

**ГЕНЕРАЦИЯ *F*-ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНОГАЛОИДНЫХ
КРИСТАЛЛАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫМИ
И ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН, Л. А. ЧЕРВЯКОВА, В. М. ЛИСИЦЫН

Несмотря на интенсивное изучение проблемы создания точечных дефектов в щелочногалоидных кристаллах под действием ионизирующего излучения, в настоящее время нет еще единого мнения относительно механизма создания таких дефектов. Среди предлагаемых механизмов создание анионных вакансий путем смещения ионов галоида из нормальных узлов решетки кажется вполне вероятным процессом и подтверждается рядом экспериментальных работ [1]. Смещение ионов галоида происходит в результате двукратной ионизации иона или однократной ионизации двух соседних ионов. Образующийся при этом дефект Френкеля при температуре жидкого гелия может быть преобразован в *F*-центр и *H*-центр. Хейсом и Никольсом [2] показано, что при достаточно высоких температурах, примерно — 100°C для KCl, происходит смещение атомов галоида в имеющиеся катионные вакансии. При этом образуются анионные вакансии, которые, локализовав на себе электрон, могут стать *F*-центрами. Параллельно образуются дырочные центры типа X_2^- , (молекулярный ион галоида, ориентированный по оси (100)). Очевидно, что смещение атомов галоида в катионные вакансии энергетически более выгодно, чем в межузлия. Поэтому в кристаллах, содержащих большое число катионных вакансий, скорость создания анионных вакансий выше. В спектрах облученных щелочногалоидных кристаллов при комнатной температуре обнаружены в основном *F*-, *M*-, V_2 -, V_3 -полосы. Согласно принятым в настоящее время моделям центров окраски V_2 - и V_3 -центры представляют собой молекулярные ионы галоидов типа X_3^- и X_3^{2-} соответственно, причем один из галоидов находится в катионной вакансии. Следовательно, можно предположить, что и при комнатной температуре имеет место смещение галоида в катионную вакансию (подобно тому, как происходит смещение дырки в молекулярном ионе галоида X_2^- — по Хейсу [2]), приводящее к образованию V_2 - и V_3 -центров.

Данная работа посвящена экспериментальной проверке этого предложения.

Известно, что число катионных вакансий в щелочногалоидных кристаллах может регулироваться введением в кристалл катионозамещающих ионов различных металлов. В самом деле, замещая одновалентные катионы в регулярных узлах решетки, двухвалентные и трехвалентные ионы примеси из условия соблюдения электронейтральности

вводят с собой в решетку катионные вакансии, т. е. мы считаем, что избыточный положительный заряд компенсируется возникновением дополнительных катионных вакансий.

Таким образом, изменяя количество катионных вакансий в кристалле, можно изменять условия генерации и анионных. Скорость генерации анионных вакансий может быть вычислена из экспериментальных кривых накопления F -центров. Для этого в настоящей работе исследовалась кинетика накопления F -центров в кристаллах чистых и легированных двухвалентными щелочно-земельными металлами и трехзарядными ионами редких земель.

Исследования были проведены на системах NaCl , NaBr , KCl , $\text{KCl} \cdot \text{Sr}$, $\text{KBr} \cdot \text{Sr}$, $\text{NaCl} \cdot \text{Ca}$, $\text{NaBr} \cdot \text{Ca}$, $\text{NaCl} \cdot \text{Nd}$, $\text{NaCl} \cdot \text{Ce}$, $\text{KCl} \cdot \text{Nd}$. Источником ионизирующего излучения был выбран циклотрон, ускоряющий протоны до энергий 4,5 Мэв. Облучение и измерение спектров поглощения на спектрофотометре СФ-4 производились при комнатной температуре. Концентрация примеси щелочно-земельных металлов в кристалле определялась комплексонометрическим методом с помощью колориметра нефелометра ФЭК-56.

Кривые накопления F -центров в кристалле KBr с примесью Sr^{2+} приведены на рис. 1. Линейный конечный участок кривой характеризует накопление F -центров, образованных на вакансиях, создаваемых при облучении, и определяется соотношением [3].

$$a^* = \frac{ac}{c + \beta},$$

где a^* — скорость накопления центров, определяемая углом наклона конечного линейного участка кривой;

a — скорость генерации анионных вакансий;

c — скорость захвата электронов на созданных облучением анионных вакансиях;

β — скорость радиационного разрушения центров.

Как видно из экспериментальных результатов, представленных на рис. 1, скорость накопления F -центров, созданных на генерируемых облучением вакансиях, больше в легированных кристаллах, чем в чистых. Это возможно при увеличении скорости генерации анионных вакансий, или при уменьшении скорости радиационного разрушения F -центров. Скорость захвата электронов вакансиями почти не зависит от содержания щелочно-земельных металлов в кристалле. Вычислив методом итерации значения параметров выражения Митчела, описывающего кинетическую кривую накопления F -центров, нам удалось показать, что в легированных кристаллах скорость генерации анионных вакансий выше. Например, в кристалле $\text{KBr} + 0,023 \text{ м\% SrBr}_2$ скорость генерации анионных вакансий в 4,75 раза больше, чем в чистом KBr при интенсивности облучения $4,08 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^2 \text{ мин}$, и в 3,37 раза больше при интенсивности облучения $2,04 \cdot 10^7 \text{ эрг/см}^2 \text{ мин}$ [4]. Таким образом, увеличение скорости накопления F -центров на линейном участке кривой накопления в легированных кристаллах можно объяснять в основном увеличением скорости генерации анионных вакансий. Увеличение скорости образования анионных вакансий было также обнаружено и в легированных Sr^{2+} кристаллах KCl .

Несколько другой вид имеет кинетика накопления F -центров в кристаллах $\text{NaCl} \cdot \text{Ca}$ (рис. 2) и $\text{NaBr} \cdot \text{Ca}$. Наклон линейного участка кривой почти одинаков для кристаллов чистых и легированных. Это позволяет сделать вывод, что скорость генерации в кристаллах, содержащих Ca^{2+} , и чистых примерно одинакова. Таким образом, введение в кристаллы KCl и KBr примесей щелочно-земельных металлов увеличивает скорость генерации анионных вакансий, тогда как в кристаллах NaCl

и NaBr с различным содержанием примеси эта скорость остается постоянной. Объяснение этому явлению может быть получено из рассмотрения геометрических параметров кристалла. Как показано Рэбином и

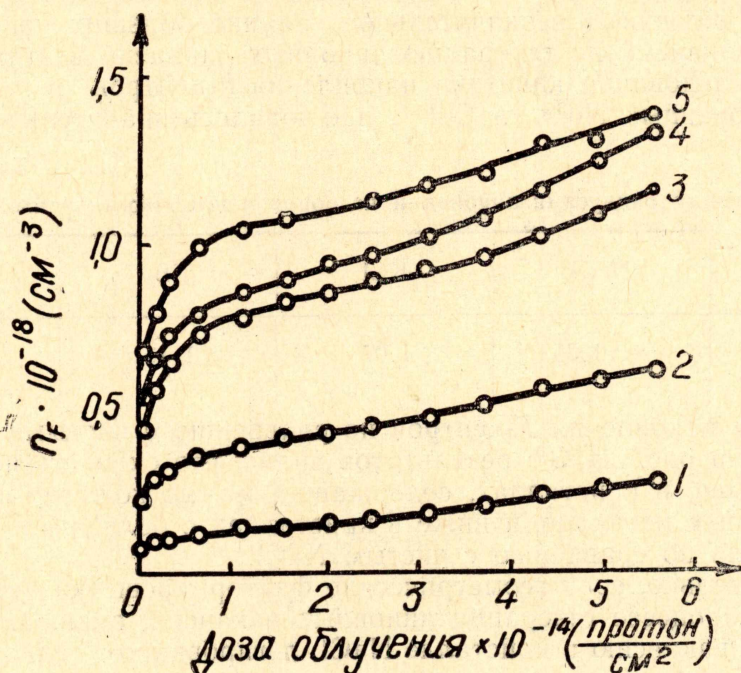


Рис. 1. Кинетика накопления F -центров в кристаллах: 1—KBr, 2—KBr + 0,0026 % мол. SrBr_2 , 3—KBr + 0,0094 % мол. SrBr_2 , 4—KBr + 0,017 % мол. SrBr_2 , 5—KBr + 0,028 % мол. SrBr_2

Кликом [5], эффективность образования F -центров при температуре жидкого гелия в значительной мере определяется соотношением размеров иона галоида и межузлия, так как при этом происходит смещение

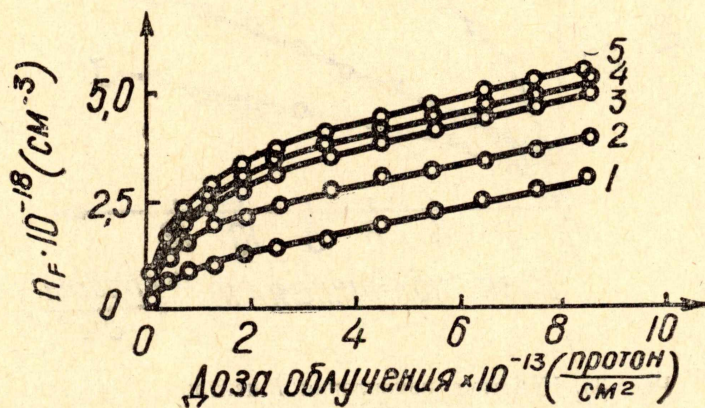


Рис. 2. Кинетика накопления F -центров в кристаллах: 1—NaCl, 2—NaCl + 0,007 % мол. CaCl_2 , 3—NaCl + 0,016 % мол. CaCl_2 , 4—NaCl + 0,030 % мол. CaCl_2 , 5—NaCl + 0,046 % мол. CaCl_2

галоида в межузлие. Возможно, в кристаллах KCl и KBr во время облучения происходит смещение атомов галоида в катионные вакансии, в кристаллах же NaCl этот процесс затруднен, так как эффективность

такого процесса зависит от соотношения радиусов анионов и катионов. Как видно из табл. 1 [6], соотношение радиусов аниона и катиона много больше для NaCl и NaBr, чем для KCl и KBr, т. е. условия для смещения галоида в вакансию металла в NaCl и NaBr менее благоприятны, что и объясняет незначительное влияние больших концентраций катионных вакансий на генерацию анионных вакансий в этих кристаллах. При исследовании кинетики накопления F -центров в кристаллах NaCl, легированных Nd^{3+} и Ce^{3+} , наблюдалось значительное измене-

Таблица 1

Соотношение между радиусами анионов и катионов в щелочногалоидных кристаллах

Кристалл	NaCl	KCl	KBr	NaBr
r_a/r_k	1,35	1,07	1,16	1,45

ние скорости накопления F -центров по сравнению с чистыми. Из представленных на рис. 3 а, 3 б результатов видно, что скорость накопления F -центров выше в кристаллах, содержащих малые количества примеси редкоземельных металлов, и ниже в кристаллах с большими добавками редких земель по сравнению с чистым NaCl.

Действительно, если геометрические факторы решетки играют важную роль в процессе генерации анионных вакансий, смещение галоида в катионную вакансию в кристалле NaCl, легированном редкоземельны-

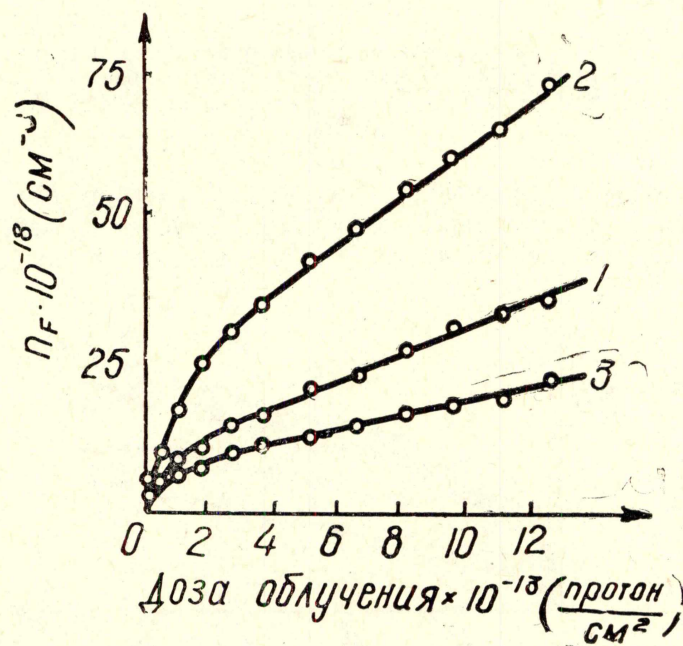


Рис. 3а. Кинетика накопления F -центров в кристаллах: 1 — NaCl, 2 — NaCl + 0,01 % мол. $NdCl_3$, 3 — NaCl + 0,5 % мол. $NdCl_3$

ми металлами, более вероятно, чем в NaCl, легированном щелочноземельными металлами, так как трехвалентные ионы редкой земли вводят с собой сразу пары катионных вакансий. Возникающие при смещении галоида в катионную вакансию напряжения несколько компенсируются соседней вакансией положительного иона. Следует заметить, что скорость захвата электронов на созданных облучением анионных ва-

кансиях с нельзя принять постоянной величиной, как в случае $\text{NaCl} \cdot \text{Ca}$, ибо ионы редких земель являются хорошими ловушками

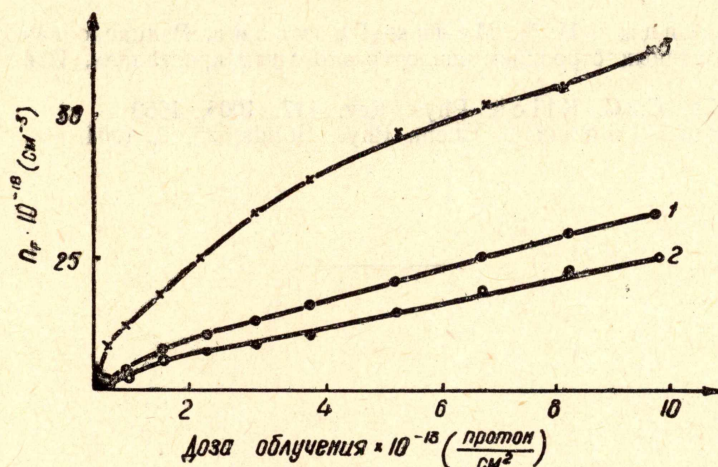


Рис. 36. Кинетика накопления F -центров в кристаллах: 1— NaCl , 2— $\text{NaCl} + 0,1 \%$ мол. CeCl_3 , 3— $\text{NaCl} + 0,01 \%$ мол. CeCl_3 .

электронов, величина скорости захвата может только уменьшаться более или менее ощутимо вследствие акцепторных свойств присадки в зависимости от количества активатора, содержащегося в кристалле. Следовательно, изменение a^* , зависящего от нескольких радиационных параметров, возможно как в результате изменения скорости накопления анионных вакансий a , так и повышения радиационной устойчивости F -центров, т. е. уменьшения β , так как рекомбинация электронов и дырок, конкурирующая с локализацией электронов на анионных вакансиях, будет задержана вследствие преобладания процесса локализации электронов на примесных ионах (при большом содержании активатора $\sim 0,5$ мол%). Аналогичные результаты получены и для кристаллов $\text{KCl} \cdot \text{Nd}$ (рис. 3 в). Концентрация редкоземельных элементов указана в расплаве.

Таким образом, наличие большого количества металлических иновалентных примесей в кристалле отнюдь не является достаточным условием для увеличения генерации анионных вакансий.

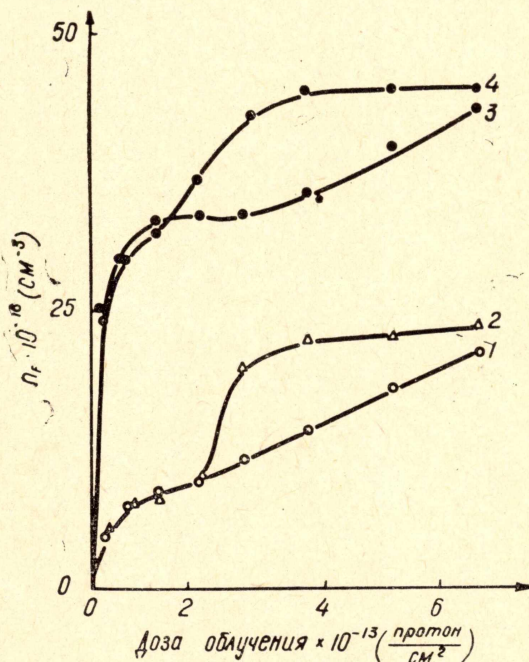


Рис. 3в. Кинетика накопления F -центров в кристаллах: 1— KCl , 2— $\text{KCl} + 0,3 \%$ мол. NdCl_3 , 3— $\text{KCl} + 0,1 \%$ мол. NdCl_3 , 4— $\text{KCl} + 0,05 \%$ мол. NdCl_3 .

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Ritz, Phys. Rev. 133, 5A, 1964.
2. W. Heyes, Y. M. Nichols, Phys. Rev. 117, 993, 1960.
3. P. V. Mitchell, D. A. Wiegand, R. Smoluchowski Phys. Rev. 121, 484, 1961.
4. В. М. Лисицын, И. Я. Мелик—Гайказян. Радиационная генерация вакансий в легированных стронцием щелочногалогидных кристаллах. Изв. вузов (в печати).
5. H. Rabin, C. C. Klick. Phys. Rev. 117, 1005, 1960
6. K. Tharmalingam. J. Chem. Phys. Solids, 25, 2, 1964.