

РАДИАЦИОННАЯ ГЕНЕРАЦИЯ ВАКАНСИЙ
В ЛЕГИРОВАННЫХ СТРОНЦИЕМ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ

В. М. ЛИСИЦЫН, И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

(Представлена научным семинаром лаборатории диэлектриков и полупроводников)

Изучению влияния щелочно-земельных примесей на процесс накопления F -центров посвящено несколько работ [2—7]. Увеличение первой стадии накопления F -центров в легированных кристаллах впервые пытался объяснить Зейтц [1] улучшением условий локализации дырок, то есть уменьшением вероятности рекомбинации электронов F -центров и дырок. Кэффин и Ридли [2] предложили другой механизм влияния примеси на окрашиваемость. Они предполагали, что ионы примеси, замещающая регулярные узлы решетки, действуют как ловушки вакансий при выращивании кристалла из расплава. В случае NaCl может быть получен комплекс $\text{Ca}^{++} \left[\square \right] + 2 \left[\square \right]$. Таким образом, примесь позволяет сохранить в кристалле дополнительное число вакансий. Этот механизм согласуется с работами Рэбина [3], где показано, что при одинаковой концентрации F -центров расширение кристаллов, содержащих примесь, меньше, но противоречит данным, полученным Л. В. Григорук [4], показавшей, что усиление генерации F -центров в легированных кристаллах, выращенных из раствора, не меньше, чем в расплавных.

Появление новых моделей дырочных центров типа молекулярных ионов, достаточно обоснованных ЭПР, позволило Хейсу и Никольсу [5] предложить новый механизм окрашивания. Согласно работе Крауфорда и Нельсона [6], при наличии в кристалле катионной вакансии может быть создан дефект, состоящий из молекулярного иона галоида x_2^- занимающего место галоида и катиона и ориентированного по оси (100). При этом образуется свободная анионная вакансия, которая может, захватив электрон, стать F -центром. Так как двухвалентная примесь вводит с собой катионную вакансию, можно предположить, что подобные центры могут быть созданы в большом количестве в легированных кристаллах. Это удалось доказать Хейсу и Никольсу экспериментальным путем, сопоставляя оптические и ЭПР спектры кристаллов.

Шнейдер [7], обсуждая механизмы окрашивания легированных кристаллов, приходит к следующему выводу. Известно, что щелочно-галоидные кристаллы имеют подструктуру в пересечениях дислокаций, содержащую атмосферу примеси и вакансий. На быстрой стадии окрашивания здесь образуются связанные с примесью дырочные центры, возможно по механизму Хейса — Никольса, которые затем распадаются, образуя комплекс $\text{Me}^{++} \left[\square \right]$ и V_2 -центр, то есть примесь служит катализатором процесса образования центров окраски.

С нашей точки зрения, действие комплекса $\text{Me}^{++} \left[\square \right]$ как катализатора процесса генерации анионных вакансий должно оказывать существенное влияние и на второй стадии генерации F -центров, так как насы-

щения действия катализатора не может наступить за счет несоответствия больших концентраций F -центров на второй стадии накопления и относительно малого содержания примеси. При таком механизме примесь не интенсифицирует процесс общей радиационной генерации, а как бы переводит дефекты катионной в дефекты анионной субрешетки. Проведенные Фрелихом [8] эксперименты показали увеличение скорости генерации F -центров в легированных кристаллах на второй стадии накопления при рентгеновском облучении. Однако без учета радиационного отжига кристаллов нельзя сделать однозначного вывода о влиянии примеси на генерацию анионных вакансий [10], так как возможно, что эффект обусловлен повышением радиационной устойчивости. В самом деле, Аринштейн [9] показано, что радиационное обесцвечивание кристалла $KCl-Sr$ меньше, чем KCl . Таким образом, увеличение a^* может быть обусловлено повышением радиационной устойчивости F -центров.

Каким же образом связаны скорость генерации вакансий, скорость накопления F -центров, радиационный отжиг? Анализируя накопление центров окраски при облучении, Митчел и др. [11] пришли к заключению, что накопление F -центров может быть описано уравнением вида:

$$n_f = n_0^* (1 - e^{-b^*t}) + \left(n_1 - \frac{a^*}{c^*} \right) (1 - e^{-c^*t}) + a^* t,$$

где n_f — концентрация F -центров,

t — время облучения,

n_0^* — концентрация анионных вакансий, присутствовавших в кристалле до облучения и распределенных в кристалле равномерно,

b^* — скорость захвата электронов этими вакансиями,

n_1 — концентрация анионных вакансий, присутствовавших до облучения и распределенных в кристалле с высокой локальной плотностью,

c^* — скорость захвата электронов вакансиями, распределенными с большой локальной плотностью и вновь созданными,

a^* — скорость генерации F -центров в созданных радиацией вакансиях.

Звездочки указывают на то, что отмеченные параметры включают в себя и радиационный распад центров окраски.

Скорость генерации F -центров определяется из наклона линейного участка накопления F -центров, происходящего за счет созданных радиацией вакансий, и зависит от скорости генерации вакансий a , от скорости захвата электронов вакансиями c , от радиационного отжига, характеризующегося константой β .

$$a^* = \frac{ac}{c + \beta}.$$

Из исследования кривых накопления F -центров в кристаллах, содержащих различное количество примеси, можно выявить соотношение этих величин, т. е. узнать, сказывается ли введение примеси на генерацию вакансий.

Методика эксперимента

Для исследования брались кристаллы KCl и KBr , выращенные из расплава с добавками примеси Sr . Изучение кинетики накопления F -центров требует больших интенсивностей облучения кристаллов. Получить такие интенсивности позволяет выбранный источник радиации — циклотрон, ускоряющий протоны до энергии 6,5 MeV в вакууме.

Протоны проникают в кристалл на глубину до 400 η к, т. е. создают объемный эффект окрашивания. Нами показано, что малые добавки примеси в кристалл не сказываются на глубине проникновения протонов. Пропуская падающий на кристалл пучок протонов через фольгу определенной толщины, как предложено Вайсбурдом [12], можно уменьшить энергию протонов и, следовательно, глубину проникновения протонов и глубину окрашенного слоя в кристалле. Это необходимо при изучении накопления центров окраски при большой их концентрации. Облучение кристаллов производилось в специальном держателе, позволяющем облучать кристаллы в темноте при постоянной температуре. Измерение и облучение кристаллов производилось при комнатной температуре. Измерение поглощенной дозы производилось измерением тока протонов усилителем постоянного тока. Доза подсчитывалась по формуле

$$D = 3,2 \times 10^{12} \frac{I \cdot t \cdot U}{q \cdot S},$$

где I — ток протонов,
 t — время облучения,
 U — энергия протонов,
 q — заряд протона,
 S — площадь измерительного электрода.

Измерения спектров поглощения были сделаны на спектрофотометре СФ-4. Концентрация примеси в каждом исследованном образце определялась комплексонометрическим методом с помощью калориметра-нефелометра ФЭК-56.

Из полученных кривых накопления F -центров по уравнению Митчела — Фрëлиха вычислялись параметры уравнения методом итераций. В наших расчетах различие между экспериментальными и вычисленными кривыми не превышало 4,8%.

Результаты

Исследование кривых накопления F -центров показало, что скорость генерации F -центров изменяется в кристаллах с введением примеси. Это видно из экспериментальных результатов, представленных на рис. 1 и 2 и в столбце 1 табл. 2. Как было указано ранее, скорость генерации F -центров может возрасть за счет увеличения скорости генерации вакансий α или из-за уменьшения β , постоянной радиационного обесцвечивания

$$a^* = \frac{\alpha c}{c + \beta}.$$

Величина β имеет такой же порядок, как и величина c , т. е. пренебрегать этой величиной нельзя.

Нельзя судить об изменении скорости генерации вакансий в кристалле с введением примеси по величине a^* , так как неизвестно значение β . Можно определить относительное изменение скорости генерации вакансий следующим образом. Величина $c + \beta$ равна величине c^x — параметру уравнения Митчела — Фрëлиха, характеризующего скорость захвата электронов вновь созданными вакансиями, т. е.

$$\alpha c = a^x c^x.$$

Величина c есть скорость захвата электронов вакансией. Эта величина пропорциональна сечению захвата Φ и числу электронов в зоне проводимости n_e

$$c = \Phi \cdot n_e$$

Сечение захвата есть величина постоянная для данного кристалла. Число электронов в зоне проводимости определяется дифференциальным соотношением

$$\frac{dn_e}{dt} = \kappa I - n_e \left(B_e n_e + \sum_{j=1}^j B_j \cdot n_j \right),$$

где I — интенсивность облучения,
 κ — коэффициент пропорциональности,
 n_e — число электронов или число дырок,
 B_e — коэффициент скорости их рекомбинации,
 n_j — число дефектов j типа и B_j — коэффициент скорости захвата электронов этими дефектами.

Рассмотрим влияние малых добавок примеси типа Sr, Ca на скорость изменения числа электронов в зоне проводимости.

1. Захват электронов двухвалентной примесью приводит к образованию центров Z типа по моделям Зейтца и Пика [1]. Однако термодинамическими расчетами Лидьярда [13] показано, что образование Z_1 - и Z_2 -центров происходит при объединении иона двухвалентного металла или комплекса ион металла — катионная вакансия с F -центром (возможные модели Z_1 по Пику и Z_2 по Зейтцу).

При этом не происходит захвата электронов из зоны проводимости. Центры Z_3 и Z_4 при комнатной температуре нестабильны.

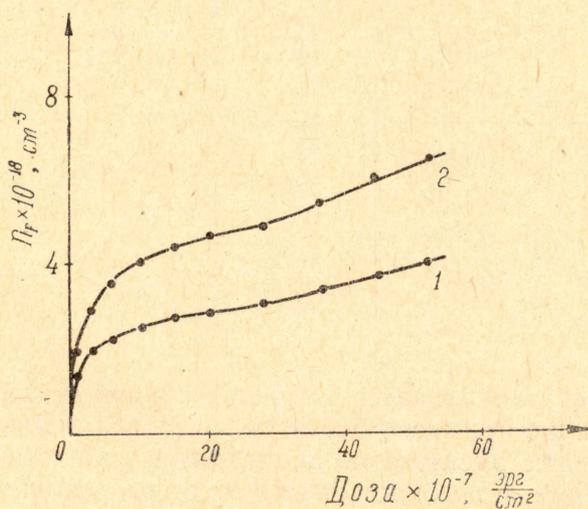


Рис. 2. Накопление F -центров в кристаллах (1) — KCl и (2) — KCl+0,024M% SrCl₂.

Введение Ca в NaCl и Sr в KCl, как показано Григорук и Игнатъевой, лишь незначительно уменьшает плотность F -центров при большом содержа-

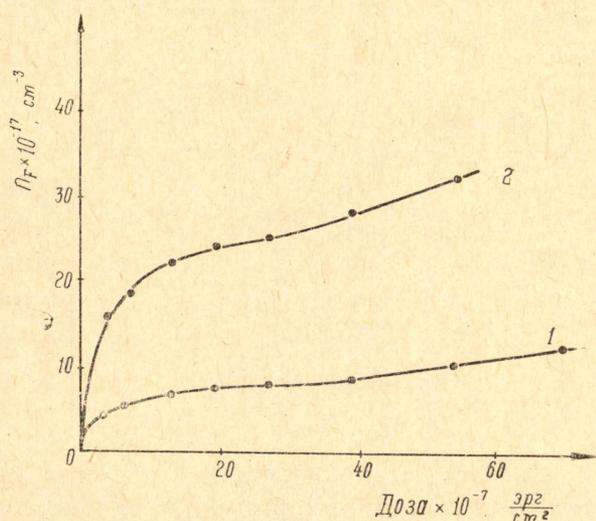


Рис. 1. Накопление F -центров в кристаллах (1) — KBr и (2) — KBr+0,018M% SrBr₂.

2. Известно, что примесь, расположенная на границах блоков зерен и т. п., является хорошей ловушкой электронов. В некоторых случаях этим объясняется наличие максимума в зависимости плотности F -центров от концентрации введенной в кристалл примеси при изодозном облучении [15]. При больших концентрациях примесь не полностью растворяется в решетке, часть ее остается на границах блоков и зерен и, захватывая электроны, уменьшает вероятность создания F -центров. Это показано на кристаллах NaCl—Pb и NaCl—Mn. Введе-

нии примеси, превышающей границу растворения этих примесей в кристалле. Нашими экспериментами показано, что максимум в подобных зависимостях для KCl—Sr, KBr—Sr, облученных протонами, отсутствует [16]. Расхождения эти связаны, вероятно, с применением больших интенсивностей облучения в нашем случае, то есть наличием вклада генерации F -центров из созданных радиацией вакансий в накопление их на первой стадии. Таким образом, наличие примеси на границах блоков лишь незначительно сказывается на захвате электронов.

Таблица 1
 Параметры кинетического уравнения накопления F -центров, полученных из обсчета экспериментальных кривых накопления

Кристалл	Параметр	a^*	b^*	c^*	n^*	n_1	$J \times 10^{-7}$ $\left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}\right)$
	KBr		0,012	0,985	0,0506	0,326	0,103
KBr + 0,023 М % Sr		0,021	0,844	0,089	1,169	0,12	
KBr		0,013	1,46	0,152	0,274	0,093	3,06
KBr + 0,018 М Sr		0,038	1,48	0,0582	0,988	0,694	
KBr		0,026	3,17	0,321	0,282	0,84	4,08
KBr + 0,023 М % Sr		0,145	3,26	0,270	1,04	0,51	

3. Расчеты показывают, что при применяемых нами интенсивностях облучения генерируется примерно 10^{17} электронов в см^3 в сек. Концентрация введенной в кристалле примеси колеблется от 10^{17} до 10^{18} ионов в см^3 . При таком соотношении вполне вероятно, что все при-

Таблица 2
 Изменение скорости генерации вакансий в кристаллах с введением примеси Sr

№	Параметры	a^*	c^*	$\frac{a_2}{a_1}$	$J \times 10^{-7}$ $\left(\frac{\text{эрг}}{\text{см}^2}\right)$
		Кристаллы			
1	KBr	0,012	0,0506	3,37	2,04
2	KBr + 0,023 М %	0,021	0,098		
1	KBr	0,026	0,321	4,75	4,08
2	KBr + 0,023 М %	0,145	0,27		

месные ловушки будут насыщены электронами в течение первой стадии накопления F -центров, т. е. наличие примесей будет сказываться только на величине B — скорости захвата электронов вакансиями, существовавшими в кристалле до облучения, и не будет сказываться на величине c . Из этих трех положений можно сделать вывод, что c существенно не зависит от содержания примеси Sr в кристалле, а поэтому можно определить относительное изменение скорости генерации вакансий в кристаллах с введением примеси следующим образом. Получив в результате обсчета кривых накоплений F -центров методом итераций в «чистом»

и легированном кристаллах значение параметров a^* и c^* , составляем соотношения:

$$\frac{a_1 c_1}{a_2 c_1} = \frac{a_1^* c_1^*}{a_2^* c_2^*}.$$

Считая $c_1 = c_2$, получаем

$$\frac{a_1}{a_2} = \frac{a_1^* c_1^*}{a_2^* c_2^*}.$$

Результаты расчетов приведены в табл. 1 и 2 для кристаллов KBr и $\text{KBr} + 0,023\text{M}\%$ SrBr_2 при двух различных интенсивностях облучения.

Таким образом, можно сделать однозначный вывод о том, что введение примеси Sr в кристалл увеличивает скорость генерации анионных вакансий в кристалле.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7, 1954.
2. J. E. Cuffin, B. K. Ridley, Proc. Phys. Soc. 77, 153, 1961.
3. H. Rabin, Phys. Rev. 116, 1381, 1959.
4. Л. В. Григорук. Диссертация, Томск, 1964.
5. W. Hayes, G. M. Nichols, Phys. Rev. 117, 993, 1960.
6. J. H. Crowford, J. C. Nelson, Phys. Rev Lett 5, 314, 1960.
7. E. E. Schneider Disc. Faraday Soc 31, 176, 1961.
8. F. Fröhlich, Z. Naturforschung 17a, 327, 1962.
9. И. Я. Мелик-Гайказян, М. Н. Аринштейн. Разрушение F -центров рентгеновскими лучами в чистых и активированных кристаллах KCl , Оптика и спектроскопия (в печати).
10. E. Abramson, M. E. Gaspari, Phys. Rev. 129, 536, 1963.
11. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, R. S. Smoluchowski, Phys. Rev. 121, 484, 1961.
12. Д. И. Вайсбурд, И. Я. Мелик-Гайказян. Кинетика накопления F -центров в щелочно-галогидных кристаллах, облученных протонами. Известия АН СССР (в печати).
13. A. V. Lidiard, J. Appl. Phys. 33, 416, 1962.
14. J. Trnka, M. Káderka, A. Bohum, Чех. физ. ж. 14, 1, 1964.
15. И. Я. Мелик-Гайказян, Е. К. Завадовская, М. И. Игнатьева. ФТТ, 6, 1243, 1964.
16. В. М. Лисицын. Влияние щелочно-земельных примесей на скорость накопления центров окраски в щелочно-галогидных кристаллах, облученных протонами. Известия АН СССР (в печати).