

ТЕРМИЧЕСКАЯ УСТОЙЧИВОСТЬ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ MF₂

В. М. Лисицын, Л. А. Лисицына, М. И. Калинин,
В. М. Рейтеров и В. А. Федоров

Исследована термическая устойчивость широкого круга примесных и собственных дефектов кристаллов MF₂ (M=Ca, Sr, Ba, Mg) в зависимости от дозы облучения жесткой радиацией и концентрации примеси.

Нагревание облученных кристаллов приводит к освобождению электронов и дырок с центров захвата, активации движения точечных дефектов или продуктов их диссоциации. Результатом этих процессов является разрушение и преобразование радиационных дефектов, сопровождающиеся люминесценцией.

Изучение термического отжига дефектов и термолюминесценции (ТЛ) облученных кристаллов MF₂ (M=Ca, Sr, Ba, Mg) дало нам возможность выявить следующие закономерности протекания этих процессов.

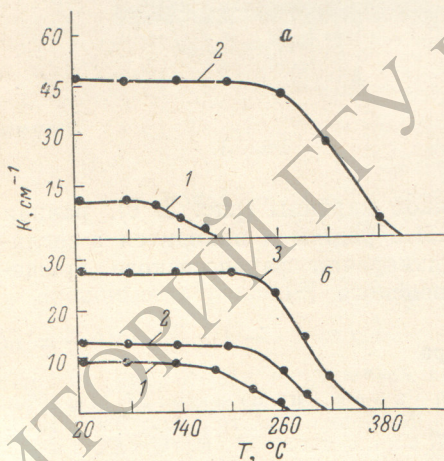


Рис. 1. Кривые термического отжига.

a — полосы 620 нм в кристаллах CaF₂+0.3 М% SmF₃, облученных электронами с $E=1.2$ МэВ дозами $7 \cdot 10^7$ рад (1) и $8.8 \cdot 10^8$ рад (2); *б* — полосы 590 нм в кристаллах CaF₂ с примесью HoF₃ — 0.03 М% (1), —0.1 М% (2), —0.3 М% (3), облученных дозой $8.8 \cdot 10^8$ рад.

Условия отжига: нагрев до температуры T , выдержка при этой температуре 30 мин, охлаждение и измерение при ТК.

1. Термическая устойчивость наведенных облучением при комнатной температуре (ТК) радиационных дефектов увеличивается с ростом дозы облучения. Пример зависимости термической устойчивости Sm²⁺-центров от дозы облучения в кристаллах CaF₂ приведен на рис. 1, *a*. Подобные результаты получены нами для восстановленных РЗ ионов и фотохромных центров в кристаллах CaF₂ с примесями Y, Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm и для F- и M-центров в кристаллах MgF₂.

В кристаллах SrF₂ и BaF₂, предварительно облученных дозами 10^{10} рад, отжиг радиационных дефектов происходит полностью при температурах 460 и 440 К соответственно, тогда как при меньших дозах облучения ($<10^8$ рад) дефекты разрушаются уже при ТК.

2. Термическая устойчивость наведенных облучением при ТК радиационных дефектов возрастает с увеличением в кристаллах CaF₂ концентрации РЗ примеси (Ce, Pr, Nd, Eu, Gd, Dy, Ho, Tm) (рис. 1, *б*).

3. Пики ТЛ кристаллов соответствуют областям максимальной скорости изменения концентрации радиационных дефектов. С ростом дозы облучения соотношение между пиками ТЛ изменяется в пользу высоко-

температурных. На рис. 2 на примере кристалла $\text{CaF}_2 - 0.003 \text{ M\% YF}_3$ показаны изменения с ростом дозы облучения в спектре ТЛ.

Таким образом, термическая устойчивость радиационных дефектов зависит от дозы облучения и концентрации РЗ примеси. Это явление не связано с типом вводимых облучением электронных центров (PZ^{2+} , фотохромные центры, собственные F-агрегатные центры), так как характерные значения температур отжига определяются химическим составом кристалла, но не видом отжигающихся электронных центров. Последнее является аргументом в пользу дырочной природы процесса отжига дефек-

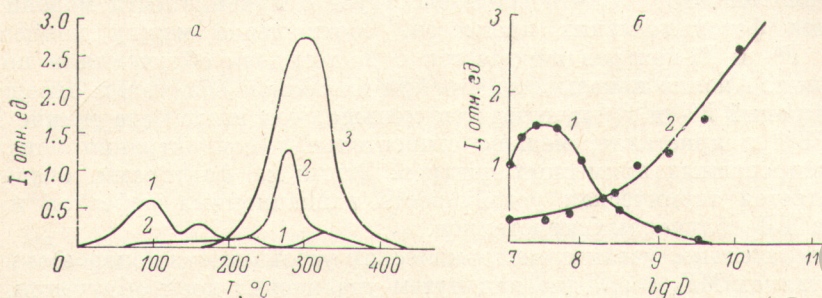


Рис. 2.

а — ТЛ кристалла $\text{CaF}_2 + 0.003 \text{ M\% YF}_3$, облученного дозами $1.1 \cdot 10^8$ рад (1), 2.0×10^9 рад (2), $8.2 \cdot 10^{10}$ рад (3); б — дозовая зависимость интенсивности пика ТЛ при $(100+100)^\circ\text{C}$ (1) и $(280+310)^\circ\text{C}$ (2). Скорость нагревания образцов 6 K/мин .

тов и хорошо согласуется с известными заключениями о дырочной природе ТЛ облученных при ТК кристаллов MF_2 [1-3].

Структура дырочных центров, наводимых облучением в MF_2 при комнатной температуре, неизвестна, однако вполне разумным кажется предположение о том, что такими центрами могут быть атомы и нейтральные молекулы фтора в междоузлиях [1, 4]. В пользу этого предположения говорят следующие факты: 1) дырочные центры, стабильные выше ТК, непарамагнитны [5]; 2) в кристаллах MF_2 доминирующими являются дефекты по Френкелю в анионной подрешетке [6, 7], междоузельная компонента которых является эффективной ловушкой дырок; 3) в кристаллах CaF_2 , легированных примесями редких земель, компенсация избыточного заряда трехвалентных примесей осуществляется ионами фтора в междоузлиях [8], которые, очевидно, являются доминирующими центрами захвата дырок при облучении; 4) образование молекулы фтора из двух атомов понижает энергию системы почти на 1.5 эВ [9].

Зависимость термической устойчивости радиационных дефектов от дозы облучения и концентрации РЗ ионов может быть объяснена существованием в кристалле двух стабильных дырочных центров, структурными элементами которых являются атом (F^0) и молекула фтора (F_2^0) в междоузлии. Изменение соотношения дырочных центров в пользу F_2^0 с увеличением дозы облучения должно соответствовать увеличению устойчивости центров окраски.

Нами проведен анализ фотохимических реакций восстановления примесей в системе $\text{CaF}_2 + \text{PZ}^{3+}$ путем численного решения соответствующей системы дифференциальных уравнений на ЭВМ по модели: восстано-

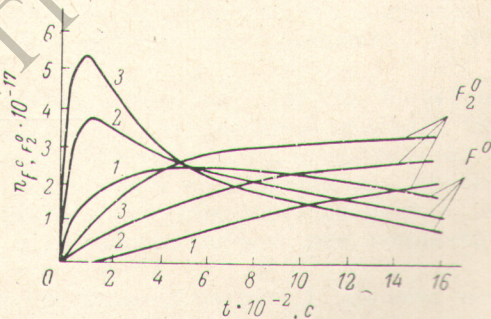


Рис. 3. Кинетические кривые накопления F^0 - и F_2^0 -центров, полученные в результате расчета при следующих соотношениях кубических (PZ^{3+}) и локально компенсированных центров (PZ^{3+}F^-).

1 — 0.05, 2 — 1, 3 — 19. Концентрация примеси PZ^{3+} в CaF_2 взята равной $2 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

ние ионов PZ до двухвалентного состояния возможно как при захвате электрона на ионе в кубическом окружении, так и при стимулированной полем радиации диссоциации локально компенсированного примесного центра; дырки могут захватываться междоузельными ионами F^- и F_2^- , а также на PZ^{2+} ; электроны — на PZ^{3+} и дырочных центрах F^0 , F_2^0 ; атомы фтора (F^0) подвижны и могут взаимодействовать с F^0 , F^- , PZ^{2+} , PZ^{3+} . Полученные из расчета зависимости изменения концентрации F^0 - и F_2^0 -центров от времени облучения представлены на рис. 3. Вид кривых накопления F^0 -центров и изменения ТЛ при $(100-110)^\circ C$ с ростом дозы облучения аналогичны, что свидетельствует о приемлемости модели для описания фотохимических процессов. Соотношение между концентрациями F^0 - и F_2^0 -центров изменяется с ростом дозы облучения в пользу последних. Анализ показывает, что при изодозном облучении отношение концентраций F^0 - и F_2^0 -центров тем меньше, чем выше содержание примеси PZ^{3+} в кристалле, меньше относительная концентрация локально компенсированных примесных центров. Этими же факторами, очевидно, определяется термическая устойчивость радиационных дефектов и вид кривых ТЛ облученных кристаллов.

Следовательно, увеличение термической устойчивости центров окраски в кристаллах MF_2 возможно как путем увеличения дозы облучения, так и введением слабо связанных с дефектами решетки ионов фтора в междоузлия.

Литература

- [1] J. L. Merz, P. S. Pershan. *Phys. Rev.*, 162, 217, 1967.
- [2] В. А. Архангельская. *Опт. и спектр.*, 16, 628, 1964; 18, 92, 1965.
- [3] С. Х. Батыгов. *Тр. ФИАН СССР*, 60, 131, 1972.
- [4] В. М. Лисицын, В. Л. Моргунов, В. А. Федоров. *Изв. вузов, физика*, 11, 115, 1973.
- [5] W. Hayes, D. L. Kirk, G. P. Summers. *Sol. St. Comm.*, 7, 1061, 1969.
- [6] C. R. A. Catlow, M. L. Norgett. *J. Phys.*, C6, 1325, 1973.
- [7] В. В. Горлач, В. М. Лисицын. *Изв. вузов, физика*, 5, 125, 1976.
- [8] В. В. Осико. *ФТТ*, 7, 1294, 1965.
- [9] Г. Грей. *Электроны и химическая связь*. Мир., М., 1967.

Поступило в Редакцию 6 января 1977 г.