

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 535.34 : 548.0

УЧАСТИЕ ДИПОЛОНОВ
В ДВУХСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ
ФОТОХИМИЧЕСКОГО ОКРАШИВАНИЯ
ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ

Г. А. Розман

Обсуждаемые в литературе механизмы рентгеновского окрашивания щелочно-галоидных кристаллов (ЩГК) [1] обладают определенными недостатками [1, 2]. Особая трудность встречается при объяснении возникновения F -центров в ЩГК при облучении их низко энергетическим излучением, не способным непосредственно создавать галоидные вакансии. Вместе с тем эксперимент свидетельствует о том, что и в этом случае рентгенизация кристалла приводит к расширению его кристаллической решетки и соответственно к уменьшению плотности облучаемого образца [3].

Винецким [4] было предложено новое объяснение процесса окрашивания рентгенизованных ЩГК, основанное на термодинамических свойствах кристалла с лишним электроном (или дыркой). Далее при уточнении механизма образования вакансий, предложенного в работе [4], будет раскрыто участие диполонов (нейтральных пар вакансий) в двухстадийном процессе рентгеновского окрашивания ЩГК.

Рентгеновое (в том числе и низко энергетическое) излучение способно создавать в кристалле «свободные» электроны, электрическое поле которых, деформируя кристаллическую решетку, может при благоприятных условиях «выдавить» галоидный ион из его положения в узле. Такой флуктуационный процесс хотя и требует подвода большого количества энергии, но термодинамически выгоден, так как возникающий дефект решетки значительно повышает конфигурационную энтропию кристалла, что и приводит к понижению его свободной энергии. Представляется более вероятным, что этот процесс идет вблизи другого дефектного места решетки, например, по соседству с вакансией щелочного металла, где связь галоидного иона существенно ослаблена, к тому же электрическое поле отрицательного эффективного заряда вакансии щелочного металла будет способствовать «выдавливанию» галоидного иона. Диполон, возникший из двух разноименных вакансий, оказавшихся в соседних узлах кристаллической решетки, захватывая свободный электрон, превращается в H' -центр [5]. Будучи энергетически менее устойчивым, чем F -центр, H' -центр может диссоциировать, в частности, на F -центр и вакансию щелочного материала [5]. Таким образом, процесс окрашивания рентгенизованных ЩГК в соответствии с общим взглядом [6] рассматривается как динамический процесс, при котором происходит взаимное превращение различных центров окраски.

Предлагаемый механизм рентгенизации ЩГК позволяет понять не только их F -окрашивание под воздействием низко энергетического излучения, но также и двухстадийность этого процесса: в начальный период окрашивания концентрация F -центров обусловлена преимущественно имеющимися в кристалле равновесными вакансиями галоида, так как возникающие в процессе рентгенизации галоидные вакансии, образуя, например, H' -центры, не участвуют в создании F -центров. В дальнейшем, когда кристалл насытится H' - и другими сложными центрами, образующимися в первый период окрашивания, наступает второй период окрашивания, обусловленный интенсивностью рентгеновского облучения.

В подтверждение вышеприведенным рассуждениям произведем расчеты, которые докажут энергетическую выгодность образования H' -центра в кристалле, содержащем дополнительный свободный электрон. Взаимодействуя с кристаллической решеткой, этот электрон может образовать поляронное состояние. При этом свободная энергия единицы объема кристалла изменится на величину

$$\Delta F_n = -\varepsilon_n - kT \ln W, \quad (1)$$

где k — постоянная Больцмана, ε_n — энергия поляронного состояния, отсчет которой ведется от дна зоны проводимости, W — плотность состояний для свободного электрона на дне зоны проводимости.

При локализации свободного электрона на дополнительном диполоне, возникшем в решетке в процессе «выдавливания» галоидного иона электрическим полем этого электрона и соседней вакансии щелочного металла, изменение свободной энергии того же образца кристалла запишется так:

$$\Delta F_g = E - E_g - \varepsilon_0 + 6kT \ln \frac{N_g + 1}{N - N_g}, \quad (2)$$

где E — энергия образования дополнительных дефектов по Шоттки, E_g — энергия связи вакансий в диполоне, ε_0 — энергия связи электрона в H' -центре, N — число пар ионов в единице объема кристалла, N_g — равновесное число диполонов. При выводе формулы (2) учтена возможность различной ориентации диполонов в решетке ЩГК.

Определим область температур, в которой энергетически выгоден процесс образования H' -центра. Для этого необходимо, чтобы выполнялось условие

$$\Delta F = (\Delta F_g - \Delta F_n) < 0. \quad (3)$$

Элементарные преобразования формул (1) ÷ (3) приводят к следующему неравенству:

$$kT > \frac{E - E_g - \varepsilon_0 + \varepsilon_n}{260}, \quad (4)$$

откуда следует, что образование H' -центра энергетически выгодно при температурах $T > 27^\circ \text{ К}$. При количественном расчете были использованы следующие числовые данные:

$$E = 2.5 \text{ эВ [4]}, \quad N = 10^{22} \text{ см}^{-3} [4], \quad W = 10^{19} \text{ см}^{-3} [4], \quad \varepsilon_n = 0.2 \text{ эВ [4]}, \quad \varepsilon_0 = 1.2 \text{ эВ [7]},$$

$$E_g = 0.9 \text{ эВ [8]}, \quad N_g = 6N^2 \exp - \left(\frac{2E - E_g}{kT} \right) [8], \quad N_g \ll N.$$

Автор работы [4], производя аналогичные расчеты для случая образования F -центров при локализации дополнительного свободного электрона на созданной им вакансии галоида, получил для нижней температурной границы предлагаемого им процесса величину 150° К . Сравнение этой и полученной в данной работе граничной температуры указывает на то, что при низких температурах образование H' -центров является преобладающим. В области комнатных и более высоких температур оба процесса должны конкурировать друг с другом. Вместе с тем необходимо учесть и результаты работ [5, 7], в которых показано, что в процессе нагрева или дальнейшего облучения кристалла H' -центры распадаются по нескольким каналам, в том числе и с образованием F -центров и вакансий щелочного металла. Этот процесс позволяет объяснить вторую стадию F -окрашивания рентгенизованных ЩГК, при которой окрашивание обусловлено не имеющимися в кристалле термодинамическими вакансиями, а галоидными вакансиями, возникающими в кристалле при его облучении, а так же и при облучении низко энергетическим излучением.

Литература

- [1] А. А. Воробьев. Центры окраски в ЩГК, кн. II, 37. Изд. Томского унив., 1968.
- [2] D. Dexter. Phys. Rev., 118, 934, 1960.
- [3] K. Sakaguchi, T. Suita. Techn. Rept. Osaka Univ., 2, 177, 1952.
- [4] В. Л. Винецкий. Сб. «Радиационная физика неметаллических кристаллов», 30. Изд. «Наукова думка», Киев, 1967.
- [5] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Опт. и спектр., 21, 178, 1966; 27, 625, 1969; Уч. зап. ЛГПИ им. А. И. Герцена, 303, 81, 1966.
- [6] Ч. Б. Луцник, М. А. Эланго. Тр. ИФА АН ЭССР, 26, 103, 1964.
- [7] С. В. Измайлов, Г. А. Розман. Сб. «Проблемы теоретической и экспериментальной физики». 75. Л., 1966.
- [8] Ван Бюрен. Дефекты в кристаллах. ИЛ, М., 1962.

Поступило в Редакцию 31 августа 1972 г.