

**ВЛИЯНИЕ ДВУХВАЛЕНТНЫХ КАТИОНО-И  
АНИОНОЗАМЕЩАЮЩИХ ПРИМЕСЕЙ НА ПРОЦЕСС  
ОБРАЗОВАНИЯ F-ЦЕНТРОВ В ЩГК**

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, Л. И. РОЩИНА

Исследовано влияние примесей  $Pb^{++}$ ,  $Sr^{++}$ , и  $S^{--}$  на форму кинетической кривой накопления  $F$ -центров в монокристаллах  $KCl$ , облученных рентгеновыми лучами. Методом наименьших квадратов по экспериментальным кинетическим кривым и уравнению Митчелла определены параметры наиболее эффективного источника  $F$ -центров в чистом и легированном кристаллах: концентрация потенциальных анионных вакансий, вероятность в единицу времени локализации на анионной вакансии электрона, вероятность в единицу времени радиационного разрушения  $F$ -центра.

На основе сопоставления концентрации потенциальных вакансий в легированных кристаллах с концентрацией одиночных катионных вакансий сделан вывод о том, что одиночные катионные вакансии не дают существенного вклада в образование  $F$ -центров на начальной стадии окрашивания.

The Growth of  $F$ -centers by  $x$ -irradiation and electrical conductivity were measured by room temperature in  $KCl$  both pure and doped with  $Pb^{++}$ ,  $Sr^{++}$  and  $S^{--}$ . The parameters of the centres source were estimated. From these results it was concluded that the isolated positive ion vacancies are not the source of the  $F$ -centres at the early of coloration.

Как показали исследования [19], начальная стадия быстрого накопления  $F$ -центров, характеризующаяся большой скоростью и малой энергией, затрачиваемой на накопление одного  $F$ -центра (десятки эв/ $F$ -центр), обусловлена  $F$ -центрами, образованными на вакансиях, имевшихся в кристалле до облучения.

С одной стороны, вакансии отрицательных ионов в кристалле перед облучением существуют в форме связок или в комбинации с другими дефектами; с другой стороны [1—3], на начальной стадии окрашивания возможна также генерация анионных вакансий дырочными центрами  $X_2^-$ , ориентированными вдоль [100] за счет смещения ионизованных галлоидных ионов в одиночные катионные вакансии или вакансии комплексов  $Me^{++}V^+$ . Как показано в работах [4—11], введение катионозамещающих примесей в кристалл может существенно увеличивать, а при больших концентрациях даже уменьшать предельную концентрацию  $F$ -центров, накапливаемых на первой стадии, т. е. на дефектах, существовавших в кристалле до облучения.

Двухвалентная катионозамещающая примесь (например,  $Pb$ ,  $Sr$ ) может находиться в решетке кристалла, во-первых, в связанном состоянии со своей катионной вакансией, при облучении на таких комплексах, могут локализовать как дырки, так и электроны; во-вторых — в диссоциированном состоянии со своей катионной вакансией, при этом увели-

чивается число одиночных катионных вакансий. При облучении на одиночной катионной вакансии может локализоваться дырка [12, 13].

Известно, что ионы свинца и стронция обладают различными акцепторными свойствами по отношению к электронам и дыркам. Так, например, при облучении кристаллов  $KCl \cdot Pb$  в спектре поглощения появляется полоса, соответствующая поглощению света атомарными центрами свинца [14]. На основе работ [2, 3, 4] известно, что ионы щелочноземельных металлов образуют дырочные центры захвата. Эти свойства примесей наиболее ярко проявляются на изменении электропроводности под действием радиации [12, 13].

Добавление в кристалл двухвалентной анионозамещающей примеси серы увеличивает концентрацию анионных вакансий и по закону действующих масс уменьшает концентрацию одиночных катионных вакансий. Это сопровождается уменьшением на два порядка величины ионной проводимости и ухудшением окрашиваемости кристаллов  $KCl \cdot S^{2-}$  по сравнению с  $KCl$  чистым [15].

Итак, введение в кристалл двухвалентных катионозамещающих примесей  $Pb$  и  $Sr$  увеличивает дефектность катионной субрешетки, введение анионозамещающей примеси серы уменьшает ее.

### О возможных источниках радиационных вакансий в легированных ЩГК

Для выяснения вопроса о преобладающем влиянии на предельную концентрацию  $F$ -центров, накапливаемых на первой стадии, увеличения дефектности катионной субрешетки или радиационной устойчивости  $F$ -центров нами были определены количественно вероятности элементарных процессов образования и

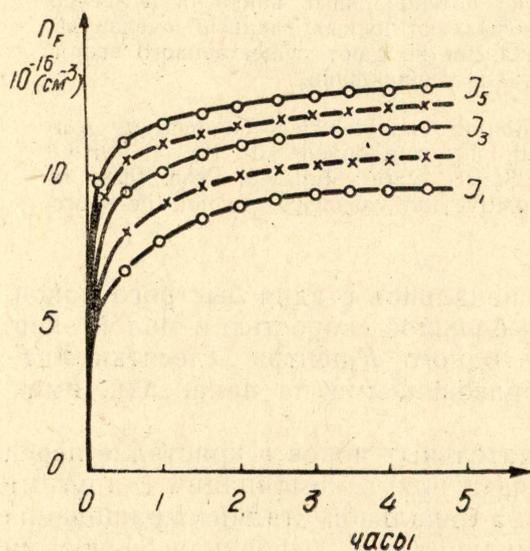


Рис. 1. Кинетические кривые накопления  $F$ -центров в кристалле  $KCl$  при различных интенсивностях рентгеновских лучей.  
 $I_1 : I_2 : I_3 : I_4 : I_5 = 1 : 1,5 : 2 : 2,5 : 3$

$$n_i = \frac{N_1 b_1}{b_1 + \beta_1} [1 - e^{-(b_1 + \beta_1)t}] = n_1 (1 - e^{-B_1 t}). \quad (1)$$

При достаточно большом времени и малой интенсивности облучения концентрация  $F$ -центров достигает предельной величины:

$$n_1 = \frac{N_1}{1 + \beta_1/b_1} \quad \text{или} \quad \frac{1}{n_1} = \frac{1}{N_1} + \frac{1}{N_1 b_1/\beta_1}. \quad (2)$$

и разрушения  $F$ -центров, а также концентрация дорадиационных дефектов ( $N_1$ ), способных превратиться в  $F$ -центры на первой стадии. Вычисления параметров  $N_1$ ,  $b_1$ ,  $\beta$  были выполнены для кристаллов  $KCl$  «чистых» и с примесями  $Pb$ ,  $Sr$ ,  $S$ .

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления  $F$ -центров при разных интенсивностях для кристалла  $KCl$  — чистый (для других кристаллов соотношение кинетических кривых при разных интенсивностях аналогично и здесь не приводится), на рис. 2 — для одной интенсивности и разных кристаллов. По методу наименьших квадратов вычислялись параметры уравнения (1)  $n_1$  и  $B_1$  [19].

Так как исходная дефектность кристаллов  $N_1$  в уравнении (2) не зависит от интенсивности, то по отрезку, отсекаемому прямой  $\frac{1}{n_1} = f\left(\frac{I_1}{I_i}\right)$  от оси координат, можно определить исходную

дефектность кристаллов. На рис. 3 представлены зависимости  $\frac{1}{n_1}$  для

некоторых кристаллов от обратной интенсивности. Эти прямые были обчислены по методу наименьших квадратов и определены  $N_1$ .

Результаты вычислений сведены в табл. 1, из которой видно, что все исследованные примеси способствуют увеличению плотности источника анионных вакансий.

Увеличение плотности источника может происходить:

1) за счет увеличения во всех примесных кристаллах концентрации нейтральных пар  $V^+V^-$  [16, 20], величина которых соизмерима с  $N_1$  [21]. Дырочный механизм разбивания пар [17] обуславливает появление двух анионных вакансий. Поэтому нейтральный комплекс представляет собой эффективный источник образования анионных вакансий;

2) за счет увеличения дефектности анионной подрешетки, а следовательно, и концентрации центров захвата в кристалле  $KCl \cdot S^{--}$ ;

3) за счет увеличения концентрации комплексов  $Sr^{++}V^+$  в кристаллах  $KCl \cdot Sr$ , способных взаимодействовать с дырками [2]. В результате

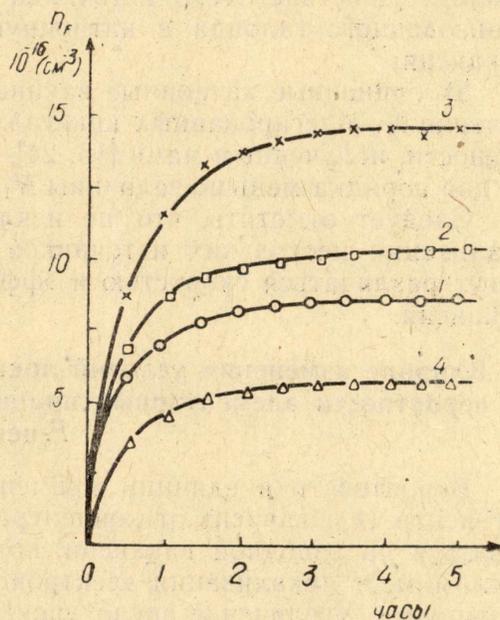


Рис. 2. Кривые накопления  $F$ -центров при интенсивности  $I_1$  в кристаллах. 1 —  $KCl$ ; 2 —  $KCl + 1,5 \cdot 10^{-3}$  мол%  $Pb$ ; 3 —  $KCl + 3 \cdot 10^{-3}$  мол%  $Sr$ ; 4 —  $KCl + 0,1$  мол%  $S$

Таблица 1

Сопоставление концентрации различных дефектов в легированных кристаллах  $KCl$

Кристаллы	Концентрация примеси		$n_{V^+}$ $10^{-14} \text{ см}^{-3}$	$n_{Me^{++}V^+}$ $10^{-16} \text{ см}^{-3}$	$N_1$ $10^{-17} \text{ см}^{-3}$	$n_1$ $10^{-17} \text{ см}^{-3}$
	мол %	$10^{-17} \text{ см}^{-3}$				
$KCl$ "чистый"	—	—	1,1	—	1,4	0,98
$KCl \cdot Pb$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	2,4	4,4	—	1,7	1,20
"	$2,4 \cdot 10^{-3}$	3,9	6,2	2,8	2,1	1,30
"	$3,4 \cdot 10^{-3}$	5,5	7,0	3,2	2,4	1,5
$KCl \cdot Sr$	$3,0 \cdot 10^{-3}$	4,9	22,0	30,0	2,2	1,62
"	$5,0 \cdot 10^{-3}$	8,1	25,0	50,0	5,0	3,70
$KCl \cdot S$	0,1	165,0	0,015	—	2,0	0,75

перегруппировки образуются  $V_2$ -центры, включающие в свой состав катионные вакансии, и анионные вакансии, на которых локализируются электроны. Концентрация комплексов [22] совпадает по величине с  $N_1$ .

4) За счет увеличения концентрации комплексов  $Pb^{++} V^+$  в кристаллах  $KCl \cdot Pb$  [23]. Радиационный распад комплексов происходит за счет взаимодействия с электронами [18], при этом катионная вакансия комплекса мигрирует и может взаимодействовать с ионизованным галоидом. Действие этого источника заканчивается актом перемещения ионизованного галоида в катионную вакансию и диффузией анионной вакансии;

5) одиночные катионные вакансии не могут служить причиной увеличения  $N_1$  в легированных кристаллах, так как, по данным электропроводности, полученным нами [15, 24], их концентрация ( $10^{14} \div 10^{15} \text{ см}^{-3}$ ) на два порядка меньше величины  $N_1$ .

Следует отметить, что не исключена возможность одновременной реализации нескольких источников радиационных  $F$ -центров, которые могут различаться скоростью и эффективностью образования анионных вакансий.

### Влияние изменения условий локализации дырок и электронов на вероятности элементарных процессов образования и разрушения $F$ -центров

Вероятность в единицу времени превращения анионной вакансии в  $F$ -центр ( $b_1$ ) зависит от концентрации электронов, способных локализоваться на анионной вакансии, которая, в свою очередь, определяется числом мест локализации электронов и вероятностью их рекомбинации с дырками. Увеличение числа электронных уровней захвата и уменьшение числа дырочных уровней захвата должно приводить к уменьшению параметра  $b_1$ .

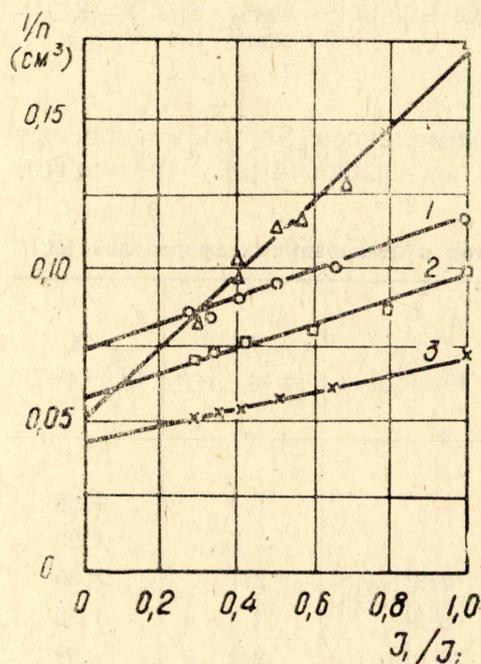


Рис. 3. Зависимость  $1/n_1$  от  $I_1/I_2$ . Обозначения те же, что и на рис. 2

Радиационная устойчивость  $F$ -центров также зависит от концентрации свободных дырок в заполненной зоне, так как одним из возможных механизмов разрушения  $F$ -центров является дырочный механизм.

С этой точки зрения интересно проследить за изменением параметров  $b_1$  и  $\beta_1$  в кристаллах с различными условиями локализации дырок и электронов.

В кристалле  $KCl \cdot Pb$  улучшены условия локализации электронов благодаря акцепторным свойствам свинца, в  $KCl \cdot Sr$  улучшены условия локализации дырок за счет их взаимодействия с комплексами  $Sr^{++} V^+$ . В кристалле  $KCl \cdot S$  уменьшена концентрация катионных вакансий.

Из табл. 2 следует, что улучшение условий локализации дырок в кристалле  $KCl \cdot Sr$  приводит к уменьшению вероятности радиационного разрушения  $F$ -центров ( $\beta_1$ ) по сравнению с  $KCl$  «чистым», а ухудшение условий локализации ды-

рок в  $KCl \cdot S$  приводит к резкому увеличению параметра  $\beta_1$ .

Таблица 2

Концентрация потенциальных вакансий ( $N_1 \text{ см}^{-3}$ ) и вероятности радиационного образования ( $b_1 \text{ час}^{-1}$ ) и разрушения ( $\beta_1 \text{ час}^{-1}$ ) F-центров в «чистых» и легированных кристаллах KCl, облученных рентгеновыми лучами при комнатной температуре. Соотношение интенсивностей рентгеновых лучей удовлетворяет условию  $I_1:I_2:I_3:I_4:I_5 = 1:1,5:2:2,5:3$

Интенсивность		Кристалл		1,5 · 10 <sup>-3</sup> мол % Pb <sup>++</sup>		3,4 · 10 <sup>-3</sup> мол % Pb <sup>++</sup>		3 · 10 <sup>-3</sup> мол % Sr <sup>++</sup>		5 · 10 <sup>-3</sup> мол % Sr <sup>++</sup>		0,1 мол % S <sup>---</sup>	
		„Чистый“											
$I_1$	$\beta_1$	0,90		0,95		0,78		0,63		0,52		1,48	
	$b_1$		1,59		1,44		0,98		1,13		0,66		0,69
$I_2$	$\beta_1$	0,72		0,65		0,66		0,52		0,46		1,19	
	$b_1$		1,05		1,42		0,94		1,32		0,85		0,84
$I_3$	$\beta_1$	0,50		0,61		0,56		0,42		0,48		1,10	
	$b_1$		2,15		1,67		1,23		1,53		1,10		0,91
$I_4$	$b_1$	0,33		0,55		0,51		0,31		0,49		1,08	
	$\beta_1$		2,38		1,89		1,39		1,64		1,36		1,19
$I_5$	$\beta_1$	0,30		0,51		0,54		0,30		0,37		1,05	
	$b_1$		2,90		2,48		1,58		1,98		1,70		1,75
$N_1 \cdot 10^{-17} \text{ см}^{-3}$		1,41 ± 0,03		1,70 ± 0,04		2,40 ± 0,06		2,22 ± 0,05		5,2 ± 0,1		2,00 ± 0,05	

Для всех кристаллов KCl с примесями наблюдается уменьшение параметра  $b_1$  по сравнению с KCl «чистым». Уменьшение вероятности захвата электронов анионными вакансиями в кристаллах KCl·Pb с увеличением концентрации примеси происходит за счет локализации электронов на активаторных уровнях, что сопровождается ростом интенсивности полосы поглощения атомарных центров свинца. В кристаллах KCl·Sr уменьшение  $b_1$  может быть связано с захватом электронов микродефектами, в состав которых входит Sr.

Особенно сильное уменьшение вероятности локализации электрона на анионной вакансии в единицу времени наблюдается для кристаллов KCl·S. Уменьшение  $b_1$  и увеличение вероятности радиационного разрушения F-центров  $\beta_1$  вызывают настолько резкое увеличение отношения  $\beta_1/b_1$  (уравнение 1), что, несмотря на повышенную плотность первого источника радиационных вакансий ( $N_1$ ), предельная концентрация F-центров, накапливаемых на первой стадии, значительно уменьшается в кристалле KCl·S по сравнению с KCl «чистым» (рис. 2).

#### ЛИТЕРАТУРА

1. I. H. Crawford, C. M. Nelson. Phys. Rev. Lett., **5**, 314 (1960).
2. W. Hayes, G. M. Nelson. Phys. Rev., **117**, 993 (1960).
3. W. Hayes. I. Appl. Phys. Suppl., **33**, 329 (1962).
4. D. Schulman. I. Phys. Chem., **57**, 8 (1953).
5. E. E. Schneider. Disc. Far. Soc., **31**, 176 (1961).
6. Л. М. Шамовский. ДАН СССР, **99**, 235 (1954).
7. М. Л. Кац, Б. З. Семенов. Физика щелочногалондных кристаллов. Труды II Всесоюзного Совещания, 1961, **191**, Рига, 1962.
8. И. А. Парфианович. Оптика и спектроскопия, **4**, 253 (1958).
9. Ч. Б. Луцк. Тр. ИФА АН ЭССР, № 3, 3 (1955).
10. Л. В. Гигорук, И. Я. Мелик-Гайказян. Оптика и спектроскопия, **15**, 394 (1963).
11. И. Я. Мелик-Гайказян, М. И. Игнатьева и др. Труды 1-го совещания по радиационной физике, г. Киев, 1965.
12. И. Я. Мелик-Гайказян, Е. К. Завадовская, М. И. Игнатьева. ФТТ, **6**, 1243 (1964).
13. М. И. Игнатьева. Автореферат, Томск, 1965.
14. Л. В. Гигорук. Автореферат, Томск, 1964.
15. И. Я. Мелик-Гайказян, Л. И. Рощина, М. И. Игнатьева. ФТТ, **7**, 3465 (1965).
16. I. E. Ciffin, V. K. Ridley. Proc. Phys. Soc., **77**, 153 (1961).
17. Р. О. Вилу, М. А. Эланго. ФТТ, **7**, 3673 (1965).
18. И. Я. Мелик-Гайказян, М. И. Игнатьева. Кристаллография, **11**, в. 3, (1966).
19. P. Mitchell, D. Wiegand, R. Smoluchowski. Phys. Rev., **121**, 484 (1961).
20. Г. А. Андреев. ФТТ, **8**, № 2, 327 (1966).
21. В. М. Мацонашвили, Г. И. Сканави. «Физика диэлектриков». Труды II Всесоюзной конференции, ноябрь, 1958, стр. 7. Изд. АН СССР, М., 1960.
22. К. Г. Кладов. Дипломная работа, ТПИ, 1964.
23. С. С. Серг. Дипломная работа. Ин-т стали и сплавов, каф. кристаллографии, 1966.
24. М. И. Игнатьева, Л. И. Рощина. Изв. ТПИ, **140**, 109 (1965).