

УДК 537.35

А.В. ЕГРАНОВ

## ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОЛЕЙ НА РАДИАЦИОННОЕ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В КРИСТАЛЛАХ ЩЕЛОЧНО-ЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ<sup>1</sup>

Кристаллы фторидов кальция и стронция достаточной чистоты являются радиационно-стойкими материалами. Однако введение некоторых видов катионной примеси приводит к эффективному образованию собственных радиационных дефектов. В работе приводятся экспериментальные данные, которые объясняются на основании предположении о влиянии электрических полей, создаваемых заряженными катионными примесными центрами, на разделение собственных заряженных радиационных дефектов.

### Введение

В щелочных и щелочно-земельных галоидах основным каналом радиационного дефектообразования является безызлучательный распад релаксированного триплетного экситона. Достаточно хорошо изучены процессы радиационного дефектообразования, происходящие в щелочно-галоидных кристаллах [1–4]. В этих кристаллах безызлучательный распад автолокализованного экситона сопровождается образованием пары первичных нейтральных дефектов – междоузельного атома галоида (*H*-центра) и *F*-центра (анионная вакансия, захватившая электрон). Другим каналом распада релаксированного экситона является образование пары заряженных дефектов – анионной вакансии ( $\alpha$ -центр) и междоузельного иона галоида (*I*-центр). При этом предполагается, что второй канал не является первичным – вначале происходит разделение нейтральной пары дефектов (*F*–*H*-пары), а затем их перезарядка с образованием заряженных дефектов [3–5].

В основном эти процессы, несмотря на большой ряд особенностей, переносятся на радиационное дефектообразование в кристаллах щелочно-земельных фторидов [2, 6]. При комнатной температуре все кристаллы щелочно-земельных фторидов достаточной чистоты являются радиационно-стойкими материалами. При азотной температуре неактивированные кристаллы фтористого кальция и стронция также достаточно радиационно стойки по сравнению с щелочно-галоидными кристаллами. Однако радиационное окрашивание при 77 К кристаллов фтористого бария приводит к эффективному образованию *F*- и  $V_k$ -центров [7]. Причина радиационной стойкости щелочно-земельных фторидов заключается в низкой эффективности разделения первичной нейтральной пары дефектов (*F*–*H*-пары). Наиболее радиационно-стойкими из щелочно-земельных фторидов показали себя кристаллы фтористого кальция. В основном стабильные радиационные дефекты, образующиеся в этих кристаллах, – заряжены. Этими дефектами являются *F*-центры, возмущенные междоузельными ионами фтора, и  $V_k$ -центры [2]. Это указывает на то, что в отличие от щелочно-галоидных кристаллов, в которых разделяются нейтральные *F*–*H*-пары, в щелочно-земельных фторидах происходит разделение заряженных  $\alpha$ –*I*-пар. В отличие от щелочно-галоидных кристаллов, которые обладают слабой ионной проводимостью, связанной в основном с катионной подрешеткой, щелочно-земельные фториды являются суперионными проводниками, в которых проводимость связана с парой антифренкелевских дефектов – анионная вакансия и междоузельный ион фтора ( $\alpha$ –*I*-пара) [8]. Это указывает на то, что в отличие от радиационно-созданной нейтральной *F*–*H*-пары, которая не может эффективно разделиться, нерадиационная собственная  $\alpha$ –*I*-пара заряженных дефектов эффективно разделяется.

На разделение заряженных пар должно оказывать существенное влияние наличие локальных электрических полей. Источниками таких полей могут быть заряженные точечные дефекты, оптические колебания решетки, дислокации и другие нарушения решетки.

Еще одной особенностью щелочно-земельных фторидов по сравнению с щелочно-галоидными кристаллами является значительное увеличение радиационной окрашиваемости кристаллов фторидов щелочно-земельных металлов при введении некоторых видов катионной примеси, несмотря на то, что образование собственных радиационных дефектов связано с анионной подрешеткой.

<sup>1</sup> Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 07-02-01057а).

В статье рассматривается ряд экспериментальных данных, как собственных, так из литературных источников, указывающих на влияние локальных электрических полей, связанных с нарушениями решетки, на радиационное образование собственных дефектов в щелочно-земельных фторидах.

**Влияние электрического поля на разделение заряженных дефектов**

Влияние электрического поля на диффузию заряженных дефектов впервые было рассмотрено Френкелем [9]. Взаимодействие между заряженными  $\alpha$ -I-парами является чисто кулоновским, и энергия этого взаимодействия равна:  $U = -\frac{e^2}{\epsilon r}$ , где  $r$  – расстояние между зарядами, а  $\epsilon$  – статическая диэлектрическая постоянная. Зависимость представлена кривой 1 на рис. 1. Если поместить эту пару заряженных дефектов в однородное электрическое поле, то энергия взаимодействия бу-

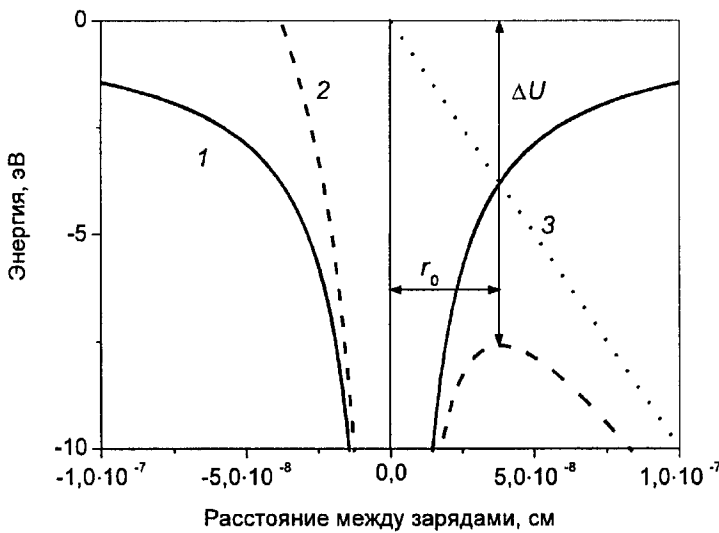


Рис. 1. Понижение энергетического барьера для разделения  $\alpha$ -I-пар в электрическом поле ( $\epsilon = 1$ )

дет определяться выражением  $U_1 = -\frac{e^2}{\epsilon r} - eEr$ , где  $E$  – напряженность электрического поля. Эта зависимость представлена кривой 2 на рис. 1. Кривой 3 на этом рисунке представлен второй член в уравнении  $U_1 = -\frac{e^2}{\epsilon r} - eEr$ , к которому асимптотически приближается кривая 2 при увеличении расстояния между заряженными дефектами. Понижение энергетического барьера для разделения заряженных дефектов определяется выражением  $\Delta U = 2\sqrt{\frac{e^3 E}{\epsilon}}$ , при этом расстояние между иона-

ми равно  $r_0 = \sqrt{\frac{e}{\epsilon E}}$ . Эти величины для различных напряженностей электрического поля представлены в таблице.

**Понижение энергетического барьера  $\Delta U$  при различных напряженностях электрического поля  $E$  при  $\epsilon = 10$**

$E$ , в/см	$r_0$ , Å	$\Delta U$ , эВ
$10^5$	40	0,076
$10^6$	12	0,25
$10^7$	4	0,76

Из таблицы видно, что при напряженностях электрического поля выше  $10^5$  в/см величина понижения энергетического барьера при разделении заряженных пар дефектов сравнима с величиной кулоновского взаимодействия ближайших  $\alpha$ -I-пар, которая имеет величину порядка 1 эВ.

Источниками электрических полей в ионных кристаллах могут быть заряженные точечные дефекты, оптические колебания решетки, дислокации и другие нарушения решетки. Значительные электрические поля в ионных кристаллах связаны с оп-

тическими колебаниями решетки. По разным оценкам эта величина может составлять от  $10^5$  до  $10^7$  В/см [10, 11]. Одиночный заряженный дефект в соседнем узле создает напряженность электрического поля, имеющую громадную величину – порядка  $10^8$  В/см и выше. Если такой узел равномерно окружить заряженными дефектами, то поле в узле будет иметь нулевую напряженность. Однако заряженные дефекты создаются случайным образом и подчиняются распределению Пуассона и характеризуются эффективным электрическим полем. Эффективное электрическое поле, создаваемое заряженными центрами с типичной концентрацией дефектов  $10^{17}$ – $10^{18}$  см<sup>-3</sup>, имеет величину  $10^4$ – $10^5$  В/см [11, 12]. Близкую величину дает экспериментальная оценка напряженности электрического поля по инфракрасному поглощению, стимулированного заряженными дефектами, в  $\gamma$ -облученных кристаллах пара-водорода [13].

Ниже будут рассмотрены экспериментальные результаты из литературных данных и собственные исследования, которые трактуются нами как стимуляция локальными электрическими полями, создаваемыми заряженными катионными примесными центрами, разделения собственных радиационных заряженных дефектов ( $\alpha$ -I-пар).

### Трехвалентная примесь – фотохромные центры

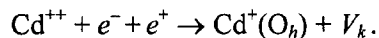
Трехвалентные ионы редких земель в решетке флюорита замещают двухвалентные ионы щелочно-земельного металла. Компенсатором избыточного заряда служит междуузельный ион фтора, который может занимать несколько положений.

Трехвалентные ионы Y, La Ce, Gd, Tb, Lu, имеющие низкий третий потенциал ионизации, не восстанавливаются в процессе радиационного окрашивания до двухвалентного состояния, а образуют фотохромные центры, в состав которых входит трехвалентный ион, анионная вакансия и один или два электрона [6, 14]. Радиационное образование анионных вакансий в этих кристаллах, т.е. собственных радиационных дефектов, является неожиданным результатом, и до настоящего времени механизмы, приводящие к такому образованию, в литературе не были рассмотрены. Радиационное окрашивание кристаллов фторидов кальция и стронция, активированных трехвалентными редкоземельными ионами, имеющими более высокий третий потенциал ионизации, не приводит к образованию анионных вакансий.

Фотохромные центры эффективно образуются в CaF<sub>2</sub>, менее эффективно в SrF<sub>2</sub> и не образуются в BaF<sub>2</sub> (см. [15], а также статью Т.Ю. Сизовой, Е.А. Раджабова, В.Ф. Ивашечкина на с. 296–305 этого номера).

### Восстановленные примесные центры в кристаллах, активированных двухвалентными ионами цинка или кадмия

Двухвалентные ионы кадмия и цинка замещают двухвалентные ионы щелочного металла и находятся в кубическом окружении ( $O_h$ ). Эти ионы являются эффективными ловушками для электронов, поэтому при радиационном окрашивании при 77 К происходит их восстановление до одновалентного состояния, а дырка локализуется в виде  $V_k$ -центра:



Однако нагревание до комнатной температуры (или радиационное окрашивание при 295 К) приводит к понижению симметрии, которое проявляется в расщеплении полосы поглощения (рис. 2). Понижение симметрии восстановленного примесного центра до  $C_{3v}$  связано с присоединением возмущающего дефекта – анионной вакансии. Происходит и дальнейшее понижение симметрии до  $C_{2v}$ , связанное с присоединением двух анионных вакансий и расщеплением полосы поглощения на три компонента, имеющие приблизительно равные интенсивности. Восстановленные до одновалентного состояния примесные центры кадмия и цинка с симметрией  $C_{3v}$  и  $C_{2v}$ , имеющие в ближайшем окружении одну или две анионные вакансии, эффективно образуются только в кристаллах фтористого кальция и стронция [16, 17].

В кристаллах фтористого бария с примесью кадмия в основном удается обнаружить восстановленные до одновалентного состояния ионы кадмия только в кубическом окружении [18,19]. Однако в некоторых случаях получают кристаллы, в которых рентгеновское облучение при комнатной температуре приводит к образованию одновалентных ионов кадмия, имеющих две полосы поглощения с максимумами около 3,4 и 4 эВ и соотношением интенсивностей 1:2 соответственно. Эти центры похожи на центры  $Cd^+(C_{3v})$ , наблюдаемые в кристаллах фтористого кальция и

тронция. Кристаллы фтористого бария, активированные двухвалентными ионами цинка, пока поучить не удалось, несмотря на многочисленные попытки.

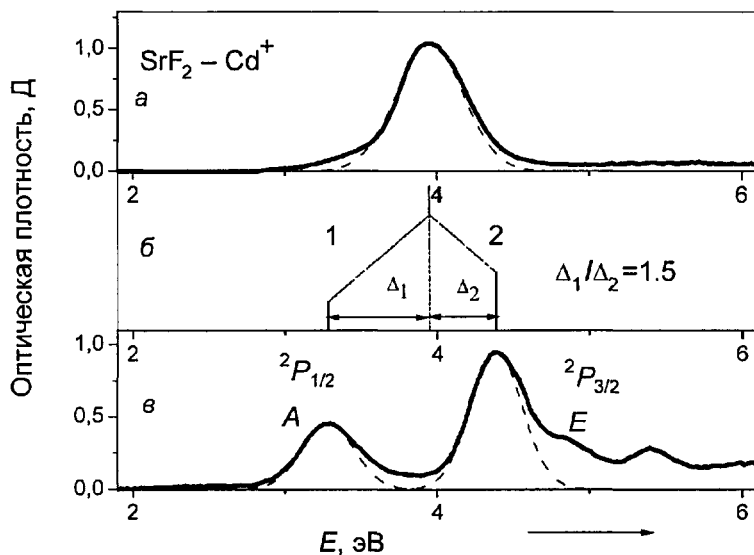


Рис. 2. Расщепление  $p$ -состояния  $Cd^+$  иона, связанного с понижением симметрии центра

### Кристаллы, активированные одновалентными ионами натрия и калия

Одновалентные ионы Na или K в решетке щелочно-земельных фторидов замещают двухвалентные ионы щелочно-земельного металла. Компенсатором избыточного заряда служит анионная вакансия, находящаяся в ближайшем окружении ионов одновалентного металла. При радиационном окрашивании таких кристаллов при низких температурах следовало ожидать простого захвата электрона анионной вакансией с образованием  $F_A(Na)$  и локализации дырки в виде  $V_k$ -центров. И действительно, такой процесс имеет место. При нагревании выше температуры подвижности дырок следовало ожидать рекомбинацию этих центров. Однако при таком нагревании в кристаллах  $CaF_2-Na$  происходит 100%-е преобразование  $F_A(Na)$  в  $F_{2A}^+(Na)$ -центры по реакции [20]:  $F_A(Na) + \alpha \rightarrow F_{2A}^+(Na)$ , указывающее на то, что при радиационном окрашивании создаются анионные вакансии.

Эффективное радиационное образование дополнительно к  $F_A(Na)$ -центрам анионных вакансий ( $\alpha$ -центров) является неожиданным. Более того, полное преобразование  $F_A(Na)$ -центров в  $F_{2A}^+(Na)$ -центры возможно только в том случае, если анионные вакансии образуются в ближайшей окрестности от  $F_A$ -центров, т.е.  $F_A$ - $\alpha$ -пары коррелированы. Радиационное окрашивание кристаллов  $CaF_2-Na$  при комнатной температуре приводит к образованию только  $F_{2A}^+(Na)$ -центров (рис. 3).

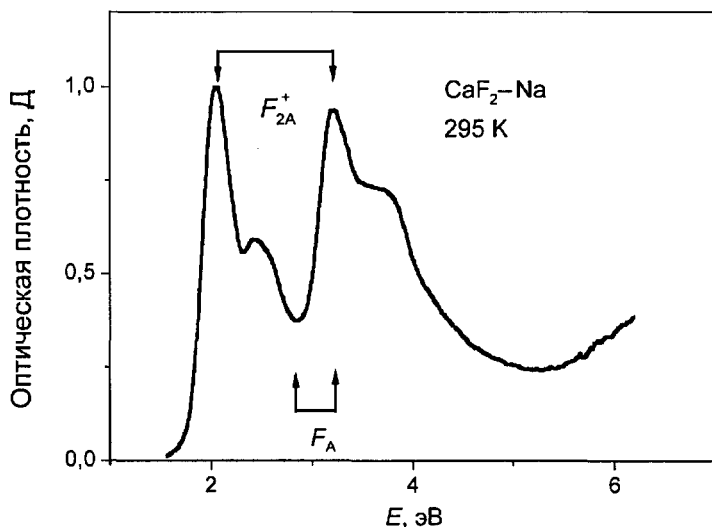


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов  $CaF_2-Na$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К

Следует отметить, что в щелочно-галогидных кристаллах ситуация, при которой имеются  $F_2^+$ -центры, но нет  $F$ -центров, совершенно невероятна.

В кристаллах  $\text{SrF}_2\text{-Na}$  происходят похожие процессы. Однако полного преобразования  $F_A(\text{Na})$ - в  $F_{2A}^+(\text{Na})$ -центры не наблюдается и в кристаллах, облученных рентгеновским излучением, при комнатной температуре наряду с  $F_{2A}^+(\text{Na})$ -центрами наблюдаются и  $F_A(\text{Na})$ -центры (рис. 4). В основном аналогичные процессы происходят в этих кристаллах, активированных одновалентными ионами калия.

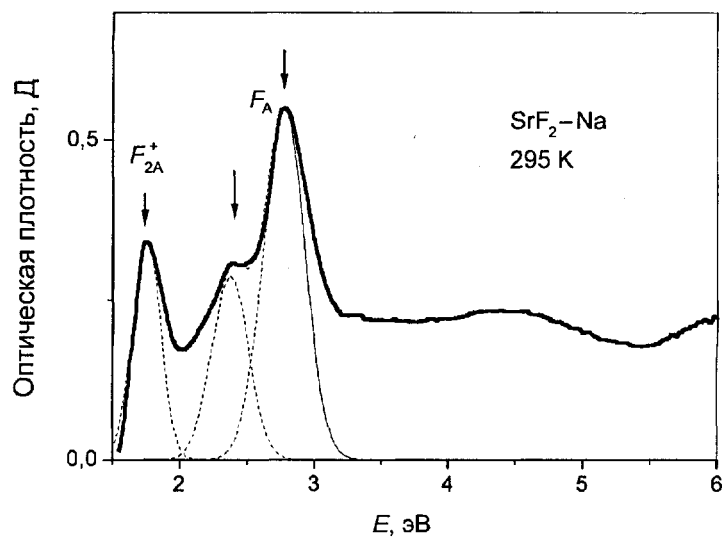


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Na}$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К

Получить кристаллы фтористого бария, активированные ионами натрия, довольно трудно, и нам это сделать не удалось. Однако и в кристаллах  $\text{BaF}_2$ , активированных одновалентными ионами калия, радиационное окрашивание при комнатной температуре значительно менее эффективно создает рассмотренные выше центры окраски, чем в кристаллах фтористого кальция и стронция.

### Заключение

В кристаллах фторидов кальция и стронция, активированных рассмотренными выше катионными примесями, радиационное окрашивание приводит к эффективному образованию анионных вакансий (т.е. собственных радиационных дефектов), эффективность радиационного создания которых в «чистых» кристаллах крайне низка. Это предполагает, что физика процессов, протекающих в кристаллах щелочно-земельных фторидов, для трех рассмотренных примесей одинакова и связана со стимуляцией разделения радиационных собственных заряженных дефектов при введении катионной примеси. Тот факт, что создание анионных вакансий, которые входят в состав примесного центра, не сопровождается эффективным образованием  $F$ -центров, указывает на то, что образование анионных вакансий происходит в окрестности заряженной примеси, несмотря на то, что во многих случаях для присоединения анионной вакансии к примеси требуется термическая активация.

Для всех рассмотренных примесей наиболее эффективно радиационные процессы создания анионных вакансий протекают в кристаллах фтористого кальция. Наименее эффективно или совсем не создаются примесные центры, в состав которых входит анионная вакансия, — в кристаллах фтористого бария. Для «чистых» кристаллов зависимость обратная — кристаллы фтористого кальция наиболее радиационно стойки.

Образование анионной вакансии около примесного центра связано с его зарядовым состоянием относительно решетки, что создает вокруг него локальное электрическое поле, которое стимулирует разделение собственных заряженных радиационных дефектов ( $\alpha$ - $I$ -пар).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
2. Song K.S. and Williams R.T. Self-trapped excitons. Springer series in solid state sciences. V. 105 / ed. M. Cardona. – Berlin: Springer Verlag, 1993. – 396 p.
3. Itoh N. and Stoneham A.M. Materials Modification by Electronic Excitation. – Cambridge: Cambridge University Press, 2001.
4. Itoh N. and Tanimura K. // J. Phys. Chem. Solids. – 1990. – V. 51. – P. 717.
5. Smoluchowski R., Lazareth O.W., Hatcher R.D., and Dienes G. // J. Phys. Rev. Lett. – 1971. – V. 27. – P. 1288.
6. Crystals with fluorite structure. electronic, vibrational, and defect properties / ed. W. Hayes. – Oxford: Clarenton Press, 1974.
7. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., et al. // Radiat. Eff. Defects Solids. – 2002. – V. 157. – P. 715.
8. Hull S. // Rep. Prog. Phys. – 2004. – V. 67. – P. 1233.
9. Frenkel J. // Phys. Rev. – 1938. – V. 54. – P. 647.
10. Bennett H.S. and Stoneham A.M. // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 6. – P. 3086.
11. Dow J.D. and Redfield D. // Phys. Rev. B. – 1972. – V. 5. – P. 594.
12. Redfield D. // Phys. Rev. – 1963. – V. 130. – P. 914.
13. Momose T., Kerr K.E., Weliky D.P., et al. // J. Chem. Phys. – 1994. – V. 100. – P. 7840.
14. Staebler D.L. and Schnatterly S.E. // Phys. Rev. B. – 1971. – V. 3. – P. 516.
15. O'Connor J.R. and Chen J.H. // Phys. Rev. – 1963. – V. 130. – P. 1790.
16. Егранов А.В., Раджабов Е.А., Непомнящих А.И. и др. // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 1672.
17. Egranov A.V., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F., et al. // J. Phys.: Condens. Matter. – 2008. – V. 20. – P. 465213.
18. Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., et al. // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A. – 2005. – V. 537. – P. 27.
19. Springs M., Veispals A., Kulis P., et al. // Proc. Int. Conf. on Inorganic Scintillators and their Applications «SCINT95». – Amsterdam: Delft University Press, 1996. – P. 403.
20. Tijero J.M.G. and Jaque F. // Phys. Rev. B. – 1990. – V. 41. – P. 3832.

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН, г. Иркутск, Россия

Поступила в редакцию 02.11.09.