

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-галлоидных 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

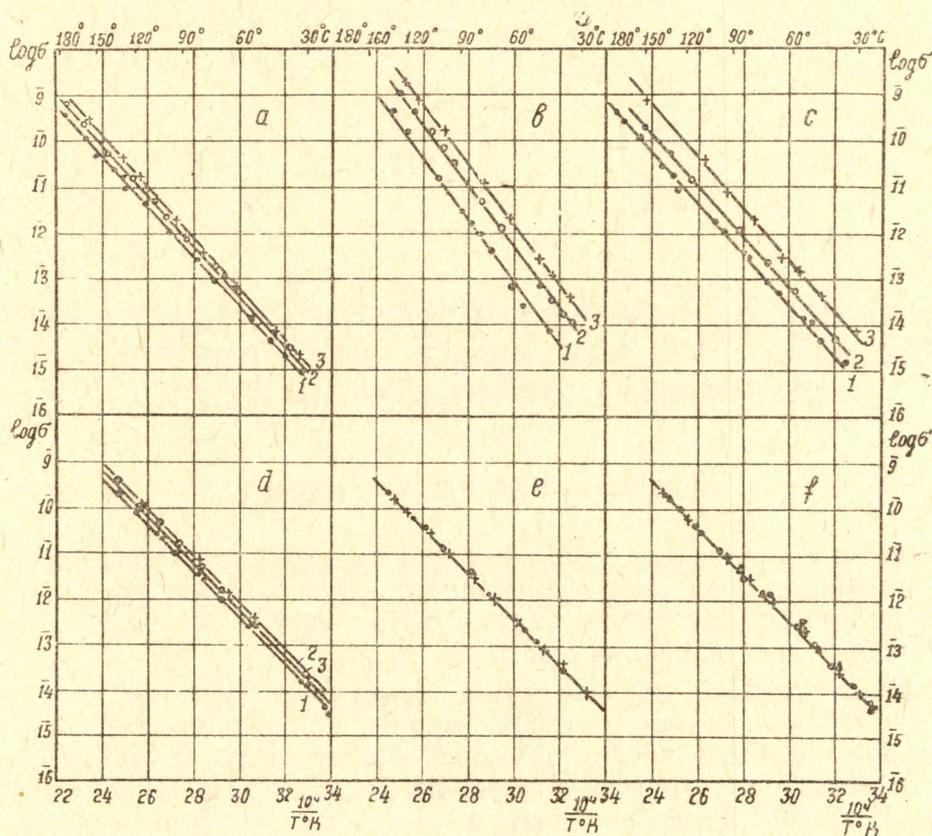


Рис. 1. Температурная зависимость электропроводности монокристаллов.

- 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 Δ — $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ 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-

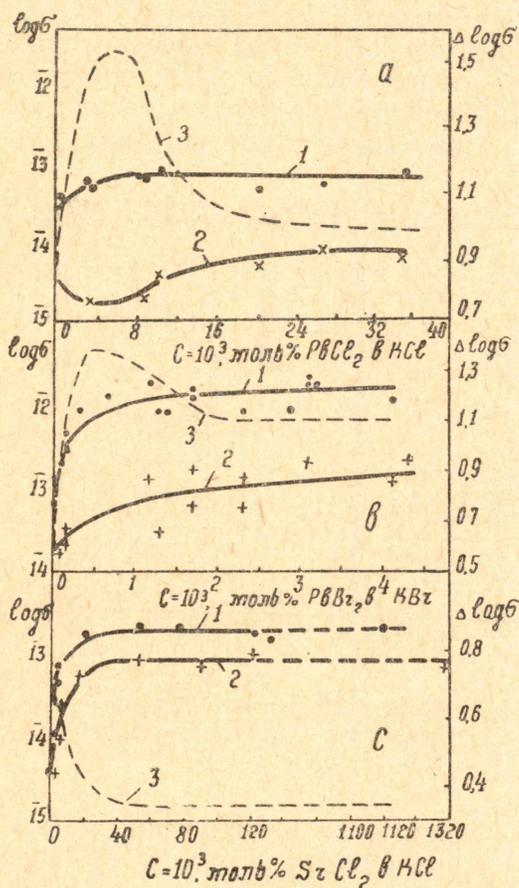


Рис. 2. Зависимость логарифма электропроводности монокристаллов от содержания двухвалентной примеси, при температуре 60°C а) для KCl·Pb; б) KBr·Pb; в) KCl·Sr. кривая 1 для необлученных монокристаллов; кривая 2 для облученных рентгеновыми лучами монокристаллов; кривая 3 — изменение логарифма проводимости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

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-

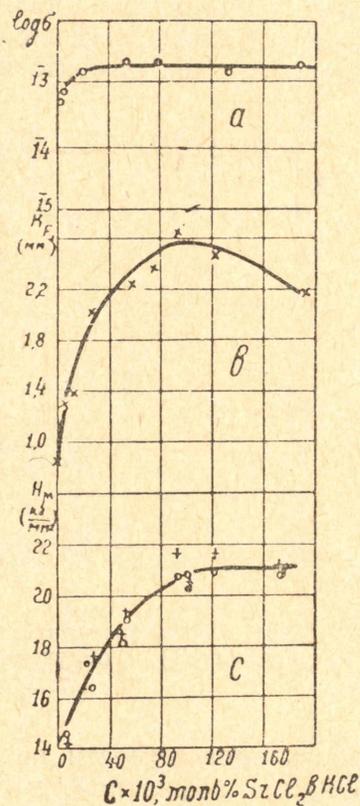


Рис. 3. Зависимость (а) — логарифма проводимости необлученного монокристалла, (б) — коэффициента поглощения в максимуме F-полосы, (с) — величина микротвердости кристаллов KCl от содержания стронция.

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-

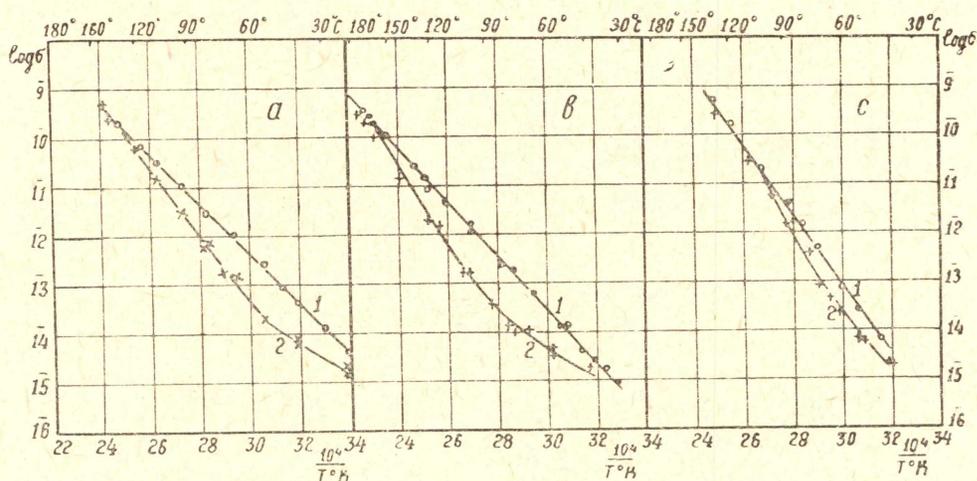


Рис. 4. Температурная зависимость электропроводности необлученных (прямая 1) и облученных (прямая 2) рентгеновыми лучами монокристаллов *a* — NaCl, *b* — KCl, *c* — KBr.

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 зависимости 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 $\Delta \lg \sigma$ (разница между $\lg \sigma_{\text{необл.}}$ — $\lg \sigma_{\text{обл.}}$) 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], Лущика [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·CuCl₂ (рис. 5, *д*); KCl·SrCl₂ (рис. 5, *с*) (сравни рис. 4, *а* с рис. 5, *д* и рис. 4, *в* с рис. 5, *с*). При температуре 60°C уменьшение проводимости составляет для кристаллов NaCl — 12,5 раза, NaCl·CuCl₂ — 6,0 раза, KCl — 6,8 раз, KCl·SrCl₂ — 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·Sr нами обнаружена дырочная полоса с $\lambda_{\text{max}} = 335$ 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-

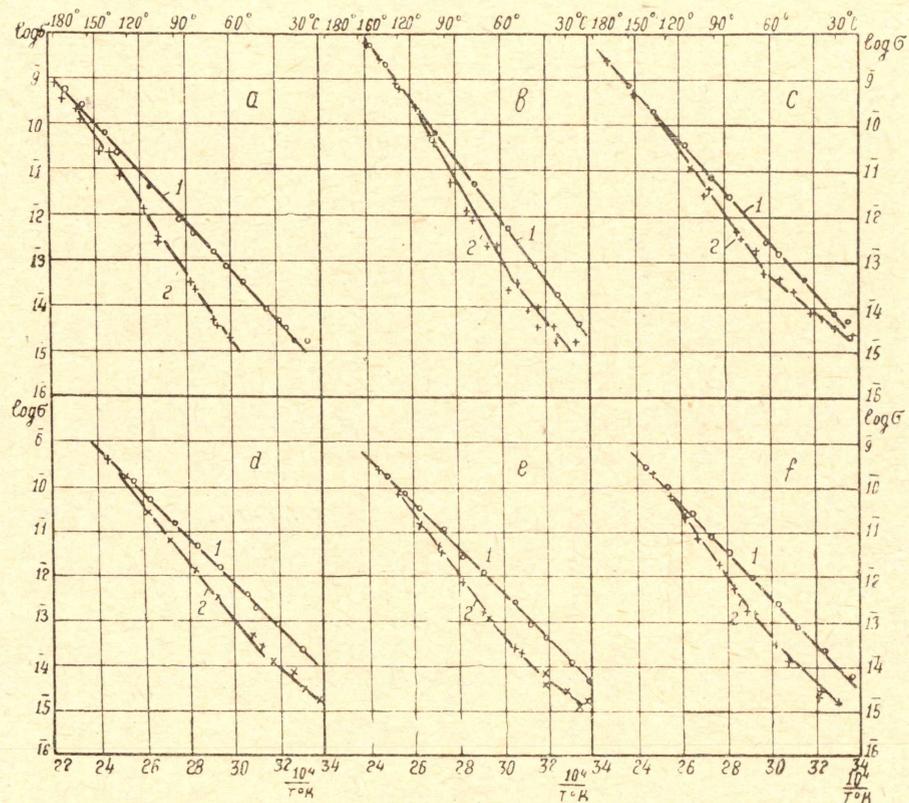


Рис. 5. Температурная зависимость электропроводности необлученных (прямая 1) и облученных (прямая 2) рентгеновыми лучами монокристаллов.

a — $\text{KCl} + 3,43 \cdot 10^{-3}$ мол % PbCl_2 ; *b* — $\text{KBr} + 2,3 \cdot 10^{-3}$ мол % PbBr_2 ;
c — $\text{KCl} + 54,4 \cdot 10^{-3}$ мол % SrCl_2 ; *d* — $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl_2 ;
e — $\text{NaCl} + 0,3 \cdot 10^{-3}$ мол % CuCl ; *f* — $\text{NaCl} + 5 \cdot 10^{-3}$ мол % MnCl_2 .

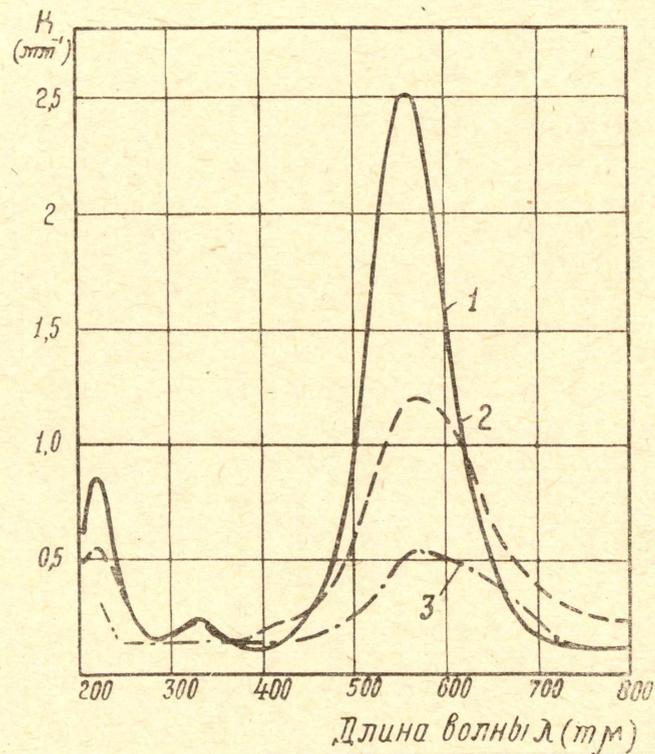


Рис. 6. Спектр поглощения монокристалла $\text{KCl} + 123 \cdot 10^{-3}$ мол % SrCl_2 при комнатной температуре.

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

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 $\lambda_{\text{max}} = 220 \text{ мк}$, 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.

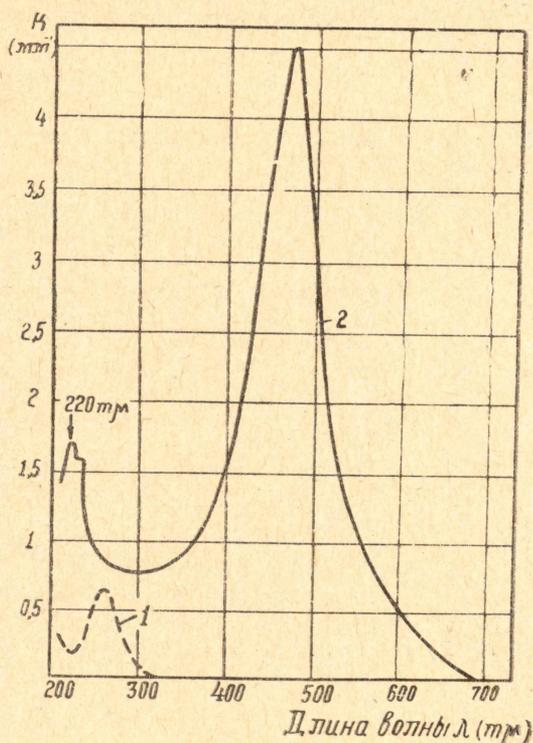


Рис. 7. Спектр поглощения монокристалла $\text{NaCl} + 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ мол } \%$ CuCl_2 при комнатной температуре до облучения (кривая 1) и после облучения рентгеновскими лучами (кривая 2).

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. Игнатьева, 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.