

# Радиационное дефектообразование в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка

© А.В. Егранов, Е.А. Раджабов, А.И. Непомнящих, В.Ф. Ивашечкин, И.Е. Васильева

Институт геохимии им. А.П. Виноградова Сибирского отделения Российской академии наук, 664033 Иркутск, Россия

E-mail: alegra@igc.irk.ru

Показано, что в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка, ионизирующее излучение восстанавливает примесные ионы до одновалентного состояния. При этом одновалентный ион окружен восемью эквивалентными ионами фтора и имеет кубическую симметрию  $O_h$ . Обнаружено, что при комнатной температуре происходит последовательное понижение симметрии центра сначала до  $C_{3v}$  и далее до  $C_{2v}$  за счет присоединения к ближайшему окружению примесного одновалентного иона одной или двух анионных вакансий соответственно, т.е. собственных дефектов, которые в неактивированных кристаллах фтористого стронция и кальция не образуются. Предполагается, что образование стабильных собственных дефектов происходит путем разделения пар анионная вакансия–междоузельный фон фтора в электрических полях, создаваемых восстановленными ионами примеси. Электрическое поле, создаваемое таким примесным дефектом, понижает энергетический барьер для термического разделения заряженных собственных дефектов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 07-02-01057а).

PACS: 78.40.Na, 78.55.Nx

## 1. Введение

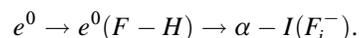
К настоящему времени достаточно хорошо изучены процессы распада электронных возбуждений, приводящие к созданию собственных радиационных дефектов в анионной подрешетке кристаллов щелочных галоидов. Основным каналом безызлучательного распада релаксированного экситона в этих кристаллах является образование пары нейтральных дефектов — анионная вакансия, захватившая электрон, и междоузельный атом галоида (F-, H-центры соответственно). Значительно менее эффективно образуются пары заряженных дефектов — анионная вакансия и междоузельный ион галоида ( $\alpha$ -, I-центры соответственно). При этом создание стабильных собственных дефектов включает два этапа — непосредственно образование ближайшей пары и последующее разделение отдельных дефектов этой пары на достаточно большое расстояние друг от друга, предотвращающее их взаимную рекомбинацию [1,2].

Менее понятны процессы радиационного дефектообразования в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Было обнаружено, что все кристаллы щелочно-земельных фторидов достаточной чистоты радиационно устойчивы при комнатной температуре, а при 77 К в кристаллах фтористого кальция и стронция радиационное окрашивание создает по крайней мере на два-три порядка меньше дефектов, чем в большинстве щелочных галоидов, при этом наиболее радиационно устойчивыми показали себя кристаллы фтористого кальция [3,4].

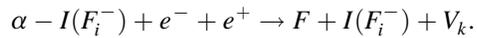
Образование радиационных дефектов в этих кристаллах, так же как в щелочных галоидах, связано с безызлучательным распадом триплетных экситонов  $e^0$ .

Структура экситона в этих кристаллах по данным оптически детектируемого магнитного резонанса близка к конфигурации F+H [5,6], в отличие от конфигурации  $V_k + e$  в щелочных галоидах [7,8]. Несмотря на то что в щелочно-земельных фторидах радиационно созданная пара близкорасположенных дефектов состоит из F- и H-центров, на определенном этапе разделения этих дефектов образуются стабильные  $V_k$ - (автолокализованная дырка) и F-центры, которые и наблюдаются экспериментально, а также междоузельные ионы фтора. При этом междоузельные ионы фтора проявляют себя в виде возмущения, оказываемого на F-центр [2].

Эффективность радиационного дефектообразования в неактивированных кристаллах  $BaF_2$  при 77 К по крайней мере на один-два порядка превышает эффективность образования радиационных дефектов в кристаллах фтористого кальция. Радиационное окрашивание при 77 К кристаллов фтористого бария приводит к образованию интенсивных полос поглощения с максимумами при 3.4 и 2.3 eV. В работе [9], с использованием данных электронного парамагнитного резонанса, термолюминесценции, оптического поглощения и рентгенолюминесценции, показано, что эти полосы связаны с поглощением  $V_k$ - и F-центров соответственно. При этом процесс образования стабильных  $V_k$ - и F-центров происходит в два этапа. На первом этапе происходит разделение пар междоузельный ион фтора–анионная вакансия (по-видимому, с предварительной туннельной перезарядкой F+H-пары)



На втором этапе последующий захват электрона анионной вакансией приводит к образованию  $F$ -центра, автолокализации дырки и к образованию  $V_k$ -центра:



Следовательно, в отличие от щелочно-галоидных кристаллов, в которых происходит образование стабильных нейтральных радиационных дефектов, в щелочно-земельных фторидах стабильные радиационные дефекты заряжены. Эта особенность щелочно-земельных фторидов требует учета влияния электрических полей на процессы образования и разделения пар заряженных дефектов ( $\alpha$ - $I$ -пар), в котором нет необходимости, если дефекты нейтральны (по крайней мере в том случае, когда нет надобности учитывать туннельные процессы [10]). Электрическое поле понижает энергию потенциального барьера, что может способствовать термически стимулированному разделению пары разноименно заряженных дефектов в соответствии с механизмом, предложенным Френкелем [11], и, возможно, предотвращает взаимную рекомбинацию разноименно заряженных дефектов.

Источниками электрических полей в ионных кристаллах могут служить заряженные собственные или примесные центры, дислокации и другие нарушения структуры кристалла, а также оптические колебания решетки [12,13].

Следует отметить еще одну особенность щелочно-земельных фторидов, которая, по-видимому, проявляется и в радиационном дефектообразовании. В отличие от щелочно-галоидных кристаллов, в которых ионная проводимость в основном связана с катионной подрешеткой, щелочно-земельные фториды являются супер-ионными проводниками, в которых проводимость связана с парой антифренкелевских дефектов — анионная вакансия–междоузельный ион фтора ( $\alpha$ - $I$ -центры). Эти пары являются основными нерадиационными собственными дефектами в кристаллах щелочно-земельных фторидов [3].

Влияние примеси на накопление собственных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах обычно рассматривалось не на первой стадии распада автолокализованного экситона на собственные дефекты, а на второй стадии взаимодействия междоузельных атомов галоида или между собой, или с примесью, что приводило к их термической стабилизации и к увеличению концентрации термически стабильных собственных дефектов [1].

Иная ситуация наблюдается для щелочно-земельных фторидов. Активация щелочно-земельных фторидов (в основном кристалле фторида кальция) рядом трехвалентных редкоземельных ионов (La, Ce, Gd, Tb, Lu) и иттрием, которые имеют низкий третий потенциал ионизации и поэтому не восстанавливаются при радиационном окрашивании, приводит к образованию фотохромных центров. В состав этих центров входят как примесные ионы, так и собственные радиационные дефекты (анионные вакансии), включающие один или два электрона [3,14].

В настоящей работе на примере кристаллов фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка, мы попытались показать, что процессы радиационного образования собственных дефектов в этих кристаллах связаны с зарядовым состоянием примеси, которая при восстановлении заряжена относительно решетки. Электрическое поле заряженного дефекта понижает энергетический барьер для термического разделения заряженных собственных дефектов ( $\alpha$ - $I$ -центров). В результате образуются дефекты, в состав которых входят как восстановленные примесные ионы, так и собственные радиационные дефекты (анионные вакансии).

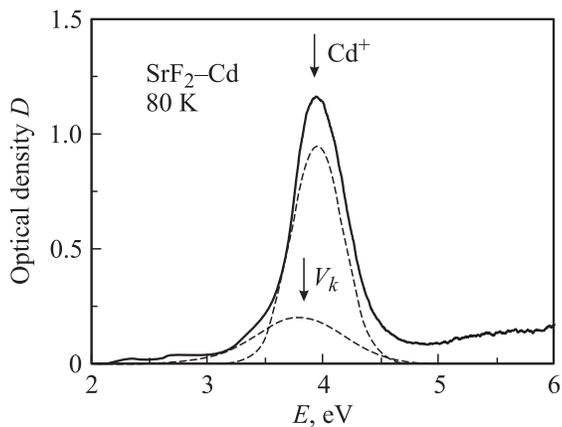
## 2. Методика эксперимента

Кристаллы фтористого стронция и кальция выращивались из расплава методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле в вакууме или инертной атмосфере. Так как примесь фтористого кадмия обычно используется при выращивании фторидных кристаллов для предотвращения образования кислородных примесей и при выращивании вылетает, выращивание приходилось производить под затвором из собственного расплава для предотвращения улетучивания примеси кадмия или цинка из расплава. Концентрация примеси определялась с помощью атомно-эмиссионного анализа.

Спектры ЭПР регистрировались на радиоспектрометре РЭ-1306 с использованием дьюара из кварцевого стекла для измерений при температуре кипения жидкого азота. Для окрашивания кристаллов использовалась рентгеновская трубка БХВ-9 с палладиевым анодом, работающая в предельном режиме 50 kV и 50 mA. Для ЭПР-измерений окрашивание производилось в пенопластовом дьюаре не более 1 h. При таком режиме окрашивания в неактивированных кристаллах фтористого кальция и стронция не удается обнаружить радиационные дефекты ни с помощью ЭПР-метода, ни в спектрах оптического поглощения или свечения. Спектры поглощения регистрировались с использованием спектрофотометра Specord UV/VIS в диапазоне 200–800 nm. Спектры свечения регистрировались с помощью ФЭУ-106 через монохроматор МДР-2. Возбуждение осуществлялось дейтериевой лампой ДДС-30 через монохроматор МДР-12.

## 3. Экспериментальные результаты

3.1.  $\text{SrF}_2$ –Cd. Необлученные кристаллы  $\text{SrF}_2$ –Cd не имеют полос поглощения в видимой области спектра и прозрачны в широком диапазоне длин волн. Наблюдается только сдвиг фундаментального поглощения в длинноволновую сторону, с увеличением концентрации кадмия [15]. Рентгеновское облучение при 80 K кристаллов  $\text{SrF}_2$ –Cd приводит к образованию  $\text{Cd}^+$ -центров с максимумом полосы поглощения при 3.95 eV [16] и  $V_k$ -центров с максимумом при 3.8 eV [17] (рис. 1).



**Рис. 1.** Спектр поглощения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-}0.016 \text{ wt.\% Cd}$ , облученных рентгеновским излучением при 80 К. Штриховыми линиями показано разложение спектра на гауссовы компоненты.

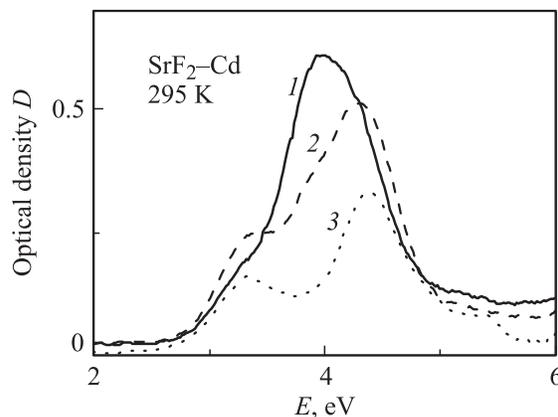
Полосы поглощения электронных и дырочных центров в этом случае плохо разделяются. ЭПР-результаты показывают, что ион  $\text{Cd}^+$  занимает позицию в центре куба и окружен восемью эквивалентными ионами фтора, т.е. имеет кубическую симметрию  $O_h$ . Эти результаты близки к полученным ранее [18]. При такой симметрии  $p$ -состояние иона  $\text{Cd}^+$  не расщепляется и преобразуется по неприводимому представлению  $t_{1u}$ . Можно полагать, что это относительно простой случай: имеется эффективная глубокая электронная ловушка в виде одновалентного иона кадмия, а стабилизация дырки при 77 К осуществляется в форме  $V_k$ -центров. Обычно при достаточно высоких температурах вследствие кулоновского притяжения дырки движутся к электронному центру и происходит их взаимная рекомбинация. При этом сечение взаимодействия между противоположно заряженными дефектами на два-три порядка выше, чем сечение взаимодействия между нейтральными дефектами. Однако нагревание кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Cd}$ , облученных при 77 К, до комнатной температуры не приводит к полному разрушению восстановленных до одновалентного состояния кадмиевых центров. Некоторые причины такого поведения дырок рассмотрены нами в работе [19].

Нагревание до комнатной температуры приводит к преобразованию  $\text{Cd}^+$ -центров, имеющих кубическую симметрию, в кадмиевые центры более низкой симметрии, имеющие две полосы поглощения с максимумами при 3.3 и 4.39 eV и соотношением интенсивностей 1:2 соответственно (рис. 2). К такому же результату приводит рентгеновское окрашивание при комнатной температуре. Расщепление полосы поглощения  $\text{Cd}^+$ -центров связано с понижением симметрии центра, которое, по видимому, обусловлено присоединением возмущающего дефекта (как будет ясно из дальнейшего изложения, анионной вакансии). Если это так, то симметрия  $\text{Cd}^+$ -центра понижается до  $C_{3v}$  и возбужденный  $p$ -уровень расщепляется на два состояния, которые преобразуются по

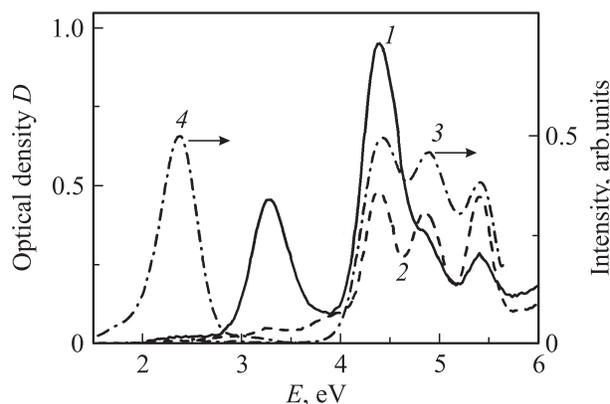
неприводимым представлениям  $a_2$  и  $e$ , при этом в спектрах поглощения следует ожидать соотношение интенсивностей 1:2 соответственно. Присоединение анионной вакансии приводит к тому, что дефект становится электрически нейтральным, концентрация таких центров при комнатной температуре максимальна.

Оптическое обесцвечивание при комнатной температуре  $\text{Cd}^+$ -центров с симметрией  $C_{3v}$  в обеих полосах поглощения приводит к образованию  $\text{Cd}^+$ -центров с еще более низкой симметрией, имеющих три полосы поглощения с примерно одинаковой интенсивностью (рис. 3, кривая 2).

Небольшое количество этих центров, имеющих три полосы поглощения, образуется сразу после рентгеновского окрашивания при комнатной температуре. Фото-возбуждение в полосах поглощения этих центров приводит к свечению с максимумом при 2.35 eV (527 nm)



**Рис. 2.** Спектры поглощения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Cd}$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К в течение 1 min (1), с последующей выдержкой при этой температуре в течение 2 (2) и 30 min (3).



**Рис. 3.** Спектры поглощения при 80 К (1, 2), возбуждения (3) и свечения (4) при 295 К кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Cd}$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К и выдержанных при этой температуре до полного разрушения кубических  $\text{Cd}^+$ -центров (1), с последующим обесцвечиванием белым светом при 295 К (2–4).

(зеленое свечение). Охлаждение до 77 К сдвигает полосу свечения в длинноволновую сторону с максимумом при 2.1 eV (590 nm). Полоса свечения не симметрична; в сторону низких энергий наблюдается длинный „хвост“. При этом в спектрах возбуждения наблюдаются три полосы с примерно одинаковой интенсивностью, т.е. с  $p$ -состояния полностью снято вырождение (рис. 3). Охлаждение до 77 К практически не сдвигает полосы возбуждения, уменьшается только их полуширина, и спектр становится лучше разрешенным. Присоединение еще одной анионной вакансии приводит к понижению симметрии  $\text{Cd}^+$ -центра до  $C_{2v}$ , при этом возбужденное состояние преобразуется по неприводимым представлениям  $a_1$ ,  $b_1$  и  $b_2$ , что в эксперименте должно давать три полосы поглощения с примерно одинаковой интенсивностью, если центр достаточно хорошо локализован. Такая ситуация и наблюдается экспериментально.

3.2.  $\text{SrF}_2\text{-Zn}$ . Очень похожие результаты наблюдаются в кристаллах фтористого стронция, активированного двухвалентными ионами цинка. Рентгеновское облучение при 80 К кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Zn}$  приводит к образованию  $\text{Zn}^+$ -центров с максимумом при 4.35 eV и  $V_k$ -центров с максимумом при 3.8 eV. При этом полоса поглощения восстановленного до одновалентного состояния иона цинка сдвинута в сторону больших энергий по сравнению с поглощением иона  $\text{Cd}^+$ , что позволяет в этом случае достаточно хорошо отделить полосу поглощения дырочных  $V_k$ -центров (рис. 4).

Нагревание кристаллов до комнатной температуры приводит к преобразованию  $\text{Zn}^+$ -центров, имеющих кубическую симметрию, в цинковые центры более низкой симметрии  $C_{3v}$ , имеющие две полосы поглощения с максимумами при 3.35 и 4.55 eV и соотношением интенсивностей 1:2 соответственно. Рентгеновское окрашивание при комнатной температуре приводит сразу к образованию  $\text{Zn}^+$ -центров, имеющих двойную полосу поглощения, которые частично преобразуются в  $\text{Zn}^+$ -центры с

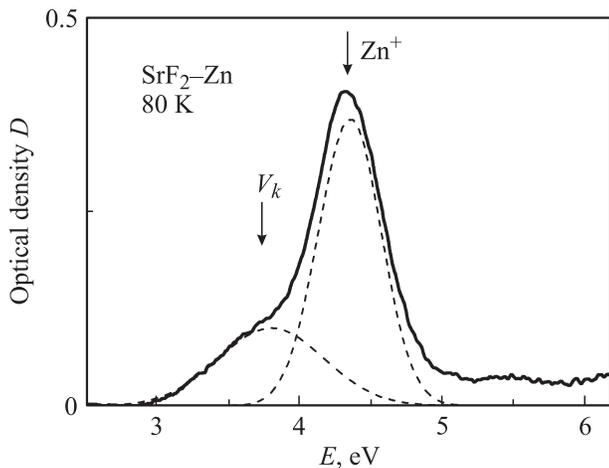


Рис. 4. Спектр поглощения кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Zn}$ , облученных рентгеновским излучением при 80 К. Штриховые линии — то же, что на рис. 1.

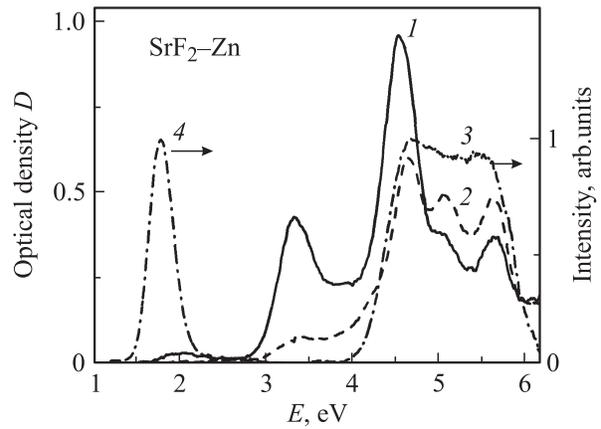


Рис. 5. Спектры поглощения при 80 К (1, 2), возбуждения (3) и свечения (4) при 295 К кристаллов  $\text{SrF}_2\text{-Zn}$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К (1), с последующим обесцвечиванием белым светом при 295 К (2–4).

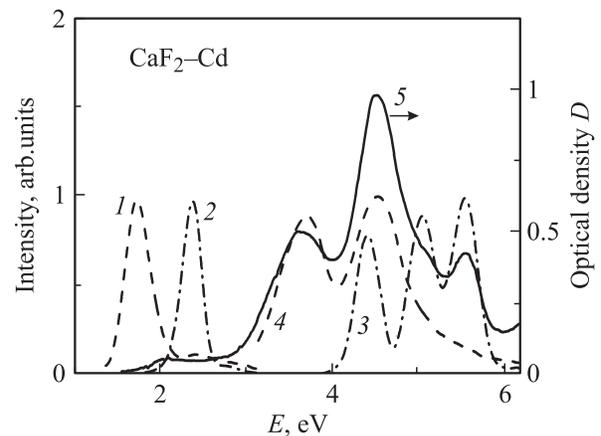


Рис. 6. Спектры свечения (1, 2), возбуждения (3, 4) и поглощения (5) кристаллов  $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ , облученных рентгеновским излучением при 295 К с последующим обесцвечиванием светом 4.5 К при комнатной температуре. Спектры свечения измерены при возбуждении светом 3.5 eV при 295 К (1) и 5.4 eV при 77 К (2). Спектры возбуждения измерены для свечения 2.4 eV при 77 К (3) и 1.6 eV при 295 К (4).

еще более низкой симметрией  $C_{2v}$  (рис. 5) после оптического обесцвечивания при 300 К. Возбуждение при комнатной температуре в полосах поглощения последних приводит к свечению с максимумом при 1.8 eV (690 nm) (красное свечение) (рис. 5). При этом в спектрах возбуждения наблюдаются три полосы (но менее отчетливо, чем в кристаллах с кадмием) с примерно одинаковой интенсивностью, т.е. с  $p$ -состояния полностью снято вырождение. Свечение сильно потушено (более чем на порядок) и становится более сложным при 77 К.

Тот факт, что процессы термического и оптического преобразования в центры более низкой симметрии имеют эффективность менее 100%, указывает на то, что эти процессы лимитированы внешними условиями (воз-

**Таблица 1.** Положения полос поглощения, возбуждения и свечения  $E$  и полуширины  $\Delta H$  восстановленных примесных центров с симметрией  $C_{2v}$  (в eV)

Кристалл	Примесный центр	Полосы поглощения и возбуждения						Полосы свечения		$T$ , К
		$E_1$	$\Delta H_1$	$E_2$	$\Delta H_2$	$E_3$	$\Delta H_3$	$E$	$\Delta H$	
CaF <sub>2</sub>	Cd <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	4.4	0.32	5.04	0.32	5.53	0.32	2.35	0.26	77
SrF <sub>2</sub>		4.39	0.48	4.86	0.48	5.39	0.46	2.1		295
		4.38	0.32	4.85	0.36	5.4	0.34	2.35		77
CaF <sub>2</sub>	Zn <sup>+</sup> (C <sub>2v</sub> )	4.75	0.32	5.24	0.34	5.79	0.32	2.36	0.32	16.8
SrF <sub>2</sub>		4.65	0.42	5.11	0.44	5.63	0.44			77
								1.8		295

**Таблица 2.** Положения полос поглощения, возбуждения и свечения  $E$  и полуширины  $\Delta H$  восстановленных примесных центров с симметрией  $C_{3v}$  (в eV)

Кристалл	Примесный центр	Полосы поглощения и возбуждения				Полосы свечения		$T$ , К
		$E_1$	$\Delta H_1$	$E_2$	$\Delta H_2$	$E$	$\Delta H$	
CaF <sub>2</sub>	Cd <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	3.65	0.64	4.53	0.62	1.7	0.34	295
SrF <sub>2</sub>		3.3	0.64	4.39	0.6			295
		3.28	0.4	4.39	0.4			77
CaF <sub>2</sub>	Zn <sup>+</sup> (C <sub>3v</sub> )	3.6	0.7	4.67	0.7			295
SrF <sub>2</sub>		3.5	0.76	4.56	0.76			295
		3.35	0.48	4.55	0.48			77

мушающим дефектом), а не внутренней термической нестабильностью центра.

3.3. CaF<sub>2</sub>–Cd, CaF<sub>2</sub>–Zn. Для кристаллов фтористого кальция, активированных двухвалентными ионами цинка или кадмия, получены результаты, похожие на представленные выше для кристаллов фтористого стронция (табл. 1–3). Но имеются некоторые особенности. В отличие от кристаллов фтористого стронция, активированных цинком или кадмием, в кристаллах фтористого кальция, активированных кадмием, свечение наблюдается при фотовозбуждении в полосах поглощения кад-

миевых центров не только с симметрией  $C_{2v}$ , но и с симметрией  $C_{3v}$ . Для последних свечение наблюдается при возбуждении в обеих полосах поглощения (рис. 6), несмотря на то что при возбуждении в высокоэнергетическую полосу поглощения с максимумом 4.53 eV происходит их разрушение, с образованием восстановленных кадмиевых центров с симметрией  $C_{2v}$ . Фотовозбуждение в полосах поглощения Cd<sup>+</sup>(C<sub>3v</sub>)-центров приводит к красному свечению с максимумом 1.7 eV и полушириной 0.34 eV при 295 К. При понижении температуры интенсивность красного свечения значительно уменьшается, в то время как интенсивность зеленого свечения несколько возрастает.

**Таблица 3.** Положения полос поглощения  $E$  и полуширины  $\Delta H$  восстановленных примесных центров с симметрией  $O_h$  (в eV)

Кристалл	Примесный центр	Поглощение		$T$ , К
		$E_1$	$\Delta H_1$	
CaF <sub>2</sub>	Cd <sup>+</sup> (O <sub>h</sub> )	3.8	0.6	295
		3.82	0.5	77
SrF <sub>2</sub>		3.95	0.6	295
		3.95	0.52	77
BaF <sub>2</sub> [16]	Zn <sup>+</sup> (O <sub>h</sub> )	4.08	0.64	295
		4.1	0.54	77
CaF <sub>2</sub>		4.26	0.5	77
SrF <sub>2</sub>		4.3	0.8	295
		4.35	0.52	77

#### 4. Предварительные результаты

В кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных двухвалентными ионами кадмия или цинка, обнаружены три типа центров, связанных с восстановленными до одновалентного состояния примесными ионами и различающихся симметрией ближайшего окружения. Термический отжиг и фотообесцвечивание при комнатной температуре этих кристаллов приводят к последовательному понижению симметрии центра (с кубической  $O_h$  до  $C_{3v}$  и далее до  $C_{2v}$ ), что регистрируется по расщеплению  $p$ -состояния примесного одновалентного иона. При кубической симметрии  $O_h$  одновалентный ион примеси находится в центре куба, в вершинах кото-

рого расположены восемь эквивалентных ионов фтора. Естественно полагать, что понижение симметрии центра связано с замещением одного или двух ионов фтора, расположенных в плоскости  $\langle 100 \rangle$ , дополнительными дефектами. В следующем разделе мы постараемся показать, что такими дефектами, понижающими симметрию ближайшего окружения одновалентного примесного иона, являются анионные вакансии. В этом случае центры, имеющие симметрию  $O_h$  и  $C_{2v}$ , заряжены относительно регулярной решетки, в то время как центры с симметрией окружения  $C_{3v}$  нейтральны относительно решетки. Экспериментальные данные показывают, что концентрация последних центров после длительной выдержки при комнатной температуре значительно превосходит концентрацию двух остальных (рис. 3, 6), что также не противоречит предложенной модели. Структура центра с симметрией  $C_{3v}$  похожа на модель фотохромных центров (по крайней мере ионизованных фотохромных центров) в кристаллах фтористого кальция, активированных рядом трехвалентных редкоземельных ионов [3,14]. Однако имеется и существенное различие — фотохромные центры образуются в кристаллах с редкоземельными ионами, имеющими низкий третий потенциал ионизации, т.е. являющимися неглубокими электронными ловушками [20]. При высоком третьем потенциале ионизации трехвалентный примесный ион восстанавливается до двухвалентного состояния при радиационном окрашивании [20]. Двухвалентные ионы кадмия и цинка являются глубокими ловушками для электронов, поэтому электронная плотность в основном сконцентрирована на одновалентном примесном ионе и не распространяется на анионную вакансию. Экспериментальные данные по этим центрам представлены в табл. 1–3.

Естественно возникает вопрос о процессах, приводящих к образованию анионных вакансий, т.е. собственных дефектов, которые в неактивированных кристаллах не образуются. Этот вопрос рассмотрен в следующем разделе.

## 5. Образование собственных дефектов в кристаллах

В кристаллах с низким содержанием примеси в диапазоне приблизительно от 0.001 до 0.01 wt.% кроме восстановленных до одновалентного состояния примесных ионов после рентгеновского окрашивания при 80 К образуются  $F$ -возмущенные и дополнительные  $V_k$ -центры (рис. 7). При комнатной температуре подобное окрашивание создает только  $F$ -возмущенные центры и восстановленные примесные центры. Поглощение  $F$ -возмущенных центров состоит из двух полос, что указывает на присутствие возмущающего дефекта в ближайшем окружении; возбужденное  $p$ -состояние в этом случае преобразуется по  $a$ - и  $e$ -неприводимым представлениям аналогично ситуации в фотохромных центрах в

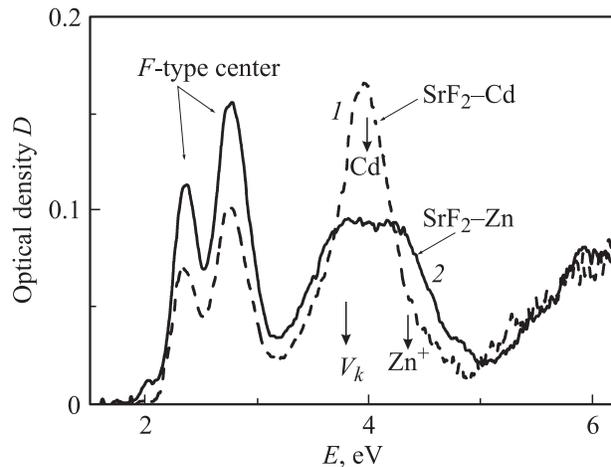


Рис. 7. Спектр поглощения кристаллов  $\text{CaF}_2-0.008 \text{ wt.\% Cd}$  (1) и  $\text{SrF}_2-0.003 \text{ wt.\% Zn}$  (2), облученных рентгеновским излучением при 80 К.

кристаллах фтористого кальция (по крайней мере для ионизованных фотохромных центров) [14].  $F$ -возмущенные центры легко обесцвечиваются видимым светом при 77 К, что приводит только к частичному разрушению  $V_k$ -центров. Оптическое обесцвечивание при комнатной температуре этих центров увеличивает концентрацию восстановленных до одновалентного состояния примесных ионов с симметрией  $C_{3v}$ , что подтверждает предложенную структуру дефекта, в котором участвует анионная вакансия.

Образование пары  $F-V_k$ -центров указывает на то, что аналогично кристаллам фтористого бария [9] в кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных ионами кадмия или цинка, происходит разделение пар заряженных собственных дефектов — междоузельного иона фтора и анионной вакансии:  $e^0 \rightarrow e^0(F-H) \rightarrow \alpha-I$ . Последующий захват анионной вакансией электрона приводит к образованию  $F$ -центра, а автолокализация дырки реализуется как  $V_k$ -центр. На наличие у наблюдаемых  $F$ -центров возмущающего дефекта в ближайшем окружении указывают два обстоятельства: 1) образование этих центров как при комнатной, так и при низких температурах; 2) близость величин расщепления полос поглощения  $F$ -возмущенных центров и фотохромных центров [14].

Положение полос поглощения, соотношение между интенсивностями расщепленных полос и величина расщепления для возмущенных  $F$ -центров одинаковы для кристаллов, активированных кадмием и цинком (рис. 7). При этом в начале радиационного окрашивания образуются восстановленные до одновалентного состояния ионы примеси (кадмия или цинка), а затем начинают расти возмущенные  $F$ -центры.

Естественно предположить, что возмущающим дефектом является междоузельный ион галоида. В основном все радиационно созданные  $F$ -центры, полученные

в кристаллах щелочно-земельных фторидов, испытывают возмущение со стороны дополнительного дефекта. И этим дефектом принято считать междоузельный ион фтора [2,20].

Причину разделения пары заряженных собственных дефектов мы видим в том, что восстановленный до одновалентного состояния примесный ион  $\text{Cd}^+$  или  $\text{Zn}^+$  заряжен относительно регулярной решетки и создает электрическое поле вокруг себя [12]. Электрическое поле понижает энергетический барьер для разделения электрически заряженных дефектов [10,11] и/или предотвращает их взаимную рекомбинацию, что, по-видимому, и приводит к образованию стабильных заряженных собственных пар дефектов — междоузельный ион фтора и анионная вакансия в активированных кристаллах фтористого стронция и кальция.

В кристаллах фтористого стронция и кальция, активированных ионами кадмия или цинка, образование собственных центров однозначно определяется концентрацией примеси.  $F$ -возмущенные и  $V_k$ -центры, для образования которых необходимы две электронно-дырочные пары, образуются до концентраций порядка 0.01 wt.%. Так, в кристаллах  $\text{SrF}_2$  с концентрацией кадмия 0.016 wt.% можно увидеть только небольшое количество  $F$ -возмущенных центров (рис. 1).  $\alpha$ - $I$ -пары, для образования которых необходима одна электронно-дырочная пара, образуются до концентраций порядка 0.1 wt.%. Создание  $\alpha$ - $I$ -пар контролировалось по образованию  $\text{Cd}^+$ -центров с более низкой симметрией, чем кубическая, в состав которых, как мы полагаем, входят анионные вакансии. Выше этих концентраций создаются только кубические восстановленные примесные ионы кадмия или цинка.

## 6. Заключение

Облучение кристаллов  $\text{CaF}_2$ — $\text{Cd}$ ,  $\text{CaF}_2$ — $\text{Zn}$ ,  $\text{SrF}_2$ — $\text{Cd}$  и  $\text{SrF}_2$ — $\text{Zn}$  ионизирующим излучением приводит к восстановлению примесных ионов до одновалентного состояния, при этом дырка, остающаяся в валентной зоне, автолокализуется при относительно низких температурах. В результате создается пара разноименно заряженных дефектов, распределенных хаотично, которые создают вокруг себя локальные электрические поля. В ряде случаев напряженностей таких электрических полей становится достаточно для разделения собственных радиационно созданных заряженных дефектов (анионная вакансия—междоузельный ион галоида), которые образуются при распаде электронных возбуждений (релаксированного экситона). При этом собственные дефекты образуются в непосредственной близости от примесных центров, являющихся источником локального электрического поля, а не в ближайшем окружении, так как требуется термическая активация для образования восстановленных примесных центров с более низкой симметрией. Можно полагать, что процессы радиацион-

ного дефектообразования, происходящие в кристаллах щелочно-земельных фторидов, активированных рядом трехвалентных редкоземельных ионов, приводящие к образованию фотохромных центров, и процессы, рассмотренные в настоящей работе, имеют похожую физическую природу. Фотохромные центры образуются в кристаллах, активированных трехвалентными ионами редких земель, которые не восстанавливаются при радиационном окрашивании и поэтому создают вокруг себя локальные электрические поля, которые и стимулируют образование собственных дефектов (анионных вакансий).

## Список литературы

- [1] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [2] K.S. Song, R.T. Williams. Self-trapped excitons. Springer series in solid state sciences. V. 105 / Ed. M. Cardona. Springer-Verlag, Berlin (1993). 396 p.
- [3] Crystal with fluorite structure. Electronic, vibrational, and defect properties / Ed. W. Hayes. Clarendon press, Oxford (1974).
- [4] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes. J. Phys. C: Solid State Phys. 7, 2417 (1974).
- [5] Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. Письма в ЖЭТФ 37, 325 (1983).
- [6] P.J. Call, W. Hayes, M.N. Kabler. J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L 60 (1975).
- [7] D. Bloch, A. Wasiela, Y. Merle D'Aubligne. J. Phys. C: Solid State Phys. 11, 4201 (1978).
- [8] P.J. Call, W. Hayes, R. Huzimura, M.N. Kabler. J. Phys. C: Solid State Phys. 8, L 56 (1975).
- [9] A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashchkin, A.S. Istomin. Radiation effects and defects in solids 157, 715 (2002).
- [10] S.D. Ganichev, E. Ziemann, W. Prettl, I.N. Yassievich, A.A. Istratov, E.R. Weber. Phys. Rev. B 61, 10 361 (2000).
- [11] J. Frenkel. Phys. Rev. 54, 647 (1938).
- [12] D. Redfield. Phys. Rev. 130, 914 (1963).
- [13] J.D. Dow, D. Redfield. Phys. Rev. B 5, 594 (1972).
- [14] D.L. Staebler, S.E. Schnatterly. Phys. Rev. B 3, 516 (1971).
- [15] E. Radzhabov, A. Mysovsky, A. Egranov, A. Nepomnyashikh, T. Kurobori. Phys. Status Solidi C 2, 388 (2005).
- [16] A.I. Nepomnyashchikh, E.A. Radzhabov, A.V. Egranov, V.F. Ivashchkin, A.S. Istomin, T. Kurobori. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A 537, 27 (2005).
- [17] J.H. Beaumont, W. Hayes, D.L. Kirk, G.P. Summers. Proc. R. Soc. Lond. A: Math. Phys. Sci. (U.K.) 315, 69 (1970).
- [18] В.Ф. Крутиков, Н.И. Силкин, В.Г. Степанов. ФТТ 18, 2958 (1976).
- [19] A.V. Egranov, E.A. Radzhabov, A.I. Nepomnyashchikh, V.F. Ivashchkin. Изв. вузов. Физика 4 (Приложение), 30 (2006).
- [20] C.R.A. Catlow. J. Phys. C: Solid State Phys. 12, 969 (1979).