

УДК 535. 343. 2

З.П. Чорній, Г.О. Щур, С.І. Качан*, В.М. Салапак, І.Б. Пірко
 Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики,
 *Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра техногенно-екологічної безпеки;

ІОННІ ПРОЦЕСИ В РАДІАЦІЙНО ЗАБАРВЛЕНИХ КРИСТАЛАХ SRCL₂-TL

© Чорній З.П., Щур Г.О., Качан С.І., Салапак В.М., Пірко І.Б., 2002

Z.P. Chorniy, G.O. Shchur, S.I. Kachan, V.M. Salapak, I.B. Pirko

IONIC PROCESSES IN RADIATION – COLOURED SRCL₂ – TL CRYSTALS

Chorniy Z.P., Shchur G.O., Kachan S.I., Salapak V.M., Pirko I.B., 2002

Досліджено струми термостимульованої поляризації (ТСП) в радіаційно забарвлених кристалах SrCl₂-Тl. Виявлено два нові максимуми ТСП при 135 і 150 К, зумовлені термодисоціацією $Tl^{+}2V_a^{+}$ і $Tl^{2+}V_a^{+}$ -центрів, відповідно.

Currents of thermostimulated conductivity (CTC) in radiation – coloured crystals SrCl₂ – Tl are investigated. And two new maximums of CTC (when T₁ = 135 K and T₂ = 150 K), caused by thermodissotiation of $Tl^{+}2V_a^{+}$ – and $Tl^{2+}V_a^{+}$ – centers, accordingly are discovered.

Вступ. В іонних кристалах утворення точкових дефектів як власних (дефекти за Френкелем і дефекти за Шотткі), так і домішкових (входження в ґратку кристала неізовалентних домішкових іонів) відбувається без порушення електронейтральності кристала в цілому: сумарні заряди негативно і позитивно заряджених дефектів взаємно скомпенсовані [1]. Спосіб компенсації заряду залежить від температури кристала. При високих температурах, коли точкові дефекти є мобільні, зарядова компенсація електричного заряду точкових дефектів має об’ємний (просторовий) характер: точкові дефекти хаотично рухаються в ґратці кристала, не порушуючи його електронейтральності. При низьких температурах, коли іонні процеси заморожені, компенсація електричного заряду точкових дефектів має локальний характер: різнойменно заряджені точкові дефекти попарно розташовуються в сусідніх вузлах кристалічної ґратки, утворюючи бівакансійні або домішково-вакансійні комплекси (електричні диполі).

Локальний спосіб компенсації електричного заряду можна порушити, якщо кристал опромінити іонізуючою радіацією. Електрони і дірки, які генерує в кристалі радіація, локалізуються на точкових дефектах (електричних диполях), утворюючи просторово розділені електрично заряджені центри забарвлення. Відбувається перехід від локального до

просторового способу компенсації заряджених дефектів, що супроводжується збільшенням потенціальної енергії кристалічної ґратки. Локальний спосіб компенсації електричного заряду точкових дефектів можна відновити, якщо забарвлений кристал нагріти. Відновлення може відбуватися як внаслідок перебігу електронно-діркових процесів (електронно-діркова рекомбінація), так і внаслідок перебігу іонних процесів (обмін аніонною вакансією між дірковим і електронним центром забарвлення [2]). Перший процес характерний для лужно-галогідних кристалів і супроводжується знебарвленням кристала, другий процес реалізується в легованих кристалах галогенідів двовалентних металів і супроводжується зміною структури центрів забарвлення (утворення нових центрів, електронейтральних відносно кристалічної ґратки) [3–8].

Вибір об'єктів і методика експерименту. В лужно-галогідних кристалах глибина залягання пасток для носіїв заряду, як правило, менша порівняно з енергією активації міграції аніонних вакансій [1]. Тому в даних кристалах перехід від локального до просторового способу компенсації електричного заряду відбувається внаслідок електронно-діркової рекомбінації без участі іонних процесів. У кристалах галогенідів двовалентних металів має місце протилежна ситуація, тому іонні процеси відіграють вагомую роль у відновленні локального характеру компенсації електричного заряду точкових дефектів [2, 3].

Через просту будову кристалічної ґратки кристали зі структурою флюориту є модельними об'єктами при дослідженні фізичних процесів, що проходять у кристалах галогенідів двовалентних металів. В свою чергу, серед кристалів зі структурою флюориту як об'єкти дослідження нами вибрані кристали $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$. Перевага даних кристалів перед фторидами лужних земель зумовлена порівняною легкістю синтезу кристалів SrCl_2 через низьку температуру плавлення та малим температурним інтервалом, який відділяє реорієнтацію електричних диполів від їх термодисоціації (в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$ $\Delta T \approx 100$ К, у фторидах лужних земель $\Delta T \approx 200$ К), що значно зменшує витрати часу на проведення вимірювань.

Кристали $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$ вирощували методом Стокбаргера. Концентрацію талію в шихті розплаву змінювали в межах від 0,1 до 0,4 моль. % TlCl. Зразки виготовляли у вигляді монокристалічних пластинок, виколотих в площині (111) кристала, розміром $10 \times 10 \times 1$ мм³. Як джерело рентгенівських променів ми використовували установку УРС-55А з вольфрамовим антикатодом, яка працювала в режимі $U = 55$ кВ, $I = 12$ мА. Знебарвлення кристала проводили за допомогою азотного ОКГ ИЛГИ-503 ($\lambda = 337$ нм). Конструкція кріостату та його вимірної комірки описані в попередніх роботах [2, 6].

Експериментальні результати та їх обговорення. На рис. 1 (крива1) наведена термограма струмів термостимульованої провідності (ТСП) неопромінених кристалів $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$. На ній чітко виділяється в низькотемпературній області максимум ТСП при 107 К, який зумовлений реорієнтацією домішково-вакансійних диполів (ДВД) [2,6]. Схематична модель ДВД ($\text{Tl}^+V_a^+$ -центра) наведена на рис. 4, а. Струми ТСП вище ніж 180 К, як показано в [6], зумовлені термодисоціацією ДВД (на термограмі ТСП максимум струму розташований в

області 215 К). Процеси, які відповідають за струми ТСП в неопромінених кристалах, можна описати реакціями:

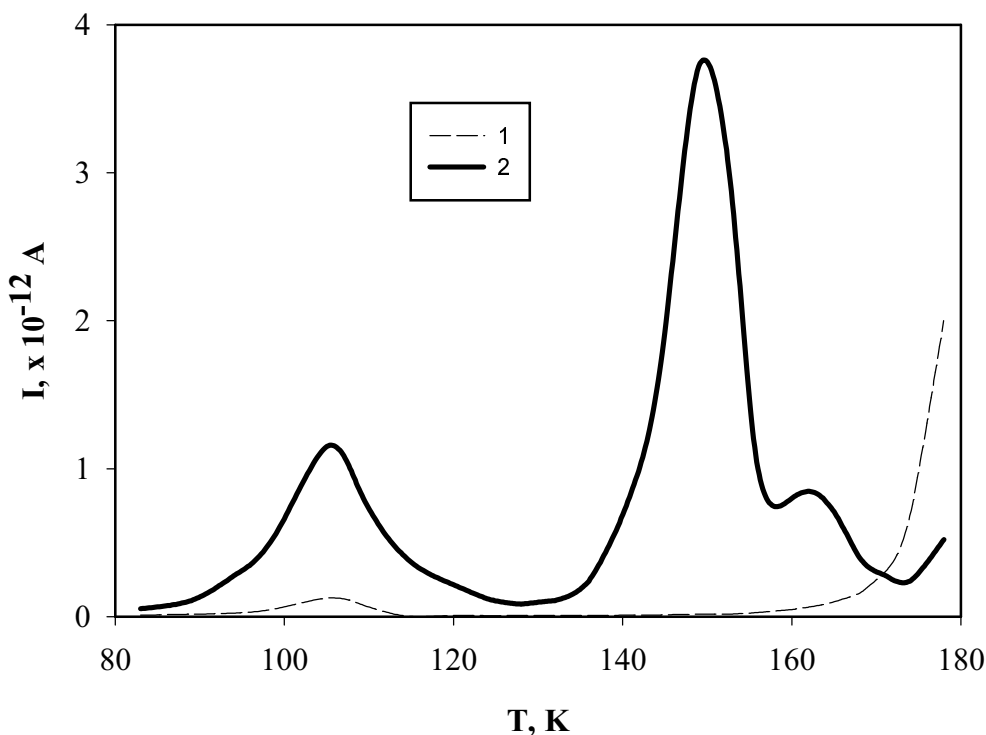
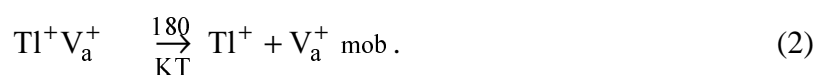


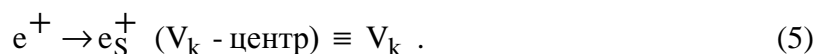
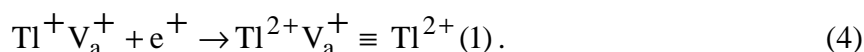
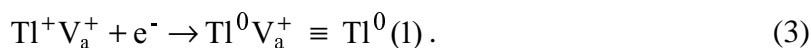
Рис. 1. Струми ТСП в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-}0,4$ моль. % TlCl :

1 – неопромінений кристал;

2 – кристал, опромінений X-радіацією при $T = 78$ К

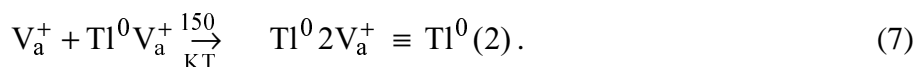
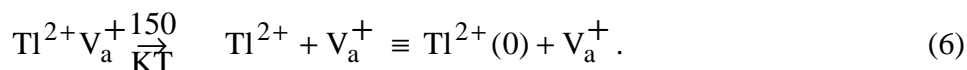
У цій роботі нами вперше проведені вимірювання струмів ТСП опромінених кристалів $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$ і виявлено низку максимумів струмів провідності, які необхідно пояснити.

Як показано в попередніх роботах [2, 7–9], при опроміненні кристала $\text{SrCl}_2\text{-Tl}$, внаслідок локалізації носіїв заряду на ДВД, утворюються $\text{Tl}^0(1)$ і $\text{Tl}^{2+}(1)$ -центри і автолокалізовані дірки (V_k -центри):



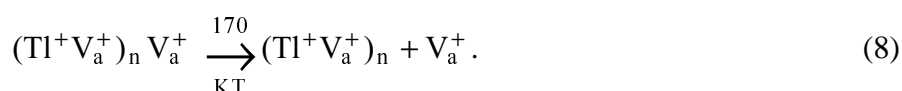
При нагріванні забарвленого кристала вакансія стає рухливою і відходить від діркового центра з наступним захопленням її на електронному центрі. В результаті виникають нові центри

забарвлення ($Tl^{2+}(0)$ і $Tl^0(2)$ -центри [7–9]). Вказані процеси описують такі реакції:

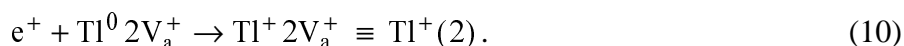
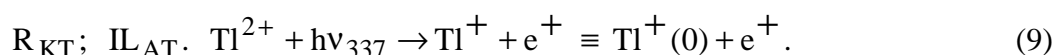


Моделі електронних і діркових талієвих центрів наведені на рис. 4, а їх спектроскопію ми досліджували в роботах [8, 10].

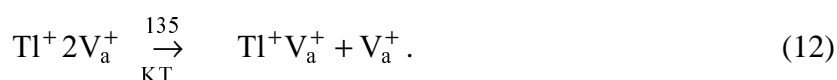
Виникнення в кристалі мобільних вакансій, внаслідок термодисоціації $Tl^{2+}(1)$ -центрів, зумовлює виникнення на термограмі ТСП максимуму 150 К (рис. 1, крива 2). Максимум струмів ТСД при 170 К, як показано в роботах [7, 9], зумовлений відщепленням аніонної вакансії від агрегатів диполів:



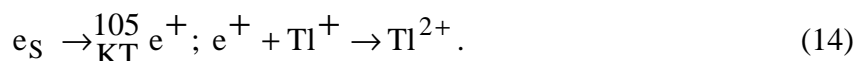
Кристали, опромінені X-радіацією при кімнатній температурі, містять лише електронно-нейтральні центри забарвлення (Tl^{2+} і $Tl^0 2V_a^+$) [8, 9]. В результаті опромінення концентрація ДВД зменшується на 90 % [2]. Якщо кристал при азотній температурі оптично знебарвити підсвіткою в смугах поглинання Tl^{2+} -центрів, то в ньому виникають Tl^+ і $Tl^+ 2V_a^+$ -центри забарвлення і V_k -центри забарвлення [7–9]:



Моделі $Tl^+ 2V_a^+$ -центрів зображені на рис. 4, *e*. Як Tl^+ , так і $Tl^+ 2V_a^+$ центри мають надлишковий щодо кристалічної ґратки електричний заряд і під час нагрівання



Саме цей процес зумовлює виникнення інтенсивного максимуму ТСП при 135 К (рис. 2, крива 2). В результаті проходження реакцій (12) і (13) відновлюється початкова концентрація ДВД. Максимум струмів ТСП при 105 К, який чітко проявляється в усіх опромінених кристалах (рис. 1–3), зумовлений термодисоціацією автолокалізованих дірок:



В результаті повторного X-опромінення при азотній температурі попередньо знебарвлених підсвіткою кристалів максимум 135 К на термограмі струмів ТСП відсутній (рис. 3, крива 2). Це безпосередньо вказує на локалізацію електронів на бівакансійних комплексах, а дірок – на іонах талію (утворення $Tl^{2+}(0)$ - і $Tl^0(2)$ -комплементарних пар).

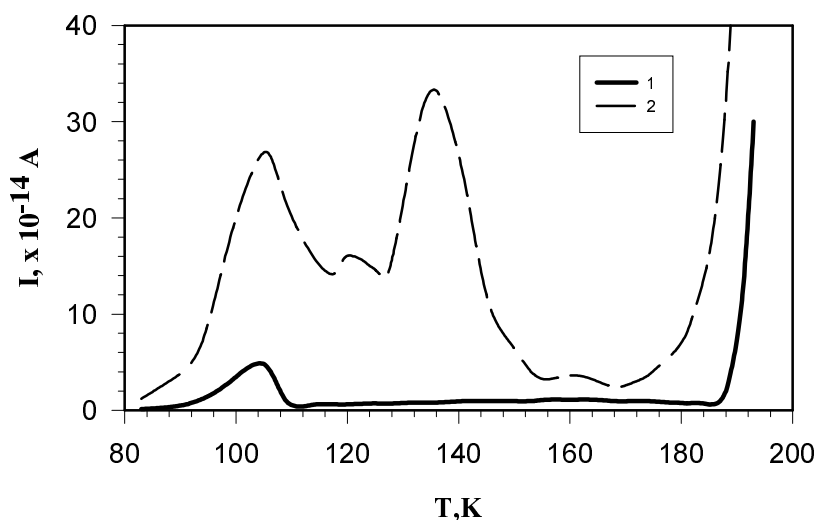


Рис. 2. Струми ТСП в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-}0,4$ мол. % TiCl :
 1 – опромінений X-радіацією кристал при кімнатній температурі;
 2 – + підсвітка $\lambda=337$ нм при $T = 78$ К

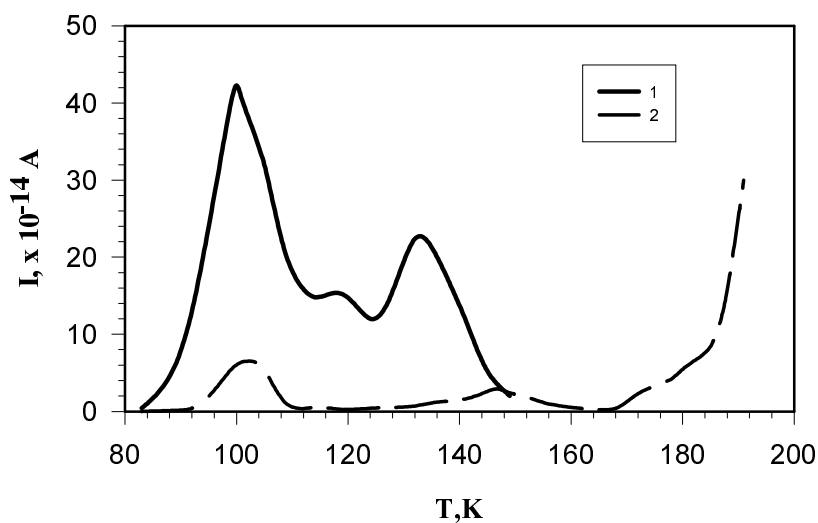


Рис. 3. Струми ТСП в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-}0,4$ мол.% TiCl :
 1 – кристал, опромінений X-радіацією при кімнатній температурі
 і знебарвлений при 78 К; 2 – повторно опромінений X-радіацією при $T = 150$ К

Підсумовуючи сказане вище, слід відзначити, що неопромінені кристали $\text{SrCl}_2\text{-Ti}$, подібно до інших іонних кристалів, легованих неізовалентними іонами, містять два максимуми струмів ТСП (максимуми 107 і 215 К), зумовлені відповідно реорієнтацією та термодисоціацією ДВД. В цій роботі нами вперше експериментально виявлені та пояснені два нові максимуми струмів провідності. А саме: максимум при 150 К зумовлений відщепленням аніонної вакансії від діркового центра з наступним захопленням на електронному центрі, і максимум при 135 К, який відображає зворотний процес – відщеплення аніонної вакансії від остова електронного центра з наступним захопленням її на остові діркового центра.

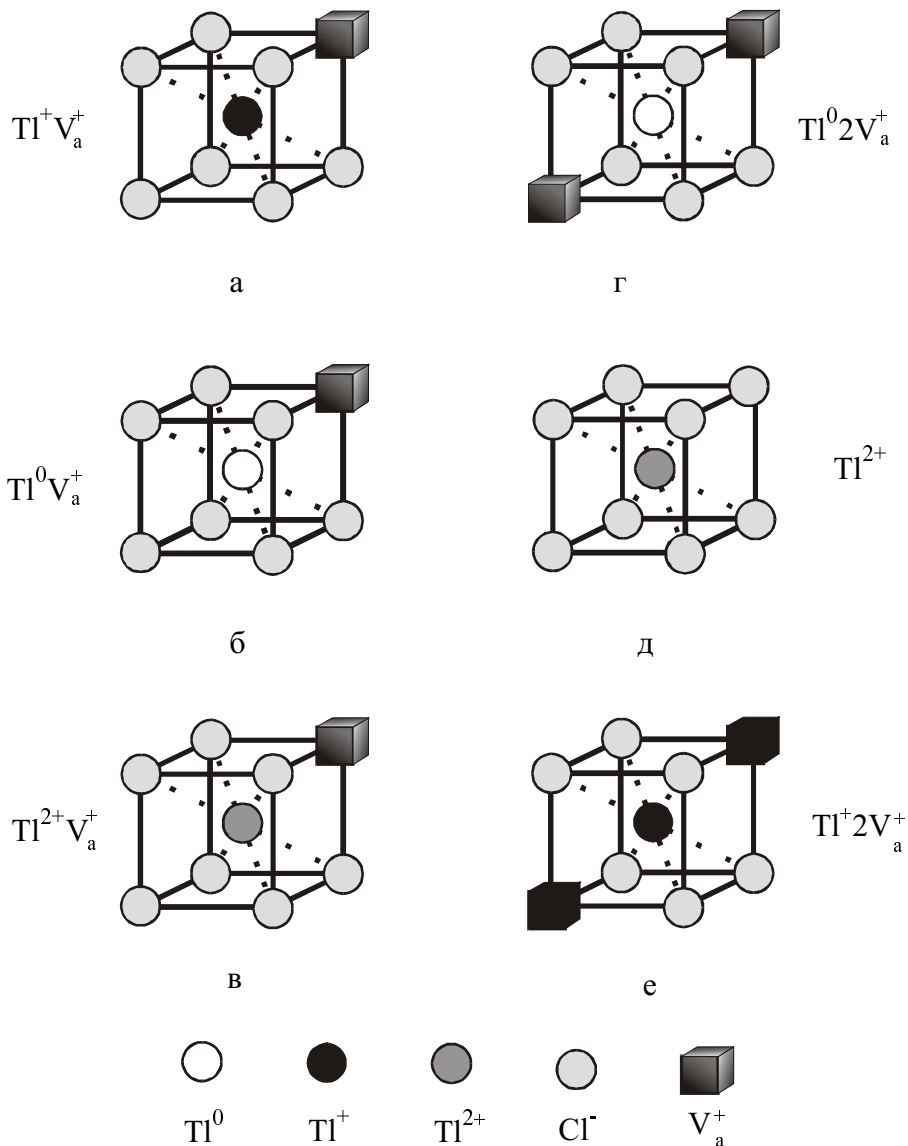


Рис. 4. Моделі дефектних комплексів в кристалах $SrCl_2-TlCl$

Уже сам факт встановлення даних максимумів становить науковий інтерес і сутність даної роботи. Однак ми звернемо увагу на енергетику іонних процесів. На експерименті максимуми ТСП проявляються у такій послідовності:

- 135 К – термодисоціація $Tl^+ 2V_a^+$ -центрів;
- 150 К – термодисоціація $Tl^{2+} V_a^+$ -центрів;
- 170 К – термодисоціація $Tl^+ V_a^+$ -центрів.

У точково-іонній апроксимації [1] енергія активації даних процесів визначається за наведеними нище формулами і зростає у такій послідовності:

$$\text{для } Tl^{2+} V_a^+ \text{-центрів} \quad E = E_0;$$

$$\text{для } \text{Ti}^{2+}\text{V}_a^{+}\text{-центрів} \quad E = E_0 + 1/4 E_k;$$

$$\text{для } \text{Ti}^{+}\text{V}_a^{+}\text{-центрів} \quad E = E_0 + 1/2 E_k;$$

де E_0 – енергія міграції вільної аніонної вакансії, E_k – енергія кулонівської взаємодії між Ti^{+} -іоном та V_a^{+} -вакансією. Відповідно максимуми ТСП повинні йти один за одним саме в такій послідовності, чого не спостерігається на експерименті.

Невідповідність теоретичних та експериментальних результатів щодо послідовності слідування максимумів ТСП зумовлена тим, що входження домішкового іона в ґратку кристала спричиняє виникнення механічних напружень в околі домішкового іона, які в точково-іонній апроксимації не враховуються. Надалі ми плануємо розширити вимірювання на кристали, леговані іншими одновалентними металами, зокрема, іонами лужних металів, з метою врахування механічних збурень кристалічної ґратки.

Висновок. Дослідження ТСП опромінених кристалів $\text{SrCl}_2\text{-Ti}$ дозволили виявити і пояснити два нові максимуми на термограмі струмів: максимум при 150 К зумовлений обміном аніонною вакансією між дірковим і електронним центром забарвлення та максимум при 135 К – внаслідок проходження зворотного процесу. Отже, термоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах галогенідів двовалентних металів, до яких належать кристали $\text{SrCl}_2\text{-Ti}$, відбуваються внаслідок проходження іонних процесів – руху вакансій хлору. В результаті утворюються складні дефектні комплекси, які є електронейтральними відносно кристалічної ґратки. І тому вибір методики досліджень – вимірювання струмів ТСП, є дуже вдалим та інформативним і добре корелює із абсорбційними вимірюваннями та дослідженнями ТСД.

1. Стоунхем А.М. *Теория дефектов в твердых телах.* – М., 1978.
2. Чорній З.П., Крочук А.С., Щур Г.О. та ін. // *УФЖ.* – 1999. – **44**, № 11. – С. 1428–1433.
3. Чорній З.П., Щур Г.О., Салапак В.М. та ін. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 2001. – № 408. – С. 75–79.
4. Chornij Z.P., Kravchuk I.M., Kachan S.I., Shchur G.O., Salapak V.M. // *Phys. stat. sol.* – 2001. – **223**. – P. 757–765.
5. Чорній З.П., Дубельт С.П., Качан С.І. та ін. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 2001. – № 410. – С. 63–68.
6. Чорній З.П. // *Журн. фізичних досліджень.* – 1999. – **3**, № 4. – С. 513–518.
7. Чорній З.П., Крочук А.С., Щур Г.О. та ін. // *Журн. фізичних досліджень.* – 1999. – **3**, № 2. – С. 199–204.
8. Чорній З.П., Щур Г.О., Салапак В.М. та ін. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 343. – С. 202–209.
9. Чорній З.П., Крочук А.С., Щур Г.О. та ін. // *Вісн. ЛДУ. Сер. фізична.* – 1998. – № 30. – С. 30–34.
10. Чорній З.П., Щур Г.О., Салапак В.М. та ін. // *Вісн. ДУ “Львівська політехніка”.* – 1998. – № 343. – С. 195–201.