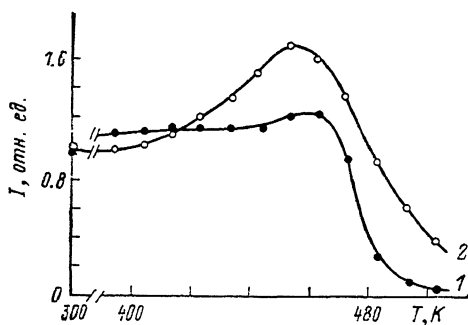


КИНЕТИКА ОТЖИГА РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ
В ПАРАТЕЛЛУРИТЕЛ. Г. Ракитина, Н. П. Баран,
В. Г. Грачев, Н. И. Дерюгина

Монокристаллы парателлурифта (α -фаза TeO_2 , группа симметрии D_4^+) считаются одними из лучших материалов для акустооптических устройств [1]. Рабочие характеристики последних существенно зависят от собственных (вакансии и междоузельные атомы), примесных (чужеродные атомы и их скопления), радиационных и других дефектов. Основными дефектами, возникающими в парателлурифте при облучении высокоэнергетическими электронами и гамма-квантами при $T \geq 300$ К, являются вакансии кислорода, захватившие электроны. Модель одного из них — парамагнитного $V_{\dot{O}}$ -центра (в статье мы его обозначим $V_{\dot{O}}$), представляющего собой вакансию, захватившую электрон, — была установлена с помощью ЭПР [2–4]. Другие центры, обнаруженные после облу-



чения при низких температурах ($T < 77$ К), представляют собой комплексы вакансий и междоузельных или примесных ионов [5].

Рис. 1. Зависимость нормированной интенсивности линий $V_{\dot{O}}$ -центров от температуры изохронного отжига.

Время отжига (мин): 1 — 2, 2 — 10 (режим а).

Целью настоящей работы является изучение методом ЭПР процессов накопления и распада $V_{\dot{O}}$ -центров при разнообразных отжигах.

Измерения выполнялись на спектрометре «Вариан» Е-12 в 3-см диапазоне длин волн. Использовались образцы, выращенные методом Чохральского из номинально чистой шихты, $V_{\dot{O}}$ -центры создавались облучением γ -квантами от источника ^{60}Co при комнатной температуре. Доза облучения составляла $(2-8) \cdot 10^7$ рад. Образцы выдерживались определенное время Δt при температуре $T_{\text{отж}}$, затем охлаждались до комнатной температуры на воздухе, и после этого проводились измерения при 77 К. Отжиги проводились в двух режимах: а) прогрев и охлаждение образцов в темноте, б) прогрев и охлаждение при постоянном освещении образца светом от лампы накаливания. Так как ширины наблюдаемых линий не изменялись при отжигах, относительная амплитуда сигналов ЭПР (I) была пропорциональна концентрации исследуемых центров.

На рис. 1 представлена зависимость нормированной интенсивности сигнала ЭПР от температуры изохронного отжига (режим а). Экспериментальные данные свидетельствуют о наличии процессов образования и распада $V_{\dot{O}}$ -центров. В зависимости от времени прогрева кристалла максимальная концентрация центров достигается при разных температурах.

На рис. 2 приведена зависимость нормированной интенсивности линий ЭПР от времени изотермического отжига при различных температурах и подсветках. Отжиги при $T_{\text{отж}} \leq 320$ К не оказывают заметного влияния на интенсивность сигнала ЭПР. При отжигах с освещением образцов $V_{\dot{O}}$ -центры разрушаются эффективнее, причем наблюдается только уменьшение их концентрации (кривые 5, 6).

Нами была обнаружена следующая закономерность: при одинаковых условиях облучения (температура и доза) или отжига (температура и время) концентрация возникающих $V_{\dot{O}}$ -центров коррелирует с содержанием

железа в кристалле. После облучения кристаллов, специально легированных железом, наряду с увеличением сигналов ЭПР Fe^{3+} , регистрировалось появление $V_{\bar{O}}$ -центров в концентрации на 1—2 порядка большей, чем в «чистых» кристаллах.

Обнаружено также, что $V_{\bar{O}}$ -центры могут образовываться не только при облучении гамма-квантами и электронами, но и при рентгеновском или ультрафиолетовом (от ртутной лампы) облучении. Их появление, но в малых концентрациях, отмечено и при обычном отжиге кристаллов, содержащих примесь железа, при температурах 420—470 К.

При повторном облучении кристаллов после разрушения отжигами $V_{\bar{O}}$ -центров картина не отличалась от наблюдавшейся в облученных исходных кристаллах.

Экспериментальные результаты объясняются следующей моделью. Из наших предварительных исследований кристаллов TeO_2 , легированных железом, следует, что примесь железа замещает Te^{4+} , образуя при этом Fe^{2+} (концентрации N_{2+}^i) и Fe^{3+} . При таком замещении компенсато-

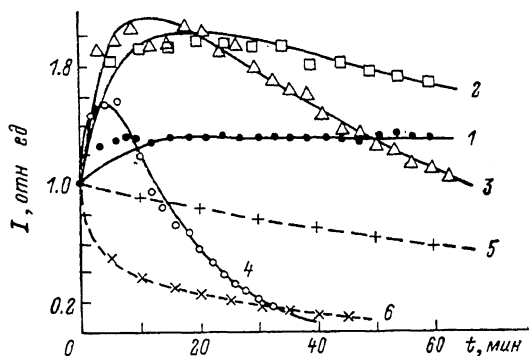


Рис. 2. Зависимость нормированной интенсивности линий $V_{\bar{O}}$ -центров от времени изотермического отжига при различных температурах.

T , К: 1 — 346, 2 — 414, 3 — 433, 4 — 453 (режим а; точки — эксперимент, сплошные линии — теория), 5 — 308, 6 — 360 (режим б).

ром заряда могут служить вакансии кислорода (концентрации N^i). При этом $N^i \gg N_{2+}^i$. При облучении вакансии могут захватывать один или два электрона, образуя парамагнитный $V_{\bar{O}}$ - и непарамагнитный $V_{\bar{O}}^{2-}$ -центры с концентрациями N_- и N_{2-} , так что $N^i = N + N_- + N_{2-}$, N — концентрация $V_{\bar{O}}$ после облучения. Равное количеству электронов количество дырок захватывается ионами Fe^{2+} , превращая их в Fe^{3+} . Поэтому $2N_{2-} + N_- = N_{3+}$, N_{3+} — концентрация образовавшихся центров Fe^{3+} . При отжиге быстрее всего распадаются, испуская электрон, $V_{\bar{O}}^{2-}$ -центры, имеющие наименьшую энергию активации. Процесс $V_{\bar{O}}^{2-} \rightarrow V_{\bar{O}} + e$ ведет к накоплению $V_{\bar{O}}$ -центров. Распад $V_{\bar{O}}$ -центров, имеющих большую энергию активации, происходит при более высоких температурах по схеме $V_{\bar{O}} \rightarrow V_{\bar{O}} + e$. Испущенные при распаде $V_{\bar{O}}^{2-}$ и $V_{\bar{O}}$ электроны захватываются в основном Fe^{3+} -центрами, превращающимися в Fe^{2+} . Перезахват электрона вакансией $V_{\bar{O}}$ ($V_{\bar{O}} + V_{\bar{O}} \rightarrow V_{\bar{O}} + e + V_{\bar{O}} \rightarrow V_{\bar{O}} + V_{\bar{O}}$) не меняет N и N_- и может не учитываться в теории. Пренебрегая перезахватом электронов $V_{\bar{O}}$ -вакансиями и при распаде $V_{\bar{O}}^{2-}$ -центров, можно записать упрощенные кинетические уравнения, соответствующие предложенной схеме взаимопревращений центров при отжиге,

$$(dN_{2-})/(dt) = -\beta N_{2-}, \quad (1)$$

$$(dN_-)/(dt) \approx -\alpha N_- + \beta N_{2-}, \quad (2)$$

где $\alpha = \alpha_0 \exp(-E_-/kT)$, $\beta = \beta_0 \exp(-E_{2-}/kT)$, α и β — скорости термического распада, E_{2-} и E_- — энергии активации. Их решение имеет вид

$$N_{2-}/N_{2-}^0 = \exp(-\beta t), \quad (3)$$

$$N_-/N_-^0 = \exp(-\alpha t) + (\beta \eta_0)/(\beta - \alpha) [\exp(-\alpha t) - \exp(-\beta t)], \quad (4)$$

где

$$\eta_0 = N_{2-}^0/N_-^0, \quad (5)$$

N_{2-}^0 и N_-^0 — концентрации $V_{\bar{O}}^{2-}$ и $V_{\bar{O}}$ до отжига. Сравнивая (4) с наблюдаемыми зависимостями $I(t) \sim N_-$, мы оценили энергии активации и

предэкспоненциальные множители: $E_- \approx 1.4 \pm 0.4$ эВ, $\alpha_0 \sim 10^{12} - 10^{14}$ с⁻¹, $E_2 \approx 0.03 \pm 0.015$ эВ, $\beta_0 \sim 10^{-1}$ с⁻¹.

С помощью (3), (4) можно получить выражения, определяющие зависимость I от температуры изохронного отжига. Однако они весьма громоздки и поэтому не столь удобны для обработки эксперимента, как (3) — (5).

Несмотря на простоту предлагаемой модели, теоретические кривые не только качественно, но и достаточно хорошо количественно описывают зависимости I от времени изотермического отжига (рис. 2). Получают непротиворечивое объяснение не только взаимосвязанное возникновение $V_{\bar{O}}$ -центров и Fe^{3+} при облучении, но и возврат кристалла в исходное состояние после отжига при $T \approx 450$ К. Отсутствие участка накопления $V_{\bar{O}}$ -центров в опытах с подсветкой вероятно связано с тем, что при этом скорость их распада настолько велика, что количество распавшихся $V_{\bar{O}}$ -центров значительно больше образующихся в результате распада $V_{\bar{O}}^2$ -центров.

Таким образом, можно заключить, что в процессе облучения исследованных нами кристаллов при комнатной температуре образуются три типа центров: вакансии кислорода, захватившие один или два электрона, и трехвалентное железо. На первом этапе отжига в темноте распад вакансий с двумя электронами ведет к накоплению $V_{\bar{O}}$ -центров. При дальнейшем отжиге $V_{\bar{O}}$ -центры превращаются в V_O , а железо переходит в двухвалентное состояние.

Список литературы

- [1] Балакший В. И., Парыгин В. Н., Чирков Л. Е. Физические основы акустооптики. М.: Радио и связь. 1985. 280 с.
- [2] Баран Н. П., Грачев В. Г., Довченко Л. Г. и др. // ФТТ. 1985. Т. 27. № 2. С. 564—566.
- [3] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // Phys. Rev. B. 1985. V. 32. N 4. P. 2533—2537.
- [4] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // J. Phys. Chem. Sol. 1986. V. 47. N 10. P. 987—994.
- [5] Watterich A., Bartram R. H., Gilliam O. R. et al. // Phys. Lett. 1986. V. A 117. N 5. P. 247—250.

Институт полупроводников АН УССР
Киев

Поступило в Редакцию
10 мая 1989 г.
В окончательной редакции
11 августа 1989 г.

УДК 539.21 : 536.425

© Физика твердого тела, том 32, в 1, 1990.
Solid State Physics, vol. 32, N 1, 1990.

О ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ СМЕЩЕНИЯ В КРИСТАЛЛАХ СТРУКТУРЫ K_2NiF_4 . СРАВНЕНИЕ La_2CuO_4 и La_2NiO_4

М. В. Красинькова, Б. Я. Мойжес

1. В полной энергии ионного кристалла основным членом является электростатическая энергия Маделунга H_M [1]. Действительно, при равновесии электростатические силы, сжимающие кристалл, уравниваются силами отталкивания, возникающими при перекрытии волновых функций электронов с одинаковым спином вследствие принципа Паули, если эти функции неортогональны. Но волновые функции на больших расстояниях спадают по экспоненциальному закону, поэтому и энергия отталкивания $H_{отт}$ экспоненциально зависит от расстояния между ионами, т. е. $H_{отт} =$