

**ВЛИЯНИЕ ДЕФЕКТОВ НА РАДИАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ
ОПТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ
МОНОКРИСТАЛЛОВ*)**

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

Основными процессами, протекающими при действии ионизирующего излучения и высокоэнергетических частиц на ионный кристалл, являются: 1. Образование электронно-дырочных пар, экситонов и их локализация на микродефектах кристалла—вакансиях, присутствующих в кристалле до его облучения, главным образом, в составе связок а также на вакансиях, генерируемых излучением, что приводит к созданию центров окраски. Наиболее массовым радиационным дефектом является F -центр, представляющий собой по хорошо проверенной модели де-Бура слабо закрепленный в месте анионной вакансии электрон [1—3]. Таким образом, по количеству F -центров, генерируемых в процессе облучения, можно судить о скорости разрушения связок вакансий, скорости генерации новых вакансий в облучаемом кристалле. 2. Разрушение центров окраски, т. е. девозбуждение кристалла [4—7]. Следует признать, что процессы девозбуждения изучены много слабее, чем первые. На важную роль этих процессов для объяснения наблюдаемой закономерности связи между плотностью F -центров и химическим составом кристалла обращено внимание в работе [8]. Однако на основе этих работ нельзя еще ни сделать однозначных выводов о механизме радиационного разрушения F -центров, ни составить представление о его кинетике. В настоящей статье делается попытка связать влияние катионных примесей с изменением радиационной устойчивости F -центров в щелочно-галлоидных кристаллах.

Из термодинамических соображений следует дифференциальное уравнение, решение которого связывает количество накопленных к определенному моменту облучения F -центров с такими радиационными характеристиками материалов, как скорости заполнения первичных и созданных облучением вакансий — b и c , константы скорости

*) Часть приводимых данных была получена в отделе электроники и энергетики ионных структур проблемной лаборатории ЭДиП, руководимом профессором доктором Е. К. Завадовской.

разрушения тех же центров α и β соответственно, скорость генерации вакансий — a .

$$n_F = n^*(1 - e^{-bt^*}) + a^*t + \frac{a^*}{c^*}(1 - e^{-c^*t}), \quad [9]$$

где

$$n^* = \frac{bn_0}{b + \alpha}; \quad b^* = b + \alpha, \quad c^* = c + \beta; \quad a^* = \frac{ac}{c + \beta},$$

где n_0 — концентрация вакансий в необлученном кристалле.

Существенное изменение радиационных констант α и β возможно при введении в кристалл добавок, что приведет к изменению формы кривой накопления F -центров. Рассмотрим конец первой стадии окрашивания, когда время облучения достаточно мало для того, чтобы вклад члена a^*t в число накопленных F -центров еще не был значительным, но члены e^{-b^*t} и e^{-c^*t} близки к 0. В этом случае

$$n_F = \frac{bn_0}{b + \alpha} + \frac{a^*}{c^*}.$$

Очевидно, имеются три основные возможности влияния двухвалентной примеси на величину n_F :

1. Двух и более валентная примесь вносит в щелочно-галогидный кристалл сверхравновесные свободные катионные вакансии, взаимодействие которых с положительными дырками приведет к повышению радиационной устойчивости F -центров, т. е. к уменьшению α .

2. Примесь может активно взаимодействовать с электронами, что приведет к уменьшению параметра b , т. е. к уменьшению n_F .

3. Примесь может сама создавать уровни захвата для дырок [10], [11], что приведет, как и в первом случае, к уменьшению α и росту n_F .

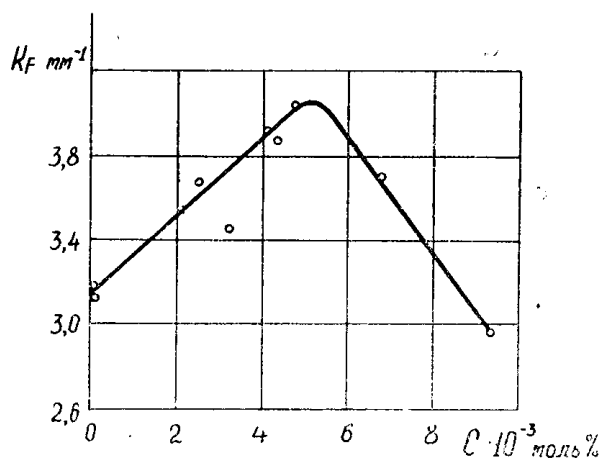


Рис. 1. Зависимость концентрации F -центров от концентрации примеси в рентгенизованных кристаллах КВг.

следование зависимостей плотности F -центров в изодозно облученных кристаллах $\text{KCl}\cdot\text{Pb}$, $\text{NaCl}\cdot\text{Pb}$, $\text{NaCl}\cdot\text{Cd}$, $\text{NaCl}\cdot\text{Mn}$, $\text{KCl}\cdot\text{Sr}^*$ (рис. 1—6). Немонотонный характер указанных зависимостей свидетельствует, как и приведенный выше анализ уравнения (1), на

* Исследование систем $\text{KCl}\cdot\text{Sr}$ и $\text{KBr}\cdot\text{Pb}$ выполнено М. И. Игнатъевой [12], [13], остальных систем Л. В. Григорук [14], [15].

сложный характер влияния примеси на процесс накопления F -центров в щелочно-галогидных кристаллах. Каждой примеси в зависимости от степени ее изоморфности к основанию соответствует определенная

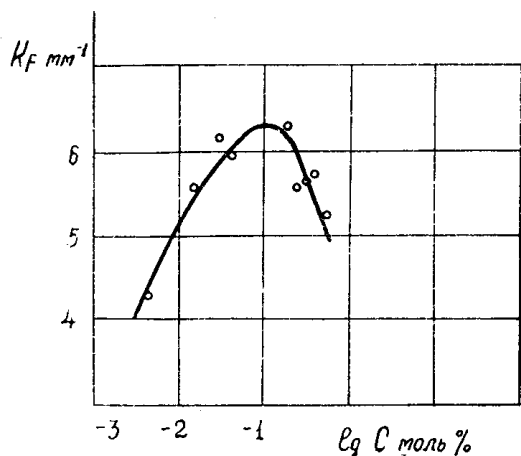


Рис. 2. Зависимость плотности F -центров от концентрации в рентгенизованных кристаллах $\text{NaCl}\cdot\text{Pb}$.

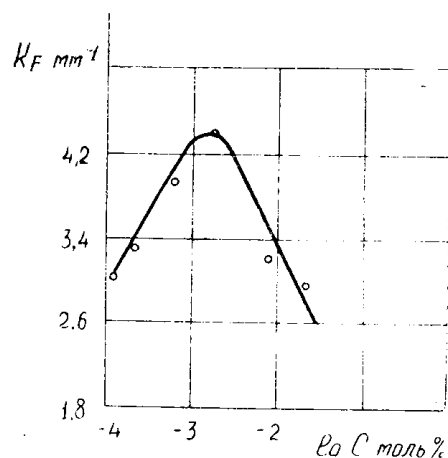


Рис. 3. Зависимость плотности F -центров от концентрации в рентгенизованных кристаллах $\text{NaCl}\cdot\text{Cd}$.

оптимальная концентрация. Изучение концентрационных зависимостей таких структурно-чувствительных свойств, как ионная проводимость, микротвердость, [1] показало, [2] что, по крайней мере, до оптимальной

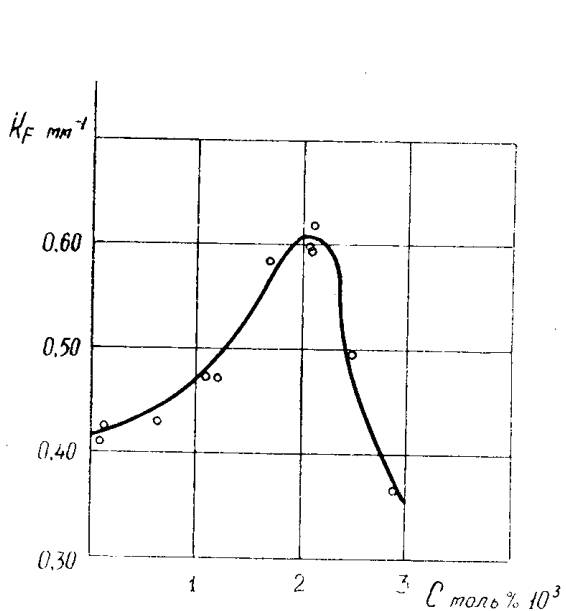


Рис. 4. Зависимость плотности F -центров от концентрации в рентгенизованных кристаллах $\text{NaCl}\cdot\text{Mn}$.

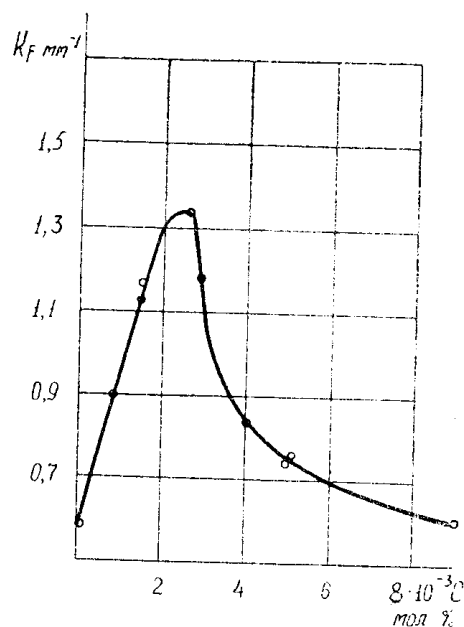


Рис. 5. Зависимость плотности F -центров от концентрации в рентгенизованных кристаллах $\text{KCl}\cdot\text{Pb}$.

концентрации происходит встраивание примеси в узлы решетки [12]. Это позволяет связать рост концентрации F -центров с локализацией дырок либо на ионах примеси, либо на свободных катионных вакансиях. С точки зрения моделей дырочных центров Зейтца актуален именно последний механизм. Известно, что при комнатной температуре устойчивы F -центры, в состав которых по указанным моделям

входят две катионные вакансии. Следовательно, катионные вакансии весьма дефицитны и повышение дефектности катионной субрешетки благотворно скажется на уменьшении числа α , что приведет к росту n_F . Согласно новым моделям дырочных центров, обоснованным исследованиями спектров [16] электронного парамагнитного резонанса, не пара катионных вакансий, а ионы галоида, обменно связанные друг с другом — место локализации дырки. Однако, в состав устойчивых при комнатной температуре дырочных центров V_2 и V_3 , как и в состав некоторых примесных дырочных центров (центров Хейса — Никольса), входят катионные вакансии. Попробуем на примере кристаллов $KCl \cdot Pb$ и $KCl \cdot Sr$ выяснить относительную роль в изменении условий локализации дырок свободных и связанных с примесью вакансий. Относительно малому (в 0,7 раза) увеличению плотности F -центров в $KCl \cdot Pb$ соответствует заметное изменение ионной проводимости. Изменение ионной проводимости $KCl \cdot Sr$ меньше, чем в $KCl \cdot Pb$, вместе с тем максимальное увеличение плотности F -центров в этом кристалле достигает 500 %. Это сопоставление наводит на мысль о значительной роли комплексов примесь —

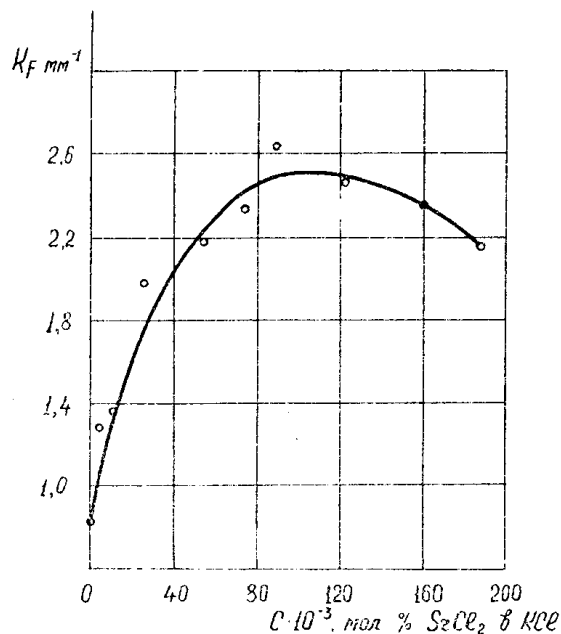


Рис. 6. Зависимость концентрации F -центров от концентрации примеси в рентгенизованных кристаллах $KCl \cdot Sr$.

катионная вакансия в улучшении условий локализации дырок. Локализация дырок на этих комплексах происходит за счет перескока в катионную вакансию молекулярного галоидного иона, обменно-связанного с другим галоидным ионом, находящимся в нормальном узле. Улучшение условий локализации дырок приводит прежде всего к повышению радиационной устойчивости F -центров в $KCl \cdot Sr$. В самом деле, в работе [17] показано, что радиационная устойчивость F -центров в $KCl \cdot Sr$ почти вдвое больше, чем в KCl , несмотря на пониженную термо- и фотоустойчивость F -центров в этих кристаллах.

В кристаллах $KCl \cdot Pb$ дырочные примесные центры при комнатной температуре не образуются. Увеличение плотности F -центров с ростом концентрации примеси в $KCl \cdot Pb$ может быть связано с локализацией дырок на свободных избыточных катионных вакансиях.

В $KCl \cdot Sr$ при концентрации примеси большей, чем оптимальная, наблюдается лишь сравнительно небольшое уменьшение плотности F -центров в соответствии с преимущественной способностью ионов взаимодействовать с дырками, но не с электронами. Сильное понижение плотности F -центров можно ожидать, если в качестве добавок выбрать соли металлов, обладающих высокими акцепторными свойствами по отношению к электронам, например, соли свинца. В самом деле, как видно из рисунков, в кристаллах $NaCl \cdot Pb$; $KCl \cdot Pb$ и $KBr \cdot Pb$ наблюдается значительное ($\approx 100\%$) уменьшение плотности

F -центров по сравнению с ее максимальным значением, в то время как в кристаллах $KCl \cdot Sr$ это снижение составляет всего 15 %.

Акцепторными свойствами могут обладать примеси, замещающие регулярные узлы кристаллической решетки, при этом снижается заряд примесного иона и образуется так называемый „атомарный“ центр. Сопоставление концентрационных зависимостей плотности F -центров и „атомарных“ центров, концентрация которых изменяется также по кривой с максимумом, привело Л. В. Григоруку и автора [15], [18] к выводу о возможности снижения плотности F -центров за счет локализации электронов на примесных ионах, находящихся не только в регулярной решетке, но и в особых, дефектных местах кристалла. Это, в свою очередь, ставит вопрос о том, для каких состояний примеси ее акцепторные свойства наиболее сильно выражены. Опыты по высокотемпературной закалке и последующему облучению кристаллов всех перечисленных систем дают однозначный ответ на поставленный вопрос. При нагреве кристалла с большой концентрацией примеси в дефектных местах решетка обогащается примесью, быстрое охлаждение „замораживает“ это состояние.

Если „решеточные“ акцепторные свойства примеси выше, то произойдет понижение плотности F -центров в кристаллах, концентрация примеси в которых превышает оптимальную. Опыты показали, что во всех рассмотренных случаях происходит понижение плотности F -центров с одновременным ростом плотности атомарных центров. Эффект наиболее значителен и достигает 400—500 % в случае малоизоморфных добавок, например, в случае кристаллов $NaCl \cdot Mn$, $NaCl \cdot Pb$.

Рассмотренные выше результаты относятся к первой стадии накопления F -центров. Ни один из обсуждаемых в настоящее время механизмов генерации вакансий не предусматривает влияния примесей на скорость этого процесса. Вместе с тем в работе по измерению запасенной энергии в щелочно-галогидных кристаллах, облученных рентгеновыми лучами, Трнка обнаружил увеличение запасенной энергии в кристаллах $NaCl \cdot Ca$ по сравнению с $NaCl$. Естественно связать этот факт с повышенной скоростью генерации вакансий в кристаллах с примесью. Используя модель дырочного центра Хейса — Никольса, можно рассмотреть генерацию анионных вакансий следующим образом. Образующиеся при облучении образца дырки захватываются галогидным ионом, соседним с катионной вакансией, связанной с примесным ионом. Образующаяся при этом анионная вакансия уходит вглубь кристалла вследствие действия сил электростатического отталкивания. Итак, в отличие от ранее принятого механизма предполагается генерация дополнительных анионных вакансий в присутствии ионов примеси. В согласии с этими представлениями В. М. Лисицын показал, что при облучении кристаллов $KCl \cdot Sr$ и $KBr \cdot Sr$ протонами увеличивается скорость накопления F -центров на II стадии, т. е. растет параметр a , пропорциональный скорости генерации вакансий [19].

Выводы

1. Плотность F и атомарных центров, накапливаемых на I стадии облучения, изменяется с увеличением содержания двухвалентной примеси и изодозного облучения по кривой, имеющей максимум.

2. Увеличение плотности F -центров с возрастанием концентрации примеси происходит за счет образования дополнительных уровней для локализации дырок: 1) главным образом той частью примеси, ко-

торая находится в узлах кристаллической решетки, и 2) отчасти сверхравновесными катионными вакансиями.

3. В том случае, когда при облучении кристалла локализация дырок происходит на центрах, в состав которых входит ион примеси, обнаруживается повышение радиационной устойчивости F -центров ($KCl \cdot Sr$), соответствующее значительному увеличению плотности F -центров в облучаемых кристаллах.

4. Понижение плотности F -центров с увеличением концентрации примеси обусловлено акцепторными свойствами примеси, находящейся как в регулярных узлах кристаллической решетки, так и в дефектных местах.

5. Примесь, расположенная в узлах решетки, обладает наибольшими акцепторными свойствами по отношению к электронам.

6. Добавки щелочно-земельных ионов вызывает повышение скорости накопления F -центров и на второй стадии окрашивания при облучении кристаллов протонами.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz, Rev. Mod. Phys. 26, 7, 1954.
2. V. Gouraryand Adrian, Phys. Rev. 105, № 4, 1180, 1957.
3. Holton and Blum, Phys. Rev. 1962.
4. H. Harten, Z. Physik 126, 7/9, 619, 1949.
5. Ч. Б. Лущик, Ф. Н. Зантов, В. Я. Карк, Л. А. Тейсс, И. В. Яэк. Материалы V Совещания по люминесценции, Тарту, 1957.
6. И. А. Парфианович. Материалы VII Совещания по люминесценции, 1958, Москва.
7. P. Harrison, J. Chem. Phys. 37, 388, 1962.
8. А. А. Воробьев. Физика щелочно-галогидных кристаллов. Труды II Совещания, Рига, 1961.
9. P. Mitchell, D. Wiegand, R. Smolichowski, Phys. Rev. 121, 484, 1961.
10. И. А. Парфианович. Диссертация, Москва, МГУ, 1958.
11. М. Л. Кац. Люминесценция и электроно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочно-галогидных соединений, Саратов, 1960.
12. М. И. Игнатьева, Е. К. Завадовская и И. Я. Мелик-Гайказян, ФТГ, 5, в. 10, 1963.
13. И. Я. Мелик-Гайказян и М. И. Игнатьева. ФТТ, 6, вып. 4, 1964.
14. Л. В. Григоруk и И. Я. Мелик-Гайказян. Сб. Действие излучений на материалы, Новосибирск, 1963.
15. Л. В. Григоруk и И. Я. Мелик-Гайказян. Опт. и спектроскопия, 12, 515, 1962.
16. Konzig. J. Phys. and Chem Solids, 17, 88, (1961).
17. М. М. Ариштейн и И. Я. Мелик-Гайказян. Статья в настоящем сборнике.
18. Л. В. Григоруk. Опт. и спектроскопия. Сборник статей 1, люминесценция, 1963.
19. В. М. Лисицын. Тезисы докладов XII Совещания по люминесценции, стр. 55, Львов, 1964.