

ТОКИ ТЕРМОДЕПОЛЯРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛАХ КСІ и КВг ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Ю. М. АННЕНКОВ, В. Ф. ПИЧУГИН, В. В. ПЕШЕВ

(Представлена научным отделом РФИС НИИ РФ)

Современный уровень развития радиационной физики достигнут в основном благодаря применению методов спектроскопии и люминесцентного анализа. О широком круге ионных процессов экспериментаторы судят косвенно, а ряд явлений вообще не контролируется.

Использование электрофизических методов исследования позволяет получить очень полезную информацию о процессах ионного характера, протекающих в диэлектриках и дает возможность моделирования дефектов, принимающих участие в этих процессах.

Наиболее распространенными методами изучения эффектов, обусловленных миграций ионов, являются исследование временной функции тока диэлектрика, помещенного в постоянное электрическое поле, и измерение диэлектрических потерь.

В последнее время экспериментаторы все большее внимание начинают уделять методу, основанному на явлении, формально аналогичном тормостимулированной люминесценции, и получившему название метода термодеполяризации (ТДП). Основными преимуществами этого метода, по сравнению с методами анализа абсорбционного тока и диэлектрических потерь, являются высокая чувствительность и возможность получения в течение одного эксперимента информации о разнообразных процессах, времена релаксации которых отличаются на несколько порядков.

При нагревании с постоянной скоростью заполяризованного диэлектрика в нем при определенных температурах начинает протекать ток, обусловленный процессами деполяризации. Для анализа деполяризационных токов может быть использована теория термолюминесценции, которая описывает процессы, характеризующиеся кинетикой первого порядка [1]

$$i(T) = N_a \frac{p^2 \alpha \epsilon_p}{\kappa T_p} \left[\tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T}\right) \right]^{-1} \cdot \exp\left(- \int_{T_0}^T \left[\beta \tau_0 \exp\left(\frac{E}{\kappa T'}\right) \right]^{-1} dT' \right), \quad (1)$$

где N_a — число диполей, p — дипольный момент,
 T_p — температура поляризации, T_0 — температура охлаждения,
 β — скорость нагрева,
 α — геометрический фактор, зависящий от возможной ориентации диполя, ϵ_p — напряженность поляризующего поля, τ_0 — частотный фактор,
 E — энергия активации релаксации.

Из выражения (1) следует, что функция деполяризационного тока от температуры имеет максимум. Из условия экстремума зависимости $i = f(T)$ легко определяется температура, соответствующая максимальному значению тока

$$T_m = \left\{ \frac{\beta E \tau(T_m)}{\kappa} \right\}^{1/2}. \quad (2)$$

Здесь $\tau = \tau_0 \exp(E/\kappa T)$ — время релаксации.

Энергия активации релаксации дается наклоном $\ln i(T)$ как функция κT в интервале температур ниже T_m .

$$\ln i(T) = \text{const} - E/\kappa T. \quad (3)$$

Все вышеизложенное относится к процессу с одним временем релаксации. Если в диэлектрике развивается n поляризационных явлений, характеризующихся различными временами релаксации, то спектр ТДП будет состоять из n полос.

Таким образом, метод ТДП может быть полезен при исследовании поляризационных явлений в ионных кристаллах и, возможно, позволит экспериментально обнаружить релаксацию диполом в щелочногалогидных кристаллах, это имеет чрезвычайно важное значение для радиационной физики ионных структур.

Нам известно ограниченное число работ, посвященных изучению термодеполяризации в щелочногалогидных кристаллах [1—5]. В этих работах приведены некоторые данные по исследованию спектров ТДП при температурах, близких к комнатной, и природа обнаруженных эффектов однозначно не доказана. Кроме того, представляет интерес провести исследования в области более низких температур. В связи с этим нами были исследованы процессы ТДП щелочногалогидных кристаллов в интервале температур от 80 до 300 К с целью выяснения спектра термодеполяризационных токов и установления природы обнаруженных пиков.

В данной статье представлены результаты проведенных измерений деполяризационных токов при линейном увеличении температуры в кристаллах KCl и KBr как «чистых», так и с примесями SrCl_2 , PbCl_2 и KOH. В качестве регистрирующего прибора использовался электрометр СП-1М с чувствительностью по току $2 \cdot 10^{-14}$ А. При проведении экспериментов в криостате поддерживался вакуум не хуже 10^{-3} тор. Температура измерялась медь-константовой термопарой и скорость линейного нагрева составляла $0,1 \text{ K c}^{-1}$.

На рис. 1 (кривая 1) и 2 изображены типичные кривые термодеполяризационных токов для чистых кристаллов KCl и KBr. Из рисунков видно, что спектры имеют сложную природу и состоят из трех полос для KCl и пяти для KBr. Известно, что в ионных кристаллах возможно установление дипольно-ориентационной поляризации, межслоевой поляризации, а также формирование объемного заряда за счет миграции точечных дефектов.

Так как исследования проводились на монокристаллических образцах, межслоевая поляризация вряд ли имеет место. Объемный заряд, как показано в работах [2, 5], формируется только при температурах, существенно выше комнатных. При комнатных и более низких температурах вклад объемного заряда в термоионные токи будет очень мал, им можно пренебречь.

Следовательно, имеет смысл рассматривать только дипольно-ориентационную поляризацию. Она может быть обусловлена различными дефектами кристаллической решетки, из которых в первую очередь следует отметить комплексы типа « Me^{++} — катионная вакансия»

($Me^{++}V_K$); ионы гидроксильной группы OH^- и ассоциаты из противоположно заряженных вакансий — диполоны ($V_a V_K$). Следует считать, что энергия активации релаксации минимальна для диполона и максимальна для комплекса $Me^{++}V_K$. Поэтому спектры ТДП для щелочногалоидных кристаллов можно разбить условно на три области: низкотемпературную (80—180 К), в которой пики тока ТДП возможно объясняются

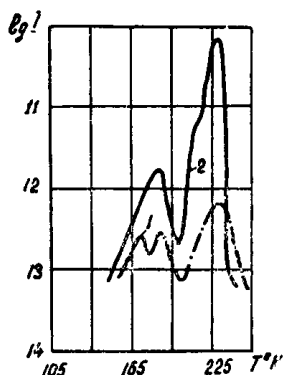


Рис. 1. Зависимость тока деполаризации от температуры для кристаллов KCl (1) и KCl + 0,25 M% SrCl₂

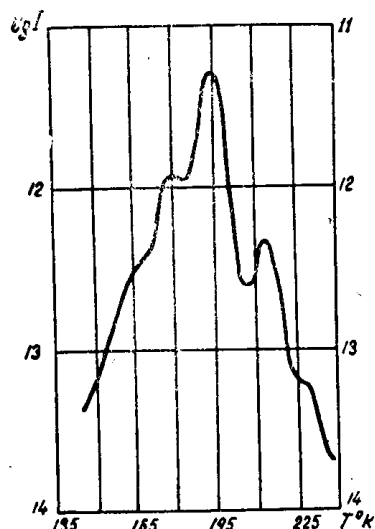


Рис. 2. Зависимость тока деполаризации от температуры для кристаллов KBr

релаксацией диполонов, область средних температур (180—190 К), в которой пики ТДП вероятнее всего обусловлены группой OH^- и высокотемпературную область (190—300 К), где должна наблюдаться диэлектрическая релаксация примесных комплексов типа $Me^{++}V_K$.

Экспериментальные данные позволили рассчитать энергии активации процессов, которые ответственны за максимумы тока ТДП в исследуемых кристаллах (табл. 1).

В работах ряда авторов [6], из измерений диэлектрических потерь, а также теоретических исследований [7] найдены энергии активации полярных образований в щелочногалоидных кристаллах. Удовлетворительное согласие полученных нами и литературных данных о величине энергий

активации поляризационных процессов в кристаллах KCl и KBr позволило предположить вероятные модели релаксаторов, ответственных за полосы ТДП (табл. 1).

Для проверки высказанных предположений проведены эксперименты с кристаллами KCl и KBr, легированными различными примесями. Введение в KCl 0,025 M% SrCl₂ (рис. 1, кривая 2) приводит к увеличению пика с $T_m = 221$ К примерно в 100 раз. Это подтверждает заклю-

Таблица

	T_m^0 К	Модель	E , эВ	E , эВ
KCl	173	$V_K V_{Cl}$	0,52	0,50 [7]
	188	OH^- ?	0,56	
	221	$Sr^{++} V_K$	0,66	0,69 [5] 0,66 [2]
KBr	166	$V_K V_{Br}$	0,49	
	182	OH^-	0,54	
	194	$Ca^{++} V_K$	0,58	
	212	$Pb^{++} V_K$	0,64	0,70 [5]
	229	$Ba^{++} V_K$	0,69	0,69 [5]

чение об ответственности за этот пик тока релаксации комплекса $\text{Sr}^{++}\text{V}_\kappa$. Факт увеличения полосы при $T_m = 173$ К с ростом концентрации двухвалентной катионозамещающей примеси в кристалле можно объяснить

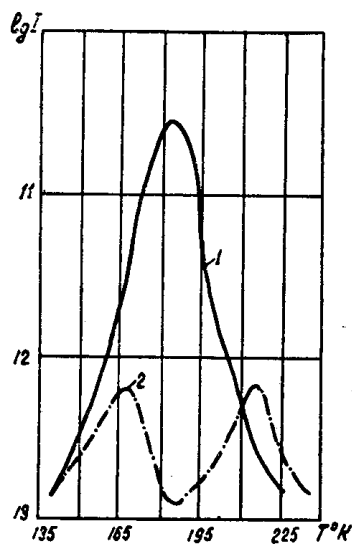


Рис. 3. Зависимость тока деполяризации от температуры для кристаллов $\text{KBr} + 0,02 \text{ M\% KOH}$ (1) и $\text{KBr} + 0,01 \text{ M\% PbCl}_2$ (2)

генерацией диполонов для устранения упругих напряжений в решетке, возникающих за счет разницы в ионных радиусах примесных и собственных катионов.

Добавление КОН в КВг сопровождается настолько резким увеличением полосы с $T_m = 182$ К, что она доминирует во всем температурном интервале (рис. 3 кривая 1). При легировании кристаллов КВг ионами свинца полоса с $T_m = 212$ К возрастает и проявляется полоса с $T_m = 166$ К (рис. 3 кривая 2).

Известно [8], что введение КОН в расплав щелочногалогидных кристаллов очищает соединения от двухвалентных катионозамещающих примесей. Поэтому при введении свинца в КВг должна уменьшаться полоса, за которую ответственна релаксация OH^- , и при введении КОН в КВг должна уменьшаться концентрация комплексов $\text{Me}^{++}\text{V}_\kappa$, что проявляется в спектрах ТДП. Хорошее совпадение значения энергии активации диполонов, рассчитанной Деккером [7], с определенной нами для полосы

с $T_m = 166$ К, позволяет предположить, что за эту полосу ответственна релаксация нейтральных пар вакансий диполонов.

Таким образом, проведенные эксперименты подтверждают предложенные нами модели релаксаторов, ответственных за появление максимумов тока деполяризации (табл. 1).

ЛИТЕРАТУРА

1. C. Bucci, R. Fieschi. Phys. Rev. Letters, 12, № 1, 1964.
2. C. Bucci, S. Riva. J. Chem. Solids, 26, № 2, 1965.
3. C. Bucci, R. Tieschi, G. Guidi. Phys. Rev., 148, № 2, 1966.
4. C. Bucci. Phys. Rev., 164, № 3, 1967.
5. Ю. М. Анненков, Г. М. Малофиев. Изв. вузов. «Физика», № 1, 1970.
6. Ю. М. Анненков. Диссертация, Томск, 1968.
7. A. Dekker. Solid State Physics. London, Macmillan, CoLTD, 1960.
8. В. А. Гришуков. Диссертация. Томск, 1968.