

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ И ПРОЦЕСС ОБРАЗОВАНИЯ F-ЦЕНТРОВ

М. И. ИГНАТЬЕВА, Л. В. ГРИГОРУК, И. Я. МЕЛИК-ГАЙКАЗЯН,
Н. С. КРАВЧЕНКО

В предыдущих работах [1, 2] показано, что введение двухвалентных металлических примесей в щелочногалоидные кристаллы вызывает изменение их оптических и электрических свойств. Выращивание монокристалла с примесью из расплава [3] или раствора [4] сопровождается сложным распределением примеси в кристалле. Одна часть примеси входит в узлы решетки с образованием твердых растворов замещения, другая — или в виде адсорбированных ионов двухвалентных металлов на определенных плоскостях растущего кристалла [5] или в виде комплекса металл-галоид ($M \cdot Hal_4 - ^2$) в анионной субрешетке [6]. Дефектность кристалла можно изменять не только путем введения примеси, но также путем различного способа выращивания.

Электропроводность щелочногалоидных монокристаллов в области температур $(20 \div 200)^\circ\text{C}$ зависит от той части примеси, которая встраивается в узлы кристаллической решетки с одновременным образованием одиночных вакансий в катионной субрешетке. Плотность созданных радиацией F-центров в кристалле зависит от условий локализации дырок, т. е. также зависит от числа катионных вакансий. Нами изучалось поглощение в F-полосе и в полосе с максимумом 273 мкм, а также температурная и концентрационная зависимости электропроводности монокристаллов NaCl и KCl с примесью свинца, выращенных различными способами. Кристаллы выращивались из расплава по способу Киропулоса и пересыщенного водного раствора. Кристаллы NaCl · Pb выращивались путем выпаривания раствора $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ при температуре 30°C , а KCl · Pb путем снижения температуры раствора $\text{KCl} + \text{PbCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$ от 50°C до комнатной. Электропроводность измерялась по методу постоянного тока при $E = 400 \text{ в/см}$. Измерение спектров поглощения производилось с помощью спектрофотометра СФ-4; кристаллы подвергались рентгенизации на установке УРС-70 с Mo — антикатодом и циркониевым фильтром. Концентрация примеси в кристалле определялась полярографическим методом.

На рис. 1 и 2 представлена зависимость логарифма электропроводности от содержания примеси в «растворном» (1) и «расплавном» (2) монокристаллах KCl · Pb и NaCl · Pb при температуре 60°C . Из данных, приведенных на рис. 1 и 2, следует, что при малых концентрациях примеси проводимость «растворных» образцов ниже, чем «расплавных». Это, по-видимому, можно объяснить тем, что исходная дефектность в «растворном» меньше по сравнению с «расплавным» монокристаллом

[7], а роль вклада в значение электропроводности от одиночных вакансий, вносимых примесью при этих концентрациях, незначительна. В интервале концентраций АВ электропроводность растворных монокристаллов выше, чем проводимость кристаллов, полученных из

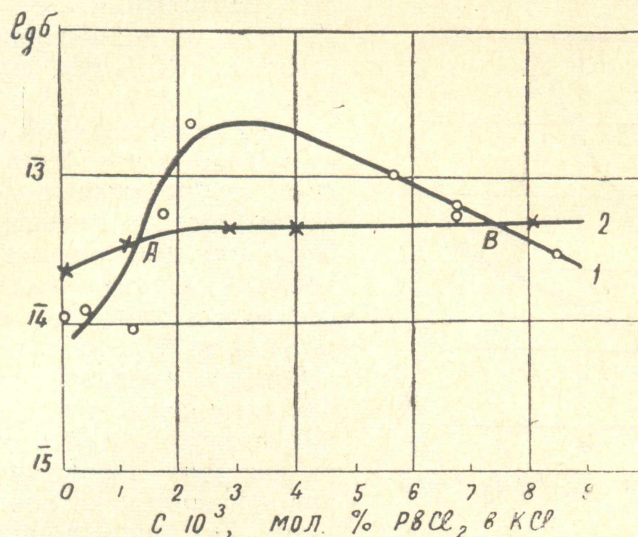


Рис. 1. Зависимость логарифма проводимости «расплавного» (2) и «растворного» (1) монокристаллов KCl от концентрации примеси PbCl_2 , при 60°C .

расплава. При температурах $20 \div 200^\circ\text{C}$ перенос заряда осуществляется путем перемещения катиона основной решетки по вакансиям положительного иона. Введение двухвалентного металлического иона сопровождается появлением вакансий в катионной субрешетке. Следовательно,

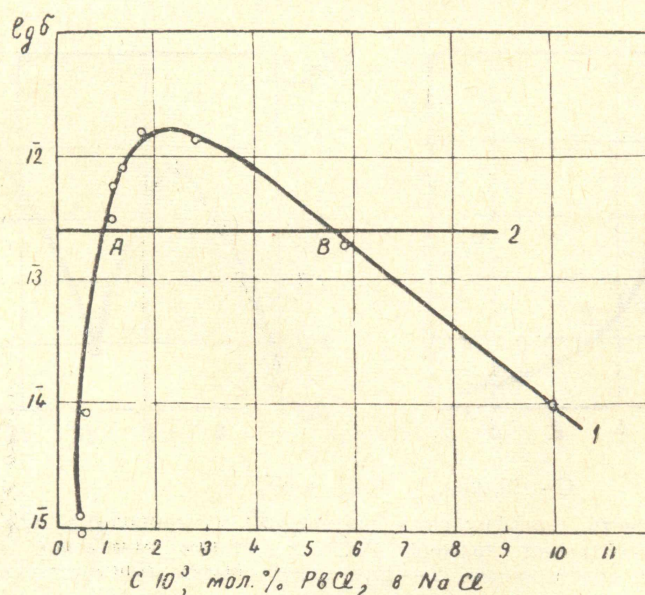


Рис. 2. То же, что и на рис. 1, для кристаллов $\text{NaCl} + \text{PbCl}_2$

увеличение электропроводности, казалось бы, означает, что при данных концентрациях доля ионов свинца, находящихся в узлах решетки, в «растворных» кристаллах больше, чем в «расплавных». С целью проверки

правильности предположения нами была изучена зависимость полосы поглощения с максимумом 273 мкм от содержания примеси в монокристалле. Существует мнение [8], что за поглощение 273 мкм ответствен свинец, находящийся в узлах решетки. Зависимость ($K_{273} = \varphi(c)$) полосы поглощения с максимумом 273 мкм от концентрации для кристаллов $KCl \cdot Pb$ приведена на рис. 3.

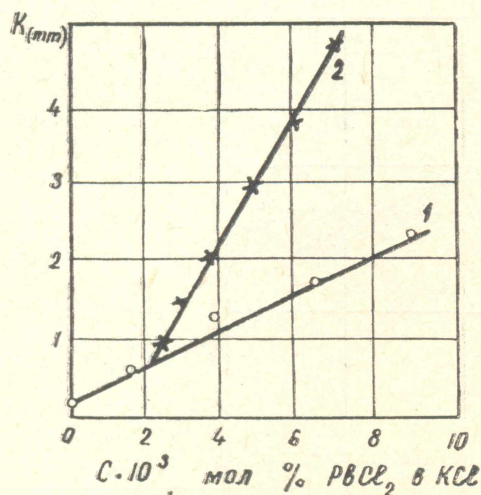


Рис. 3. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме 273 мкм от содержания свинца в KCl при комнатной температуре

Из данных $K_{273} = \varphi(c)$ следует, что число ионов свинца в катионной субрешетке в «растворном» монокристалле меньше, чем в «расплавном» при равном содержании примеси, а зависимость логарифма проводимости от концентрации свидетельствует об обратном. Противоречивость выводов снимается, если предположить, что при выращивании кристалла с примесью из водного раствора вероятность образования одиночных катионных вакансий выше, чем при выращивании из расплава. Работами [9, 10] показано, что введение двухвалентной металлической примеси в решетку не всегда сопровождается появлением

одиночной катионной вакансии. На самом деле, выращивание кристалла из расплава протекает при температуре, близкой к $800^\circ C$, подвижность ионов высока, в связи с чем повышена вероятность комплексообразования. Справедливость развиваемого представления может быть подтверждена при изучении зависимости максимума F -полосы поглощения от

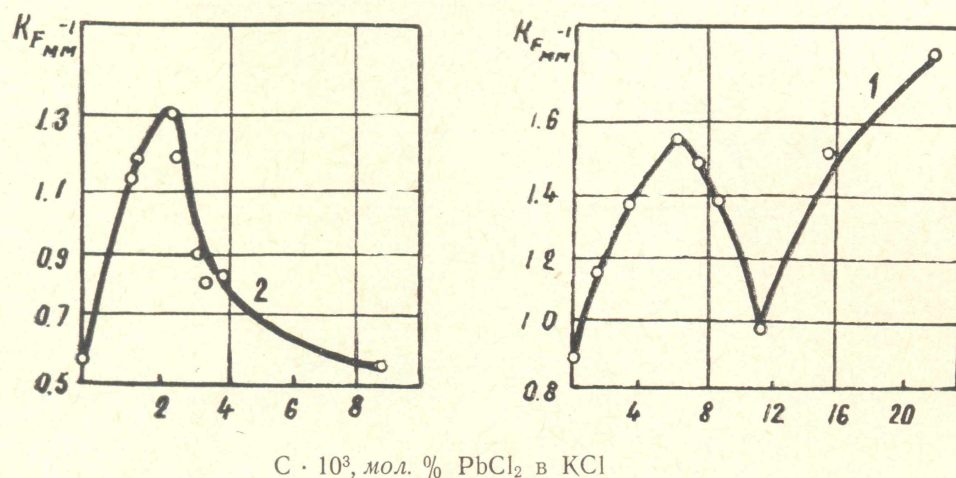


Рис. 4. Зависимость коэффициента поглощения в максимуме ($\lambda = 560$ мкм) F -полосы от концентрации примеси $PbCl_2$ в KCl при комнатной температуре; 1 — для «растворных», 2 — для «расплавных» монокристаллов

концентрации примеси в монокристаллах. Увеличение числа одиночных катионных вакансий приводит к увеличению числа уровней захвата дырок, а это значит, что процесс рекомбинации электронов, локализованных анионными вакансиями со свободными дырками, будет задержан,

в результате чего возрастает концентрация F -центров. Действительно, число F -центров в «растворенном» кристалле оказалось выше (рис. 4).

Вывод в том, что «растворные» кристаллы в большей степени обогащены одиночными вакансиями положительного иона, чем «расплавные» при одном и том же содержании примеси в образце, подтверждается также влиянием закалки на электропроводность. Так как высокотемпературный прогрев увеличивает комплексообразование, а следовательно, уменьшает число одиночных катионных вакансий, то электропроводность кристаллов, подвергнутых закалке, должна понизиться. «Растворные» кристаллы прогревались в течение 15 минут при температуре 350°C , а затем охлаждались в струе холодной воды до комнатной температуры. Проводимость таких кристаллов понизилась до значений, соответствующих «расплавному» кристаллу (рис. 5).

Полученные экспериментальные результаты позволяют сделать заключение о том, что в «растворных» кристаллах относительно большая доля катионных вакансий, вводимых вместе с примесью, находится не в связанном состоянии по сравнению с «расплавными».

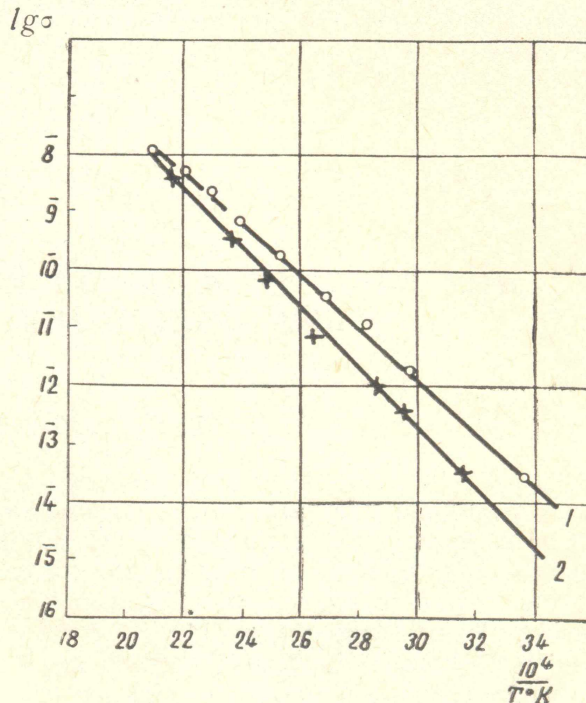


Рис. 5. Температурная зависимость логарифма электропроводности растворного монокристалла $\text{NaCl} + 2.8 \cdot 10^{-3}$ мол. % PbCl_2 , прямая 1 — до закалки; прямая 2 — после закалки

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. В. Григорук. Кандидатская диссертация. Томск (1963).
2. М. И. Игнатьева. Кандидатская диссертация. Томск (1964).
3. И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева. Материалы II совещания по физике щелочногалогидных кристаллов. Рига (1962).
4. И. В. Мелихов, М. С. Меркулова. ЖФХ, **34**, 3, 633 (1960).
5. A. H. Booth. Trans. Farad. Soc., **47**, 633 (1951).
6. М. С. Меркулова. ЖНХ, **3**, 1, (1958).
7. И. Я. Мелик-Гайказян, Н. С. Кравченко, Л. В. Григорук, М. И. Игнатьева. Радиационная генерация F -центров в кристаллах KCl и $\text{KCl} \cdot \text{Pb}$, выращенных из водных растворов. Изв. высш. учебн. зав. «Физика», 1969, № 7, 12—17.
8. М. Л. Кац. Люминесценция и электроннодырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалогидных соединений, Саратов (1960).
9. F. Seitz. Revs. Mod. Phys., **26**, 7 (1954).
10. G. D. Watkins. Phys. Rev., **113**, 79 (1959).