ИЗВЕСТИЯ
ТОМСКОГО ОРДЕНА ОКТЯБРЬСКОЙ РЕВОЛЮЦИИ И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ ПОЛИТЕХНИЧЕСКОГО ИНСТИТУТА им. С. М. КИРОВА

Том 247 1977

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ НА ОБРАЗОВАНИЕ СОБСТВЕННЫХ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

Е. К. ЗАВАДОВСКАЯ, В. М. ЛИСИЦЫН, В. А. ФЕДОРОВ, А. Т. ОВЧАРОВ, А. И. БАРАНОВ, М. И. КАЛИНИН

Под действием облучения протонами и электронами в кристаллах CaF_2 создаются собственные радиационные дефекты, причем наиболее массовыми являются сложные *F*-агрегатные центры окраски, обусловливающие полосу поглощения с максимумом на 560 *Нм* [1, 2, 3]. Установлено, что образование радиационных дефектов происходит с большей затратой энергии, чем в щелочногалоидных кристаллах, что обусловлено особенностями строения кристаллической решетки. Подобные же выводы получены в результате исследования образования *F*-центров в кристаллах фторидов щелочногалоидных металлов в работе [4]. Исходная дефектность образца и особенно наличие примеси в кристалле оказывает большое влияние на эффективность наведения радиацией новых дефектов [1÷4]. Настоящая работа, посвящена изучению влияния премеси иттрия и редких земель (РЗ) на скорость образования центров окраски в кристаллах CaF_2.

Исследования проводились на кристаллах, выращенных из естественных очищенных материалов в ФИАН и содержащих примеси иттрия (менее 0,001%; 0,03%; 1%), гольмия (0,003%, 0,03%), неодима (0,003%, 0,03%, 0,3%), диспрозия (0,001%, 0,04%), празеодима (0,3%), а также были использованы кристаллы, выращенные из синтезированной соли марки о. ч. и свободные от примеси иттрия и РЗ. Облучение кристаллов производилось на циклотроне протонами с энергией 4,5 *МэВ* и на электростатическом генераторе электронами с энергией 1,2 *МэВ*. Температура при облучении образцов поддерживалась постоянной и не превышала 30° С. Концентрация дефектов, наведенных радиацией, определялась с помощью исследования спектров оптического поглощения и радиационного изменения плотности кристаллов. Спектры оптического поглощения измерялись с помощью спектрофотометра МОМ-201 в интервале 196 ÷ 1000 *Нм* при комнатной температуре. Радиационное изменение плотности измерялось с помощью метода флотации, описанного в работе [5].

Экспериментальные результаты

Облучение протонами кристаллов CaF_2, выращенных из соли марки о. ч., не содержащих примеси РЗ, дозой 10^{11} *рад* приводит к появлению слаборазрешенного спектра оптического поглощения с максимумами 230; 325; 410; 440; 525 и уступов 560 и 600 *Нм* (рис. 1).

В кристаллах CaF_2, выращенных из естественного очищенного флюорита, облучение теми же дозами также приводит к появлению спектра поглощения, полосы которого плохо разрешены и приходятся на 220, 330, 395, 460 и 550-580 *Нм*. Поглощение в области 550-580 *Нм* обусловлено, очевидно, перекрывающимися полосами с максимумами 560 и 580 *Нм*, которые приписываются *F*-агрегатным и иттриевым центрам, соответственно.

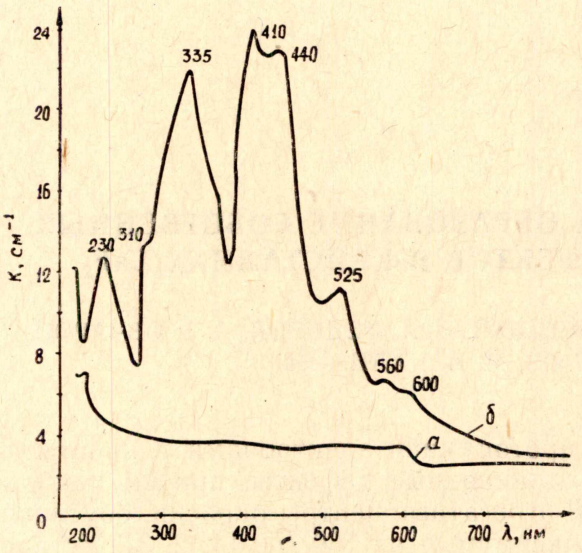

Рис. 1. Спектры оптического поглощения кристалла CaF_2, выращенного из синтезированной соли марки о.ч.: а — необлученный; б — облученный протонами $Д = 1{,}4 \cdot 10^{11}$ *рад*

Облучение кристаллов CaF_2, содержащих концентрации иттрия 0,007% и 0,003%, электронами и протонами приводит к появлению типичного спектра оптического поглощения, состоящего из полос с максимумами 225, 335, 400 и 580 *Нм*, как в работе [1]. С ростом дозы облучения последняя полоса смещается с 580 до 560 *Нм* и становится преобладающей во всем спектре. Смещение полосы объясняется наложением и различной скоростью роста полосы поглощения с максимумом 580 *Нм*, связанной с присутствием примеси иттрия и 560 *Нм*, обусловленной *F*-агрегатными центрами окраски [1]. С увеличением содержания примеси иттрия в кристаллах смещение полосы наблюдается при больших дозах. При содержании иттрия в кристаллах около 1% аномального роста полосы с максимумами на 560—580 *Нм* не наблюдается.

Аналогичные результаты получены при исследовании спектров оптического поглощения кристаллов CaF_2 с различным содержанием примеси Nd^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+} (рис. 2, 3, 4), соответственно.

При малых дозах облучения кристаллы имеют спектры, как видно из рис. (2—4), структура которых определяется содержанием и видом примеси в кристалле. Однако с ростом дозы протонного облучения в спектрах всех кристаллов возникает полоса оптического поглощения с максимумом 560 *Нм*, которая при продолжительном облучении становится преобладающей. При концентрациях примеси неодима, гольмия, диспрозия и иттрия в кристаллах CaF_2, равной и выше 0,3 *вес.* %, роста полосы поглощения с максимумом 560 *Нм* в исследованном нами интервале доз протонного облучения (до 10^{11} *рад*) не наблюдается. Отсутствует рост полосы поглощения с максимумом 560 *Нм* и в кристаллах CaF_2, выращенных из синтезированной соли марки о. ч. (рис. 1), и РЗ, а также в кристаллах CaF_2, выращенных в ФИАН, содержащих примеси иттрия менее 0,001%. Таким образом, в кристаллах, содержащих примеси ионов иттрия и РЗ, создаются *F*-агрегатные центры окраски, обусловливающие полосу поглощения с максимумом 560 *Нм*.

Скорость накопления *F*-агрегатных центров окраски в сильной мере определяется содержанием в кристалле примесей (см. рис. 5).

С увеличением концентрации примеси гольмия от 0,003 *вес*% до 0,03 вес. % скорость роста полосы поглощения с максимумом 560 *Нм* увеличивается. Однако увеличение примеси гольмия в кристаллах до

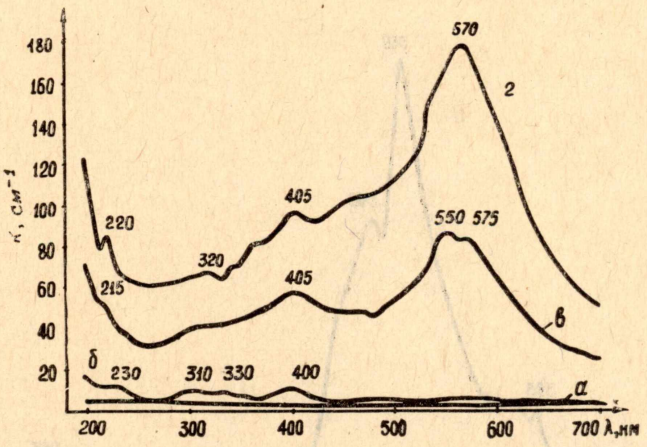

Рис. 2. Спектры оптического поглощения кристалла CaF_2: NdF_3 0,003%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2,4 \cdot 10^7$ *рад*; в—$Д = 3,3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г—$Д = 1,4 \cdot 10^{11}$ *рад*

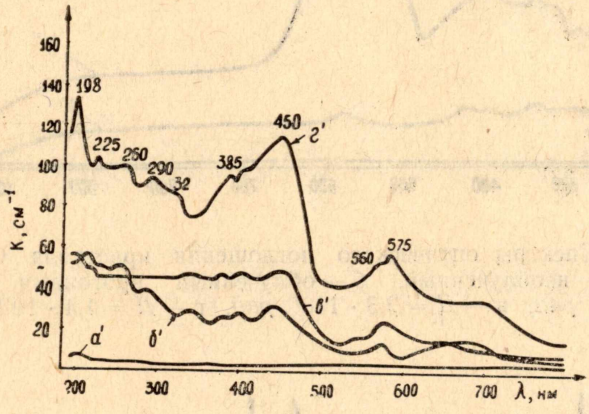

Рис. 2а. Спектры оптического поглощения кристалла $CaF_2 : NdF_3$ 0,03%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2,4 \cdot 10^7$ *рад*, в — $Д = 3,3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г — $Д = 1,4 \cdot 10^{11}$ *рад*

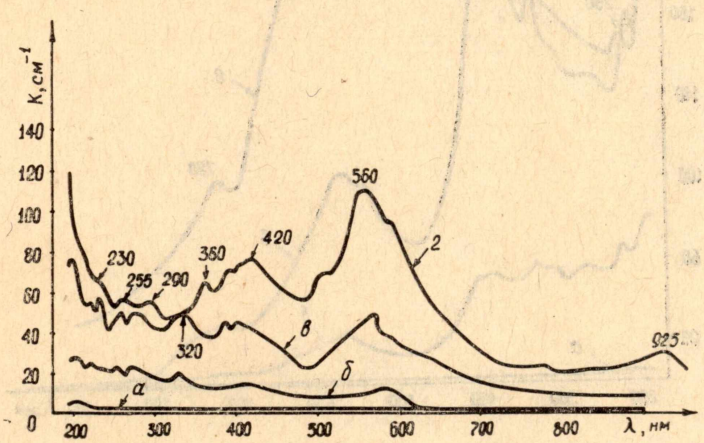

Рис. 3. Спектры оптического поглощения кристалла $CaF_2 : HoF_3$ 0,003%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2,4 \cdot 10^7$ *рад*, в — $Д = 3,3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г — $Д = 1,4 \cdot 10^{11}$ *рад*

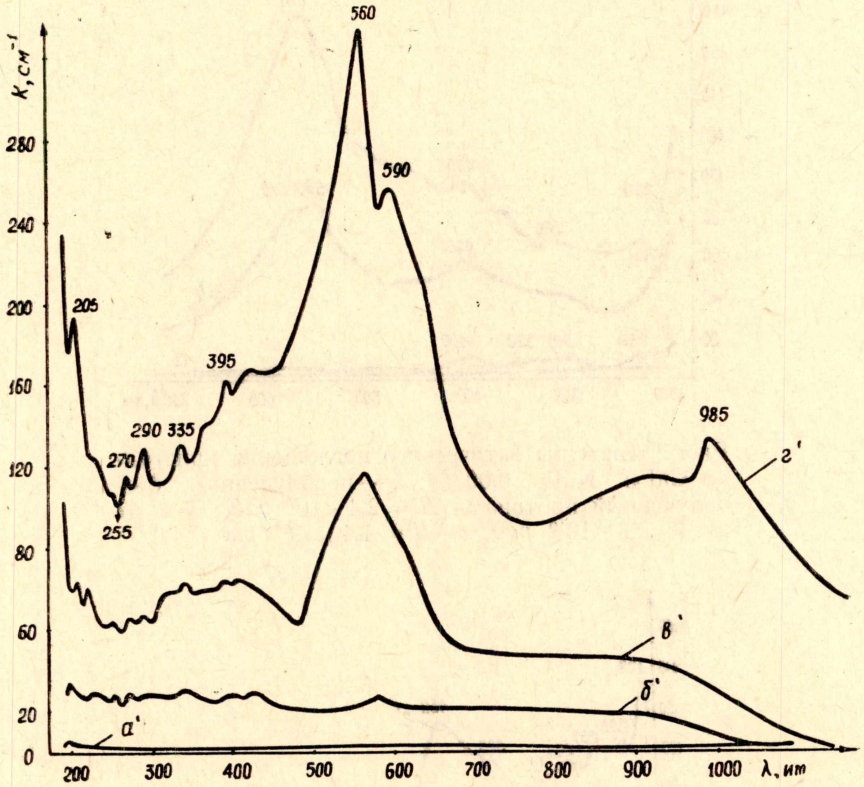

Рис. 3а. Спектры оптического поглощения кристалла $CaF_2 : HoF_3$ 0,03%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2{,}4 \times 10^7$ *рад*, в — $Д = 3{,}3 \cdot 110^7$ *рад*, г — $Д = 1{,}4 \cdot 10^{11}$ *рад*

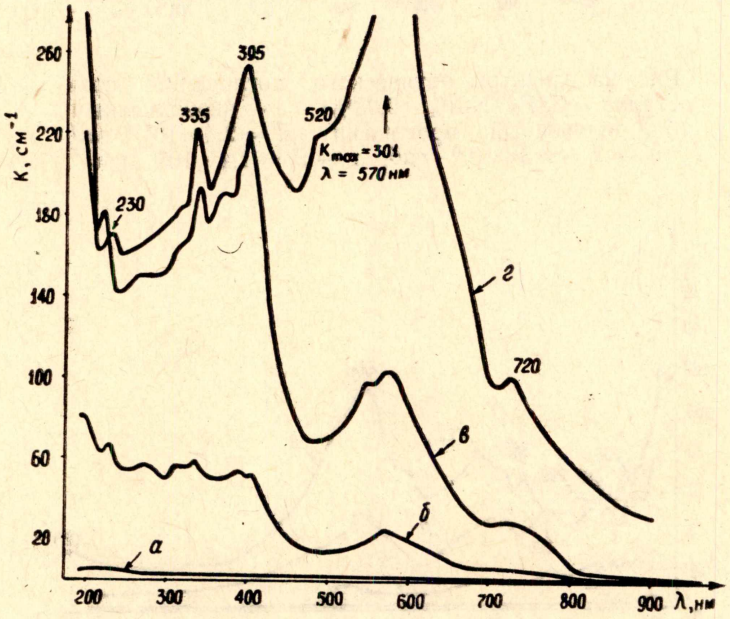

Рис. 4. Спектры оптического поглощения кристаллов $CaF_2 : DyF_3$ 0,001%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2{,}4 \cdot 10^7$ *рад*, в — $Д = 3{,}3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г — $Д = 1{,}4 \cdot 10^{11}$ *рад*

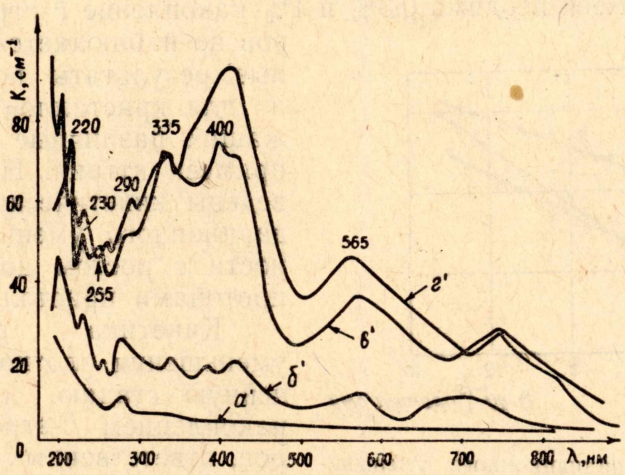

Рис. 4а. Спектры оптического поглощения кристаллов $CaF_2 : DyF_3$ 0,04%: а — необлученный, б — облученный протонами $Д = 2{,}4 \cdot 10^7$ *рад*, в — $Д = 3{,}3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г — $Д = 1{,}4 \cdot 10^{11}$ *рад*

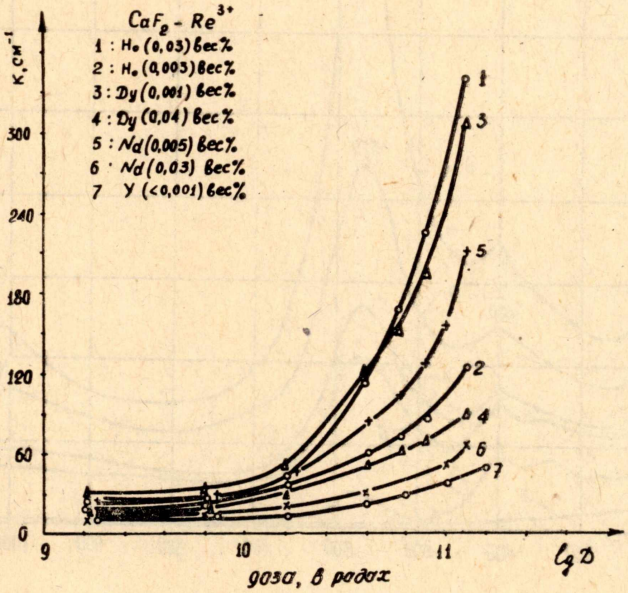

Рис. 5. Рост полосы оптического поглощения с максимумом 560—570 *Нм* в кристаллах CaF_2 с примесями РЗ от дозы протонного облучения

0,3 *вес.*% приводит к уменьшению скорости образования *F*-агрегатных центров, обусловливающих эту полосу поглощения. Добавление в кристалл CaF_2 0,003% примеси неодима стимулирует накопление *F*-агрегатных центров, тогда как дальнейшее увеличение концентрации неодима до 0,03% приводит к уменьшению скорости их накопления, а при концентрациях примеси неодима 0,3% и 1% накопление *F*-агрегатных центров не наблюдается. А аналогичные результаты получены нами и для кристаллов CaF_2, содержащих различные концентрации примеси иттрия. На рис. 6 приведены кинетические кривые радиационного уменьшения плотности с ростом дозы облучения протонами кристаллов CaF_2.

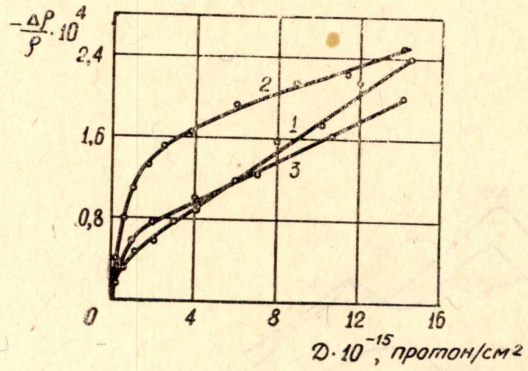

Рис. 6. Кинетика радиационного уменьшения плотности кристалла CaF_2 с различным содержанием примеси иттрия от дозы протонного облучения:
1. 0,003% Y, 2. 1,0% Y, 3. 0,1% Y

Кинетика радиационного уменьшения плотности имеет линейную стадию, обусловленную накоплением *F*-агрегатных центров, ответственных за полосу поглощения с максимумом 560 *Нм* [5]. Скорость накопления *F*-агрегатных центров окраски в кристаллах CaF_2, содержащих 0,03 М % YF_3, много выше, чем в «чистых». В кристаллах же, содержащих большое количество иттрия, скорость накопления собственных дефектов ниже, чем в содержащих малые концентрации примеси.

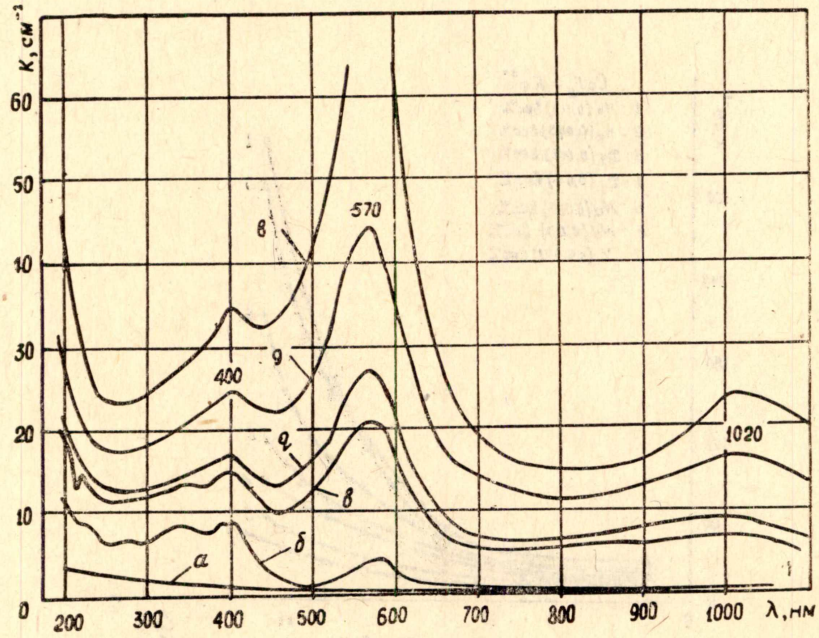

Рис. 7. Спектры оптического поглощения кристаллов CaF_2, содержащих примесь иттрия менее 0,001%: а — необлученный; б — облученный электронами $Д = 2{,}6 \cdot 10^8$ *рад*; в — $Д = 2{,}8 \cdot 10^9$ *рад*; г — $Д = 4{,}8 \cdot 10^9$ *рад*; д — $Д = 1{,}1 \cdot 10^{10}$ *рад*; е — $Д = 1{,}5 \cdot 10^{10}$ *рад*

Подобные результаты по исследованию роста накопления *F*-агрегатных центров были получены нами и при электронном облучении кристаллов CaF_2, легированных примесями иттрия и РЗ.

Однако следует отметить, что в кристаллах CaF_2 «чистых», выращенных из синтезированной соли марки о.ч. и в кристаллах, выращенных из природных очищенных солей, содержащих концентрацию иттрия менее 0,001%, эффективность образования F-агрегатных центров окраски много выше при электронном изодозном облучении, чем при протонном (см. рис. 1, 7, 8).

Сопоставление представленных результатов позволяет сделать следующие выводы.

1. Скорость накопления собственных радиационных дефектов, ответственных за полосу поглощения с максимумом 560 *Нм*, в легирован-

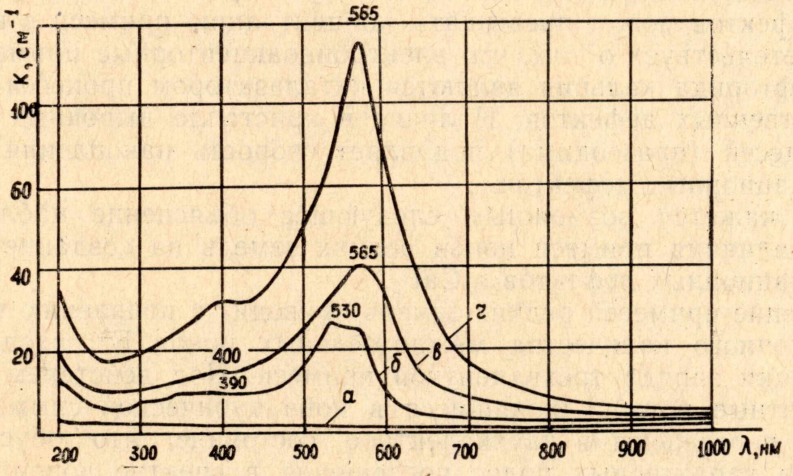

Рис. 8. Спектры оптического поглощения кристалла CaF_2, выращенного из синтезированной соли марки о.ч. не содержащего примесей иттрия и РЗ: а — необлученный, б — облученный электронами $Д = 1{,}0 \cdot 10^{10}$ *рад*, в — $Д = 3{,}3 \cdot 10^{10}$ *рад*, г — $Д = 5{,}4 \cdot 10^{11}$ *рад*

ных кристаллах зависит от вида ионизирующего облучения при одинаковом содержании примеси в кристалле.

2. Скорость накопления этих дефектов при определенном виде ионизирующей радиации определяется концентрацией и типом примеси. Существует некоторая оптимальная концентрация примеси, при которой скорость накопления дефектов является максимальной.

Обсуждение результатов

В общем случае присутствие примесей в кристалле может привести к следующим дополнительным процессам при облучении.

1. Атомы или ионы примеси могут захватить электроны или дырки, образуя примесные центры окраски [6].

2. Атомы или ионы примеси, встраиваясь в узлах кристаллической решетки, вводят с собой для компенсации своего заряда и упругих напряжений, обусловленных несоответствием размеров ионов примеси и матрицы, вакансии и ионы в междоузлиях, способные создавать центры окраски [7, 8].

3. Захватывая электроны или дырки, примесь может увеличивать устойчивость центров противоположного знака. Устойчивость последних может возрастать при взаимном их превращении за время жизни примесного центра.

4. Ионы примеси могут служить катализатором процесса создания собственных дефектов при облучении. Примеси могут запасать энергию радиации и выделять ее в момент рождения дефекта.

5. Катализатором процесса образования дефектов может быть ион примеси вместе с входящим для компенсации его заряда дефектом (вакансий или ионов в междоузлии) основного вещества [9].

6. Ионы примеси, являясь эффективными ловушками электронов и дырок, могут конкурировать с собственными дефектами в процессе захвата электронов и дырок при облучении.

7. Скорость накопления собственных радиационных дефектов в кристаллах фторида кальция увеличивается при добавлении электронноакцепторных примесей Y^{3+}, Ho^{3+}, Dy^{3+}, причем концентрация наводимых дефектов может превышать концентрацию примеси в кристалле. Это свидетельствует о том, что электронноакцепторные примеси в кристаллах фторида кальция являются катализатором процесса в генерации собственных дефектов. Наличие в кристалле дырочных акцепторных примесей (празеодима) подавляет скорость накопления собственных радиационных дефектов.

Нам кажется возможным следующее объяснение наблюдаемому эффекту влияния примеси ионов редких земель на создание собственных радиационных дефектов в CaF_2.

Введение примесей редких земель приводит к появлению в кристалле избыточного количества междоузельных ионов F^-, входящих для компенсации заряда трехвалентной примеси. Под действием радиации трехвалентные ионы, находящиеся в ионе кубической симметрии, могут быть переведены в двухвалентное состояние, что обусловливает появление характерных полос поглощения в спектре дополнительного оптического поглощения [10]. Дырки могут быть захвачены ионами фтора в междоузлии. Относительная концентрация восстановленных до двухвалентного состояния ионов примеси определяется видом примеси, содержанием ее в кристалле, а также дозой облучения [11]. Таким образом, присутствие ионов РЗ в CaF_2 обусловливает появление эффективных ловушек электронов и дырок.

Локализованные на ионе фтора в междоузлии дырки представляют собой малостабильные дырочные центры, которые, как показывают исследования по термолюминесценции, разрушаются при температуре 60—100°С.

С ростом дозы облучения происходит трансформация дырочных центров в более стабильные, например, молекулы фтора в междоузлиях, что приводит к увеличению устойчивости образующихся собственных радиационных дефектов, а следовательно, и к увеличению скорости их накопления. При больших концентрациях примеси в кристаллах междоузельные ионы фтора препятствуют созданию собственных дефектов, смещаясь в образованные радиацией вакансии.

Кроме того, ионы примеси могут служить катализаторами процесса создания собственных дефектов, аккумулируя энергию радиации и выделяя ее в момент рождения дефекта. Возможно, катализатором процесса образования дефектов является ион примеси вместе с входящим для компенсации его заряда ионом фтора.

Введение в кристалл CaF_2 примеси празеодима приводит к уменьшению скорости накопления дефектов, так как ионы празеодима являются эффективными ловушками электронов и, следовательно, конкурентами собственных электронных дефектов при образовании.

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Воробьев, Е. К. Завадовская, Л. А. Лисицына, В. М. Лисицын. Изв. вузов СССР. «Физика». 4, 56, 1969.
2. Е. К. Завадовская, Л. А. Лисицына, В. М. Лисицын. Изв. АН СССР, сер. физ., 38,902, 1969.
3. Е. К. Завадовская, В. А. Федоров, В. М. Лисицын. Изв. вузов СССР. «Физика», 2, 128, 1971.
4. R. G. Bessent, W. Hayes, J. W. Hodby, and P. H. S. Smith. Proc. Roy. Soc., 309, 69, 1969.
5. Е. К. Завадовская, А. Т. Овчаров, В. М. Лисицын, М. И. Калинин. Изв. вузов СССР. «Физика». 9, 155, 1969. 1, 139, 1971.
6. И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева. «Оптика и спектр». 6, 189, 1959.
7. Г. К. Вале. Труды ИФА ЭССР. 23, 132, 1963.
8. М. И. Корнфельд, В. В. Леманов. ЖЭТФ, 4. 1, 1454, 1961.
9. И. Я. Мелик-Гайказян, В. М. Лисицын. ФТТ, 7, 1993, 1965.
10. Я. Э. Карисс, П. П. Феофилов. «Оптика и спектр». 50, 1531, 1962; 15, 272, 1963.
11. В. А. Архангельская, М. И. Киселева. ФТТ, 9, 3523, 1967.