

**ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА КИНЕТИКУ НАКОПЛЕНИЯ
F-ЦЕНТРОВ В ЧИСТЫХ И ЛЕГИРОВАННЫХ ДВУХВАЛЕНТНЫМИ
ПРИМЕСЯМИ КРИСТАЛЛАХ KCl**

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, Л. И. РОЩИНА, М. И. ИГНАТЬЕВА

Одним из возможных механизмов радиационной генерации вакансий при температурах, близких к комнатной, является механизм дислокационных уступов [1, 2]. Некоторые авторы [3—6] считают, что экспериментальный факт увеличения скорости роста плотности F -центров на линейной стадии их накопления в деформированных кристаллах, обладающих высокой плотностью дислокаций, подтверждает справедливость дислокационных механизмов. Существенным недостатком этих работ [3—6] является недостаточно четкое разделение влияния деформации на изменение скорости накопления F -центров, во-первых, на «дорациационных» вакансиях, имеющихся и в необлученных кристаллах (так называемая первая стадия накопления F -центров), во-вторых, на вакансиях, созданных облучением (вторая стадия медленного линейного накопления).

Целью настоящей работы является попытка объяснить интенсификацию процесса накопления F -центров на линейном участке в деформированных кристаллах влиянием перераспределения примесей, имеющихся даже в «чистых» кристаллах, а также попытаться интерпретировать усиление стадии быстрого окрашивания на основе комплексного исследования радиационного изменения оптических свойств и электропроводности.

В самом деле, установлено, что пластическое сжатие кристаллов приводит к увеличению содержания примеси в решетке, а не только к увеличению плотности дислокаций. Об этом свидетельствуют экспериментальные факты по люминесценции деформированных кристаллов каменной соли [7], а также полученное нами увеличение коэффициента поглощения в максимуме полосы $\lambda = 273 \text{ м}\mu$ деформированных кристаллов $KCl\cdot Pb$, поглощение в этой области длин волн приписывается ионам свинца, находящимся в регулярной кристаллической решетке (рис. 1). С другой стороны, известно, что добавление в щелочно-галоидные кристаллы примеси Sr создает дополнительные уровни для локализации дырок и вызывает возрастание скорости накопления F -центров не только на «дорациационных» вакансиях, но и на вакансиях, генерируемых излучением (a^*) [8].

Поэтому можно ожидать, что дополнительное введение примеси Sr в решетку кристалла, вызванное его деформацией, скажется на увеличении скорости генерации F -центров сильнее, чем возрастание плотности дислокаций. Для проверки этого предположения нами изучалось влияние деформации на величину a^* в кристаллах KCl и KCl-Sr.

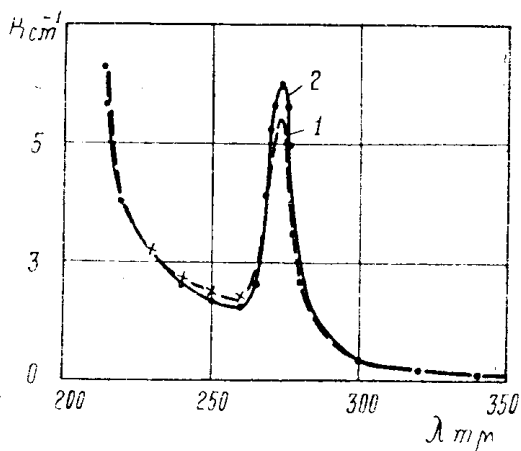


Рис. 1. Спектр активаторного поглощения кристалла KCl·Pb до (1) и после (2) пластической деформации на 6%.

Кристаллы выращивались из расплава по методу Киропулоса из соли марки ХЧ. Одноосное сжатие производилось с постоянной скоростью 0,075 мм/сек на специальной машине для микромеханических испытаний. Образцы облучались при комнатной температуре на установке УРС-70 (трубка W—анод, 8 ма, 56 кв, Al фильтр 2 мм).

При использованной нами интенсивности облучения скорость генерации F -центров (a^*) в «чистом» кристалле KCl весьма мала (рис. 2, а, таблица 1). Добавление в кристалл примеси Sr увеличивает скорость образования F -центров на вакансиях, генерируемых излучением. Пластическая деформация приводит к усилению скорости генерации F -центров (a^*) преимущественно в кристаллах, содержащих стронций. Из табл. 1 и рис. 2, а видно, что даже меньший процент деформации кри-

сталла KCl-Sr способствует большему увеличению a^* , чем в чистом KCl. По-видимому, усиление скорости образования F -центров на вакансиях, генерируемых излучением, вызвано не столько увеличением плотности

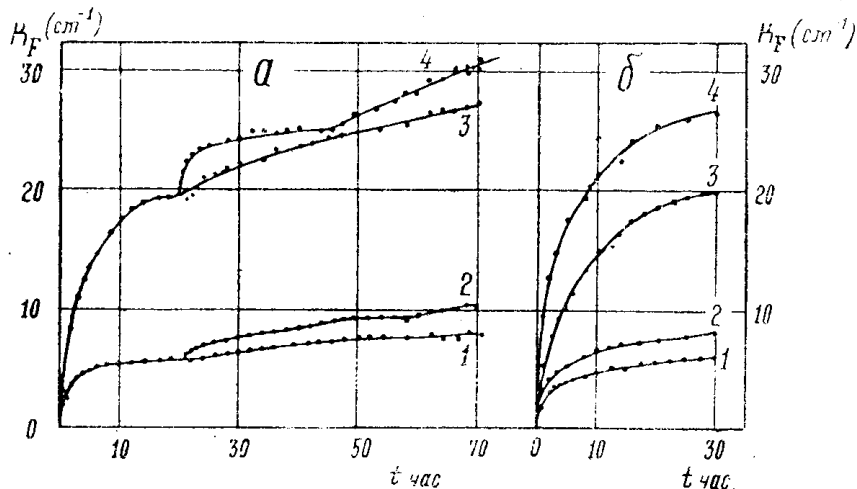


Рис. 2. Кинетические кривые накопления F -центров в кристаллах KCl и KCl-Sr.

а) 1. KCl недеформирован. 2. KCl деформирован на 3,6% после 20-часового облучения рентгеновыми лучами. 3. KCl + 0,022 моль % SrCl₂, недеформирован. 4. KCl + 0,022 моль % SrCl₂, деформирован на 1,8% после 20-часового облучения.

б) Обозначения и кристаллы те же, деформация 6,5% производилась до облучения.

сталла KCl-Sr способствует большему увеличению a^* , чем в чистом KCl. По-видимому, усиление скорости образования F -центров на вакансиях, генерируемых излучением, вызвано не столько увеличением плотности

Таблица 1

(по данным рис. 2а)

№ кривой на рис. 2, а	Кристалл	Деформация	$a^* \frac{OD}{\text{см} \cdot \text{час}}$	$\Delta a^* = a_g^* - a_{нф}^*$	$\frac{\Delta a_{\text{КСI}}^*}{\Delta a_{\text{КСI-Sr}}^*} \cdot 100\%$
1	КСI „чистый“	Недеформирован	0,015	0,035	300%
2	КСI „чистый“	Деф. 3,6 %	0,050		
3	КСI·SrCl ₂ 0,022 мол. %	Недеформирован	0,105	0,111	
4	КСI·SrCl ₂ 0,022 мол. %	Деф. 1,8 %	0,216		

дислокаций, сколько перераспределением примеси, обусловленном пластическим сжатием. Поэтому увеличение a^* в относительно «чистых» деформированных кристаллах КСI можно объяснить перераспределением тех загрязняющих кристалл примесей, которые имеются в соли марки ХЧ. Это согласуется с данными работ [9, 10], в которых на чистых деформированных образцах не получено увеличения генерации F -центров на линейном участке их накопления. С другой стороны, эксперименты по увеличению в деформированных кристаллах скорости накопления F -центров на «дорационных» вакансиях (рис. 2, б) свидетельствуют об изменении в результате пластического сжатия первоначальной дефектности кристаллов. Так, нами получено, что деформация после предварительного 20-часового облучения рентгеновыми лучами приводит к вторичному появлению первой стадии на кривой накопления F -центров, особенно резко выраженное для кристаллов КI:Sr (рис. 2, а). Можно предполагать, что это также связано с явлением перераспределения примесей в результате пластической деформации [3].

Однако интенсификация быстрого окрашивания замечена Sibley [10] и на очень чистых кристаллах, а Gordon и Bauer [11] на кристаллах NaCl даже при температуре 10°K, когда действие дислокационного механизма, а также влияние примесей исключены.

Эти факты свидетельствуют о появлении дополнительного числа «дорационных» вакансий в результате пластической деформации. Известно, что увеличение скорости накопления F -центров на дефектах, уже имеющихся в кристалле, может происходить за счет повышения концентрации:

1) анионных вакансий v^- , то есть увеличения числа центров захвата электронов, приводящих к образованию F -центров,

2) катионных вакансий τ^+ , увеличивающих радиационную стабильность F -центров, за счет образования дырочных V_2 -центров, включающих катионную вакансию, что объяснило бы усиление быстрого окрашивания при комнатной температуре, но не при температуре 10°K, при которой образования V_2 -центров не происходит;

3) пар v^-v^+ , распадающихся под действием рентгеновых лучей.

Какие же из перечисленных дефектов преимущественно образуются в кристалле в результате пластической деформации? Из работ последних лет известно, что линии дислокаций в щелочно-галогидных кристаллах могут быть заряжены, то есть могут содержать преимущественно ионы одного знака. Это дает основание полагать, что при движении дислокаций во время деформации может происходить генерация вакансий также преимущественно одного знака. По Зейтцу [1] вероятность образования катионной вакансии больше, так как энергия ее образова-

ния меньше, чем для анионной вакансии. Это предположение согласуется с результатами [12, 13, 14] по увеличению электропроводности кристаллов во время пластической деформации и сразу после ее прекращения. Однако, как показано в одной из последних работ Fröhlich [15], увеличение тока через кристалл в момент деформации связано с движением не ионов, а дислокаций. Этот ток возникает в кристалле и без приложения внешнего электрического поля.

Для решения вопроса о возможности радиационной генерации вакансий по механизму дислокационных уступов важно остаточное изменение дефектности, обусловленное деформацией, ибо известно, что созданные в процессе пластического сжатия дислокации сохраняются в кристалле в течение длительного времени. Контроль за изменением дефектности может быть проведен по измерениям ионной проводимости в низкотемпературной области, в которой, как известно, носителями тока в щелочно-галогидных кристаллах являются катионы, перемещающиеся по свободным катионным вакансиям, то есть значение ионной проводимости реагирует на изменение дефектности катионной субрешетки. Если при пластической деформации кристалла преимущественно генерируются катионные вакансии v^+ , его проводимость должна увеличиваться; если основными точечными дефектами, генерируемыми деформацией, являются пары $v^+ v^-$, проводимость не должна существенно измениться. Генерация дополнительного числа анионных вакансий v^- при комнатной температуре приведет к уменьшению концентрации одиночных катионных вакансий за счет образования пар $v^+ v^-$ и, следовательно, к уменьшению проводимости.

Нами получено, что проводимость деформированных кристаллов KCl в интервале температур $(50 \div 150)^\circ\text{C}$ уменьшается (рис. 3, а, кривая 2) по линейному закону с увеличением процента их деформации (рис. 3, б). Измерение электропроводности производилось через сутки после деформации.

Из вышеприведенных рассуждений следует, что понижение электропроводности деформированных кристаллов обусловлено образованием во время деформации анионных вакансий с последующим объединением в пары $v^+ v^-$. Однако при температуре 300°C эффект уменьшения проводимости кристаллов от деформации снимается (рис. 2, а, кривая 2), в то время как пары разбиваются при более высокой температуре; кроме того, при повторном измерении деформированного, теперь уже отожженного кристалла электропроводность его почти совпадает с электропроводностью недеформированного кристалла (рис. 3, а, кривая 3). Оставалось предположить, что в результате деформации происходит уменьшение концентрации катионных вакансий, что деформационные изменения дефектности субрешеток могут быть связаны с экспериментальным фактом электрически заряженных дислокаций. Поэтому мы обратились к многочисленным работам по определению заряда дислокаций. Следует отметить противоречивость результатов. В работах одних авторов [16, 17] дислокации, образованные при деформации, оказывались заряженными положительно, у других [18—20] — отрицательно. Fröhlich [15] вскрыл причины противоречивости данных и показал, что возникающие при деформации незаряженные дислокационные линии, двигаясь через кристалл, взаимодействуют с дефектами решетки и приобретают заряд. В зависимости от концентрации вакансий того или другого знака дислокации могут быть или местом стока, или источником вакансий. Знак заряда дислокации зависит от типа избыточных вакансий. В относительно чистых щелочно-галогидных кристаллах всегда име-

ются в небольшом количестве двухвалентные ионы Sr и Ca, а следовательно, и избыточное число катионных вакансий. Поэтому движущаяся дислокация приобретает, как правило, отрицательный заряд. Величину и знак заряда дислокаций можно изменить, увеличив или уменьшив концентрацию катионных и анионных вакансий. Так, например, добавление Ca увеличивает отрицательный заряд, добавление OH⁻ изменяет знак заряда на положительный. Растворение катионных и испарение анионных вакансий с уступов дислокаций приведет к появлению отрицательного знака заряда дислокации.

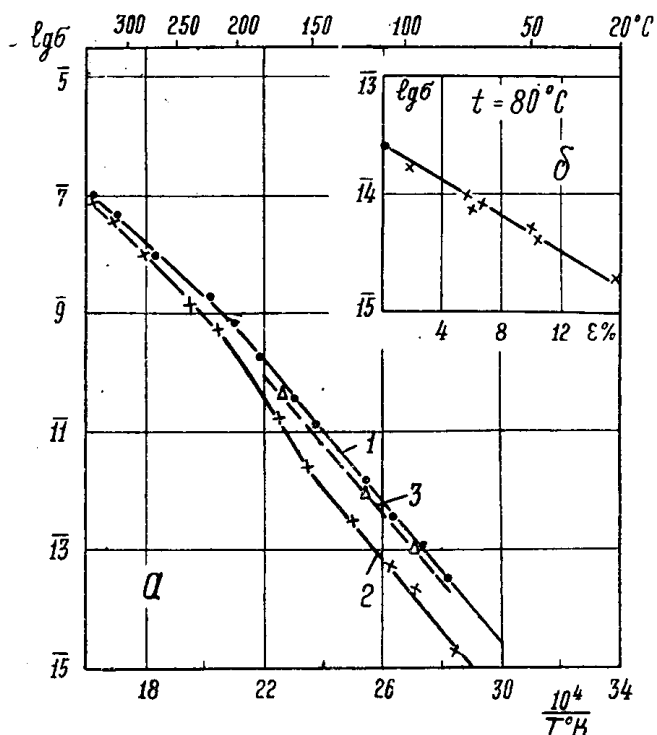


Рис. 3.
 а. Зависимость логарифма электропроводности от температуры.
 1. KCl. 2. KCl деформирован на 10%. 3. KCl деформирован на 10%, измерен повторно.
 б) Зависимость логарифма электропроводности от процента деформации для кристаллов KCl при температуре 80°C.

Следовательно, при пластическом сжатии происходит уменьшение концентрации катионных и увеличение концентрации анионных вакансий, что согласуется с полученным нами экспериментальным фактом понижения электропроводности и увеличения окрашиваемости деформированных кристаллов KCl.

Выводы

1. Экспериментальный факт увеличения скорости генерации *F*-центров на радиационных вакансиях в деформированных кристаллах не является прямым подтверждением справедливости дислокационного механизма.

2. Интенсификация в деформированных кристаллах процесса образования *F*-центров на вакансиях, генерируемых рентгеновским излуче-

нием, вызвана не столько изменением плотности дислокаций, сколько перераспределением примеси между дефектными местами кристалла и его решеткой, обусловленном пластическим сжатием.

3. Изменение при деформации дефектности катионной и анионной субрешеток обуславливает уменьшение электропроводности и увеличение окрашиваемости щелочно-галогидных кристаллов.

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Seitz. Phys. Rev. **80**, 239, 1950.
2. Н. П. Калабухов. ЖЭТФ **27**, 347, 1954.
3. R. B. Gordon, A. S. Nowick. Phys. Rev. **101**, 977, 1956.
4. A. S. Nowick. Phys. Rev. **111**, 16, 1958.
5. М. А. Эланго. Труды ИФА АН ЭССР **21**, 215, 1962.
6. W. E. Bron. Phys. Rev. **119**, 1853, 1960.
7. И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева. Действие излучений на свойства материалов. Межвузовский сборник трудов, вып. 2, стр. 20. Новосибирск, 1963.
8. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ (в печати), 1965.
9. E. Abramson, M. E. Caspari. Phys. Rev. **129**, 536, 1963.
10. W. Sibley. Phys. Rev. **133**, 4A, 1964.
11. C. L. Bauer, R. B. Gordon. Phys. Rev. **126**, 73, 1962.
12. Z. Gyulai, D. Hartley. Z. f. Phys. **51**, 378, 1928.
13. A. Ioffe. Z. f. Phys. **62**, 730, 1930.
14. A. W. Staranow. Z. f. Phys. **81**, 560, 1933.
15. F. Fröhlich, D. Suisky. Phys. stat. Sol. **4**, 151, 1964.
16. R. Strumane, R. De Batist. Phys. stat. Sol. **3**, 1387, 1963.
17. I. E. Caffyn, T. L. Goodfellow. J. Appl. Phys. **33**, 2567, 1962.
18. F. Rueda, W. Dekeyser. Trans. Brit. Ceram. Soc. **62**, 725, 1963.
19. R. W. Davidge. Phys. stat. Sol. **3**, 1851, 1963.
20. Sonoike Sanemi. J. Phys. Soc. Japan. **17**, 575, 1962.