

ОБРАЗОВАНИЕ М-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ С ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПРИМЕСЬЮ

В. М. ЛИСИЦЫН, И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН

Известно, что облучение щелочно-галлоидных кристаллов ионизирующим излучением или возбуждение кристалла, содержащего F -центры, светом F -полосы приводит к образованию M , R - и N -центров. Было высказано предположение, что эти центры являются продуктом коагуляции F -центров [1]. Предположение было подтверждено многими экспериментами по поляризованной люминесценции возбужденных F светом кристаллов, по оптическому высвечиванию, по соотношению F - и M -центров в кристалле [1—3]. В настоящее время наиболее вероятной кажется модель M -центра, по которой M -центр представляет собой два ковалентно связанных центра, ориентированных вдоль оси (110).

Были сделаны попытки объяснить механизм образования M и более сложных центров [4—6] и, исходя из этого механизма, выяснить некоторые детали процессов, происходящих при оптическом высвечивании и при облучении кристаллов ионизирующим излучением. Наиболее вероятным механизмом является следующий. Возбуждение кристалла светом F -полосы или действие радиации приводит к образованию α и F' -центров, которые имеют время жизни при 0°C примерно 10^{-2} сек [4]. Наличие термических пиков, как результата действия радиации, аннигиляции электрона и дырки, захвата электрона на α -центре, приводит к изменению локальных энергетических колебаний решетки и к миграции α -центров, так как подвижность их больше, чем подвижность F - и F' -центров. А существование кулоновых сил взаимодействия между α и F' -центрами и монополюсно-дипольного взаимодействия между α и F -центрами приводит к направленной миграции α -центров. В результате действия двух названных процессов происходит конденсация F' -центров в определенных областях, где вероятность образования M -центров увеличивается.

Такой механизм образования сложных центров позволяет объяснить процесс высвечивания кристалла при возбуждении его светом F -полосы и процесс накопления M -центров при действии радиации. При действии ионизирующего излучения на кристалл по мере образования F -центров происходит конденсация их. С ростом концентрации F -центров происходит увеличение скорости образования M -центров до некоторой величины, определяемой термодинамическим равновесием между F - и M -центрами [7], [9]. В кристаллах, подвергнутых деформации, на-

блюдается другой характер накопления M -центров [5]. В начале облучения наблюдается быстрый рост их концентрации, который переходит дальше в накопление центров по линейному закону. Скорость накопления в деформированном кристалле в несколько раз больше, чем в недеформированном. Различие в накоплении связано, по-видимому, с изменением дислокационной структуры кристалла. Как показано в обзорной работе И. Я. Мелик-Гайказян и С. У. Гольденберг [10], деформация приводит к увеличению плотности вакансий и к вхождению примеси в решетку. Поэтому кажется интересным исследование влияния примеси на кинетику накопления M -центров.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния примеси Sr на накопление M -центров в кристаллах KCl и KBr . Кристаллы выращивались из расплава методом Киропулоса. Облучение протонами с энергией 4,1 Мэв производилось с помощью циклотрона ТПИ, который позволяет получать дозы достаточно большие для исследования кинетики накопления M -центров. Измерения спектров поглощения на спектрофотометре СФ-4 и облучение на циклотроне были сделаны при комнатной температуре. Концентрация примеси в кристаллах определялась комплексонометрическим методом с помощью колориметра—нефеломера ФЭК-56.

Если считать распределение генерируемых F -центров в кристалле случайным, то вероятность образования рядом двух F -центров, способных создать M -центр, равна произведению вероятностей образования

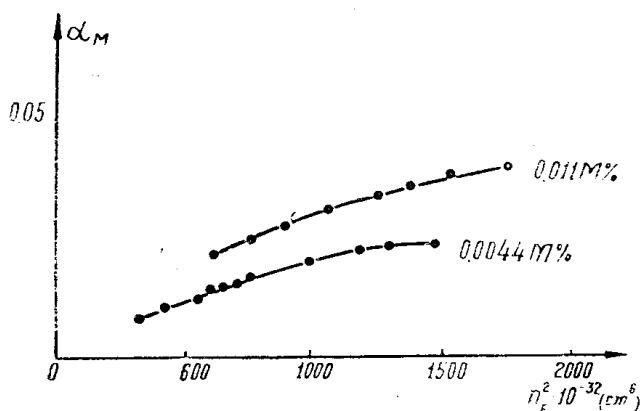


Рис. 1. Зависимость плотности M -центров от квадрата концентрации F -центров в кристаллах $KBr-Sr$, облученных протонами интенсивностью $2,0 \cdot 10^7$ эрг/см² мин.

двух F -центров, т. е. квадрату вероятности образования F -центра. Отсюда плотность M -центров в кристалле должна быть пропорциональна квадрату концентрации F -центров [2]. А так как эта пропорциональность не должна изменяться при накоплении F - и M -центров, то зависимость плотности M -центров от квадрата концентрации F -центров должна выражаться прямой линией. Подобная зависимость, полученная для кристалла $KBr-Sr$ приведена на рис. 1. Линейная зависимость искажается в области высоких концентраций F -центров, вероятно, из-за влияния на кинетику накопления процесса перехода F - и M -центров в R -центры.

Кривые накопления M -центров приведены на рис. 2 и 3 для кристаллов KCl и KBr с примесью Sr . Кривые имеют ярко выраженный двухстадийный характер, причем обе стадии зависят от концентрации примеси в кристалле. Первая стадия представляет собой быстрое возрастание концентрации M -центров в начале облучения, вторая стадия — медленное линейное накопление центров. С увеличением содержания примеси в кристалле растет величина ступеньки первой стадии накопления M -центров и растет скорость накопления на второй стадии. Это означает, что F -центры генерируют в некоторых дефектных местах, связанных с примесью, с высокой локальной плотностью на первой стадии

накопления, и коагуляция F -центров происходит интенсивнее в кристаллах с большим содержанием примеси.

Исследования зависимости концентрации M -центров от содержания примеси (рис. 4, 5) показали, что увеличение концентрации примеси

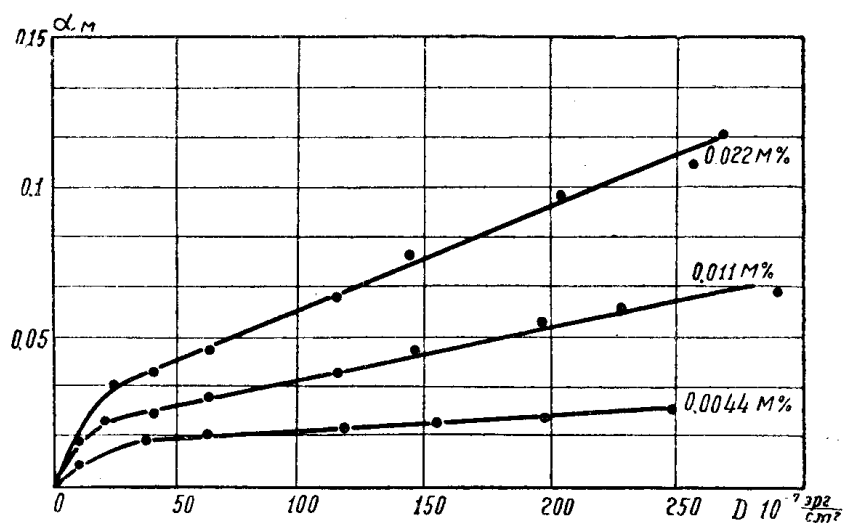


Рис. 2. Кривые накопления M -центров в кристаллах KBr с различным содержанием примеси Sr .

при малом ее содержании ведет к резкому возрастанию плотности этих центров, тогда как при большом содержании примеси ее влияние на образование M -центров незначительно. Зависимость получена при изо-

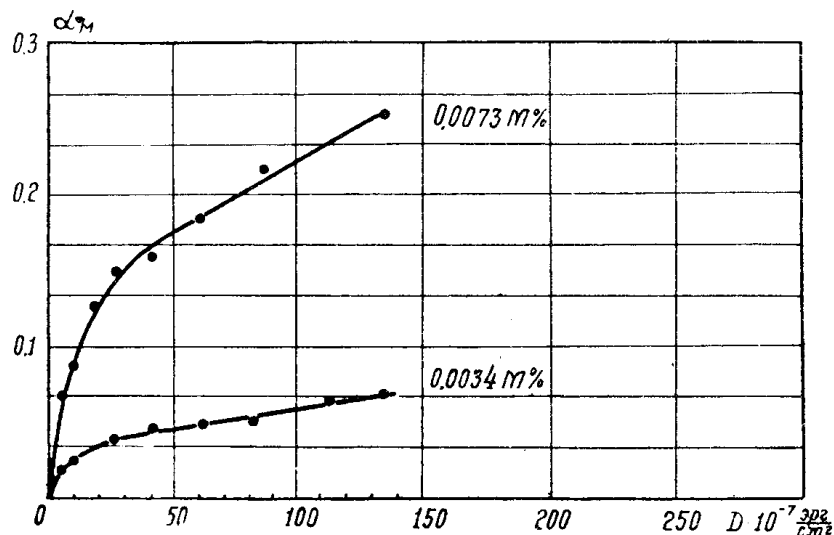


Рис. 3. Кривые накопления M -центров в кристаллах KCl с различным содержанием примеси Sr .

дозном облучении кристаллов с различным содержанием примеси. Выбранная доза соответствует началу второй стадии накопления M -центров. Зависимость можно объяснить по аналогии с подобной зависимостью для F -центров двойным распределением примеси в кристалле: расположением примеси в узлах кристаллической решетки и на границах зерен и блоков [8]. Из полученной зависимости видно, что первая стадия накопления M -центров зависит от количества примеси, вошедшей

в узлы кристаллической решетки. Наличие первой стадии быстрого накопления M -центров указывает на образование в начальный момент об-

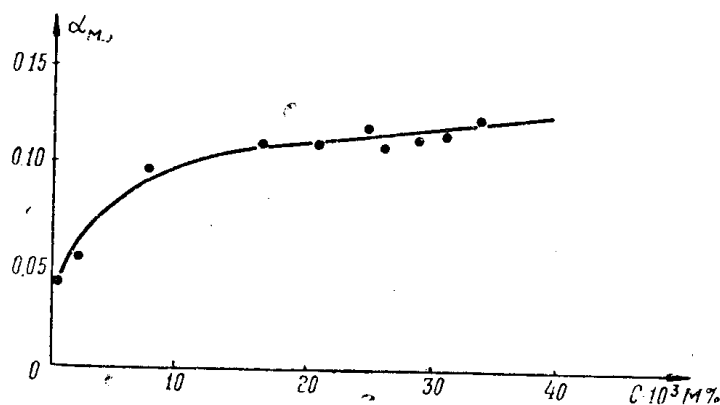


Рис. 4. Зависимость плотности M -центров от концентрации примеси Sr в кристалле KCl при изодозном облучении $40 \cdot 10^7$ эрг/см².

лучения кристалла высокой локальной концентрации F -центров, что, вероятно, обусловлено высокой локальной концентрацией примеси.

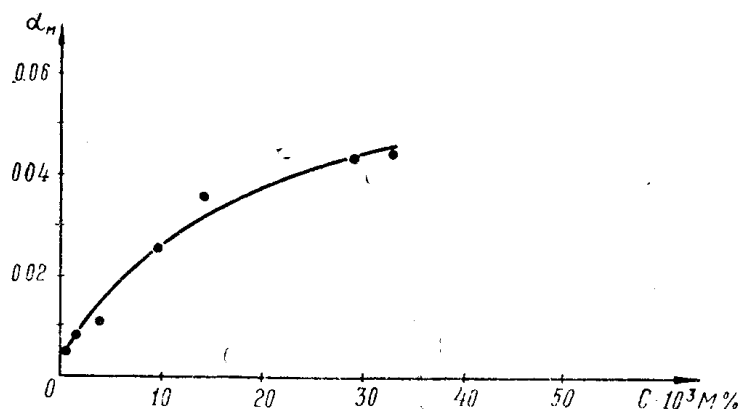


Рис. 5. Зависимость плотности M -центров от концентрации примеси Sr в кристалле KBr при изодозном облучении $40 \cdot 10^7$ эрг/см².

Описанный выше механизм образования M -центров предполагает основным актом процесса направленную миграцию α -центров. В кристаллах, содержащих двухвалентные примеси щелочно-земельных металлов, образуются сильные постоянные диполи примесь — катионная вакансия, которые могут сказываться на миграции α -центров, т. е. на конденсации F -центров. Так как наличие примеси в кристалле ведет к усилению конденсации F -центров, генерация которых происходит без связи с примесью, этот процесс приводит к увеличению скорости накопления M -центров на второй стадии.

Таким образом, введенные в кристалл примеси щелочно-земельных металлов активно участвуют в процессе создания и накопления M -центров в щелочно-галогидных кристаллах под действием облучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Z. Van Doorn, G. Haven, Phys. Rev., 100, 753, 1955.
2. B. J. Faraday, H. Rabin, W. D. Compton, Phys. Rev. Letters 7, 57, 1961.

3. H. Pick, Z. Phys, 159, 60, 1960.
 4. C. J. Delbecq, Z. Phys., 171, 3, 171, 3, 560—581, 1963.
 5. W. E. Bron, Phys, Rev. 119, 6, 1853, 1960.
 6. N. Itoh, T. Suita, J. Phys. Soc. Japan, 17, 2, 348, 1962.
 7. St. Petroff, Z. Phys., 127, 443, 1950.
 8. Л. В. Григоруц, И. Я. Мелик-Гайказян. Оптика и спектроскопия, XV, 3, 394, 1963.
 9. Д. И. Вайсбурд. Докл. АН СССР (в печати).
 10. И. Я. Мелик-Гайказян, С. У. Гольденберг. Настоящий сборник, стр. 134.
-