

## ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТНОСТИ КАТИОННОЙ СУБРЕШЕТКИ НА ОБРАЗОВАНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, В. М. ЛИСИЦЫН, Л. И. РОЩИНА

(Статья представлена научным семинаром лаборатории  
радиационной спектроскопии НИИ ФТТ)

Несмотря на большой прогресс в развитии радиационной физики, достигнутый в последние годы, одна из основных проблем — механизм образования дефектов радиацией — до сих пор не решена окончательно. Основной трудностью в решении проблемы является то, что эффективность процесса образования, устойчивость образованных дефектов сильно зависят от многих факторов: температуры, наличия примесей, дислокаций и т. д. Выяснение характера влияния на радиационные свойства одного из этих факторов позволяет упростить решение всей задачи.

Возможность дозированного изменения концентрации примесей с различными известными свойствами в кристалле делает перспективным проведение исследований по влиянию примесей на радиационные свойства щелочногалогидных кристаллов. Поэтому в последнее время этому вопросу уделяется много внимания. Механизм влияния примеси на образование дефектов радиацией в кристаллах еще не выяснен окончательно, однако сформулированы две гипотезы. Кроуфорд и Нельсон [1] на основании полученных результатов предположили, что под действием ионизирующего излучения анионы могут смещаться в катионные вакансии, вводимые в кристалл вместе с двухвалентной катионозамещающей примесью с образованием  $F$ - и  $X_2^-$ -центров.  $X_2^-$ -центр представляет собой молекулярный ион галоида, состоящий из двух галоидов, ориентированных по оси [100], один из которых находится в катионной вакансии. Это предположение получило дальнейшее развитие в работах [3, 4]. В работе [4] показано, что наличие в кристаллах КСl и КВг примеси Sr приводит к увеличению в несколько раз скорости генерации анионных вакансий и при комнатных температурах. Предполагается, что наблюдаемое увеличение скорости генерации анионных вакансий обусловлено смещением галоидов в катионные вакансии с образованием  $F$ - и  $V_2$ - или  $V_3$ -центров. Другое предположение было высказано Сибли и Сондером [5]. Они считают, что наличие примеси в кристалле способствует стабилизации выбитых в межузлия галоидов, это приводит к увеличению скорости накопления  $F$ -центров при 80°K. Такое предположение Сибли и Сондер выдвигают, ссылаясь на работу Итоха и др. [6], где было показано, что в кристаллах КВг с примесью КСl стабильность образованных дефектов межузлия выше, чем в чистом кристалле

КВг. Однако в названной работе хорошо доказано, что сама примесь «стабилизируется» в межузлиях, но никак не стабилизирует галоиды основного вещества. Кроме того, в работе Фарадея и Комптона [7] показано, что в облученном при 80°К кристалле между концентрацией  $F$ - и суммой концентрации  $V_2$ -,  $V_4$ -,  $V_7$ -центров всегда соблюдается вполне определенное соотношение.

Поскольку  $V_2$ -,  $V_4$ -,  $V_7$ -центры не включают в свой состав смещенные в межузлиях галоиды, но, по-видимому, имеют в своем составе смещенный в катионную вакансию галоид, более вероятным кажется первое предположение. Для выяснения роли катионных вакансий в процессе создания дефектов ионизирующим излучением и была предпринята настоящая работа. Проводились комплексные исследования кинетики накопления  $F$ -,  $V_2$ -,  $V_3$ -центров и кинетики радиационного уменьшения электропроводности, что позволило контролировать изменение концентрации анионных и катионных вакансий в кристалле со временем облучения и сопоставить их.

Для исследования были выбраны кристаллы NaCl, KCl, NaBr, KBr с различным содержанием примеси Ca и Sr. Кристаллы выращивались из расплава методом Киропулоса, примесь в виде соли добавлялась в шихту основного вещества. Содержание примеси в кристалле определялось комплексонометрическим методом с помощью колориметра нефелометра ФЭК-56. Облучались кристаллы на циклотроне ТПИ, ускоряющем протоны до энергии 4,5 Мэв. Измерение спектров поглощения производилось на спектрофотометре СФД-2. Измерения электропроводности были проведены на установке, описанной в [11]. Выкальвались кристаллы с размерами  $12 \times 7 \times 1$  мм<sup>3</sup> для измерения спектров поглощения и  $10 \times 10 \times 0,5$  мм<sup>3</sup> — электропроводности из одних и тех же монокристаллов. Для измерения электропроводности кристаллы облучались с двух сторон таким образом, чтобы между окрашенными частями кристалла оставался неокрашенный слой толщиной не более 5% от всей толщины. При этом ошибка в измерении электропроводности за счет неоднородности окрашивания кристалла по толщине не превышает 1%. Достигалось это путем подбора толщины образца и глубины окрашенного слоя кристалла.

В результате проведенных исследований получены следующие результаты. Наличие примеси щелочноземельных металлов во всех щелочногалоидных кристаллах приводит к увеличению числа накопленных  $F$ -центров на первой стадии накопления по сравнению с чистым (рис. 1). Образование  $F$ -центров на первой стадии накопления происходит в основном на вакансиях, существующих в кристалле до облучения [8]. По-видимому, в кристаллы при выращивании вместе с примесью входят комплексы вакансий для компенсации упругих напряжений, возникающих из-за несоизмеримости размеров примеси и ионов основного вещества. Это подтверждается рядом экспериментов [9]. В кристаллах KCl и KBr наличие примеси приводит к увеличению в 2—5 раз и скорости накопления  $F$ -центров на участке медленного линейного накопления (на 2-й стадии).

Нами было показано [4], что увеличение скорости накопления  $F$ -центров на линейном участке накопления кинетической кривой обусловлено в основном увеличением скорости генерации анионных вакансий. Этот эффект может быть объяснен включением нового источника генерации анионных вакансий, а именно, генерации анионных вакансий благодаря смещению галоидов в катионные вакансии. Исследования кинетики накопления  $F$ -центров на линейном участке в кристаллах NaCl, NaBr, содержащих примеси, подтверждают это предположение. Поскольку в этих кристаллах различие между размерами галоидов и металла значительно выше, чем в кристаллах KCl, KBr (табл. 1), сле-

дует ожидать, что процесс смещения галоидов в катионные вакансии в кристаллах NaCl и KBr затруднен, так как геометрические параметры решетки сильно сказываются на процессах, протекающих в кристал-

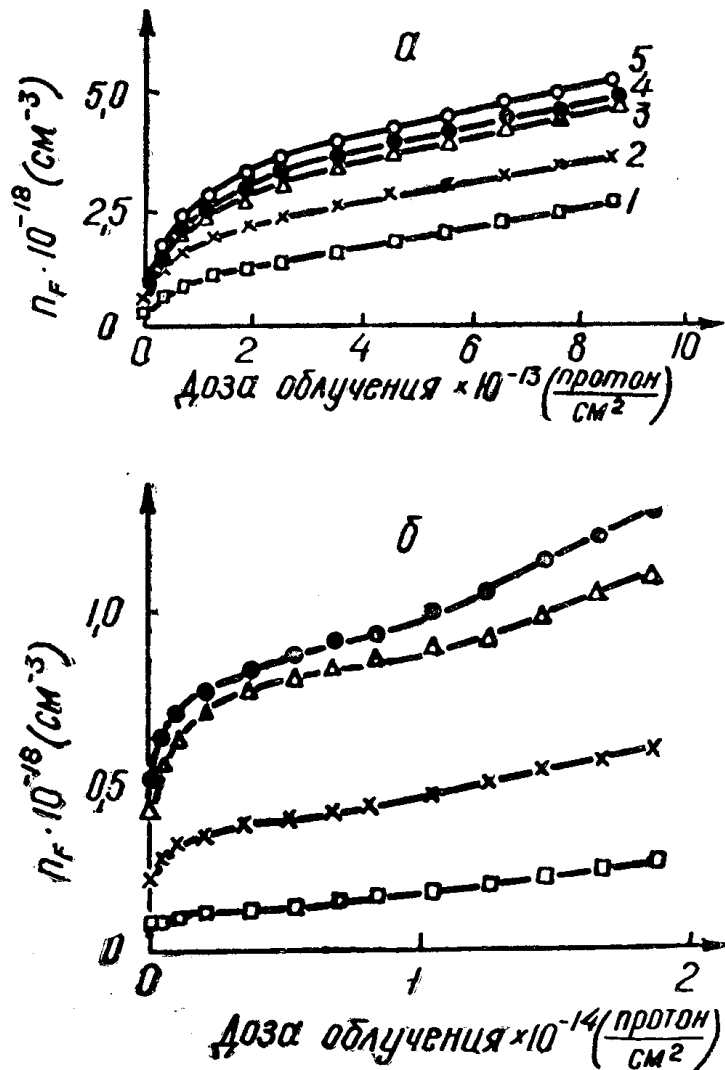


Рис. 1. Кинетика накопления  $F$ -центров в кристаллах NaCl и KBr с различным содержанием примеси щелочноземельных металлов: а) 1—NaCl чистый; 2—NaCl + 0,0143 мол %  $\text{CaCl}_2$ ; 3—NaCl + 0,186 мол %  $\text{CaCl}_2$ ; 4—NaCl + 0,0303 мол %  $\text{CaCl}_2$ ; 5—NaCl + 0,0432 мол %  $\text{CaCl}_2$ ; б) 1—KBr; 2—KBr + 0,0026 мол %  $\text{SrBr}_2$ ; 3—KBr + 0,00938 мол %  $\text{SrBr}_2$ ; 4—KBr + 0,0115 мол %  $\text{SrBr}_2$

лах [10]. Нами экспериментально показано, что в кристаллах NaCl и KBr увеличения скорости накопления  $F$ -центров на линейном участке (на второй стадии) при добавлении примеси не наблюдается (рис. 1).

Смещенные в катионные вакансии галоиды образуют, согласно принятым в настоящее время моделям,  $V_2$ - или  $V_3$ -центры. Нами и проведены исследования спектров поглощения в области дырочных полос и накопления  $V_2$ - и  $V_3$ -центров.

При комнатных температурах под действием излучения в изученных кристаллах образуются интенсивные  $V_2$ - и  $V_3$ -полосы поглощения. В легированных кристаллах KCl и KBr наводятся преимущественно  $V_2$ -

центры, тогда как число наведенных центров примерно равно числу наводимых при таких же дозах  $V_3$ -центров в чистых кристаллах. В кристаллах же NaCl, легированных и чистых, образуются преимущественно

Таблица 1

Отношения радиусов анионов ( $r_a$ ) к радиусам катионов ( $r_k$ ) в некоторых щелочногалогидных кристаллах

Кристалл	NaCl	NaBr	KCl	KBr
$r_a/r_k$	1,35	1,45	1,08	1,15

$V_3$ -центры. Эти результаты позволяют считать, что с увеличением скорости накопления  $F$ -центров в KCl и KBr с введением в кристалл примеси связано образование  $V_2$ -, но не  $V_3$ -центров. Исследование кинетики накопления  $V_2$ -центров в кристаллах с различным содержанием примеси подтверждает это (рис. 2). В кристаллах, содержащих примесь щелочноземельных металлов, растет число накопленных в начальный

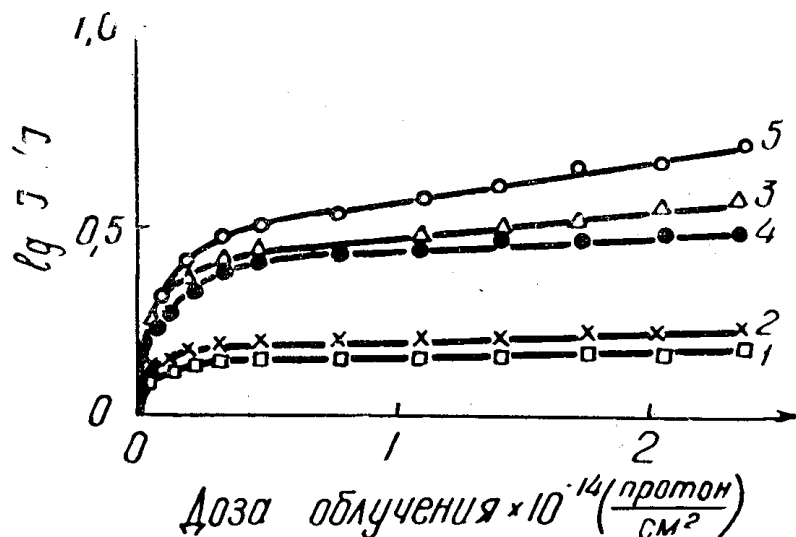


Рис. 2. Кинетика накопления  $V_2$ -центров в кристаллах: 1—KBr; 2—KBr + 0,0026 мол % SrBr<sub>2</sub>; 3—KBr + 0,0073 мол % SrBr<sub>2</sub>; 4—KBr + 0,00938 мол % SrBr<sub>2</sub>; 5—KBr + 0,0135 мол % SrBr<sub>2</sub>

период  $V_2$ -центров и скорость накопления их на второй стадии. Следовательно, увеличивается скорость смещения галоидов в катионные вакансии.

Для выяснения характера изменения концентрации одиночных катионных вакансий нами было проведено исследование зависимости электропроводности кристаллов от дозы облучения. Известно, что электропроводность щелочногалогидных кристаллов обусловлена свободными одиночными катионными вакансиями. Под действием излучения наблюдается уменьшение электропроводности, т. е. происходит уменьшение числа катионных вакансий в кристалле. Одним из процессов, приводящих к уменьшению их числа, может быть процесс смещения в катионные вакансии галоидов.

При введении в кристаллы примеси щелочноземельных металлов значительно увеличивается содержание одиночных катионных вакансий [11]. Поэтому электропроводность легированных кристаллов в структурно-чувствительной области [12] выше, чем чистых NaCl и KCl (рис. 3). Из представленных на рис. 3 результатов видно, что под действием ионизирующего излучения происходит понижение электропроводности  $\sigma$  и в чистых, и в легированных кристаллах. Сравнение  $\lg \sigma$  при одинаковых температурах позволяет сказать, что радиационное измене-

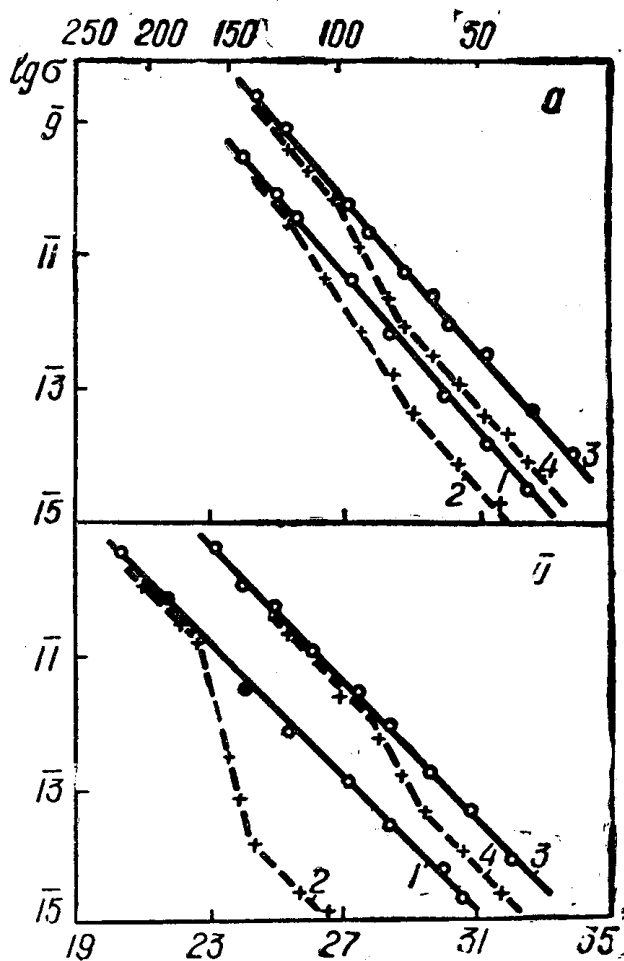


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности в кристаллах чистых и с примесью до и после облучения протонами в течение 10 мин: а) 1—NaCl необлученный; 2—NaCl облученный; 3—NaCl + 0,0303 мол % CaCl<sub>2</sub> — необлученный; 4—то же, облученный. б) 1—KCl необлученный; 2—KCl облученный; 3—KCl + 0,0085 мол % SrCl<sub>2</sub> необлученный; 4—то же, облученный

ние электропроводности в легированном кристалле выше, чем радиационное изменение электропроводности в чистом. Это значит, что в легированных кристаллах выбывает из процесса переноса тока при облучении значительно большее число катионных вакансий, чем в чистом. Однако концентрация свободных катионных вакансий всегда выше в легированных кристаллах, даже облученных, чем в чистых. Этот факт позволяет сделать вывод, что не все катионные вакансии связываются под действием излучения.

Исследование кинетики радиационного изменения электропроводности при температуре, при которой устойчивы  $V_2$ - и  $V_3$ -центры в кристаллах KCl и NaCl чистых и легированных, привело к следующим результатам (рис. 4). При небольших дозах облучения наблюдается резкое уменьшение электропроводности во всех кристаллах. Затем с увеличением дозы облучения уменьшение электропроводности достигает некоторой величины и не изменяется в пределах доз, исследованных нами. В кристалле KCl чистом электропроводность не могла быть промерена после облучения при выбранной нами температуре  $60^\circ\text{C}$ , так как величина тока была ниже предела чувствительности установки. Поэтому на рис. 4 приведены результаты измерений электропроводности при температуре  $125^\circ\text{C}$ .

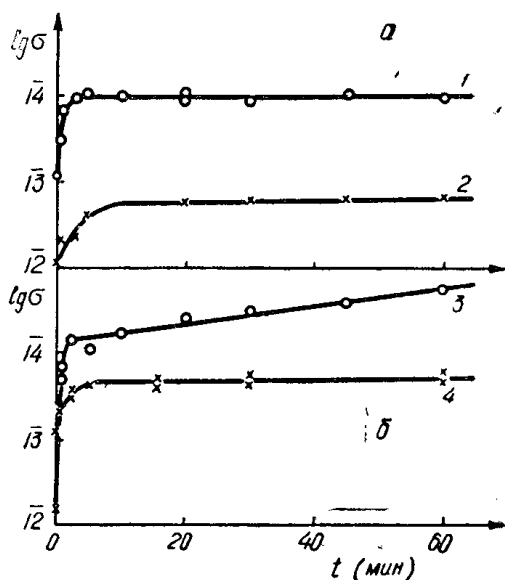


Рис. 4. Кинетика радиационного изменения электропроводности от дозы облучения в кристаллах: а) 1—NaCl; 2—NaCl + 0,0303 мол % CaCl<sub>2</sub>; б) 3—KCl; 4—KCl + 0,0085 мол % SrCl<sub>2</sub>

Непрерывное медленное уменьшение электропроводности с дозой облучения в кристалле KCl, по-видимому, обусловлено изменением соотношения  $V_2$ -,  $V_3$ -центров и их различной устойчивостью.

Из представленных результатов следует, что уменьшение электропроводности происходит идентично в кристаллах KCl, NaCl. Сопоставляя кинетические кривые накопления  $F$ -центров и кривые радиационного изменения электропроводности, можно видеть, что быстрая стадия изменения электропроводности заканчивается значительно раньше, чем первая стадия накопления  $F$ -центров. Следовательно, процесс связывания одиночных катионных вакансий происходит в начальный период облучения. Можно предположить, что происходит смещение гало-

генов в одиночные катионные вакансии. Это хорошо согласуется с увеличением первой стадии накопления  $F$ - и  $V_2$ -центров в кристалле KCl. В кристалле же NaCl смещение в катионные вакансии маловероятно. Понижение электропроводности в начальный период облучения связано, по-видимому, со смещением галоидов в комплексы вакансий.

Из сопоставления кинетики накопления  $F$ - и  $V_2$ -центров следует, что скорость генерации и скорость смещения галоидов в катионные вакансии выше в легированных кристаллах, чем в чистых. Изучение кинетики радиационного изменения электропроводности приводит к выводу, что число одиночных катионных вакансий в течение продолжительного времени облучения остается постоянным. Следовательно, за увеличение скорости генерации анионных вакансий ответственны не одиночные катионные вакансии, а комплексы:  $Me^{++}$ -вакансия.

Если происходит непрерывное смещение галоидов в катионные вакансии комплексов, также непрерывно должны поступать в кристалл извне катионные вакансии для восстановления комплексов. Такой процесс под действием ионизирующего излучения вполне возможен [12].

Процесс диффузии вакансий с поверхности кристалла может происходить также по дислокациям [13]. В самом деле, в деформирован-

ном образце количество дислокаций резко увеличено, что облегчает диффузию катионных вакансий. Это способствует интенсификации линейной стадии накопления  $F$ -центров в кристалле  $KCl \cdot Sr$  [14].

Таким образом, проведенные эксперименты позволяют подтвердить предположение о большой роли дефектности катионной субрешетки в процессах образования центров окраски.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. У. Н. Crawford, Jr, С. М. Nelson. Phys. Rev. Letters. 5, 314, 1960.
2. W. Hayes, С. М. Nichols. Phys. Rev. 117, 998, 1960.
3. E. E. Schneider' Diss. Farad. Soc. 31, 176, 1961.
4. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ, 7, 1994, 1965.
5. E. Sonder, W. A. Sibley. Phys. Rev. 140, 2A, 539, 1965.
6. H. Jtoh, B. R. H. Royce, R. Smoluchowski. Phys. Rev. 138, A17, 66, 1965.
7. B. J. Faraday, W. D. Compton. Phys. Rev. 138, A893, 1965.
8. P. Mitchell, D. Wiegand, R. Smoluchowski. Phys. Rev. 121, 484, 1961. М. А. Эланго Тр. ИФА АН ЭССР, 17, 135, 1961.
9. J. E. Caffin, B. K. Ridley. Proc. Phys. Soc. 77, 153, 1961. В. В. Леманов, М. Корнфельд. Ж. ЭТФ, 4, 1 1954, 1961.
10. H. Rabin. С. С. Klick. Phys. Rev. 117, 4, 1005, 1960.
11. И. Я. Мелик-Гайказян, Е. К. Завадовская, М. И. Игнатьева. ФТТ, 6, 1243, 1964.
12. А. Е. Кив, Ф. Т. Умарова. Тр. первого совещания по радиационной физике. г. Киев, 1965.
13. В. Н. Рожанский, А. А. Предводителев. ДАН СССР, 158, 835, 1964.
14. Л. И. Рощина, В. П. Клюквина. ФТТ 7, 2262, 1965.