

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ОДНО- И ДВУХВАЛЕНТНЫХ ПРИМЕСЕЙ НА РАДИАЦИОННОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

М. И. ИГНАТЬЕВА, Л. И. РОЩИНА

Изменение различных свойств кристаллов зависит от природы дефектов, например, количество одиночных катионных вакансий определяет проводимость кристалла, количество анионных вакансий в значительной мере — его окрашиваемость.

В данной работе исследовалось влияние нарушений структуры чужеродными ионами на электропроводность щелочно-галогидных кристаллов как до, так и после облучения рентгеновыми лучами. Монокристаллы чистые и с примесью выращивались методом Киропулоса на воздухе. Методика измерения проводимости применялась та же, что и в работе [1]. Содержание примеси в кристалле оценивалось по данным химического анализа.

Известно, что электропроводность галогенидов щелочных металлов в области температур $(20 \div 200)^\circ\text{C}$ в слабых полях определяется в основном движением катиона по вакансиям положительного иона. Экспериментально установлено, что при относительно малых концентрациях примесь образует с основанием твердый раствор замещения [2—5]. Добавление двухвалентных металлических примесей в кристалл обуславливает появление дополнительного числа катионных вакансий [6], что вытекает из соображений об электронейтральности кристаллов. На рис. 1 приведены полученные нами экспериментальные данные температурной зависимости проводимости для кристаллов NaCl, KCl, KBr с различным содержанием добавки. Введение Pb^{++} в KCl, KBr, Sr^{++} в KCl, Cu^{++} в NaCl сопровождается увеличением электропроводности. Наклон кривых для кристаллов чистого и с примесью одинаков, что свидетельствует о том, что в данном температурном интервале как в чистом, так и в кристалле с примесью носители тока имеют одну и ту же природу. Зависимость электропроводности от концентрации добавки в кристалле приведена на рис. 2. Вначале при малых концентрациях (например, до $0,6 \cdot 10^{-3}$ мол. % Pb^{++} в KBr; $2,5 \cdot 10^{-3}$ мол. % Pb^{++} в KCl и т. д.) электропроводность возрастает почти пропорционально с ростом содержания примеси. Начиная с некоторой концентрации дальнейшее добавление примеси в кристалл почти не изменяет величины электропроводности.

Сопоставление экспериментальных данных по изменению электропроводности, оптического поглощения в максимуме F -полосы и микротвердости от содержания добавки в кристалле (например, для $\text{KCl}\cdot\text{Sr}$, рис. 3) свидетельствует о том, что на величину проводимости оказывает

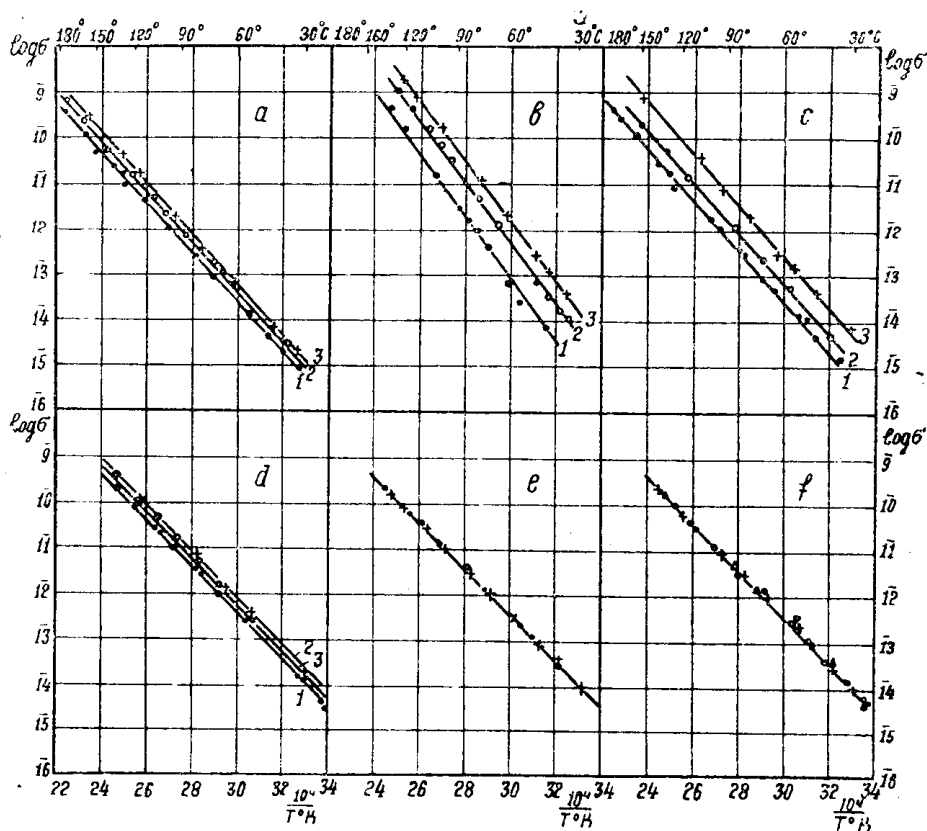


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов.

- a) 1 — KCl ; 2 — $\text{KCl} + 3,43 \cdot 10^{-3}$ мол % PbCl_2 ; 3 — $\text{KCl} + 35,5 \cdot 10^{-3}$ мол % PbCl_2 .
 b) 1 — KBr ; 2 — $\text{KBr} + 0,14 \cdot 10^{-3}$ мол % PbBr_2 ; 3 — $\text{KBr} + 1,67 \cdot 10^{-3}$ мол % PbBr_2 .
 c) 1 — KCl ; 2 — $\text{KCl} + 3,25 \cdot 10^{-3}$ мол % SrCl_2 ; 3 — $\text{KCl} + 54,4 \cdot 10^{-3}$ мол % SrCl_2 .
 d) 1 — NaCl ; 2 — $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl_2 ; 3 — $\text{NaCl} + 1,71 \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl_2 .
 e) $\text{NaCl} + \text{CuCl}$ (● — чистый кристалл × — кристалл $\text{NaCl} + (0,1 \div 2) \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl).
 f) $\text{NaCl} + \text{MnCl}_2$ и $\text{NaCl} + \text{CdCl}_2$ (● — чистый кристалл × — $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % MnCl_2 △ — $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % CdCl_2).

влияние лишь та часть примеси, которая входит в регулярные узлы кристаллической решетки, внося с собой катионную вакансию [1, 7]. Однако эксперименты показывают, что некоторые двухвалентные металлические примеси, входящие в регулярные узлы кристаллической решетки, не вызывают ожидаемого увеличения проводимости (рис. 1 f). Методом ЭПРа установлено, что ионы Mn^{++} входят в узлы решетки NaCl и создают избыточное количество катионных вакансий [4], обладающих большой степенью связи с ионом примеси (0,4 эв). Аналогично этому для кристаллов $\text{NaCl}\cdot\text{Cd}$ установлено, что Cd^{++} имеет большую энергию связи (0,38 эв) [8] с вводимой им катионной вакансией. Отсюда следует, что на изменение проводимости в области температур (20 ÷ 200)°C оказывает влияние та двухвалентная металлическая при-

мель, которая входит в узлы кристаллической решетки, создавая одиночные катионные вакансии. Для дополнительного подтверждения этого положения нами изучалось влияние одновалентной примеси меди, входящей в узлы кристаллической решетки [9, 10] без изменения дефектности катионной субрешетки, на проводимость NaCl. Добавление CuCl в интер-

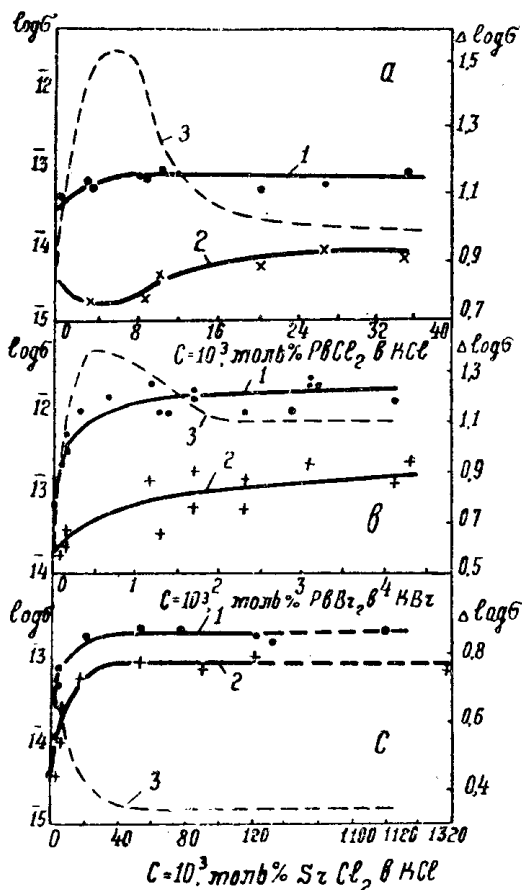


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности монокристаллов от содержания двухвалентной примеси, при температуре 60°C *a*) для KCl·Pb; *b*) KBr·Pb; *c*) KCl·Sr. кривая 1 для необлученных монокристаллов; кривая 2 для облученных рентгеновыми лучами монокристаллов; кривая 3 — изменение логарифма проводимости ($\Delta \log \sigma = \log \sigma_{\text{необл.}} - \log \sigma_{\text{обл.}}$) от содержания примеси.

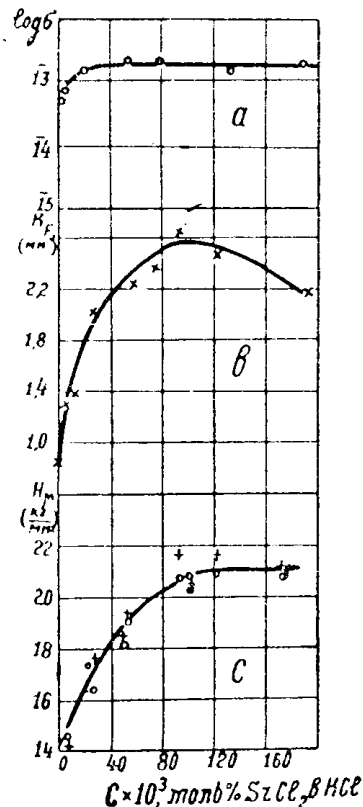


Рис. 3. Зависимость *a*) — логарифма проводимости необлученного монокристалла, *b*) — коэффициента поглощения в максимуме *F*-полосы, *c*) — величина микротвердости кристаллов KCl от содержания стронция.

вале концентраций от $0,1 \cdot 10^{-3}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ моль% никакого изменения проводимости не дает (рис. 1, *e*). Анализируя данные по изменению проводимости от содержания примеси, представленные на рис. 2, можно сделать вывод о том, что введение одного и того же количества различной двухвалентной примеси в кристалл приводит к различному изменению проводимости. Так, например, $0,6 : 10^{-3}$ моль% Pb^{++} в KCl увеличивает проводимость на 38%, а такое же количество Sr^{++} в KCl на 17,5%. Это, вероятно, свидетельствует о том, что некоторая часть ионов стронция, вошедших в решетку, связана с катионной вакансией.

Если, действительно, проводимость кристаллов с примесью обуславливается наличием одиночных катионных вакансий, то различное окру-

жение примесных ионов в кристалле должно оказывать и различное влияние на радиационное изменение электропроводности. Для выяснения влияния примесей на радиационное изменение сопротивления кристаллы подвергались изодозному облучению порядка 10^4 рентген, при котором основным эффектом радиации является образование электронных и дырочных центров окраски. Локализация дырок на тех одиночных катионных вакансиях, которые до облучения обуславливали ионную проводимость, должна привести к уменьшению числа носителей тока, а следовательно, и к понижению проводимости. Это подтверждается нашими экспериментами. На рис. 4 приведена температурная зави-

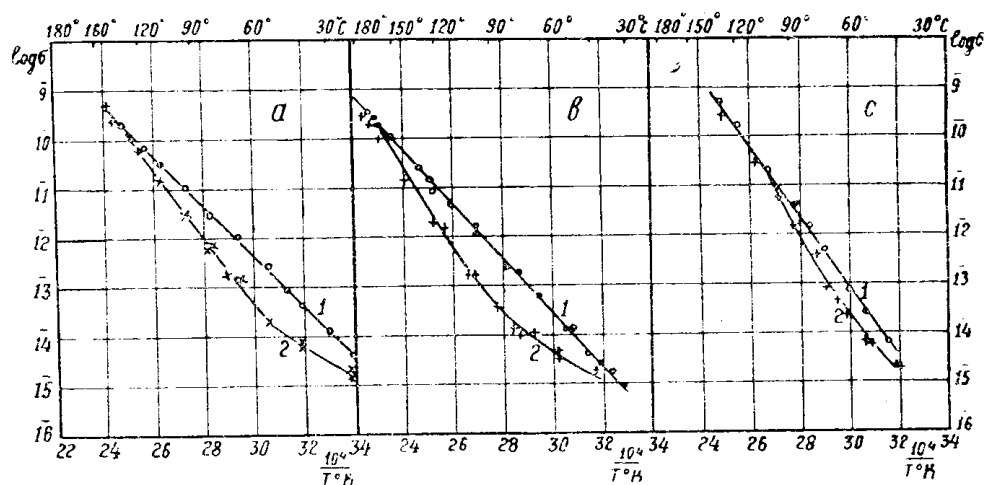


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности необлученных (прямая 1) и облученных (прямая 2) рентгеновыми лучами монокристаллов *a* — NaCl, *b* — KCl, *c* — KBr.

симость проводимости необлученных (кривые 1) и облученных (кривые 2) при комнатной температуре рентгеновыми лучами «чистых» кристаллов NaCl, KCl, KBr. Зависимость электропроводности необлученного кристалла имеет обычный прямолинейный рост с температурой. Прямая зависимость электропроводности от температуры для облученных кристаллов в интервале $\sim (20 \div 200)^\circ\text{C}$ имеет два излома при $\sim (60 \div 80)^\circ\text{C}$ и $\sim (120 \div 150)^\circ\text{C}$. В области температур $\sim (20 \div 130)^\circ\text{C}$ для всех кристаллов наблюдается уменьшение проводимости по сравнению с необлученным кристаллом. Так, например, при температуре 60°C электропроводность понизилась у NaCl в 12,5 раза, KCl в 6,8 раза, KBr в 4 раза. Существует две точки зрения на механизм понижения проводимости в результате действия ионизирующего излучения. Первая точка зрения, предложенная Зейтцем [13], заключается в том, что в процессе облучения происходит локализация дырок на носителях тока. Факт понижения проводимости при 20°C в результате действия облучения при комнатной температуре рентгеновыми лучами (например, NaCl), свидетельствует о том, что при облучении при комнатной температуре действительно уменьшается число носителей тока, что согласуется с точкой зрения Зейтца. Вторая точка зрения, предложенная Смолуховским [14], состоит в том, что облучение создает лишь ловушки для носителей тока, которые начинают действовать только при температурах выше комнатной. Наблюдаемый нами результат увеличения разницы между величиной проводимости кристаллов до и после облучения при нагревании кристалла (рис. 4, область $20 \div 60^\circ\text{C}$) является доказа-

тельством того, что и механизм Смолуховского при действии радиации при комнатной температуре имеет место.

Таким образом, при облучении при комнатной температуре рентгеновыми лучами, очевидно, происходит как локализация дырок на носителях тока, так и образование ловушек для носителей тока. При нагревании кристалла носитель тока закрепляется на ловушке, обуславливая эффект дальнейшего уменьшения проводимости предварительно облученного кристалла. Упомянутыми ловушками могут быть избыточные анионные вакансии, генерируемые в кристалле по механизму Варли.

Нами было выше экспериментально показано, что избыточное число одиночных катионных вакансий приводит к увеличению проводимости. Сверхравновесное содержание вакансий положительного иона в результате действия излучения должно вызвать более значительное, чем у чистого кристалла, понижение проводимости. Это подтверждается, например, для кристаллов KCl и KBr , активированных свинцом, Pb^{++} (сравнение рис. 4 *вс* и 5 *ав*).

На рис. 2, *а, в* (кривая 3) приведена зависимость изменения $\Delta \log \sigma$ (разница между $\log \sigma_{необл.} - \log \sigma_{обл.}$) от содержания свинца в KCl и KBr . Из сравнения кривых 1, 2, 3 рис. 2, *а, в* следует, что на увеличение проводимости необлученного и на уменьшение электропроводности облученного кристалла оказывает влияние лишь та часть примеси, которая встраивается в узлы кристаллической решетки, обуславливая появление одиночных катионных вакансий. Необходимо отметить, что радиационное уменьшение проводимости больше, чем для чистого кристалла, наблюдается при любом содержании свинца в кристалле.

Работами Парфиановича [10], Лушика [11], Вале [12] установлено, что примесь в кристалле в зависимости от ее окружения при действии ионизирующего излучения может локализовать электроны или дырки. Различное окружение примеси в решетке оказывает различное влияние на изменение проводимости как необлученного (рис. 1), так и облученного кристаллов (рис. 5). Поскольку примеси Mn^{++} , Cd^{++} , Cu^{++} введенные в решетку, не вызывают появления одиночных катионных вакансий (рис. 1, *е, ф*), то в результате действия ионизирующего излучения мы не должны наблюдать изменения проводимости легированных кристаллов по сравнению с чистым кристаллом. Это предположение подтверждается экспериментально (рис. 5, *е, ф*).

Если создать в кристалле условия для локализации дырок не только на одиночных катионных вакансиях, обуславливающих понижение проводимости, но и на дефектах, не принимающих участия в переносе тока (например, примесь стронция в KCl и меди в $NaCl$), эффект радиационного изменения электропроводности должен уменьшиться по сравнению с чистым кристаллом. На рис. 5 приведена температурная зависимость электропроводности кристаллов $NaCl \cdot CuCl_2$ (рис. 5, *д*); $KCl \cdot SrCl_2$ (рис. 5, *с*) (сравни рис. 4, *а* с рис. 5, *д* и рис. 4, *в* с рис. 5, *с*). При температуре $67^\circ C$ уменьшение проводимости составляет для кристаллов $NaCl$ —12,5 раза, $NaCl \cdot CuCl_2$ —6,0 раза, KCl —6,8 раз, $KCl \cdot SrCl_2$ —2,8 раза. Изменение $\Delta \log \sigma$ KCl от концентрации стронция приведено на рис. 2, *с*, кривая 3. Из рис. следует, что чем больше стронция в кристалле, т. е. чем больше конкурентов катионным вакансиям в отношении локализации дырок, тем меньше понижается проводимость облученного монокристалла. Для кристаллов $KCl \cdot Sr$ нами обнаружена дырочная полоса с $\lambda_{max} = 335$ мкм, ответственность за которую приписывается центрам Хейса—Никольса [15]. Природа этой полосы нами установлена при оптическом разрушении светом из F -полосы, а также при сравнении спектров поглощения фотохимически и аддитивно окрашен-

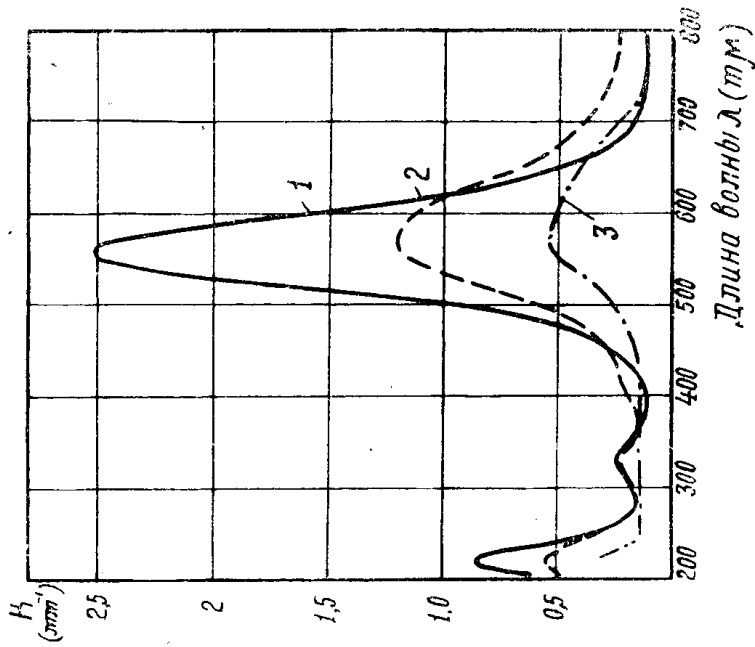


Рис. 6. Спектр поглощения монокристалла $KCl + 123 \cdot 10^{-3}$ мол % $SrCl_2$ при комнатной температуре.

1 — спектр поглощения после рентгеновского облучения дозой $4 \cdot 10^4$ рентген; 2 — спектр поглощения после высветивания светом из F-полосы; 3 — спектр поглощения аддитивно окрашенного кристалла.

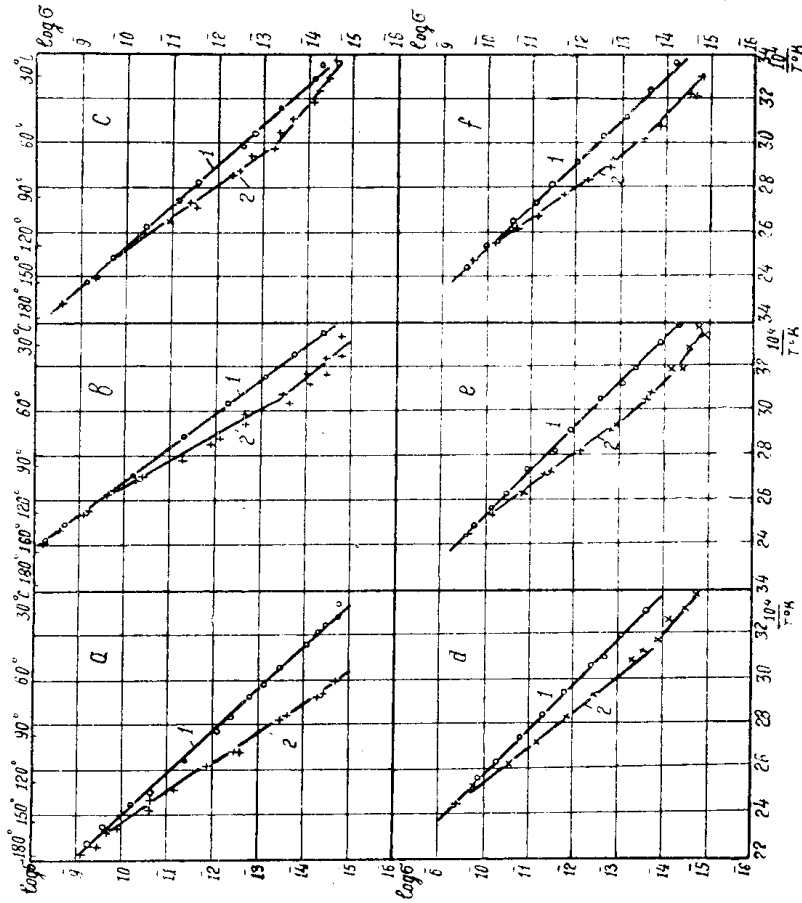


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности необлученных (прямая 1) и облученных (прямая 2) рентгеновыми лучами монокристаллов.

a — $KCl + 3,43 \cdot 10^{-3}$ мол % $PbCl_2$; b — $KBr + 2,3 \cdot 10^{-3}$ мол % $PbBr_2$;
 c — $KCl + 5,4 \cdot 10^{-3}$ мол % $SrCl_2$; d — $NaCl + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % $CuCl_2$;
 e — $NaCl + 0,3 \cdot 10^{-3}$ мол % $CuCl$; f — $NaCl + 5 \cdot 10^{-3}$ мол % $MnCl_2$.

ных кристаллов (рис. 6). С помощью метода ЭПРа [15] найдено, что центр Хейса—Никольса представляет собой локализованный молекулярный ион Cl_2^- на комплексе Sr^{+++} (Sr^{++} плюс катионная вакансия).

В фосфоре $\text{NaCl} \cdot \text{CuCl}_2$ локализация дырок происходит не только на катионных вакансиях, но и на одновалентном ионе меди. Известно [9], что при добавлении CuCl_2 в расплав большая часть меди входит в кристалл в виде одновалентных ионов, чем, по видимому, объясняется лишь незначительное увеличение проводимости NaCl с ростом концентрации добавки (рис. 1, d). При небольших добавках CuCl_2 локализация дырок на ионах одновалентной меди экспериментально подтверждается исследованиями спектров поглощения облученных кристаллов. В спектре поглощения (рис. 7) появляется полоса с $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ мкм}$, которая обусловлена двухвалентными ионами меди [9, 16].

Таким образом, добавление в кристалл примесей, способствующих локализации дырок на дефектах, которые не принимают участия в переносе тока, вызывает уменьшение радиационного изменения проводимости.

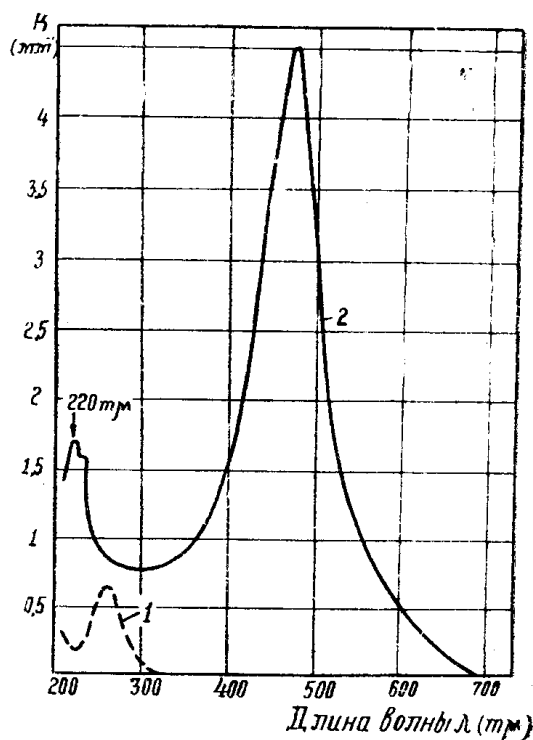


Рис. 7. Спектр поглощения монокристалла $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl_2 при комнатной температуре до облучения (кривая 1) и после облучения рентгеновскими лучами (кривая 2).

Выводы

1. На изменение проводимости необлученного и облученного щелочно-галогидного монокристалла оказывает влияние та часть примеси, которая входит в регулярные узлы кристаллической решетки, создавая одиночные катионные вакансии.

2. В зависимости от окружения в решетке примесь способствует:

а) усилению радиационного изменения электропроводности, если ее введение в решетку сопровождается появлением одиночных катионных вакансий (например Pb^{++} в KCl , KBr);

б) ослаблению его, если примесь создает дополнительные примесные уровни для захвата дырок (например SrCl_2 в KCl , CuCl_2 в NaCl);

Примесь не изменяет проводимость по сравнению с облученным чистым кристаллом, если она не создает примесных центров для захвата дырок и не вызывает появление одиночных катионных вакансий (например, MnCl_2 , CdCl_2 , CuCl в NaCl).

3. При воздействии при комнатной температуре рентгеновского излучения в дозах, основным эффектом которых является образование электроннодырочных центров окраски, происходит как локализация ды-

рок на носителях тока (механизм Зейтца [13]), так и образование ловушек по Смолуховскому [14].

В заключение авторы выражают глубокую благодарность профессору доктору Е. К. Завадовской за руководство работой и доценту И. Я. Мелик-Гайказян за полезные советы и постоянный интерес к работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. И. Игнатъева, Е. К. Завадовская, И. Я. Мелик-Гайказян. ФТТ, **5**, 2775, 1963.
2. E. E. Schneider, J. E. Goffen. Report of the Bristol Conf on Defects in Crystals Solids, 1954 г., 74 London 1955.
3. P. A. Forrester, E. E. Schneider. Proc. Phys. Soc. **B69**, 833, 1956.
4. G. D. Watkins. Phys. Rev. **113**, 79, 1959.
5. W. Runciman, E. Steward. Proc. Phys. Soc. **A66**, 401, 1953.
6. H. Pick, H. Weber. Zs. f. Phys. **128**, 409, 1950.
7. Е. К. Завадовская, М. Н. Трескина, И. Я. Мелик-Гайказян. Изв. вузов «Физика», № 2, 60, 1961.
8. F. Bassani, F. G. Fumi. Phil. Mag. **45**, 288, 1954.
9. K. Fukuda, T. Nakagawa. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto, Univ. **39**, № 2, 1961.
10. И. А. Парфианович. Докторская диссертация, МГУ, М., 1959.
11. Ч. Б. Лущик, Г. Г. Лидья, Н. Е. Лущик, К. К. Шварц, И. В. Яэк. ФТТ, **3**, 1176, 1961.
12. Г. К. Вале. Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 1961.
13. F. Seitz. Rev. Mod. Phys. **26**, 7, 1954.
14. H. S. Ingham, R. Smoluchowski. Phys. Rev. **117**, 1207, 1960.
15. W. Hayes, G. Nicols Phys Rev. **117**, 993, 1960.
16. E. Boesman, W. Dekeyser. Physica, **24**, № 1, 1958.