## ИЗВЕСТИЯ ТОМСКОГО ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА имени С. М. КИРОВА

Том 169

1968

## ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФТОРИДОВ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ МЕТАЛЛОВ И ИЗМЕНЕНИЕ ИХ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ү -ОБЛУЧЕНИЯ

## Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, В. А. ЧЕРНЫШЕВ

Для одной группы ионных кристаллов, а именно для щелочногалоидных, 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 щелочногалоидных 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 щелочногалоидных кристаллов общими для всех ионных соединений или же они справедливы только для щелочногалоидных 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 лазарные материалы, так как они наиболее полно отвечают требораниям, предъявленным к лазарным 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. Суриди применил CaF<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> с примесью ErF<sub>2</sub> [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 Феофилову [3], Смакуле [4], Шульману [5], Бонтинку [7], Фонгу [6], Якому [7] и др. Систематических работ, посвященных изучению электрических свойств CaF<sub>2</sub>, очень мало и они, как правило, носят разведывательный характер [8].

Нами проводилось исследование диэлектрических свойств данных материалов и изменение их под действием у-облучения. у-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 у-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 энертии, 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<sub>2</sub> 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°С) и характеризуется очень малой энергией активации для носителей электрического заряда (0,26 э в).

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub> выше 600°C) и характеризуется высокой энергией активации (около 1,9 эв) [8].

На рис. 1 приведена зависимость логарифма проводимости от температуры для монокристаллов CaF<sub>2</sub>. При температурах 80°—90°C наблюдается перелом зависимости ло-

гарифма проводимости от температуры. Энергии активации, рассчитанные

из наклона 
$$\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T^0K}\right)$$
. равны: до

температуры точки перелома —0,26 эз и выше температуры точки перелома — 1,2 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 
$$\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T^{0}K}\right)$$
 для  $\operatorname{CaF}_{2}$ 

позднее был получен Чемпьоном [11].

Предварительное γ-облучение монокристаллов CaF<sub>2</sub> в интервале доз от

5,7 · 10<sup>6</sup> рад до 4,3 · 10<sup>8</sup> рад увеличивает их проводимость только до температуры точки перелома (рис. 1). Энергии активации для облученного и необлученного кристалла CaF<sub>2</sub> до температуры точки перелома не отли-







количество. Отношение о

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 Igδ от температуры: 1 — для необлученного CaF<sub>2</sub>; 2 — для облученного ү-лучамн CaF<sub>2</sub> дозой 3,34 ·10<sup>7</sup> рад.

чаются между собой, следовательно, тип

носителей тока не изменяется при облучении кристаллов, а увеличивается лишь их

температурном интервале с увеличением

движением иона фтора по вакантным узлам кристаллической решетки, даже боль-

Выше температуры точки перелома, где проводимость в основном обусловлена

дозы достигает насыщения (рис. 2).

/σ в данном

спектрах поглощения в интервале 200—1000 ммк четырех полос поглошения с максимумами 225, 335, 400 и 580 ммк. Кривые роста полос по лощения имеют тенденцию к насыщению, как показано работами Фонга и его сотрудниками [6]. Они же показали, что в СаF<sub>2</sub> только 5-8% содержащихся в кристалле редкоземельных примесей ионов под действием  $\gamma$ -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 · 10<sup>8</sup> рад необходимо примерно 10<sup>14</sup> редкоземельных ионов в см<sup>3</sup>. 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 у-излучения на кристаллы CaF<sub>2</sub>.

В зависимости тангенса угла диэлектрических потерь от температуры, представленной на рис. З, для кристаллов CaF<sub>2</sub> наблюдаются две резко выраженные области: область релаксационных потерь и область потерь проводимости, как и для щелочногалоидных кристаллов. Лиэлектрические 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 сччтают, что одним из возможных комплексов может быть комплекс 2A1 +++ и вакансия иона двухвалентного металла. Но нельзя не принимать во внимание и комплекс ион кислорода + вакансия иона фтора, т. е. комплекс, аналогичный комплексу ион двухвалентного металла + катионная вакансия в щелочногалоидных кристаллах.

При облучении  $\gamma$ -лучами тангенс угла диэлектрических потерь для монокристаллов CaF<sub>2</sub> в релаксационной области температур изменяется с дозой сложным образом. При малых дозах, примерно до 5.107 рад, диэлектрическое поглощение увеличивается, а при больших дозах, начиная с 5.107 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. СаF<sub>2</sub> после облучения их γ-лучами релаксационные максимумы, которые при нагревании данного кристалла до 400°С 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 Å и 1,36 Å) [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 лолжна образоваться анионная вакансия для сохранения электронейтральности, вследствие чего образуется связка вакансий, релаксация которой может дать наблюдаемые нами максимумы. При



температуры: 1 — для необлученного CaF<sub>2</sub>; 2 — для облученного ү-лучами CaF<sub>2</sub> дозой 672 · 10<sup>6</sup> рад; 3 — для облученчого -лучами CaF<sub>2</sub> дозой 10<sup>8</sup> рад.



tgδ от температуры: 1 — для необлученного CaF<sub>2</sub>; 2 — для облученного - лучами CaF<sub>2</sub> дозой  $6,7 \cdot 10^7$  pa∂.

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 щелочногалоидных кристаллах.

Следовательно, мы имеем два равновероятных механизма образования диполей при облучении  $\gamma$ -лучами монокристаллов CaF<sub>2</sub>. Который из них ответственный за наблюдаемыми нами максимумами на зависимостях tg $\delta = f(t^{\circ}C)$ ? 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<sup>++</sup> — вакансия иона фтора.

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

4. Заказ 4888

Предварительное облучение быстрыми нейтронами несколько повышают проводимость (рис. 5) в области температур от 20 до 100°С, а в области от 100 до 380°С наблюдается довольно значительное сниже-

ние проводимости. Причем наклон зависимости  $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T^{v}K}\right)$  уменьшается с увеличением дозы предварительного облучения. Увеличение энергии активации для носителей тока указывает на более сложные процессы, протекающие в предварительно облученном кристалле. В об-



Рис. 5. Зависимость lgδ от температуры:

для необлученного CaF<sub>2</sub>;
 для облученного в реакторе CaF<sub>2</sub> дозой 13 · 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>

ласти температур от 380 до 530°С идет интенсивный отжиг радиационных дефектов. Если провести аналогию со щелочногалоидными кристаллами, то можно предположить, что в монокристаллах CaF<sub>2</sub> уменьшение проводимости связано с образованием ловушек для анионных вакансий во время облучения, подобных ловушкам Смолуховского 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°С, то в монокристаллах CaF<sub>2</sub> этот процесс идет от 90 до 380°С, а процесс разрушения их при более высоких температурах (около 400°С), что, очевидно, связано с большей энергией решетки.

Некоторые авторы [12] связывают уменьшение проводимости монокристаллов CaF<sub>2</sub> с примесью кислорода за счет нейтрализации анионной вакан-

сии электроном с образованием *F*-центра. Но центры окраски имеют определенный узкий диапазон температур, в котором они интенсивно разрушаются, следовательно, и проводимость кристаллов CaF<sub>2</sub> должна возрасти скачком. На самом же деле мы наблюдали монотонное увеличение проводимости облученного крисгалла CaF<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub> 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<sub>2</sub>, так же как и для CaF<sub>2</sub>, в линейной зависимости lgo от температуры наблюдается температурный перелом при  $80-90^{\circ}$ C (рис. 7). Если для монокристаллов CaF<sub>2</sub> предварительное облучение  $\gamma$ -лучами изменяет проводимость только в области температур от 20 до 100°C, то для кристаллов SrF<sub>2</sub> предварительное облучение  $\gamma$ -лучами вызывает более сложные изменения проводимости от температуры. При малых дозах облучения в области температур от 20 до 80°С наблюдаются увеличения проводимости, а в области температур от 80 до 240°С — уменьшение. При более высоких дозах облучения в области температур от 20 до 80°С наблюдается сначала рост, а затем снижение, которое не достигает значения проводимости необлученного кристалла. И в области температур от 80 до 240°С снижение еще больше. Отношение  $\sigma_{06л}/\sigma$  с увеличением дозы предварительного облучения при темпе-



Рис. 6. Зависимость tgδ от температуры:

1 — для необлученного CaF<sub>2</sub>; 2 — для облученного в реакторе CaF<sub>2</sub> дозой 3 · 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>; 3 — для облученного в реакторе CaF<sub>2</sub> дозой 13 · 10<sup>17</sup> н/см<sup>2</sup>

4\*.

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

На зависимостях тангенса угла диэлектрических потерь для монокристаллов SrF<sub>2</sub>, так же как и для



Рис. 7. Зависимость lgo от температуры: 1 — для необлученного SrF<sub>2</sub>; 2 — для облученного у-лучами дозой 3 · 10<sup>6</sup> рад SrF<sub>2</sub>;

3 — для облученного ү-лучами дозой 7,5 · 10<sup>17</sup> рад SrF<sub>2</sub>

монокристаллов CaF<sub>2</sub>, 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 SrF<sub>2</sub> 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 SrF<sub>2</sub> трудно дать однозначную интерпретацию. Достаточно быстрый рост проводимости в первой температурной области для облученных кристаллов SrF<sub>2</sub> может быть вызван двумя причинами:

1. Меньшая энергия решетки и больший относительный свободный объем монокристаллов SrF<sub>2</sub>, 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 разрушение данных комплексов температурах, происходит где 130—240°С, на зависимостях  $tg\delta = i(t^{\circ}C)$  наблюдается резкий подъем

диэлетрического 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°С 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<sub>2</sub> радиационные изменения аналогичны радиационным изменениям монокристаллов SrF<sub>2</sub>. Отметим, что если поглощенные дозы у-лучей 3·10<sup>7</sup> рад не достаточны для CaF2' и SrF2, чтобы понизить диэлектрическое поглощение в релаксационной области, то для монокристаллов ВаF<sub>2</sub> эти дозы заметно снижают диэлектрическое поглощение.

В области температур, где предполагаемые комплексы разрушаются на зависимости  $\mathrm{tg}\delta = f(t^{\circ}C)$ , также наблюдается резкий подъем диэлектри-

На основании вышесказанного можно сделать следующие выводы:

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

2. При изодозном облучении монокристаллов CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> степень радиационных нарушений возрастает с уменьшением энергии кристаллической решетки.

3. Предварительное облучение у-лучами монокристаллов CaF<sub>2</sub> приводит к незначительным изменениям tgδ и σ и лишь предварительное облучение мощным потоком быстрых нейтронов приводит к существенным изменениям о и tgo.

4. Предварительное облучение монокристаллов SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub> у-лучами приводит к заметному изменению проводимости и tgo, что, очевидно. связано с меньшей энергией решетки по сравнению с CaF<sub>2</sub>.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. J. Surjadi. Atomkernenergie. 8, № 2, 435, 1963. 2. М. 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, 1964.
  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. Jasobs. J. Chem. Phys., 27, 1441, 1957.
  11. J. A. Champion. Brit. J. Appl. Phys., 16, 759, 1965.
  12. B. A. Apxahrenbeckag up. dTT 7, 3682, 1965.

- 12. В. А. Архангельская и др. ФТТ, 7, 3682, 1965.



tgð or Рис. 8. Зависимость температуры: 1 — для необлученного SrF<sub>2</sub>; 2 - для облученного ү-лучами дозой 4,2 · 107 рад · SrF<sub>2</sub>

ческого поглощения.