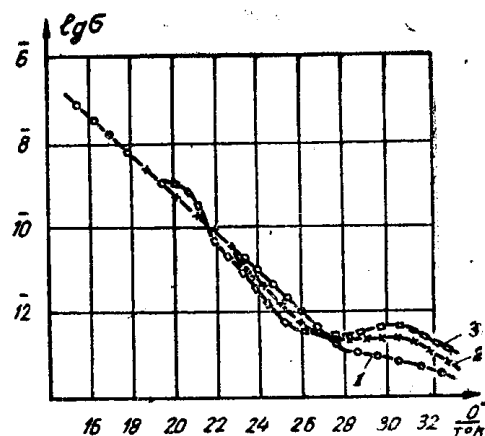


Рис. 7. Зависимость $\lg\sigma$ от температуры:

- 1 — для необлученного SrF₂;
- 2 — для облученного γ -лучами дозой $3 \cdot 10^6$ рад SrF₂;
- 3 — для облученного γ -лучами дозой $7,5 \cdot 10^{17}$ рад SrF₂

монокристаллов CaF₂, наблюдаются две резко выраженные области: область потерь проводимости и область релаксационных потерь. При малых дозах предварительного облучения γ -лучами диэлектрическое поглощение в релаксационной области несколько увеличивается, а при больших уменьшается. В области потерь проводимости диэлектрическое поглощение предварительно облученных кристаллов SrF₂ полностью определяется изменением проводимости данных кристаллов. В этой области также наблюдается резкое увеличение диэлектрического поглощения при температурах, где происходит резкое увеличение проводимости.

Полученным данным для монокристаллов SrF₂ трудно дать однозначную интерпретацию. Достаточно быстрый рост проводимости в первой температурной области для облученных кристаллов SrF₂ может быть вызван двумя причинами:

1. Меньшая энергия решетки и больший относительный свободный объем монокристаллов SrF₂, вероятно, способствует образованию свободных анионных вакансий согласно механизму Варли, которые вызывают наблюдаемое нами увеличение проводимости. При увеличении температуры их подвижность увеличивается и они могут захватываться ловушками анионных вакансий, что приводит к уменьшению числа носителей тока и созданию нейтральных комплексов. Дальнейшее повы-

шение температуры приводит к разрушению комплексов за счет увеличения кинетической энергии ионов кристаллической решетки. При этих же температурах, где происходит разрушение данных комплексов 130—240°C, на зависимостях $\text{tg}\delta = f(t^\circ\text{C})$ наблюдается резкий подъем

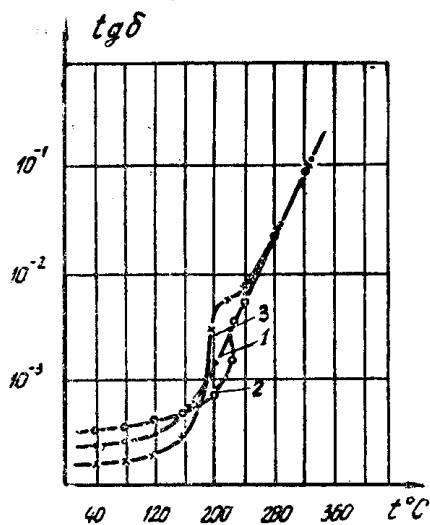


Рис. 8. Зависимость $\text{tg}\delta$ от температуры:
1 — для необлученного SrF_2 ;
2 — для облученного γ -лучами дозой $4,2 \cdot 10^7 \text{ рад} \cdot \text{SrF}_2$

зависимости $\text{tg}\delta = f(t^\circ\text{C})$, также наблюдается резкий подъем диэлектрического поглощения.

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

1. Для кристаллов фторидов щелочноземельных металлов, так же, как и для щелочногалогенидных кристаллов, наблюдается закономерная связь электрофизических свойств от энергии решетки.

2. При изодозном облучении монокристаллов CaF_2 , SrF_2 и BaF_2 степень радиационных нарушений возрастает с уменьшением энергии кристаллической решетки.

3. Предварительное облучение γ -лучами монокристаллов CaF_2 приводит к незначительным изменениям $\text{tg}\delta$ и σ и лишь предварительное облучение мощным потоком быстрых нейтронов приводит к существенным изменениям σ и $\text{tg}\delta$.

4. Предварительное облучение монокристаллов SrF_2 и BaF_2 γ -лучами приводит к заметному изменению проводимости и $\text{tg}\delta$, что, очевидно, связано с меньшей энергией решетки по сравнению с CaF_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. A. J. Surjadi. Atomkernenergie. 8, № 2, 435, 1963.
2. M. R. Broun et al. Brit. J. Appl. Phys., 16, 619, 1965.
3. П. П. Феофилов. Изв. АН СССР, Физика, XXVI, № 4, 1962.
4. A. Smakula. Z. Physik., 134, 596, 1953.
5. J. H. Shulman et al. J. Chem. Phys., 20, 1966, 1952.
6. F. K. Fong. J. Chem. Phys., 41, 245, 1934.
7. F. K. Fong, P. N. Vocom. J. Chem. Phys., 41, 1383, 1964.
8. R. W. Ure. Chem. Phys., 26, 1363, 1957.
9. W. G. Johnston. Phys. Rev., 98, 1777, 1965.
10. G. Jacobs. J. Chem. Phys., 27, 1441, 1957.
11. J. A. Champion. Brit. J. Appl. Phys., 16, 759, 1965.
12. В. А. Архангельская и др. ФТТ, 7, 3682, 1965.

диэлектрического поглощения, которое может быть связано с увеличением числа носителей тока.

2. В то же время значительный рост проводимости в области температур от 20 до 80°C может быть связан с разрушением сложных центров окраски, дающих избыток анионных вакансий. В этом процессе могут играть роль не только анионные вакансии, но и электроны, освобождающиеся при разрушении сложных центров окраски.

Для монокристаллов BaF_2 радиационные изменения аналогичны радиационным изменениям монокристаллов SrF_2 . Отметим, что если поглощенные дозы γ -лучей $3 \cdot 10^7 \text{ рад}$ не достаточны для CaF_2 и SrF_2 , чтобы понизить диэлектрическое поглощение в релаксационной области, то для монокристаллов BaF_2 эти дозы заметно снижают диэлектрическое поглощение.

В области температур, где предполагаемые комплексы разрушаются на