

## РАДИАЦИОННЫЕ ДЕФЕКТЫ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

А. А. ВОРОБЬЕВ, Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, Ю. М. АННЕНКОВ,  
В. М. ЛИСИЦЫН, С. А. ВОРОБЬЕВ

### §1. Введение

В разделе физики твердого тела, посвященном изучению дефектности кристалла, широко используются различные методы энергетического воздействия на материал. В дополнение к таким видам воздействия, как термическая обработка, пластическая деформация, введение различного рода примесей, можно применять излучение, задавая дозированное количество дефектов в твердом теле и изучая их поведение. Исследование радиационной дефектности необходимо для развития теории реального кристалла и имеет большой практический интерес в связи с применением атомной энергии.

Интенсивные изменения физико-химических свойств твердых тел при их облучении позволяют разрабатывать технологические процессы получения материалов с заданными характеристиками. Радиационная технология разрабатывается на основе законов физики и химии твердого тела.

Под действием облучения быстрыми частицами и  $\gamma$ -квантами в твердых телах появляются радиационные дефекты, приводящие к изменению свойств материалов.

Диэлектрические и металлические кристаллы имеют различную чувствительность к действию радиации.

В металлах нарушения, связанные с ионизацией атомов и изменением электронных состояний, быстро исчезают за счет безизлучательных переходов, приводящих к передаче энергии излучения кристаллической решетке. Стабильные радиационные дефекты возникают в металлах только при прямой передаче энергии узлам решетки, достаточной для перевода атома в межузельное положение. Энергия ионизирующих излучений в металлах в малой степени расходуется на дефектообразование.

Диэлектрики и, в частности, ионные кристаллы, характеризуются относительной легкостью генерации дефектов облучения и большим их разнообразием. Для многих диэлектриков порог энергий частиц и квантов, приводящих к образованию дефектов, составляет несколько электронвольт.

Примером может служить давно известный факт создания F-центров в щелочногалоидных кристаллах при ультрафиолетовом излучении [1].

Эти обстоятельства привели Зейтца к заключению, что образование радиационных дефектов в ионных структурах под действием иони-

зирующих излучений происходит существенно иным образом, чем в металлах.

Если в металлах смещение атомов из узлов решетки достигается упругим столкновением с бомбардирующей частицей, то в кристаллах LiF, подвергнутых облучению пучком протонов равным  $10^{14}$  с энергией 7 мэв, число смещений за счет упругих столкновений составляет  $6,2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ . Эту величину следует принимать как верхний предел, не учитывая радиационный отжиг дефектов [2].

Так как в щелочногалоидных кристаллах после их облучения протонами с энергией (4—7) мэв плотность F-центров достигает  $10^{18}$ — $10^{19} \text{ см}^{-3}$ , то ролью прямых смещений в радиационном дефектообразовании можно пренебречь.

В отличие от металлов, в ионных кристаллах преобладают механизмы образования радиационных дефектов путем электронного возбуждения.

Электронные возбуждения в диэлектриках делятся на два класса:

1. Стабильные возбуждения — экситоны и электронно-дырочные пары. Их время жизни, составляющее наносекунды, достаточно, чтобы при взаимодействии с дефектами решетки образовать устойчивые дефекты.

2. Нестабильные электронные возбуждения. Их разновидностей очень много. Они малоустойчивы и до взаимодействия с дефектами решетки распадаются на стабильные электронные возбуждения.

Радиационные эффекты в ионных кристаллах обусловлены суперпозицией элементарных процессов, число которых резко увеличивается при усложнении структуры. Поскольку используемые в практике материалы, как правило, представляют собой многокомпонентные системы, интерпретация экспериментальных результатов для них значительно затруднена. Поэтому решение узловых проблем радиационной физики наиболее перспективно осуществлять на «модельных» кристаллах. Такими веществами в случае ковалентных полупроводников являются германий и кремний, а для класса ионных диэлектриков — щелочногалоидные соединения. В дальнейшем основные выводы и аспекты теории дополняются и уточняются при исследовании материалов, имеющих непосредственное практическое применение.

Именно в таком направлении проводятся исследования по радиационной физике ведущими коллективами в Советском Союзе и за рубежом.

В радиационной физике ионных структур можно выделить три тесно связанных направления:

а) исследование микроструктуры радиационных нарушений и кинетики их накопления и отжига;

б) изучение механизмов генерации дефектов облучения;

в) влияние радиационных дефектов на свойства материалов.

В литературе имеется большое число работ о влиянии излучений на оптические, электрические, механические и тепловые свойства ионных структур. В некоторых случаях закономерности поведения радиационных дефектов, полученные на одном кристалле, распространяются на все соединения данного класса. Такие обобщения могут не всегда оказаться корректными, поскольку не исключены случаи, когда наблюдаемый эффект типичен только для исследуемого кристалла.

Процессы радиационного дефектообразования более продуктивно изучать на примере гомологических рядов кристаллов. В этом случае можно с большей достоверностью трактовать выдвигаемые гипотезы.

Кроме того, исследование радиационных дефектов в кристаллах разного химического состава позволяет выяснить наиболее общие закономерности радиационного нарушения ионных структур, которые могут быть использованы при разработке материалов с заданными свойствами.

В Томском политехническом институте на протяжении многих лет проводятся систематические исследования радиационных дефектов в ионных кристаллах различного химического состава. В основу этих исследований положена идея о взаимосвязи радиационной стойкости ионных структур с химическим составом соединения, удобно выражаемой через энергию кристаллической решетки. Это положение является основополагающей при изложении материала статьи.

Рассмотрение радиационных дефектов в ионных кристаллах проводится на примере щелочногалоидных кристаллов и соединений с решеткой типа флюорита, поскольку в настоящее время результаты изучения радиационных нарушений в других ионных структурах не многочисленны и не могут быть еще систематизированы и представлены в виде научных обобщений.

## §2. Запасенная энергия в щелочногалоидных кристаллах

Энергия излучения, поглощаемая в кристалле, частично расходуется на образование дефектов решетки. Последние интенсивно изменяют макроскопические свойства материала, его плотность, вязкость, твердость, оптическую плотность, электропроводность, диэлектрические потери, различные виды прочности, теплопроводность и др. Комплексные исследования свойств облученных кристаллов дают богатую информацию о структуре и процессах генерации радиационных нарушений.

Известно, что при облучении кристалла его энергетический баланс изменяется на величину суммарной энергии образования всевозможных дефектов.

Величина запасенной в кристалле энергии излучения является интегральной характеристикой степени радиационной дефектности и может быть определена калориметрическими методами при растворении или термическом отжиге облученного кристалла.

Построенные в ТПИ калориметрические установки позволили изучить законы запасаения энергии  $\gamma$ -квантов и протонов в ионных кристаллах различного химического состава [3—8].

Определена запасенная энергия в щелочногалоидных кристаллах и ряде твердых растворов, в кристаллах соединений металлов второй группы и стеклах.

В исследованных кристаллах значения запасенной энергии больше в соединениях с большей энергией решетки.

Для кристаллов NaCl и KCl запасенная энергия выделяется в две стадии  $(20-150)^\circ\text{C}$  и  $(200-400)^\circ\text{C}$ . Низкотемпературный максимум в отличие от высокотемпературного возрастает с ростом дозы облучения.

Для многих ионных кристаллов, изучены законы запасаения энергии после облучения протонами с энергией 4,5 Мэв при комнатной температуре [7].

Интегральный поток протонов изменялся в пределах  $(1,2 \cdot 10^{13} - 9 \cdot 10^{14}) \text{ пр/см}^2$ . Установлено, что имеет место такой же характер зависимости запасенной энергии от поглощенной, что и при  $\gamma$ -облучении, то есть большая по величине энергия запасается в кристаллах с большей энергией решетки.

Для кристаллов калиевого ряда наблюдается две стадии накопления запасенной энергии: быстрый рост запасенной энергии на первой стадии облучения и затем медленный линейный или насыщение для кристаллов KJ (рис. 1).

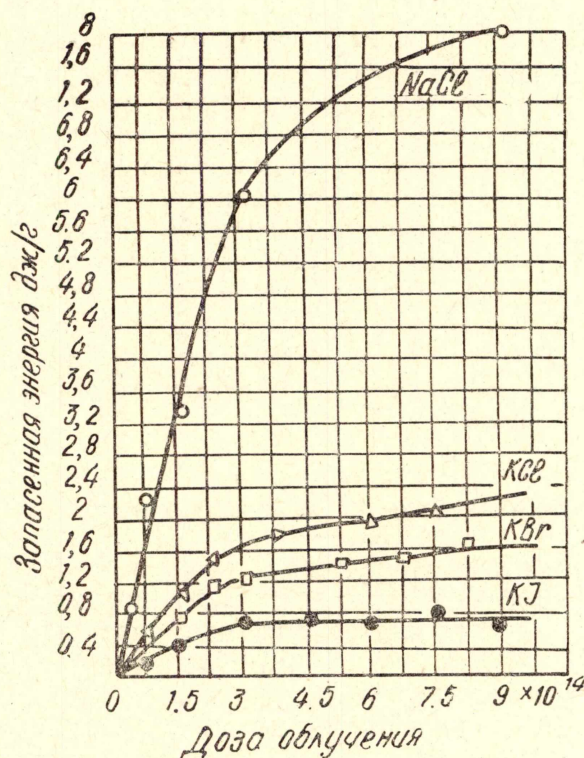


Рис. 1. Зависимость запасенной энергии от дозы облучения кристаллов калиевого ряда

В твердых растворах щелочногалоидных соединений по сравнению с их компонентами, благодаря ослабленным силам связи между ионами и меньшей устойчивости радиационных дефектов, запасенная энергия меньше. Величина запасенной энергии в твердых растворах линейно растет с увеличением дозы облучения. Этот экспериментальный факт может найти применение для дозиметрических целей.

Сопоставление кинетики накопления и отжига центров окраски и запасенной энергии в щелочногалоидных кристаллах, а также количественные расчеты свидетельствуют о том, что в области малых и средних доз облучения до  $(10^{10} - 10^{11})$  эрг/см<sup>3</sup> энергия излучения в основном запасается при образовании центров окраски. При этих условиях роль радиационно-химических превращений незначительна.

Следовательно, в щелочногалоидных кристаллах самыми массовыми радиационными дефектами являются различные центры окраски.

### § 3. Модели центров окраски в щелочногалоидных кристаллах

В ионных кристаллах, стеклах, многих органических материалах под действием ионизирующего излучения возникает селективное окрашивание. Окрашивание материала объясняется тем, что созданные радиацией точечные дефекты вызывают избирательное поглощение света. Различные типы радиационных дефектов обуславливают появление полос поглощения в области спектра, заключенного между краями собственного поглощения в ультрафиолетовом и инфракрасном диапазоне длин волн.

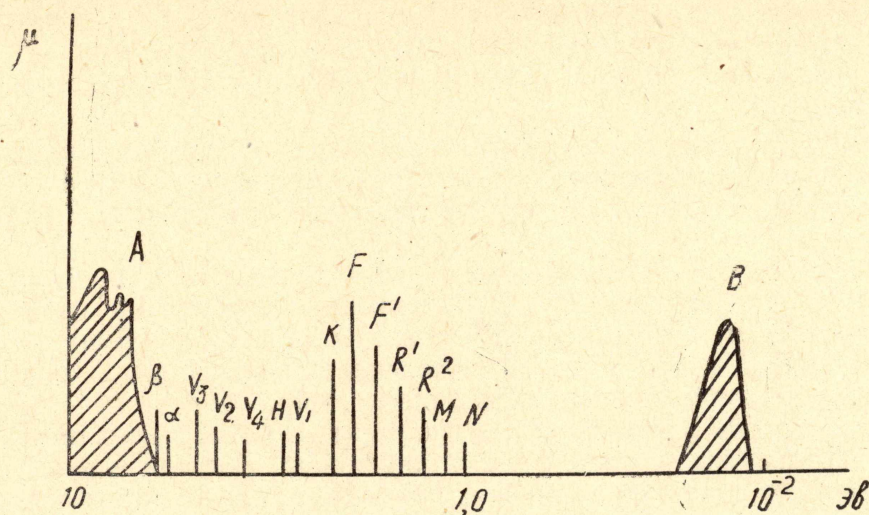


Рис. 2. Схематический спектр оптического поглощения щелочногалоидных кристаллов.

На рис. 2 схематически представлено положение полос оптического поглощения в кристалле КВг после его облучения при комнатной или очень низкой температуре. Чистый бездефектный кристалл КВг имеет поглощение в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра. На краю собственного, фундаментального поглощения в ультрафиолетовой области спектра (А) имеется два пика, обусловленных экситонным возбуждением. Они расположены при энергии около 10 эв. В инфракрасной области при энергии квантов, близкой к  $10^{-2}$  эв находится полоса поглощения (В), вызванная оптическими колебаниями ионов решетки.

Область, заключенная между указанными краями полос поглощения, является прозрачной для потоков электромагнитного излучения. После облучения в спектрах поглощения ионных кристаллов появляются полосы поглощения, среди которых наиболее интенсивна F-полоса.

В стороне коротких длин волн от F-полосы располагаются полосы К и L 1, 2, 3, представляющие собой переход на внешние возбужденные уровни электрона в F-центре. Далее проявляют себя дырочные V и H-центры окраски. В стороне длинных волн от F-полосы располагаются полосы поглощения, обусловленные сложными электронными центрами окраски (M, R, N-центры).

Подобные спектры оптического поглощения характерны для всех щелочногалоидных кристаллов. Все однотипные полосы поглощения смещаются в область коротких длин волн при переходе к кристаллам с большей энергией решетки.

В настоящее время известно большое разнообразие центров окраски в галогенидах щелочных металлов. Условно эти дефекты можно разделить на электронные, дырочные и примесные.

Фундаментальные обзоры исследований центров окраски даны Полем [9], Л. С. Тартаковским [10], Зейтцем [11], С. Н. Пекаром [12], Моттом и Герни [13] и др. Зейтц впервые высказал предположения о структуре центров окраски, положив в основу зонную теорию твердого тела. Длительное время эти модели были общепринятыми. Применение новых методов исследования заставило от большинства предположенных Зейтцем моделей центров окраски отказаться.

Рассмотрим структуру центров окраски в рамках современных представлений.

Различные электронные центры, образующиеся при захвате электронов дефектами кристаллической решетки, обуславливают появление в длинноволновой области спектра поглощения кристалла полос:  $F$ ,  $F^1$ ,  $K$ ,  $M$ ,  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $N$ .

Наиболее резко выраженной и интенсивной полосой является  $F$ -полоса. Модель  $F$ -центра по Де-Буру, хорошо подтвержденная опытом, представляет собой электрон, захваченный вакантным галоидным узлом.

Теоретические исследования С. Н. Пекара [12], основанные на гипотезе Л. Д. Ландау об автолокализации электрона в идеальной решетке, внесли некоторые изменения в модель Де-Бура. Согласно С. Н. Пекару  $F$ -центр можно рассматривать как полярон, локализованный на месте отсутствующего галоидного иона. Модель  $F$ -центра, предложенная в ТПИ [19], исходит из гипотезы, что этот центр представляет собой образование из электрона и фиктивного положительного заряда, свойственного анионной вакансии. Эти два заряда в анионной вакансии образуют систему типа позитрония. Существенно, что такая система является долгоживущей, в то время, как позитроний имеет малое время жизни.

Исследования по поляризованной люминесценции, дихроизму полос поглощения и ЭПР, позволили установить, что сложные электронные центры окраски ( $M$ ,  $R$ ,  $N$ ) являются агрегатными из  $F$ -центров [14, 15].

Ван Дорн и Хавен [14, 16] показали, что  $M$ -центр состоит из двух объединившихся  $F$ -центров и расположенных вдоль оси  $\langle 110 \rangle$ . Эта модель подтверждена измерениями магнитной восприимчивости, отсутствием дипольного момента, исследованием реакций взаимного превращения  $F$ - и  $M$ -центров. Так как  $M$ -центр имеет три возбужденных состояния, то должны наблюдаться три полосы поглощения, связанные с переходами электронов на каждый из возбужденных уровней. Теоретические расчеты свидетельствуют о том, что две полосы поглощения  $M$ -центра находятся в области  $F$ -полосы. Эти выводы экспериментально подтвердил П. Н. Горбенко [17].

$R$ - и  $N$ -центры состоят из трех и четырех  $F$ -центров, что подтверждено опытами по изучению динамического равновесия между их концентрациями [18].

Таким образом, сложные электронные центры окраски представляют собой агрегаты  $F$ -центров.

Исходя из нашей модели  $F$ -центра, согласно которой  $F$ -центр является атомом квазипозитрония, сложные электронные центры можно рассматривать как молекулы, составленные из атомов квазипозитрония. Окрашенный кристалл щелочногалоидного соединения, таким образом, представляет собой объем, содержащий атомы и молекулы этого типа химических соединений. При таком рассмотрении проблемы изучение свойств центров окраски является уже объектом химических исследований.

Конечным продуктом коагуляции  $F$ -центров являются коллоидные частицы.

В щелочногалоидных кристаллах, окрашенных аддитивно или радиацией, на длинноволновом крае экситонного поглощения наблюдаются  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения [20]. Поскольку  $\alpha$ - и  $\beta$ -центры возникают в аддитивно-окрашенных кристаллах, то они не могут иметь дырочную природу. Условия разделения  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос и края собственного поглощения улучшаются при понижении температуры.

$\beta$ -полоса изменяется, таким же образом, как и  $F$ -полоса. Соотно-

шение коэффициентов поглощения в масимуме  $F$ - и  $\beta$ -полос равно 7:6. При облучении кристалла светом в спектральной области  $F$ -полосы одновременно с уменьшением интенсивности  $F$ - и  $\beta$ -полос растет интенсивность  $\alpha$ -полосы.

$\alpha$ -полоса интерпретируется как поглощение, связанное с возбуждением иона галоида, расположенного рядом с пустым галоидным узлом.  $\beta$ -полоса возникает при возбуждении иона галоида, расположенного рядом с  $F$ -центром.

Оптическое поглощение на низкоэнергетическом крае экситонной полосы сильно зависит от присутствия дефектов в решетке. Экситонные полосы поглощения при существовании анионных вакансий смещены в сторону длинных волн. Таким смещением и возникновением  $\alpha$ -полосы проявляют себя анионные вакансии.

Полоса экситонного возбуждения при наличии в кристалле  $F$ -центров смещается в сторону длинных волн, что приводит к появлению  $\beta$ -полосы.

Дырочные центры окраски, возникающие в щелочногалоидных кристаллах после их облучения, условно можно разделить на две равнозначные группы:

1. Центры стабильные только при низких температурах ( $H$ ,  $V_1$ ,  $V_4$ ,  $V_K$ , центры Хейса-Никольса).
2. Центры, устойчивые при температурах, близких к комнатной ( $V_2$ ,  $V_3$ ).

Новый подход к пониманию структуры дырочных центров был развит в работах Герша [21]. Оказалось, что в дырочных центрах велика степень ковалентной связи. Сопоставление спектров поглощения растворов галоида со спектрами поглощения облученных кристаллов позволило предложить молекулярные модели структуры дырочных центров (рис. 3).

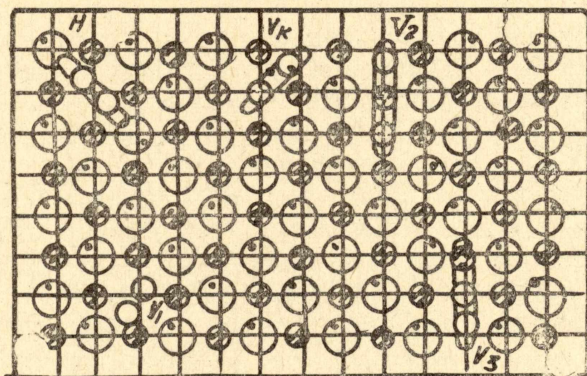


Рис. 3. Модели дырочных центров окраски в щелочногалоидных кристаллах

Кенцигом методом электронного парамагнитного резонанса доказана возможность автолокализации дырок в щелочногалоидных кристаллах [22]. В ионных кристаллах, в согласии с гипотезой Герша, могут возникнуть валентные химические связи: дырка может «размазываться» по двум галоидным ионам, что приводит к образованию квазимолекулы  $X_2^-$ , ориентированной вдоль направления  $\langle 110 \rangle$  и называемой  $V_K$ -центром.

При низких температурах, когда оптические колебания решетки заморожены,  $V_K$ -центры могут сохраняться в определенной точке

кристалла длительное время. При этих условиях дырки в щелочногалоидных кристаллах находятся в автолокализованном состоянии. Работами тартуских физиков экспериментально доказана возможность автолокализации анионных экситонов в щелочногалоидных кристаллах. При низких температурах экситоны плохо взаимодействуют с дефектами решетки. Можно считать, что при низких температурах анионные экситоны в кристаллах  $KJ$  автолокализованы. Автолокализованный анионный экситон можно представить как электрон в поле молекулы  $X_2^-$ .

Структура  $H$ -центров исследована методом электронного парамагнитного резонанса [23].

Обнаружено, что  $H$ -центр ориентирован в направлении  $\langle 110 \rangle$  и представляет собой молекулярный галоидный ион  $X_2^-$ , расположенный в анионном узле. Иначе этот центр можно представить как межузельный атом галоида. Существование  $H$ -центра является прямым доказательством генерации дефектов по Я. И. Френкелю при низких температурах.

По поводу структуры  $V_1$ -центра существует два мнения: 1) галоидная молекула  $X_2$ , расположенная в анионной вакансии [24], 2) отрицательный ион галоида  $X^-$  в межузельном положении  $(1/4, 1/4, 1/4)$  [25]. Выбор между этими моделями может быть сделан при наличии дополнительных экспериментов.

В кристаллах, легированных щелочноземельными ионами, под действием облучения образуются примесные дырочные центры, получившие название центров Хейса-Никольса [26]. Структурно этот центр изображается молекулярным ионом  $X_2^-$ , локализованным на комплексе «ион двухвалентного металла — катионная вакансия». Центр Хейса-Никольса обладает преимущественной ориентацией вдоль кристаллографического направления  $\langle 100 \rangle$  за счет смещения галоида в катионную вакансию.

При комнатной температуре в ультрафиолетовой области спектра поглощения облученных щелочногалоидных кристаллов наблюдаются только  $V_2$ - и  $V_3$ -полосы. Структура центров, ответственных за эти полосы, изучена недостаточно. Гипотетические модели  $V_2$ - и  $V_3$ -центров представляют молекулярные ионы  $X_3^{--}$  или  $X_3^-$ , расположенные в одной катионной и двух анионных вакансиях [21]. Основанием для такой интерпретации является подобие  $V$ -полос поглощения и спектров галоидных молекул в водных растворах галогенидов. Недавние исследования [27] с помощью поляризованного света подтвердили ориентацию  $V_2$ -центра в направлении  $\langle 100 \rangle$ . Анизотропии  $V_3$ -центра не обнаружено, что противоречит предложенной модели этого дефекта.

Согласно моделям Зейтца и Варли  $V_2$ -центр является двухдырочным центром, а  $V_3$ -центр — однодырочным. Поэтому следствием рекомбинации электрона на  $V_2$ -центре должно быть образование  $V_3$ -центра. Калабуховым И. П. и Юрачковским П. А. [28] показано, что после облучения светом из  $F$ -полосы рентгенизированных кристаллов  $KCl$ , в которых преобладает  $V_2$ -полоса, интенсивность  $V_2$ - и  $V_3$ -полос уменьшается без каких-либо изменений их формы и положения максимумов. Таким образом, не подтверждаются результаты более ранних опытов Каслера, Принесгейма и Юстера, согласно которым при оптическом разрушении  $V_2$ -полосы усиливается  $V_3$ -полоса.

Оптическое разрушение  $V_2$ - и  $V_3$ -полос не приводит к появлению в спектральной области (200—1000)  $m\mu$  новых селективных полос поглощения. По-видимому, таковые не возникают и в вакуумном ультрафиолете, о чем свидетельствуют исследование Къяротти с сотрудниками,

нашедшими, что после  $F$ -облучения рентгенизированных кристаллов NaCl и KCl в ультрафиолетовой области спектра вплоть до  $160\text{ м}\mu$  не возникают никакие новые полосы кроме известной  $\alpha$ -полосы.

Следовательно,  $V_2$ - и  $V_3$ -центры являются однодырочными образованиями. Действительно, предположив, что какой-либо из рассматриваемых центров содержит в себе две дырки и приняв во внимание, что при оптическом разрушении не возникают новые дырочные центры, допускается осуществление маловероятного процесса — одновременная рекомбинация на  $V$ -центре двух электронов.

В некоторых работах была сделана попытка отождествить  $V_3$ -полосу с примесными центрами. Так, Люти [29] считает, что  $V_3$ -полоса обусловлена  $U$ -центрами. Однако, это предположение мало обосновано и не согласуется с опытными данными.

Таким образом, структура  $V_2$  и особенно  $V_3$ -центров окончательно не выяснена и является предметом дискуссии.

Между электронными и дырочными центрами окраски существуют различные равновесные соотношения, которые определяются интенсивностью электронных и ионных процессов в решетке.

По этим причинам спектр поглощения облученного кристалла в сильной мере зависит от его температуры и оптического возбуждения. Электронно-ионные процессы сложным образом влияют на образование и устойчивость центров окраски, что затрудняет элементарную трактовку спектров поглощения.

#### § 4. Кинетика радиационного накопления центров окраски в щелочногалоидных кристаллах

На основании законов радиационной физики твердого тела разрабатываются научные основы радиационной технологии материалов.

Концентрация радиационных дефектов в кристаллах данного химического состава при постоянной температуре является функцией дозы интенсивности излучения и обработки кристалла. Основная задача радиационной кинетики заключается в нахождении вида этой функции и выражении ее параметров через микрохарактеристики процессов радиационного нарушения. При таком подходе к решению проблемы значительно сокращается затрата на создание научных основ радиационной технологии, так как отпадает необходимость установления многообразных частных закономерностей.

Ниже будут изложены результаты исследований кинетики накопления электронных центров окраски в щелочногалоидных кристаллах различного химического состава. Именно этим дефектам уделяется большое внимание в связи с тем, что на  $F$ - и  $M$ -центрах запасается основная часть энергии излучения.

В щелочногалоидных кристаллах при комнатной температуре образование  $F$ -центров под действием ионизирующих излучений происходит по двухстадийному закону.

На рис. 4 приведены зависимости плотности  $F$ -центров в галогенидах щелочного металла от дозы рентгеновского облучения. Представленные на рисунке кривые имеют два участка: начальный участок быстрого накопления концентрации  $F$ -центров и второй участок медленного роста плотности центров окраски.

Подобные закономерности образования  $F$ -центров наблюдаются и после облучения щелочногалоидных кристаллов протонами [2, 30]. Двухстадийность кинетики радиационного образования  $F$ -центров при комнатной температуре свидетельствует о действии двух источников

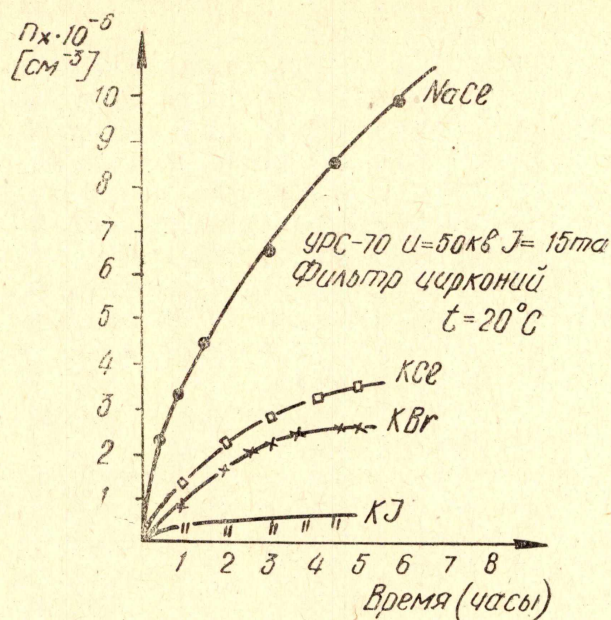


Рис. 4. Кинетика роста  $F$  полосы поглощения с ростом дозы облучения в кристаллах различного химического состава

вакансий. Начальный быстрый рост концентрации  $F$ -центров главным образом связан с имеющимися до облучения анионными вакансиями, последующий этап накопления  $F$ -центров определяется преимущественно радиационной генерацией новых анионных вакансий.

Как следует из рис. 4, при изодозном рентгеновском облучении щелочногалогенидных соединений наблюдается четкая взаимосвязь между плотностью  $F$ -центров и химическим составом кристаллов.

При облучении кристаллов происходит не только образование центров окраски, но и их распад. В кристаллах с большей энергией решетки процесс разрушения центров окраски происходит с меньшей скоростью, чем в кристаллах, характеризующихся меньшими силами связи между ионами. По этой причине после облучения сохраняется центров окраски больше в соединениях с большей энергией решетки. Соответственно, кристаллы, с малой энергией решетки имеют малую радиационную память.

По современным представлениям все возможные механизмы создания  $F$ -центров можно разделить на две группы:

- 1) механизмы, связанные с присутствием в кристалле дефектов;
- 2) механизмы образования центров окраски в ненарушенной решетке.

Каждому из возможных механизмов может быть приведен в соответствие источник радиационных вакансий и  $F$ -центров.

Если в кристалле имеется только один источник радиационных дефектов емкостью  $N_0$ , то кинетическое уравнение накопления  $F$ -центров имеет вид [31].

$$n(t) = \frac{N}{BG} - \left[ \frac{N}{B-G} \left( \frac{1-G \cdot t}{G} - \frac{1-Bt}{B} \right) \right]$$

$$N = b \cdot g \cdot N_0; \quad G = g + j; \quad B = b + \beta$$

$n$  — концентрация  $F$ -центров.

$b$  — вероятность захвата электрона анионной вакансией.

$g$  — вероятность генерации одной анионной вакансии.

$\beta$  — вероятность радиационного разрушения  $F$ -центров.

$\gamma$  — вероятность отжига анионных вакансий.

В общем случае в кристалле может быть несколько источников радиационных вакансий, тогда кинетика накопления  $F$ -центров имеет многостадийный характер. Каждая ступень кривой накопления несет информацию об одном из микромеханизмов создания  $F$ -центров.

Такие сложные кинетические кривые накопления  $F$ -центров наблюдаются в микрослоях монокристаллов  $KCl$ , легированных двухвалентными примесями. (рис. 5).

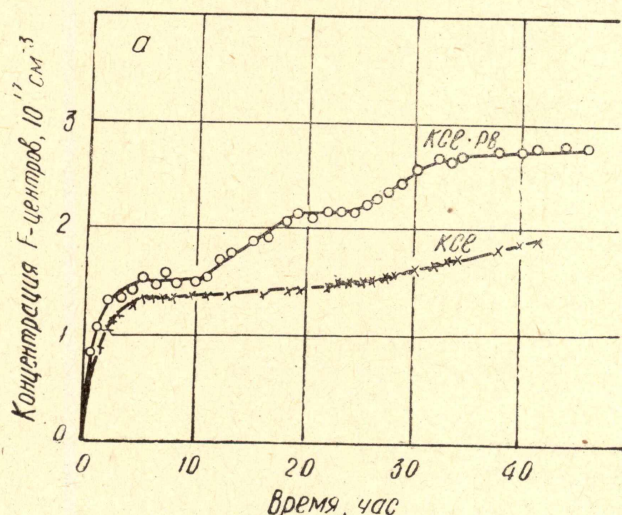


Рис. 5. Кинетика роста  $F$  полосы поглощения в кристаллах хлористого калия при рентгеновском облучении

Источником анионных вакансий на второй стадии окрашивания являются узлы кристаллической решетки. Ввиду того, что емкость этого источника велика ( $\sim 10^{22} \text{ см}^{-3}$ ), следует ожидать, что накопление  $F$ -центров на второй стадии должно происходить по линейному закону. Однако, при концентрациях  $F$ -центров выше  $5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$  наблюдается уменьшение скорости накопления. Это явление может быть вызвано либо отжигом радиационных вакансий, либо образованием коагуляторов  $F$ -центров. Отклонение от линейности кинетики накопления  $F$ -центров наступает при меньших дозах, чем отклонение от линейного хода относительного радиационного расширения кристалла, связанного с генерацией вакансий [32]. Следовательно, уменьшение скорости образования  $F$ -центров в щелочногалогидных кристаллах при больших дозах облучения связано с интенсификацией коагуляции  $F$ -центров в сложные центры.

Исследования эффективности реакций превращения  $F$ -центров в  $M$ -центры в кристаллах разного химического состава привели к весьма плодотворной идее учесть влияние процесса кратной локализации энергии излучения в твердом теле. Показано, что при комнатной температуре, когда объемы коагуляции велики, распределение  $F$ -центров по кратным центрам является пуассоновским.

Поэтому накопление  $F$ -центров должно происходить по кривой с

максимумом, как это наблюдается экспериментально для кристаллов LiF [2].

Установлено, что при температурах ниже температуры автолокализации дырок накопление  $F$ -центров в щелочногалоидных кристаллах осуществляется из одного источника. В этом случае источником  $F$ -центров являются все узлы кристаллической решетки.

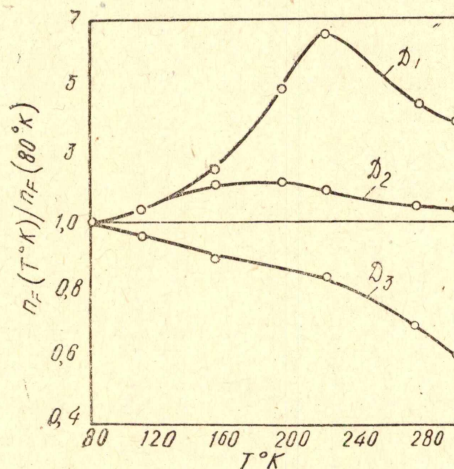


Рис. 6. Зависимость оптимальной температуры окрашивания от дозы облучения

Существует оптимальная температура ( $T_{\text{опт}}$ ), при которой эффективность накопления  $F$ -центров, определенная по их концентрации в изодозно облученных образцах, максимальна [33].

Оптимальная температура закономерно смещается в сторону низких температур с ростом дозы облучения (рис. 6). Этот факт объясняется следующим образом. В области низких температур скорость накопления  $F$ -центров имеет вид:

$$dn/dt = \frac{gN}{1 + \beta/b}.$$

С повышением температуры облучаемого кристалла увеличивается как параметр  $q$  (за счет увеличения вероятности безизлучательной электронно-дырочной рекомбинации), так и увеличивается параметр  $\beta$  (за счет увеличения подвижности дырок). Поэтому возможна оптимальная температура для скорости образования  $F$ -центров. С другой стороны, экспериментально установлено, что с ростом температуры уменьшается предельная концентрация  $F$ -центров. Сочетание этих эффектов обуславливает сдвиг  $T_{\text{опт}}$  в сторону низких температур с увеличением дозы облучения.

## § 5. Механизмы радиационного образования дефектов в щелочногалоидных кристаллах

При облучении кристаллов ионизирующей и ультрафиолетовой радиацией в них образуются вакансии, междуузельные ионы, атомы и их агрегаты. При взаимодействии этих дефектов с электронами, дырками и экситонами возникают электронные и дырочные центры окраски.

Для объяснения процессов генерации радиационных дефектов в щелочногалоидных кристаллах выдвинуто большое количество гипотез, которые можно разбить на две группы.

Первую группу составляют процессы, реализация которых возможна при наличии несовершенств кристаллической решетки (точечные дефекты, дислокации).

Ко второй группе относятся механизмы образования радиационных дефектов в совершенной решетке, нарушаемой облучением.

## 1. Структурно-чувствительные и каталитические механизмы

1. Образование центров окраски в результате взаимодействия электронно-дырочных пар и экситонов с ассоциатами вакансий. При взаимодействии электронных возбуждений с комплексами вакансий происходит разбиение связок на одиночные вакансии, локализация на которых электронов или дырок приводит к созданию устойчивых центров окраски. Этот процесс наиболее интенсивно протекает при повышенных температурах и обуславливает скорость накопления  $F$ -центров на первой стадии окрашивания при комнатной температуре.

2. Согласно Зейтцу уступ дислокации способен захватить электрон или дырку. Электронно-дырочная рекомбинация на уступе дислокации сопровождается выделением энергии, достаточной для генерации либо анионной, либо катионной вакансии. По механизму Зейтца скорость образования  $F$ -центров на линейной стадии окрашивания должна увеличиваться после деформации кристаллов. Однако, в ряде работ наблюдалась обратная зависимость. Кроме того, окрашивание рентгеновскими лучами нитевидных бездислокационных кристаллов NaCl, свидетельствует о радиационной генерации анионных вакансий в кристаллах, не содержащих дислокаций. Вероятно, эффективность механизма Зейтца довольно ограничена.

3. К структурно-чувствительным относятся также механизмы, в которых принимают участие дефекты решетки, которые после завершения акта генерации  $F$ -центра восстанавливаются и вновь могут принимать участие в окрашивании. Такие механизмы носят название каталитических.

а) Механизм создания анионных вакансий в кристаллах, легированных двухвалентными катинозамещающими примесями, был предложен Крауфордом и Нельсоном [34]. Авторы считают, что образование в кристаллах центров Хейса-Никольса сопровождается генерацией свободных анионных вакансий.

В таком процессе число анионных вакансий увеличивается в результате смещения нейтральных атомов галоида в катионные узлы решетки.

Шнейдер [35] придерживается мнения, что центр Хейса-Никольса при комнатной температуре диссоциирует на дырочный центр и примесный ион. Двухвалентный ион металла ассоциирует со свободной катионной вакансией, примесный комплекс восстанавливается и способен снова участвовать в процессе генерации вакансий.

Механизм Шнейдера подтверждается увеличением скорости роста плотности  $F$ -центров на линейной стадии накопления в кристаллах KCl—Ca, KBr— $Sr^{++}$  [36].

Для действия механизма Шнейдера необходимо, чтобы комплекс периодически восстанавливался в процессе облучения. Однако, в облученных кристаллах KBr— $Sr^{++}$  не наблюдается диэлектрическая релаксация, обусловленная ориентацией примесных комплексов [37].

Этот факт свидетельствует о радиационном разрушении комплексов и является доводом против универсальности механизма Шнейдера.

б) Бидырочный механизм предложен Ч. Б. Лушиком с сотрудниками [38]. При сравнительно высоких температурах и больших интенсивностях облучения вероятность встречи двух дырок (центры  $X_2^-$ ) на соседних узлах решетки довольно велика. При этом может образоваться бидырочный центр, который способен расположиться не в четырех, а в трех анионных вакансиях. Освободившийся галоидный узел может захватить электрон и образовать  $F$ -центр. Основное препятствие для осуществления этого механизма состоит в преодолении кулоновских сил отталкивания одноименно-заряженных  $V$ -центров.

Это препятствие устраняется, если предположить, что  $V_K$ -центр захватывается катионной вакансией с образованием  $V_2$ -центра. В этом случае взаимодействию второго  $V_K$ -центра с  $V_2$ -центром не препятствуют кулоновские силы отталкивания.

Таким образом, возникает дырочный центр, занимающий три анионных вакансии. Образующая при этом бивакансия мигрирует от рассматриваемого центра и при захвате электрона диссоциирует на  $F$ -центр и катионную вакансию.

Экспериментальные данные не противоречат возможности осуществления бидырочного механизма. Действительно, эффективность генерации  $F$ -центров увеличивается с ростом интенсивности облучения и уменьшается при охлаждении кристалла ниже температуры автолокализации дырок. Увеличение в кристалле плотности вакансий (путем легирования образцов двухвалентными примесями) увеличивает их окрашиваемость.

## 2. Структурно-нечувствительные механизмы

Для объяснения процессов образования радиационных дефектов в совершенной решетке Варли [30] предложил механизм, согласно которому многократная ионизация иона галоида приводит к его выталкиванию в межузлие. Зейтц и Келлер [40] усомнились в том, что смещенный ион сможет достигнуть устойчивой позиции в межузлии и не продиффундирует назад в вакансию, которую он покинул. Смолуховский с сотрудниками [41] обосновали возможность разделения положительного иона галоида и вакансии за счет серии сфокусированных соударений. При этом образуется межузельный атом и анионная вакансия на незначительном расстоянии друг от друга. Другое возражение выдвинул Декстер [42], суть которого заключается в следующем: вероятность захвата электронов положительным ионом галоида настолько велика, что он нейтрализуется раньше, чем сместится в межузельное положение.

Свободной от указанных возражений является модификация механизма Варли, сформулированная Кликом [43]. Клик допускает возможность однократной ионизации соседних ионов галоида, что приводит к последующему размещению молекулы  $X_2^-$  в одном анионном узле. Локализация электрона на анионной вакансии приводит к образованию  $F$ -центра, в результате захвата другого электрона молекулой образуется  $H$ -центр. По механизму Клика  $F$ - и  $H$ -центры генерируются на близких расстояниях, но анализ спектров ЭПР облученных кристаллов свидетельствует о том, что центры отстоят друг от друга на несколько постоянных решетки.

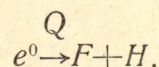
Вильямс [44] предложил механизм разделения межузельного атома и вакансии в следующем виде. В анионной субрешетке образуются два

молекулярных иона типа  $X_2^-$ . Благодаря взаимодействию с несимметричным кристаллическим полем, молекулярный ион  $X_2^-$  приобретает момент движения в направлении кристаллической оси  $\langle 110 \rangle$ , что приводит к разделению френкелевской пары путем упругих соударений.

Возможность реализации механизма Варли и его разновидностей подтверждается наличием в облученных при низких температурах кристаллах межузельных дефектов и взаимосвязью эффективности образования  $F$ -центров с геометрическими параметрами кристаллической решетки.

Витол с сотрудниками [45] показали, что в области температур  $(110-210)^\circ\text{K}$  плотность  $F$ -центров в рентгенизированных кристаллах KCl экспоненциально увеличивается с ростом температуры облучения. Энергия активации процесса очень слабо меняется при изменении в кристалле содержания примеси и условий возбуждения. Это дает основание предполагать, что в низкотемпературной области генерация  $F$ -центров обусловлена фундаментальным механизмом.

Витолом и Хершем [46, 47] высказана гипотеза о возможности образования  $F$ - и  $H$ -центров по экситонному механизму:



Возбужденная квазимолекула галогена (релаксированный экситон) распадается на  $F$ - и  $H$ -центры.

Возможно, что экситонный механизм радиационной генерации центров окраски доминирует при низких температурах. Отметим, что экситонный механизм возможен и при температурах ниже температуры автолокализации экситонов.

В основе рассмотренных механизмов в генерации радиационных дефектов лежат электронные явления.

В работе Баларина показано, что в ионных кристаллах могут возникать упругие взаимодействия в виде цепочек сфокусированных соударений.

Получены расчетные и экспериментальные данные об упругих сфокусированных соударениях в ионных кристаллах, о пороговой энергии для фокусировки и об образовании дефектов Френкеля.

При фокусирующих столкновениях происходит упругое взаимодействие фотоэлектронов с анионами решетки и передача им кинетической энергии. Сфокусированные столкновения создаются только в анионных рядах в направлении  $\langle 111 \rangle$ . При протекании такого процесса создается анионная вакансия в начале и внедренный ион в конце соударений. Оказалось, что при сфокусированных столкновениях ионов пороговая энергия образования френкелевских дефектов в решетке щелочногалогидных кристаллов несколько эв, вместо ранее принятых по теории Зейтца и Келлера 25 эв.

## § 6. Энергия решетки и структура кристаллов

Систематические исследования щелочногалогидных кристаллов позволили к настоящему времени найти разумные объяснения многим физическим явлениям, имеющим место в этих кристаллах, и в ряде случаев теоретически и экспериментально подтвердить их. В области радиационной физики щелочногалогидных кристаллов окончательно установлена структура некоторых центров окраски ( $F$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $H$ ,  $V_K$ ).

выдвинуты хорошо согласующиеся с экспериментальными результатами гипотезы относительно процессов образования радиационных дефектов, удалось теоретически рассчитать состояние электронов в  $F$ -центре. Большое количество экспериментальных результатов, накопленных при изучении свойств щелочногалоидных кристаллов, позволили найти возможность систематизации свойств в ряду кристаллов. В основу систематизации положена величина определяющая энергетику ионной решетки. Используя энергию решетки в качестве основы систематизации свойств удалось установить закономерности изменения многих оптических, механических, электрических и других свойств в широком ряду кристаллов.

Систематизация на основе энергии решетки физических свойств кристаллов является полной только для кристаллов, обладающих одним типом решетки. Закономерности изменения свойств для кристаллов с различным типом решетки в зависимости от энергии решетки обычно претерпевают разрывы при переходе от одного типа решетки к другому. Например, зависимость запасаемой при облучении энергии в щелочногалоидных кристаллах и кристаллах фторидов щелочноземельных металлов от энергии решетки претерпевают разрыв при переходе от кристаллов с решеткой каменной соли к кристаллам с решеткой типа флюорит. В то же время зависимость запасенной в кристаллах энергии изменяется монотонно с ростом энергии решетки для кристаллов с одинаковым типом решетки (рис. 7). Зависимость от энергии решетки

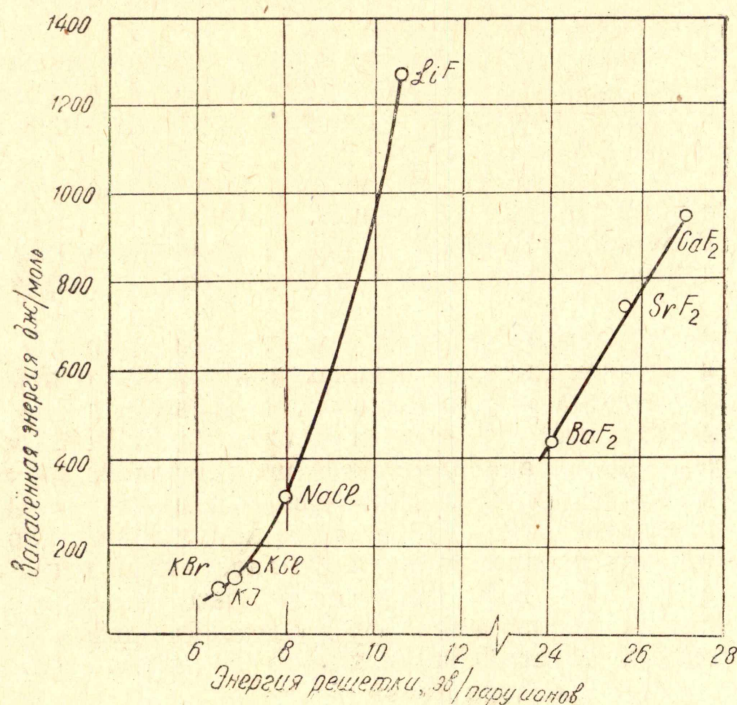


Рис. 7. Зависимость запасенной энергии от энергии решетки кристаллов

положения края собственного оптического поглощения претерпевает разрыв при переходе от кристаллов щелочногалоидных к кристаллам фторидов щелочноземельных металлов и далее к кристаллам окислов металлов второй группы (табл. 1).

Табл. 1. Положение края собственного поглощения для соединений металлов первой и второй группы системы Д. И. Менделеева при комнатной температуре.

Соединение	Энергия решетки на пару ионов (эв)	Край собственного поглощения (эв)
NaCl	7,93	7,7
NaBr	7,55	6,5
NaJ	7,07	5,39
KCl	7,23	7,6
KBr	6,93	6,58
KJ	6,55	5,63
MgO	41,36	6,00
CaO	37,53	5,8
CaF <sub>2</sub>	27,15	10,02
SrF <sub>2</sub>	25,6	9,56
BaF <sub>2</sub>	24,07	9,11

В пределах группы кристаллов с одинаковым типом решетки зависимость положения края собственного поглощения от энергии решетки описывается функцией без разрыва.

Изучение физических свойств ионных кристаллов с решеткой, отличной от каменной соли, позволили обнаружить, что в пределах группы кристаллов, обладающих одним типом решетки, зависимость ряда свойств от энергии решетки соблюдается полностью. Для иллюстрации может быть приведена табл. 2, в которой систематизированы некоторые свойства кристаллов фторидов щелочноземельных металлов (составлена Тимошенко Н. М.) [46]. Радиационное изменение проводимости фторидов щелочноземельных металлов, облученных рентгеновскими лучами, растет с ростом энергии решетки [49]. Таким образом, простой экстраполяцией могут быть предсказаны изменения физических свойств только в пределах группы кристаллов, обладающих одинаковым типом решетки. При переходе к кристаллам с иным типом решетки необходимо учитывать возможные разрывы в функции зависимости изменений свойств от энергии решетки. Поэтому очень важно при систематизации физических свойств кристаллов различных видов определить возможность учета роли структуры. Этот факт вынуждает заниматься тщательными комплексными исследованиями ионных кристаллов более сложной структуры, чем щелочногалогенидные. Следующим классом соединений, имеющих более сложную структуру решетки, чем щелочногалогенидные, и удобных для исследований, являются кристаллы с решеткой типа флюорит: CaF<sub>2</sub>, SrF<sub>2</sub>, BaF<sub>2</sub>. Поэтому значительное число работ в последнее время посвящено изучению физических свойств этих кристаллов.

Несмотря на то, что простой экстраполяцией не могут быть предсказаны физические свойства сложных кристаллов по известным свойствам щелочногалогенидных, общая качественная картина возможного изменения свойств под воздействием внешних факторов может быть представлена довольно ясно.

Вопрос о структуре центров окраски в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов еще не решен окончательно. Тем не менее на основании имеющихся к настоящему времени результатов могут быть высказаны предположения относительно возможных моделей центров окраски во фторидах щелочноземельных металлов. Фториды

Свойства фторидов щелочноземельных металлов

Т а б л и ц а 2

Материал	Тип решетки	Сингония и пространственная группа	Молекулярный вес	Спайность	Плотность (г см³)	Энергия решетки (эв на пару ионов)	Постоянная решетки (А)	Температура плавления (°С)	Температура кипения	Теплота образования (ккал моль)	Удельная тепл. емкость (кал г)	Теплопроводность (кал град. сек. см)	Модуль Юнга 10 <sup>11</sup> дин см²	Диэлектрическая проницаемость
CaF <sub>2</sub>	Флюорит	кубическая	78,1 (111)	—	3,18	27,15	5,462	1418	2500	—290,3	0,204	0,02468	8,43	1,90
SrF <sub>2</sub>	Флюорит	кубическая	125,6 —»—	4,24	25,6	6,794	1400	1400	2400	—289	0,13	—»—	7,69	2,08
BaF <sub>2</sub>	Флюорит	кубическая	175,4 —»—	4,83	24,07	6,196	1280—1353	2137	—286,9	0,097	0,017	7,33	2,09	

щелочноземельных металлов являются типичными ионными соединениями (степень ионной связи превышает 90% у  $\text{CaF}_2$ ). Поэтому следует ожидать, что в этих кристаллах радиационное образование дефектов происходит в основном в анионной подрешетке. Следовательно, структура радиационных дефектов в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов подобна структуре дефектов, образующихся в щелочногалоидных кристаллах под действием ионизирующего излучения. Вполне возможным кажется предположение о том, что точечными радиационными дефектами в кристаллах типа флюорит являются следующие:

1. Одиночные анионные вакансии и комплексы анионных вакансий с локализованными на них электронами (аналогии  $F$ ,  $M$ ,  $R$ ,  $F'$ ,  $M'$  и др. сложных электронных центров в щелочногалоидных кристаллах).

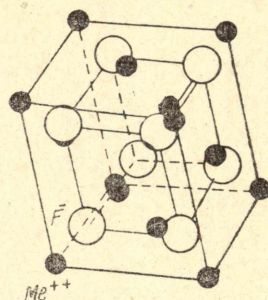
2. Одиночные межузельные анионы, комплексы анионов и вакансий обоих законов с локализованными на них дырками (аналогии  $H$  и  $V$  и др. дырочных центров в щелочногалоидных кристаллах).

3. Отдельные ионы примеси в различных состояниях в решетке, а также комплексы ионов примеси, вакансий, ионов в межузлии, захватившие при облучении электроны и дырки (аналогии  $Z_1$ ,  $Z_2$ ,  $Z_3$ ,  $A$  и др. центров окраски в щ.г.к.).

Не следует, конечно, считать, что свойства радиационных дефектов фторидов щелочноземельных металлов будут полностью аналогичны свойствам соответствующих центров окраски в щелочногалоидных кристаллах. Своеобразие структуры кристалла обуславливает некоторое отличие в свойствах соответствующих дефектов.

Кристаллы фторидов щелочноземельных металлов имеют кристаллическую решетку типа флюорит, представляющую собой гранецентрированную кубическую решетку двухвалентных катионов, внутрь которой вставлена кубическая решетка из отрицательных ионов галоида (рис. 8).

Рис. 8. Структура решетки флюорита



Большое различие в энергиях решетки и в структуре между щелочногалоидными кристаллами и фторидами щелочноземельных металлов должно сказаться на процессе образования радиационных дефектов. В самом деле, в щелочногалоидных кристаллах при комнатных температурах термодинамически выгодно присутствие дефектов по Шоттки, тогда как в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов при комнатной температуре существуют преимущественно дефекты по Френкелю. Дефекты по Френкелю в этой группе соединений представляют собой равные концентрации анионных вакансий и галоидов в межузлии. Энергия связи комплекса анионная вакансия — галоид в межузлии около 1,65 эв. Видимо, в кристаллах существуют и более сложные комплексы, которые распадаются с повышением температуры.

## § 7. Центры окраски во фторидах щелочноземельных металлов

Наиболее массовым и хорошо изученным радиационным дефектом является в щелочногалоидных кристаллах  $F$ -центр.  $F$ -центр есть самый элементарный точечный дефект, образующийся в кристаллической решетке под действием ионизирующей радиации. Проблема образования радиационных дефектов в кристаллах практически сводится к проблеме образования простейших  $F$ -центров и соответствующих им дырочных центров, а также к проблеме преобразования этих простейших центров в более сложные. Поэтому одной из наиболее важных задач в радиационной физике фторидов щелочноземельных металлов является определение свойств центра, аналогичного  $F$ -центру в щелочногалоидных кристаллах.

Наиболее удачной попыткой определить полосы поглощения, соответствующие  $F$ -центрам в кристаллах типа флюорит, является работа Арендса [50]. Арендс изучил оптические и ЭПР спектры окрашенных аддитивно и электролитических кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{BaF}_2$ . Спектр оптического поглощения окрашенного кристалла  $\text{CaF}_2$  представлял собой типичный спектр Моляво с максимумами двух полос поглощения на 375 и 520 нм. Изучение парамагнитного поглощения в окрашенных кристаллах  $\text{CaF}_2$  привело к следующим результатам. Спектр состоит из 7 линий симметрично расположенных относительно центральной, который соответствует  $g$ -фактор =  $1.998 \pm 0.001$ . Анализ полученных результатов привел к следующему объяснению.

В решетке типа флюорит каждый катион локализован в центре куба с 8 ионами  $F$  по углам. Каждый ион фтора находится в центре тетраэдра катионов. Под действием ионизирующего излучения происходит выбивание иона фтора из центра тетраэдра катионов, на созданной вакансии локализуется электрон, образуя центр, подобный  $F$ -центру в щелочногалоидных кристаллах. Наличие семи линий в спектре парамагнитного поглощения обусловлено сверхтонким расщеплением линий поглощения электрона  $F$ -центра вследствие взаимодействия этого электрона с магнитными моментами окружающих шести ближайших ядер фтора с ядерными спинами  $1/2$ . Предположение о том, что семь линий спектра обусловлены взаимодействием электрона с окружающими ионами фтора, подтверждается соотношением интенсивностей между линиями спектра 1:6:15:20:15:6:1.

Таким образом, изучением спектров ЭПР обнаружено, что в окрашенных кристаллах имеется центр окраски типа  $F$ -центра. Центр представляет собой вакансию аниона с локализованным на ней электроном, окруженную тетраэдром двухвалентных катионов. Электрон принадлежит равновероятно всем окружающим катионам и испытывает взаимодействие с ядерными магнитными моментами шести окружающих ионов фтора.

Для того, чтобы найти полосу оптического поглощения, обусловленную центрами  $F$ -типа, Арендс исследовал оптическое разрушение полос оптического и ЭПР поглощения. Оказалось, что при обесвечивании кристалла светом  $\alpha$ -полосы (375 нм) происходит одновременное уменьшение  $\alpha$ -полосы поглощения и сигнала ЭПР, при облучении кристалла светом  $\beta$ -полосы сигнал ЭПР не изменяется.

Следует, однако, отметить, что результаты эксперимента по обесвечиванию согласуются только качественно. Этот факт не дает возможности установить окончательно тождество центров, обуславливающих поглощение в области 375 нм и поглощение парамагнитное в микроволновой области.

Несмотря на то, что работа Арендса не дает окончательного ответа на вопрос о тождестве полос оптического и ЭПР спектра, в ряде работ были проведены теоретические расчеты энергии перехода  $1s-2p$  электрона в  $F$ -центре. Расчеты проводились на основании метода, предложенного Гурари и Адрианом [51] для расчета положения  $F$ -полосы в спектре облученного щелочногалоидного кристалла. Оказалось, что при соответствующем подборе волновых функций электрона в анионной вакансии, как это делал Флеминг [52], или при подходящем выборе формы потенциала решетки внутри анионной вакансии в соответствии с работой [53] можно получить очень хорошее согласие между рассчитанными положениями  $F$ -полосы и измерениями. Но поскольку экспериментально еще не установлены окончательно оптические полосы поглощения, соответствующие  $F$ -центрам в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, теоретические расчеты не могут дать полной энергетической структуры  $F$ -центра.

Таким образом, экспериментально подтверждается предположение о том, что в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов могут быть образованы радиационные дефекты, аналогичные  $F$ -центрам в щелочногалоидных кристаллах. Однако, окончательно установить положение полос поглощения, обусловленных этими центрами до сих пор не удалось.

Несомненно, в процессе окрашивания кристалла под действием радиации одновременно с электронными центрами создаются и дырочные. Хейсу и Твидолу путем комплексного изучения оптических и ЭПР спектров удалось обнаружить в кристаллах  $\text{CaF}_2$  стабильные до  $138^\circ \text{K}$  центры, подобные  $V_K$ -центрам в щелочногалоидных кристаллах, которым соответствует полоса поглощения при  $350 \text{ нм}$ . Автолокализованная дырка  $V_K$ -центр в  $\text{BaF}_2$  представляет собой молекулярный ион  $\text{X}_2^-$  направленный по оси  $\langle 100 \rangle$ . Другой тип дырочного центра, подобный  $V_1$ -центру в щелочногалоидных кристаллах, может существовать в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов, активированных иттрием, как считает Смакула. В самом деле, в таких кристаллах для компенсации избыточного положительного заряда иона  $\text{Y}^{3+}$  присутствует дополнительное число ионов  $\text{F}^-$  — в междуузлии. Под действием облучения возможен срыв электрона с иона  $\text{F}^-$  в междуузлии и присоединение этого электрона к иону иттрия. При этом получаются  $\text{Y}^{2+}$  в узле решетки и  $\text{F}^0$  в междуузлии. Последний дефект подобен  $V_1$ -центру в щелочногалоидных кристаллах. По-видимому, этот центр может существовать в кристаллах фторидов щелочноземельных ионов и при комнатных температурах, так как анионы в междуузлии стабильны при этих температурах.

## § 8. Образование радиационных дефектов в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов

Изучением действия радиации на оптические, электрические и другие свойства кристаллов фторидов щелочноземельных металлов было обнаружено, что эти соединения обладают достаточно большой радиационной стойкостью после облучения по сравнению со щелочногалоидными кристаллами. Поскольку кристаллы фторидов щелочноземельных металлов имеют большую по сравнению с щелочногалоидными кристаллами энергию решетки, то этот эффект является закономерным. В самом деле, чем больше энергия решетки соединения, тем больше должна быть и устойчивость

радиационных дефектов, а следовательно, и больше должно их накопиться в процессе облучения.

Экспериментально показано, что спектры оптического поглощения, полученные через несколько микросекунд после прекращения облучения и через длительное время после облучения одинаковы [54]. Следовательно, стабильность наведенных радиационных дефектов велика, что находится в соответствии с большой энергией решетки в кристаллах фторидов щелочноземельных металлов. По-видимому низкая эффективность окрашивания этих кристаллов обусловлена особенностями их структуры.

Для решения проблемы образования радиационных дефектов необходимо, в первую очередь, выявить полосы поглощения, обусловленные радиационными дефектами, созданными в самой решетке.

К настоящему времени работы по выяснению влияния облучения на различные свойства фторидов щелочноземельных металлов ведутся в основном на кристаллах  $\text{CaF}_2$ . Установлено, что в окрашенных кристаллах  $\text{CaF}_2$  в зависимости от условий эксперимента и предыстории образца могут наблюдаться два типа спектров: так называемый спектр Смакулы, состоящий из четырех полос поглощения на 225, 335, 400 и 580 нм (рис. 9) и спектр Мольво, состоящий из  $\alpha$ - и  $\beta$ -полос поглощения (рис. 10). По данным различных авторов  $\alpha$ -полоса лежит в интервале (370 + 385) нм,  $\beta$ -полоса (520 + 560) нм.

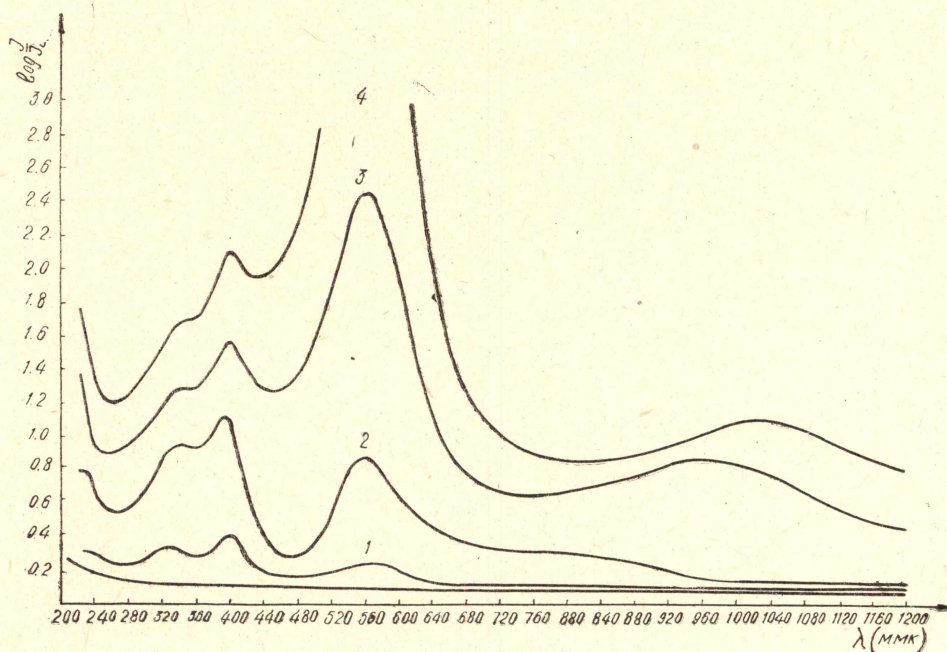


Рис. 9. Спектр поглощения облученного кристалла фтористого кальция

Некоторые экспериментаторы считают, что все полосы спектра Смакулы примесной природы обусловлены переходами электрона на трехвалентном ионе иттрия. Имеются следующие доказательства этого предположения:

1. Спектры кристаллов  $\text{CaF}_2$  и  $\text{CaF}_2\text{—Y}$  — до и после облучения подобны.

2. Показано, что естественные кристаллы  $\text{CaF}_2$  всегда содержат иттрий в силу близости радиусов ионов кальция и иттрия. Многократ-

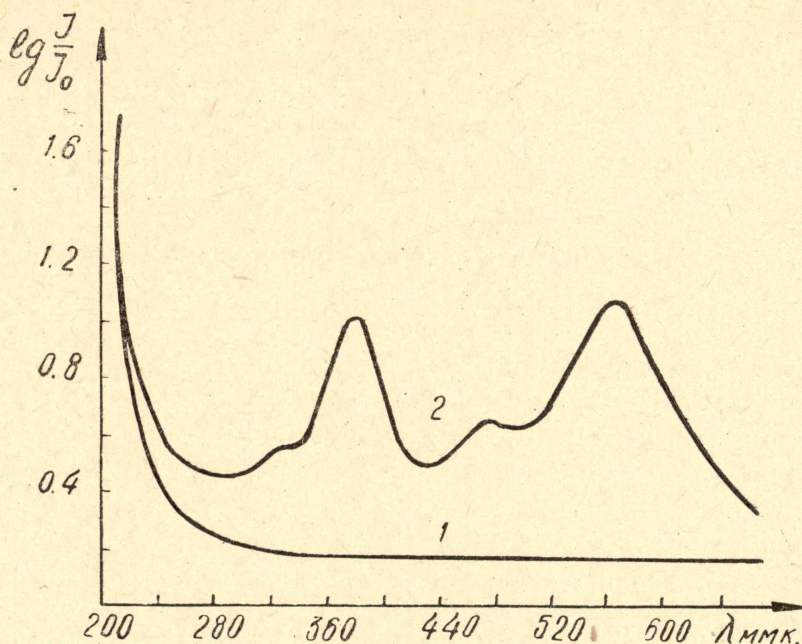


Рис. 10. Спектр поглощения облученного кристалла фтористого кальция

ная зонная очистка не позволяет очистить кристалл от этой примеси.

3. Насыщение всех четырех полос поглощения с дозой рентгеновского облучения говорит о конечной концентрации дефектов, ответственных за эти полосы.

4. На основании изучения спектров ЭПР в кристаллах  $\text{CaF}_2$  делается вывод о наличии четырех уровней для перехода электрона на двухвалентный ион иттрия, что соответствует четырем полосам в спектре Смакулы.

5. Одинаковая температура разрушения всех четырех полос в фотохимически и аддитивно окрашенных кристаллах согласуется с этим предположением.

Другая группа ученых склонна считать, что собственные радиационные дефекты решетки обуславливают  $\alpha$ - и  $\beta$ -полосы поглощения спектра Мольво [50, 52, 53].

Однако, последние результаты наших исследований, проведенные в ТПИ, заставляют думать, что полосы спектра Мольво обусловлены дефектами, связанными с наличием примеси кислорода в кристаллах. Таким образом, эти полосы не обусловлены собственными радиационными дефектами [56, 57].

Работами сотрудников ТПИ, а также работой Архангельской удалось показать, что по крайней мере полоса с максимумом при 580 нм в спектре Смакулы обусловлена собственными дефектами решетки. При облучении  $\gamma$ -лучами и протонами малой интенсивности кривая роста с дозой облучения полосы поглощения на 580 нм имеет ярко выраженный двухстадийный характер: стадия быстрого роста и насыщения, причем, соотношение между всеми четырьмя полосами с ростом дозы облучения остается неизменным. С увеличением интенсивности пучка протонов картина качественно изменяется: с ростом дозы облучения происходит смещение максимума полосы с 580 до 560 нм. С дозой облучения поглощение в этой области длин волн растет по

следующему закону: стадия быстрого роста, насыщение, затем дальнейший рост полосы, причем, скорость роста на третьей стадии в сильной степени определяется интенсивностью облучения (рис. 11).

Изучение микротвердости кристаллов  $\text{CaF}_2$  показывает, что с ростом дозы облучения наблюдается качественная аналогия в изменении микротвердости и полосы в области  $560 \div 580 \text{ нм}$  [58]. Известно, что изменение микротвердости кристаллов в сильной мере определяется наведенной в процессе облучения дефектностью ионной решетки. Сле-

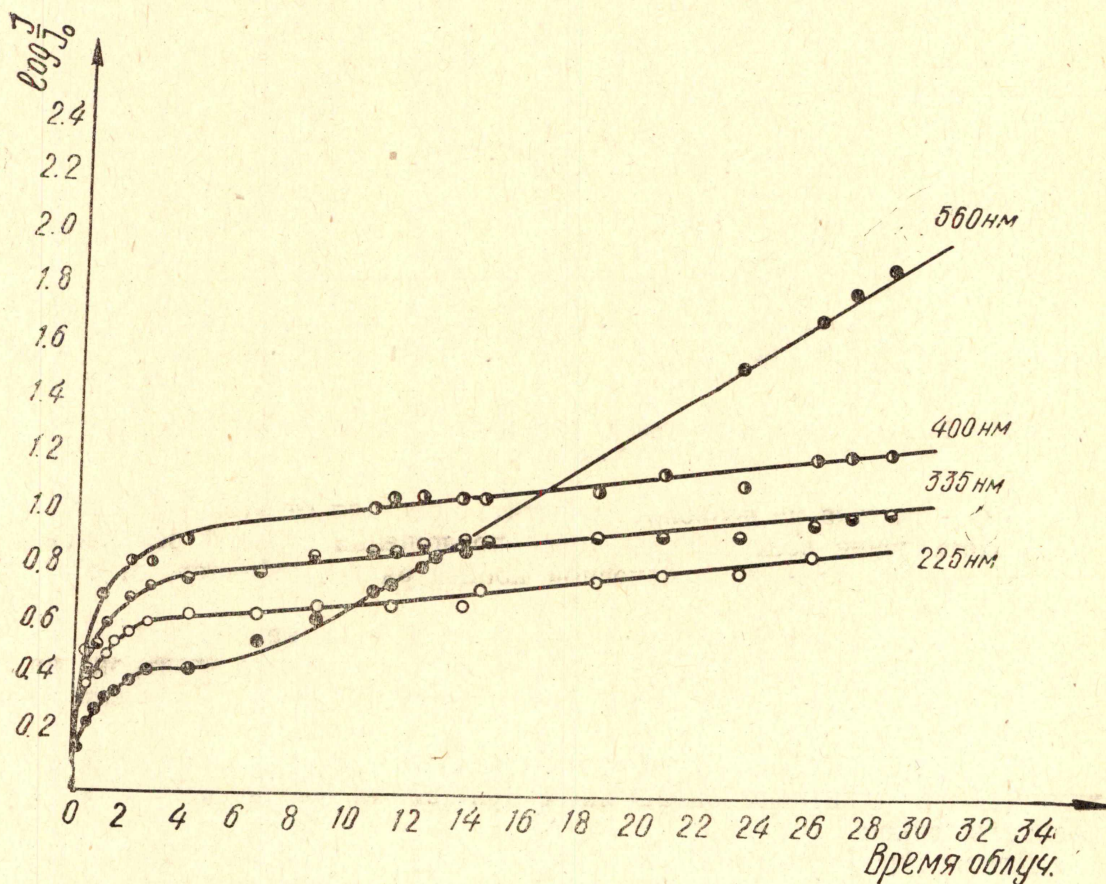


Рис. 11. Кинетика роста полос поглощения в кристалле фтористого кальция при облучении протонами

довательно, полоса с максимумом на  $560 \text{ нм}$  обусловлена дефектами ионного типа, создаваемыми облучением. Смещение полосы с  $580 \text{ нм}$  в кристаллах  $\text{CaF}_2$  с ростом дозы облучения обусловлено, наложением в этой области спектра двух полос поглощения с максимумами на  $580$  и  $560 \text{ нм}$  и различием в кинетике их роста.

Следует подчеркнуть, что непрерывный рост полосы с максимумом в интервале  $560 \div 580 \text{ нм}$  с дозой облучения наблюдается только при достаточно высоких интенсивностях излучения. Сильная зависимость скорости роста полосы от интенсивности излучения может быть объяснена следующим образом. Для щелочногалогидных кристаллов зависимость скорости роста  $F$ -центров на третьей стадии от интенсивности излучения выражается законом  $a = I^\delta$ , где  $\delta = 1 \div 2$  (в частности при облучении протонами  $\delta$  равно  $1,2 \div 1,5$ ). Для фторидов щелочноземельных металлов в силу особенностей строения решетки  $\delta$  должно принимать значение от 1 до 9, так как в анионной подрешетке кристал-

ла  $\text{CaF}_2$  необходима по крайней мере девятикратная ионизация ионов в элементарной ячейке, если только механизм генерации дефектов путем многократной ионизации является преобладающим. Из наших опытов  $\delta = 2,4$ , что означает, что для создания дефектов в решетке типа флюорит нужна более высокая плотность ионизации, чем для создания дефектов в щелочногалоидных кристаллах. Образование радиационных дефектов в монокристаллах фторидов щелочноземельных металлов затруднено еще и по следующей причине. Известно, что одним из самых существенных актов при генерации дефектов является процесс разделения образованных вакансий и галоида в межузлии. Следует думать, что наиболее активным является разделение этих дефектов посредством серии сфокусированных соударений. Однако, процесс распространения сфокусированных соударений маловероятен в решетке типа флюорит из-за особенности строения кристаллической решетки. Поэтому ударные механизмы вносят существенный вклад в процесс образования дефектов.

#### § 9. К научным основам радиационной технологии твердых тел с ионными связями

Способность тел изменять свои свойства под действием ионизирующего излучения характеризуется радиационной стойкостью. Под радиационной стойкостью вещества обычно понимают способность вещества к малому изменению любого свойства при облучении. Однако, это определение не полное и может привести к противоречивым заключениям. В самом деле, кристалл KI, в котором мало запасается энергия при облучении, кажется, радиационно более устойчив, согласно определению, чем кристалл LiF. Но в KI под действием радиации происходят необратимые процессы в большей степени, чем в LiF, т. е. KI является радиационно неустойчивым в химическом отношении. Такое противоречие возникает потому, что некоторые изменения свойств определяются в процессе облучения кристалла, другие после облучения.

Поэтому предлагаются два определения:

1. Радиационная стойкость после облучения — радиационная память, определяется запасенной энергией. Эта характеристика имеет аналогию с усталостью тел и старением при других видах испытания. Большие относительные изменения физических свойств будут наблюдаться для тел с большей энергией решетки.

2. Радиационная стойкость во время испытания. Она определяется поглощенной энергией, коэффициентом поглощения или ослабления потока излучения. Наибольшие изменения будут у тел с меньшей энергией решетки.

Факт интенсивного изменения свойств твердых тел под действием облучения делает возможным использовать радиацию в технологическом процессе получения материалов с заданными характеристиками.

Радиационная физика твердого тела позволяет детально описать микропроцессы в твердом теле, находящемся в зоне облучения, и устанавливает связи между кинетикой микропроцессов и кинетикой изменения микроскопических свойств. Можно выбрать такие условия облучения материалов, при которых преимущественно будет происходить либо нарушение упорядоченных кристаллов, либо восстановление порядка в нарушенных структурах (например, сплавах).

При современном состоянии радиационной физики твердого тела уже нет необходимости изучать кинетику изменения каждой характеристики облучаемого материала. Представляется возможность разрабо-

тать научные основы радиационной технологии, которые позволяют правильно предсказать и рассчитать изменения многих свойств облучаемого материала.

При прочих равных условиях величина поглощенной энергии определяет эффективность действия излучения и, следовательно, эффективность радиационной технологии. Если поглощенная энергия будет мала то изменение свойств, т. е. технологический эффект, также будет невелики.

При облучении одновременно с изменением свойств материала происходит рассеяние поглощенной энергии и отжиг радиационного изменения свойств.

Поэтому существенно определить не только сколько поглощается телом энергии излучения, но и как долго сохраняется изменение свойств материала, которые произошли в процессе облучения.

В свете изложенного при разработке научных основ радиационной технологии основными характеристиками должны быть поглощенная и запасенная в материале энергия излучения.

Изменение свойств в процессе облучения характеризует величина поглощенной энергии.

Известно, что линейный коэффициент поглощения излучения растет с увеличением атомных номеров элементов, входящих в соединение. С другой стороны с увеличением эффективного атомного номера прочность химической связи в кристаллах уменьшается. Поэтому в телах со слабыми химическими связями (малая энергия решетки) в поле облучения происходят большие изменения свойств, однако, устойчивость изменения невелика.

Процессы, протекающие в твердых телах во время облучения должны представлять интерес для радиационно-химической технологии в первую очередь.

Радиационная технология, имеющая целью получения устойчивых изменений физических свойств материалов, должна строиться на изучении запасенной в теле энергии.

Величина запасенной энергии при изодозном облучении с увеличением энергии связи между элементами структуры вообще и энергии решетки в частности увеличивается.

Ионные соединения с высокой энергией решетки имеют хорошую радиационную память и будут долго сохранять эффект изменения свойств излучения. Такие вещества могут служить основой поиска тел для аккумуляторов энергии излучения. Вместе с тем, величина поглощенной энергии в таких телах будет мала, поэтому изменение свойств в процессе облучения будет относительно незначительным.

Накопление запасенной энергии в ионных кристаллах в подавляющем большинстве происходит по кривой с насыщением. Такой ход кинетической кривой является следствием того, что скорости процессов накопления радиационных дефектов и уменьшение их концентрации на разных стадиях облучения не сохраняются постоянными.

При малых дозах скорость процессов накопления центров запасания энергии выше, чем скорость процессов уменьшения их концентрации. Если эти скорости равны, то наблюдается независимость величины запасенной энергии от дозы облучения.

Максимальный эффект радиационного изменения физических свойств твердых тел достигается в веществах, характеризующихся большой энергией связи между частицами.

Режим радиационной обработки материалов подбирается по кри-

вой с насыщением. При выходе на насыщение пропадает экономическая целесообразность дальнейшего облучения материала.

В качестве примера радиационной технологии укажем увеличение твердости алмазов, твердых сплавов и абразивных материалов путем их облучения ядерными и ионизирующим излучением. Эти вещества характеризуются большой энергией связи между частицами. Поэтому относительная величина прироста твердости, наводимой при облучении этих твердых тел велика.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев. Центры окраски, из-во ТГУ, Томск (1968).
2. Д. И. Вайсбурд. Диссертация, Томск (1968).
3. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, Е. М. Головчанский, ПТЭ, 5 (1966).
4. Е. К. Завадовская, А. В. Кузьмина, ФТТ, 6, 3348 (1964).
5. Е. К. Завадовская, Н. М. Тимошенко, Изв. ТПИ, 139 (1965).
6. Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, А. В. Кузьмина, В. Г. Вахромеев. Радиационная физика неметаллических кристаллов. Труды Совещания, Киев, Наукова Думка (1965).
7. Е. К. Завадовская, Е. М. Головчанский, А. В. Кузьмина. Изв. вузов, Физика, 4, (1966).
8. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская и др. Изв. ТПИ, 170 (1967).
9. Pohl R. W., Metallkund. 26, 217 (1934).
10. П. С. Тартаковский, Внутренний фотоэффект в диэлектриках, Гостехиздат, Москва (1940).
11. Seitz F., Rev. Mod. Phys. 26, 7, (1954).
12. С. Н. Пекар. Исследования по электронной теории кристаллов. М.-Л. (1961).
13. Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, Москва. (1950).
14. Van Doorn C. Z., Philips. Rev. Repts. 12, 369 (1957).
15. Pick H., Z. Phys. 159, 69 (1960).
16. Van Doorn C. Z., Haven Y., Phys. Rev. 100, 753 (1955).
17. П. К. Горбенко, Н. П. Калабухов. Опт. и спектроскопия (в печати).
18. Shnatterly S. S., Compton W. D. Phys. Rev. 135, A 227 (1964).
19. А. А. Воробьев, С. А. Воробьев, Е. К. Завадовская. Изв. вузов, Физика, 7, 156 (1967).
20. Б. В. Будылин, А. А. Воробьев. Действие излучения на ионные структуры, Госатомиздат, М. (1962).
21. Hersh H. N., Phys. Rev. 105, 1410 (1957).
22. Känzig W., T. Woodruff, J. Phys. Chem. Solids 9, 70 (1957).
23. T. Castner, W. Känzig, J. Phys. Chem. Solids 3, 178 (1957).
24. W. Känzig, T. Woodruff, Phys. Rev. 109, 220 (1958).
25. F. Seitz, Phys. Rev. Letters 2, 282 (1961).
26. W. Hayes, G. M. Nichols, Phys. Rev. 117, 993 (1960).
27. Christy R. W., Shaw E. D. Winter E. M., Color Centers in Alkali Halides, 1965, Internat. Symposium Urbana, Illinois 1965.
28. П. А. Юрачковский, Автореферат диссертации, Одесса, 1968.
29. F. Luty., Z. Phys. Chem. Sol. 23, 677 (1962).
30. В. М. Лисицын, Диссертация, Томск, 1966.
31. И. Я. Мелик-Гайказян, Кинетика радиационного накопления F-центров. Труды конференции по радиационной физике, Томск, 1967.
32. И. Я. Мелик-Гайказян, Радиационная физика неметаллических кристаллов (труды конференции), Киев, Наукова Думка (1967).
33. А. Н. Кравец. Диссертация, Томск (1967).
34. Crofword J. H., Nelson C. M., Phys. Rev. Let. 5, 314 (1960).
35. E. E. Schneider, Disc. Faraday Soc. 31, 176 (1961).
36. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ, 7, 1964, 1965.
37. Е. К. Завадовская, Ю. М. Анненков. Радиационная физика неметаллических кристаллов, Киев, Наукова Думка (1967).
38. Ч. Б. Лушик, М. А. Эланго. Труды конференции по радиационной физике, Томск, (1967). (В печати).
39. Varley I. H. O., J. Nucl. Energ. 1, 2, 130 (1954).
40. Seitz F., Koechler I. S., Solid. State Phys. 2, 442 (1956).
41. Р. Смолуховский, Материалы конференции по широкому использованию атомной энергии, т. 7, Ядерная химия и действие излучения.

42. Dexter D. L., Phys. Rev. 118, 934 (1960).
43. Klick C. C., Phys. Rev. 120, 760 (1960).
44. Williams K., Phys. Rev. 126, 70 (1962).
45. И. К. Витол и др. Труды конференции по радиационной физике, Томск, (1967) (в печати).
46. И. К. Витол, Изв. АН СССР, Сер. физ. 30, 565 (1966).
47. H. N. Herish, Phys. Rev. 148, 928 (1966).
48. Н. М. Тимошенко, Диссертация, Томск (1967).
49. Е. К. Завадовская, В. А. Чернышов, Л. А. Лисицына. Радиационная физика неметаллических кристаллов, Киев, Наукова Думка (1967).
50. Arends I., Phys. Stat. Sol. 7, 805 (1964).
51. Gourary B. S., Adrian F. I., Phys. Rev. 105, 1180 (1957).
52. Fleming R. I., Phys. Stat. Sol. 18, K 139 (1966).
53. Hartog H. W., Arends I. Phys. Stat. Sol. 22, 131 (1967).
54. Patterson D. A., Fuller R. G. Phys. Rev. Letters, 18, 1123 (1967).
55. I. R. O'Connor, I. H. Chen, Phys. Rev. 130, 1790 (1963).
56. Л. А. Лисицына, Опт. и спектроскопия, 19, 295 (1965).
57. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, В. М. Лисицын, Л. А. Лисицына, Изв. вузов. Физика, 4, 56 (1969).
58. Е. К. Завадовская, Л. А. Лисицына, А. Т. Овчаров, В. М. Лисицына, Изв. вузов, Физика, 11, 132 (1967).

# ЗАМЕЧЕННЫЕ ОПЕЧАТКИ

Страница	Строка	Напечатано	Следует читать
4	Табл. 4	Расщепление	Расщепление, гаусс
8	Рис. 2	1000 ,А	10000 ,А <sup>0</sup>
19	1-ая снизу	В. М. Лихин ДАН СССР	В. М. Лыхин ДАН СССР
22	24 сверху	$O^{\bullet-} = \square + 2e + 1/20_2$	$O^{\bullet-} = \square + e + 1/20_2$
23	13 сверху	За счет электронов	За счет захвата электронов
	16 сверху	Кристаллов постоянных	кристаллов постоянным
28	7 снизу	$A^{\bullet-} \rightleftharpoons A^{\bullet} + e$	$A^{\bullet-} \rightleftharpoons A^{\bullet} + e$
36	12 снизу	Zoumeine	Roumeine
40	3 сверху	выходе	входе
44	5 снизу	(II)	(I)
47	3 сверху	и окружающее	в окружающее
51	Табл. I	NH <sup>3+</sup>	NH <sub>3</sub> <sup>+</sup>
51	Табл. I	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>	HCl <sub>37</sub> <sup>+</sup>
54	Рис. 2	t (сек)	lgt (сек)
64	5 сверху	кристаллах позволяет получить с контроли- руемой величиной по- верхности	кристаллах с контролируемой величиной поверхности позволяет получить
69	8 сверху и 13 снизу	ПП—Ш	ПП—III
70	Табл. I	0,99+1,06. 10 <sup>13</sup>	0,99+1,06.10 <sup>13</sup>
	3 и 6 снизу	А. Д. Уоббе	А. Д. Уoffe
71	авторы	Д. А. Захаров	Ю. А. Захаров
	7 снизу	0,5 %	0,05 %
74	подпись под рис. 4	lg δ	lgσγ
	10 снизу	$N_3^{\bullet-} \rightleftharpoons N_3^{\bullet} + 1$	$N_3^{\bullet-} \rightleftharpoons N_3^{\bullet} + e$
77	подпись под рис. I и 2	НО	Н <sub>0</sub>
79	5 и 6 сверху	ClO	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
81	17 снизу	$Cl_4^{\bullet-} \rightleftharpoons Cl_{4,1}, [ClO_4^{\bullet-}]^*$	$ClO_4^{\bullet-} \rightleftharpoons ClO_{4,e}, [ClO_4^{\bullet-}]^*$
88	8 сверху	% 116δ	№ 1168
		NH <sub>3</sub>	<sup>15</sup> NH <sub>3</sub>
91	2 снизу	I <sub>18</sub>	I <sub>18</sub>
	11 снизу	<sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup> , <sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup>	<sup>12</sup> C <sup>16</sup> O <sup>+</sup> , <sup>14</sup> N <sup>15</sup> N <sup>+</sup>
III.	1 снизу	Каделацы	Каденацы
126	7 сверху	Kj	KI
128	1 снизу	G=g+j	G=g+γ
132	11 сверху	V	V <sub>к</sub>
146	5 снизу	спектрометрия	спектроскопия