

**РАДИАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ  
В КРИСТАЛЛАХ  $\text{CaF}_2$** 

В. М. ЛИСИЦЫН, В. А. ФЕДОРОВ

(Представлена научным семинаром лаборатории СФ НИИ РФ)

В кристаллах фторидов щелочноземельных металлов ионная проводимость обусловлена в основном диффузией ионов  $\text{F}^-$  по вакантным узлам решетки [1—3] в интервале температур 100—600°С. Исследованиями [4] было показано, что в кристаллах  $\text{BaF}_2$  в этой температурной области проводимость частично определяется миграцией междуузельных ионов фтора. Энергии миграции иона фтора по вакансиям и междуузельными мало различаются и равны соответственно 0,5 эВ и 0,79 эВ.

В структурно-чувствительной области проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  поставщиками анионных вакансий — носителей тока — могут служить различные точечные дефекты решетки, включающие в свой состав анионные вакансии. Такими дефектами могут быть иновалентные примеси, которые вводят с собой при выращивании для электрической компенсации междуузельные ионы  $\text{F}^-$  или анионные вакансии. Это утверждение следует из того факта, что энергетически выгодными в решетке флюорита являются пары Френкеля в анионной подрешетке [5]. Тип и концентрация компенсирующих собственных дефектов зависит от эффективного заряда примесного иона, размещенного в узле или междуузлии решетки. Возможные виды зарядовой компенсации в решетке флюорита, а также возможные варианты образующихся комплексов, включающих примесный ион и собственный дефект решетки, показаны в [3, 4]. Предполагается наличие следующих комплексов, включающих анионные вакансии: одновалентный катион в узле решетки с анионной вакансией ( $\text{Me}^+ + \text{F}^-$ ), двухвалентный анион в узле анионной подрешетки с анионной вакансией ( $\text{O}^{2-} + \text{F}^-$ ). Соотношение между количеством ассоциированных и диссоциированных комплексов определяется концентрацией ионов примеси, температурой кристалла и энергией образования ассоциации [6].

Поскольку ионная проводимость в структурно-чувствительной области определяется совершенством кристаллической решетки, концентрацией и видом примеси, то по характеру температурной зависимости проводимости можно судить о чистоте кристалла, а также о его монокристалличности.

Облучение ионизирующей радиацией кристаллов  $\text{CaF}_2$  приводит к нарушению преимущественно анионной подрешетки [7]. Поскольку дефектность анионной подрешетки определяет величину ионной проводимости, исследования радиационного изменения проводимости могут давать обширную информацию о повреждении кристаллической решетки кристалла радиацией. Однако до настоящей работы исследования

радиационного изменения проводимости фтористого кальция проводились только в области малых доз облучения, при которых концентрация наведенных в решетке кристалла нарушений незначительна. Изучалось влияние гамма- и рентгеновского [8—14], протонного и нейтронного [10, 13] облучения на электрические свойства кристаллов фтористого кальция. Во всех перечисленных работах, кроме, пожалуй, [9, 13], радиационного, изменения проводимости в структурно-чувствительной области не обнаружено, что и следовало ожидать, так как концентрация наведенных при исследованных дозах дефектов незначительна. Обнаруженное в работе [13] понижение проводимости после облучения нейтронами не исследовалось и не объяснялось.

В настоящей работе проведены систематические исследования радиационного изменения электропроводности кристаллов фтористого кальция различной предыстории, облученных электронами и протонами в широком интервале доз.

Для исследования выбраны кристаллы фтористого кальция, выращенные из естественного очищенного материала в ГОИ ( $\text{CaF}_2$  I), содержащие 0,007% иттрия, в ФИАН ( $\text{CaF}_2$  II), а также выращенные в кристаллизационной лаборатории ТПИ из синтезированной соли марки о. ч., свободные от примеси иттрия и редких земель ( $\text{CaF}_2$  III). Методика измерения электропроводности и подготовки образцов описана нами в [15]. Одновременно с изменением ионной проводимости измерялась светосумма термолюминесценции со стороны охранного кольца, облученного кристалла. Измерение светосуммы производилось через кварцевое окно с помощью фотоумножителей ФЭУ-38 и ФЭУ-39 и фиксировалось потенциометром ЭПП-0,9 ЗМ.

Облучение кристаллов производилось протонами и электронами с энергией 4,5 МэВ и 1,2 МэВ и интенсивностью потока  $3 \cdot 10^{14}$  протон  $\cdot$   $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$  и  $2 \cdot 10^{12}$  электрон  $\cdot$   $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$  соответственно на ускорителях НИИ ЯФ при комнатной температуре. Равномерность окрашивания образцов радиацией, особенно в случае облучения протонами, достигалась подбором толщины кристаллов, соответствующей пробегу частиц а также облучением кристаллов с двух сторон.

### Экспериментальные результаты

Результаты исследования температурной зависимости проводимости необлученных кристаллов представлены на рис. 1.

Температурная зависимость проводимости  $\lg \sigma = \varphi \left( \frac{1}{T^\circ \text{K}} \right)$  необлученного монокристалла  $\text{CaF}_2$  I имеет вид двух пересекающихся прямых при температуре 105°C (кривая «а», рис. 1). Энергия активации процессов на линейных участках низкотемпературной (30—105°C) и высокотемпературной (105—500°C) областей равна  $0,9 \pm 0,1$  эВ и  $1,35 \pm 0,13$  эВ соответственно. Зависимость  $\lg \sigma = \varphi \left( \frac{1}{T^\circ \text{K}} \right)$  для кристаллов  $\text{CaF}_2$  II имеет вид (рис. 1б) прямой линии в интервале температур 50—500°C, с энергией активации, равной  $1,3 \pm 0,13$  эВ. Температурная зависимость проводимости  $\text{CaF}_2$  III, выращенного из синтезированной соли, имеет два линейных участка (рис. 1в) с энергиями активации  $0,23 \pm 0,04$  эВ и 1,2 эВ в интервалах (30± до °C) и (90—500°C) соответственно.

На рис. 2 представлены исследования температурной зависимости облученных электронами кристаллов  $\text{CaF}_2$  I. Легко видеть, что с изменением дозы облучения характер температурной зависимости изменяется. Полученный набор подобных зависимостей проводимости кри-

сталлов  $\text{CaF}_2$  в зависимости от дозы облучения можно классифицировать на IV группы.

1. Предварительное облучение кристалла фтористого кальция дозами  $6,5 \cdot 10^6 \text{ рад} \div 3,5 \cdot 10^7 \text{ рад}$  приводит к повышению проводимости

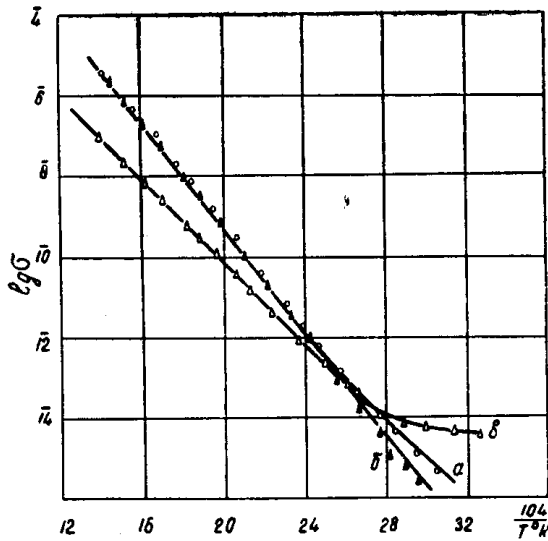


Рис. 1. Температурные зависимости проводимости необлученных кристаллов  $\text{CaF}_2$ , выращенных в: а) ГОИ —  $\text{CaF}_2$  I, б) ФИАН —  $\text{CaF}_2$  II, в) ТПИ —  $\text{CaF}_2$  III

в области  $30-100^\circ\text{C}$  и появлению максимума в температурной зависимости (рис. 2б). В высокотемпературной области проводимость кристалла остается неизменной по отношению к проводимости необлученного кристалла.

II. Облучение кристаллов дозами  $3,5 \cdot 10^7 \div 1,1 \cdot 10^8 \text{ рад}$  приводит к повышению проводимости в низкотемпературной области ( $30 \div 130^\circ\text{C}$ ) и понижению в высокотемпературной ( $130 \div 400^\circ\text{C}$ ) (рис. 2в). Максимум проводимости в температурной зависимости сохраняется, но смещается в сторону более высоких температур.

III. Дальнейшее увеличение дозы предварительного облучения кристаллов до  $5,5 \cdot 10^8 \text{ рад}$  ведет к понижению радиационного увеличения проводимости в области температур  $30 \div 130^\circ\text{C}$  и восстановлению исходной проводимости при более высоких температурах. Максимум в зависимости  $\lg \sigma = \varphi \left( \frac{1}{T^\circ\text{K}} \right)$  отсутствует (рис. 2г).

IV. Предварительное облучение кристаллов фтористого кальция дозой от  $5,5 \cdot 10^8$  до  $7 \cdot 10^{10} \text{ рад}$  обуславливает значительное уменьшение проводимости в высокотемпературной области (рис. 2д). В низкотемпературной области проводимость увеличивается незначительно.

Полная дозовая зависимость проводимости кристалла  $\text{CaF}_2$  I представлена в виде изотерм для высокотемпературной и низкотемпературной областей на рис. 3. Аналогичные результаты были получены нами при исследовании радиационного изменения проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  I и  $\text{CaF}_2$  III.

Нами были проведены исследования радиационного изменения проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  I, облученных протонами в интервале доз

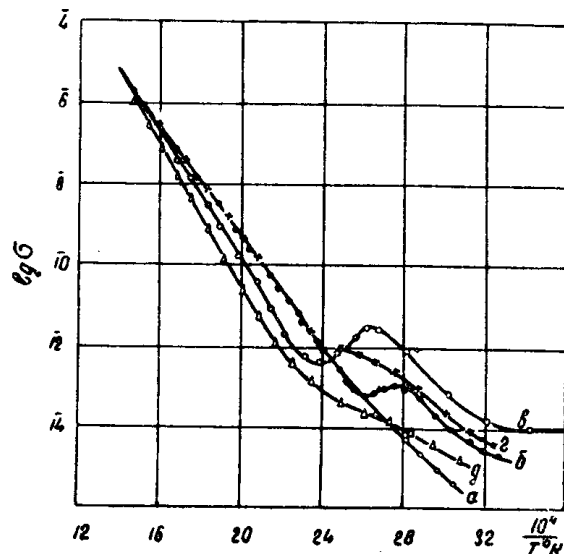


Рис. 2. Температурные зависимости проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$ , облученных электронами

$1,5 \cdot 10^7 \div 7,5 \cdot 10^{10}$  рад. Температурные зависимости проводимости облученных различными дозами кристаллов представлены на рис. 4. Нетрудно заметить, что в диапазоне доз  $1,5 \cdot 10^7 \div 10^9$  рад наблюдается значительное повышение проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  I в низкотемпера-

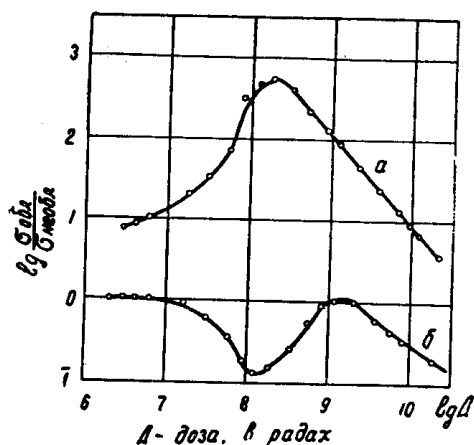


Рис. 3. Зависимость изменения проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  I от дозы электронного облучения при постоянной температуре: а) температура  $80^\circ\text{C}$ ; б) температура  $140^\circ\text{C}$ .

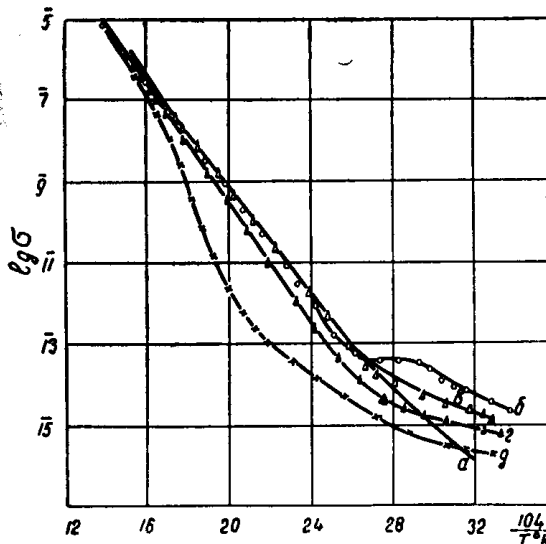


Рис. 4. Температурные зависимости  $\text{CaF}_2$  I, облученных протонами кристаллов

турной части кривой проводимости и отсутствие радиационного изменения — в высокотемпературной. Радиационное повышение проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  при облучении протонами много ниже, чем при изодозном облучении электронами. При дозах облучения кристаллов выше, чем  $10^9$  рад наблюдается постепенное понижение проводимости кристаллов в высокотемпературной области ( $100\text{—}350^\circ\text{C}$ ). Кинетика изменения электропроводности кристаллов  $\text{CaF}_2$  I от дозы протонного облучения представлена на рис. 5.

### Обсуждение экспериментальных результатов

Приведенные выше результаты исследования зависимости электропроводности кристаллов фтористого кальция от дозы облучения протонами и электронами позволили обнаружить два основных эффекта.

В области низкотемпературной проводимость увеличивается после облучения. В высокотемпературной — уменьшается с ростом дозы облучения  $5 \cdot 10^8$  рад. Нам кажутся разумными следующие объяснения обнаруженных эффектов.

Повышение проводимости в низкотемпературной области у облученных кристаллов дозами  $10^6\text{—}10^8$  рад обусловлено, по-видимому,

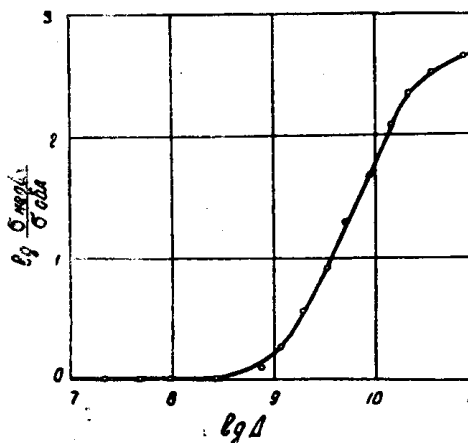


Рис. 5. Зависимость изменения проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  I от дозы протонного облучения

созданием радиацией слабосвязанных дырок, способных к термической активности в области температур до  $130^{\circ}\text{C}$ . Это предположение, высказанное впервые в работе [10], хорошо подтверждается нашими исследованиями. Одновременное измерение проводимости и термолюминесценции на одном и том же кристалле показали, что пик термолюминесценции и максимум на температурной зависимости проводимости облученных кристаллов лежат в одном температурном интервале ( $90\text{--}110^{\circ}\text{C}$ ) (рис. 6).

По-видимому, понижение проводимости с ростом температуры в этой области и интенсивное свечение кристалла обусловлены одними и теми же процессами, например, освобождением слабосвязанных ды-

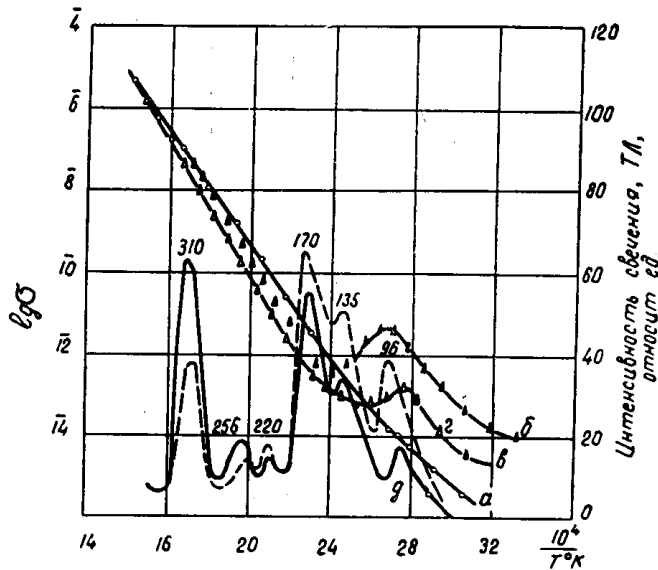


Рис. 6. Температурные зависимости проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2 \text{ I}$ , облученных электронами дозой  $8,5 \cdot 10^7 \text{ рад}$ : а) — необлученный кристалл; б) — облученный кристалл вышеуказанной дозой; в) облученный кристалл, перед измерением проводимости оптически обесцвечивался светом в области  $680\text{--}1000 \text{ нм}$  в течение  $90 \text{ мин}$ ; г) — интенсивность свечения ТЛ кристалла, облученного вышеуказанной дозой; д) — интенсивность свечения ТЛ, облученного и высвеченного светом в области  $680\text{--}1000 \text{ нм}$  в течение  $90 \text{ мин}$

рок и уменьшением их концентрации с ростом температуры в результате рекомбинации на центрах свечения. В пользу предположения о том, что процессы имеют дырочный характер, говорят следующие полученные нами факты.

1. Пик термолюминесценции в вышеуказанной температурной области совпадает с пиком термоэдс. Направление тока, обусловленного концентрационной термоэдс, указывает на то, что термолюминесценция в данной температурной области обусловлена дырочными процессами [16].

2. Обесцвечивание облученных электронами кристаллов  $\text{CaF}_2 \text{ I}$  дозой  $8,5 \cdot 10^7 \text{ рад}$  светом области  $680\text{--}1000 \text{ нм}$  в течение  $90 \text{ мин}$  приводит к понижению проводимости этих кристаллов в 50 раз (рис. 6). Вместе с тем, интенсивность полос спектра оптического поглощения с максимумами на  $225, 335, 400$  и  $580 \text{ нм}$  уменьшается соответственно в 1,5; 1,5; 1,65; 1,5 раза. Известно, что все четыре полосы обусловлены электронными центрами и связываются с присутствием в кристаллах

$\text{CaF}_2$  примеси иттрия [17]. Вероятно, разрушение электронных центров при освещении кристалла светом в области 680—1000  $\text{Нм}$  обусловлено освобождением слабосвязанных дырок, при миграции которых по кристаллу наблюдается их рекомбинация на центрах. В настоящее время трудно представить структуру мелких ловушек дырок, обеспечивающих повышение проводимости в низкотемпературной области. Возможно, такими ловушками могут быть ионы фтора в междоузлии [18] или молекулярные ионы фтора, расположенные около примесного иона [19].

3. С ростом дозы облучения от  $5 \cdot 10^8$  до  $10^{11}$  рад наблюдается уменьшение отношения  $\sigma_{\text{обл}}/\sigma_{\text{необл}}$  при температуре  $80 \div 110^\circ\text{C}$  (см. рис. 3). Понижение относительного увеличения проводимости и низкотемпературной области связано, вероятно, с переходом дырочных центров с мелких ловушек на более глубокие. Это подтверждается исчезновением низкотемпературных пиков термолюминесценции и ростом интенсивности свечения высокотемпературных с ростом дозы облучения [20, 21].

В интервале температур  $130 \div 500^\circ\text{C}$  зависимость отношения  $\sigma_{\text{обл}}/\sigma_{\text{необл}}$  от дозы облучения имеет сложный характер (рис. 3б). При сравнительно малых дозах облучения электронами  $10^6 \div 5 \cdot 10^8$  рад при температуре  $140^\circ\text{C}$  на кривой зависимости  $\sigma_{\text{обл}}/\sigma_{\text{необл}} = \varphi(D)$  наблюдается минимум. Понижение проводимости облученного кристалла связано с уменьшением концентрации носителей тока — анионных вакансий.

Известно, что источником анионных вакансий в данном температурном интервале служат комплексы типа примесь-анионная вакансия. Возможно, при повышении температуры кристалла происходит преобразование простейших дырочных центров в более сложные, включающие в свой состав комплекс типа «примесь-анионная вакансия», который разрушается при более высокой температуре. С целью подтверждения этого предположения нами проведены исследования влияния оптического обесцвечивания предварительно облученных дозой  $8,5 \cdot 10^8$  рад электронами кристаллов  $\text{CaF}_2$  I на их проводимость и изменение интегральной светосуммы термолюминесценции. На одной группе кристаллов измерялась температурная зависимость проводимости и одновременно кривые интегрального термовысвечивания непосредственно после облучения. На второй группе подобные зависимости измерялись после обесцвечивания облученных кристаллов светом в интервале  $680 \div 1000$   $\text{Нм}$  в течение 90 мин.

Как видно из представленных на рис. 6 экспериментальных результатов, после оптического обесцвечивания облученных кристаллов максимум на кривой проводимости понижается вместе с понижением пиков свечения на  $96^\circ\text{C}$ ,  $135^\circ\text{C}$  и  $170^\circ\text{C}$ . Однако интенсивность пика свечения на  $300^\circ\text{C}$  значительно возрастает в результате преобразования одних дырочных центров в другие.

Исследование спектрального состава пиков свечения на  $96^\circ\text{C}$ ,  $135^\circ\text{C}$  и  $300^\circ\text{C}$  показало, что при уменьшении интенсивности спектральных линий в первых двух пиках свечения интенсивность аналогичных спектральных линий возрастает в пике свечения на  $300^\circ\text{C}$ .

Таким образом, оптически опустошая мелкие дырочные уровни захвата, мы увеличиваем концентрацию более глубоких дырочных уровней. При этом, как видно из кривых температурной зависимости проводимости, после обесцвечивания проводимость в высокотемпературной области кристалла становится значительно ниже. Вероятно, и при термическом опустошении мелких дырочных уровней захвата происходит, наряду с рекомбинационными процессами, вызывающими свечение, образование более сложных дырочных центров, включающих в свой сос-

тав комплексы «примесь-анионная вакансия», что и влечет уменьшение проводимости в высокотемпературной области.

Понижение проводимости в интервале температур 100—350°C, при дозах выше чем  $10^9$  рад, связано, по-видимому, с образованием собственных радиационных дефектов, ответственных за полосу поглощения с максимумом на 560 *Нм*. Следует полагать, что наблюдаемое уменьшение проводимости обусловлено уменьшением концентрации носителей тока в кристалле. При создании радиацией собственных дефектов в междоузлиях оказываются нейтральные атомы галоида. Нейтральные атомы фтора могут сместиться в анионные вакансии комплексов «примесь-анионная вакансия», при этом локальная компенсация заряда не изменится. Смещение атомов галоида в анионные вакансии приведет к уменьшению числа комплексов «примесь-анионная вакансия». Кроме того, при длительном облучении кристалла  $\text{CaF}_2$  происходит уменьшение концентрации комплексов «примесь-анионная вакансия» в результате захвата дырки ионом кислорода  $\text{O}^{2-}$  или ионом  $\text{Me}^+$  [22, 23], входящих в состав комплексов « $\text{O}^{2-}$ —вакансия  $\text{F}^+$ » или « $\text{Me}^+$ —вакансия  $\text{F}^+$ ». В результате захвата дырки ионом  $\text{O}^{2-}$  или  $\text{Me}^+$  анионная вакансия может диффундировать из комплекса на значительное расстояние. Мигрирующая свободная анионная вакансия, имея большое сечение захвата электрона, может локализовать на себе электрон, образуя электронный центр окраски. Таким образом, как в первом, так и во втором случаях емкость комплексов «примесь-анионная вакансия» должна непрерывно уменьшаться с ростом дозы облучения.

Следовательно, создание собственных радиационных дефектов должно сопровождаться понижением проводимости фтористого кальция. Так как концентрация примеси в кристалле ограничена, то с ростом дозы облучения кривая зависимости  $\sigma_{\text{необл}}/\sigma_{\text{обл}}$  стремится к насыщению, что и наблюдается при высоких дозах облучения порядка  $10^{10}+10^{11}$  рад.

Следует отметить, что эффективность образования дефектов в кристаллах  $\text{CaF}_2$ , приводящих к понижению проводимости в высокотемпературной области, как замечено нами, в значительной степени зависит от предыстории кристалла и вида ионизирующего излучения. Этому вопросу будет посвящена последующая работа.

Таким образом, воздействием протонного и электронного излучений на кристаллы  $\text{CaF}_2$  приводит к значительному изменению электропроводности кристалла.

1. При сравнительно малых дозах облучения  $10^6+10^7$  рад в температурном интервале 30—130°C дырочная составляющая тока является доминирующей. В этом же интервале доз наблюдается значительное понижение производимости в области температур 130—250°C в результате электронно-дырочных процессов, приводящих к связыванию анионных вакансий, определяющих проводимость в этом температурном интервале.

2. При дозах облучения  $10^9$ — $10^{11}$  рад, при которых накапливается значительная концентрация собственных радиационных дефектов решетки, намного превышающих дефектность за счет имеющихся примесей, наблюдается значительное понижение проводимости кристаллов  $\text{CaF}_2$  в интервале температур 100—350°C. Причиной такого понижения проводимости является, по-видимому, процесс образования сложных дырочных центров с захватом анионных вакансий, ранее бывших в составе комплексов «примесь-анионная вакансия», основных носителей тока.

## ЛИТЕРАТУРА

1. R. W. Ure. J. Chem. Phys., 26, 1363 (1957).
2. E. Barsis, A. Taylor. J. Chem. Phys., 45, 4, 1954, 1966.
3. E. Barsis, A. Taylor, J. Chem. Phys., 48, 10, 1954; 1968.
4. E. Barsis, A. Taylor. J. Chem. Phys., 48, 10, 4362, 1968.
5. R. Franclin. J. Phys. Chem., 29, 823, 1968.
6. А. Лидьярд. Ионная проводимость кристаллов, ИЛ., М., 1962.
7. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Ю. М. Анненков, В. М. Лисицын, С. А. Воробьев. «Изв. ТПИ». Т. 199, 119. Изд-во ТГУ, Томск, 1969.
8. В. А. Архангельская, Т. И. Никитинская, М. С. Тютин. ФТТ, 7, 3682, 1965.
9. Т. И. Никитинская, Е. В. Сунцов, М. С. Тютин. ФТТ, 9, 7, 2111, 1967.
10. V. V. Ratnam. Phys. Stat. Sol., 16, 549, 1966.
11. Е. К. Завадовская, В. А. Чернышев. Изв. вузов. «Физика», 2, 155, 1966.
12. Т. И. Никитинская, Т. В. Большакова. ФТТ, 3, 10, 3224, 1961.
13. Е. К. Завадовская, В. А. Чернышев. «Изв. ТПИ», Т. 169, 45, 1968.
14. Ю. Б. Владимировский, Г. М. Захаров, Т. И. Никитинская, М. С. Тютин. Изв. вузов. «Физика», 11, 51, 1967.
15. Е. К. Завадовская, В. А. Федоров, В. М. Лисицын, Л. А. Лисицина. Изв. вузов «Физика», 5, 167, 1972 г.
16. Е. К. Завадовская, В. А. Федоров, С. Жапарова, В. М. Лисицын. Настоящий сборник.
17. A. Smakula. Z. Physik, 138, 276, 1954.
18. I. L. Merz, P. S. Pershan. Phys. Rev., 162, 217, 1967.
19. T. P. P. Hall, A. Leggeat, J. W. Twidell. Sol. State Phys., 2, 1591, 1969.
20. Е. К. Завадовская, В. А. Федоров, В. М. Лисицын. Настоящий сборник.
21. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, А. И. Якименко. «Изв. ТПИ». Т. 169, 65. Изд-во ТГУ, Томск, 1968.
22. A. Tzalmona, P. S. Pershan. Phys. Rev., 182, 3, 906, 1969.
23. В. В. Осико. Рост кристаллов. «Наука», М., 1965, стр. 380.