

Создание первичной дефектности в кристаллах фторида кальция различной предыстории при импульсном облучении электронами

© Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько

Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

(Поступила в Редакцию 6 мая 1998 г.
В окончательной редакции 31 августа 1998 г.)

Методом оптической спектроскопии с наносекундным разрешением изучено влияние предыстории (наличия примесей, термической обработки) кристаллов CaF_2 на процессы создания автолокализованных экситонов (АЭ) под действием импульса ускоренных электронов. Обнаружено нарушение условия дисперсности создания АЭ в номинально чистом, термически необработанном кристалле. Показано, что исходные дефекты структуры играют определяющую роль при создании первичной дефектности. Построена модель радиационного разупорядочения реального кристалла флюорита. Прослежена аналогия с процессами примесного и термического разупорядочения.

В кристаллах со структурой флюорита доминируют анионные френкелевские дефекты (АФД) [1]. Их концентрация в номинально чистом кристалле обычно не превышает $\sim 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, но резко возрастает при наличии примесей или внешних воздействий (радиация, температура). Рассмотрим наиболее изученные типы разупорядочения.

Радиационное разупорядочение. Первичными продуктами радиолиза являются АЭ, которые идентичны близкорасположенным F^- , H -парам [2,3]. В зависимости от расстояния между компонентами различают несколько конфигураций [4]; для описания структуры вводится геометрический фактор [5]. С ростом температуры эффективность создания (ЭС) близкорасположенных пар уменьшается, а пространственно разделенных — увеличивается [6]. Считается, что их создание происходит при безызлучательном распаде анионных экситонов в идеальной подрешетке. Однако плотностные зависимости носят сублинейный характер [6] при концентрациях создаваемых дефектов значительно меньших, чем соответствующие условию перехода Мотта.

Термическое разупорядочение. В области температур предплавления аномалии в поведении удельной теплоемкости и проводимости также связываются с анионным разупорядочением [1,7]. Наличие анионных вакансий рассматривается в качестве критерия высокой подвижности [1]. Переход в суперионную фазу приписывается кластеризации дефектов, хотя сказывается наличие примесей [8] и внешних воздействий.

Примесное разупорядочение. В кристаллах с анионным избытком процессы агрегатизации дефектов сопровождаются образованием кластеров [9,10], которые по структуре подобны тем, что наблюдаются при термическом разупорядочении [1]. В этом отношении их можно рассматривать как более сложный аналог кристаллов с избытком анионных вакансий, хотя последние с точки зрения кластеризации изучены недостаточно [11]. Однако качественное подобие процессов создания и эволюции первичной дефектности в кристаллах как с избытком, так и недостатком анионов [12,13] позволяет сделать

аналогичное заключение относительно типа и уровня их исходной дефектности [14].

Рассмотренные выше типы разупорядочений предполагают, в основном, нарушение анионной подрешетки идеального кристалла и могут быть качественно описаны с единых позиций. Тем не менее, в реальных кристаллах можно выделить еще один тип разупорядочения.

Собственное разупорядочение. В природном и синтетическом CaF_2 разной предыстории (технология выращивания, режимы термообработки) обнаружено несколько одинаковых стадий структурного разупорядочения, не проявляющихся в рентгеноструктурном анализе [15]. Процессы термической деполяризации [14] и дипольной релаксации [16] в чистых и легированных кристаллах качественно подобны. Возможность образования кластеров в чистом кристалле теоретически предсказана в [17].

Цель работы — экспериментальная проверка уровня исходной дефектности номинально чистых флюоритов. Далее будет показано, что введение мезоскопической структуры позволяет непрот противоречиво объяснить совокупность накопленных данных о разупорядочении.

1. Методика эксперимента и выбор образцов для исследований

Методика импульсных измерений подобна [18] и использовалась ранее в [19,20]. Максимальная энергия электронов 0.28 MeV, длительность импульса на полувысоте 12 ns, временное разрешение 7 ns, частота следования $\sim 10^{-3} \text{ Hz}$, плотность энергии 0.1–0.2 J · cm⁻².

Объектами для исследований служили кристаллы, выращенные методом Стокбаргера: номинально чистые (три партии) и легированные (0.0023 mol.% NaF по данным нейтронно-активационного анализа; 0.03 и 1 mol.% YF₃ по шихте) образцы ГОИ (Санкт-Петербург); номинально чистые образцы Harshaw Chemical Co. Нелегированные образцы прозрачны до 125 nm и не имели полос поглощения, обусловленных наличием примесей

Предыстория кристаллов CaF₂

Образцы	Экспозиционная доза, Gy ($T = 295$ K)	Цвет образцов после облучения	ЭС АЭ, $\lg I_0/I$ ($h\nu = 2.75$ eV)
CaF ₂ -1	$1.5 \cdot 10^4$	Бесцветный	0.215
CaF ₂ -2	$1.5 \cdot 10^4$	—”—	0.165
CaF ₂ -3	$1.5 \cdot 10^3$	Серый	0.240
CaF ₂ (Harshaw)	$1.5 \cdot 10^4$	Бесцветный	0.170
CaF ₂ -0.0023 mol.% NaF	$1.5 \cdot 10^3$	Светло-синий	0.022
CaF ₂ -0.03 mol.% YF ₃	$1.5 \cdot 10^3$	Серый	0.150
CaF ₂ -1.0 mol.% YF ₃	$1.5 \cdot 10^3$	Темный	0.075

кислорода или свинца; введение натрия и иттрия приводит к смещению границы прозрачности в видимую область [21].

Исходная чистота кристаллов контролировалась следующим образом. Во-первых, по отсутствию стабильной окраски при облучении электронами при комнатной температуре дозой $\sim 10^5$ Gy [22]. Результаты представлены в таблице. Во-вторых, по ЭС АЭ, которая является функцией температуры [3,6,23] и содержания примеси [24]. Количественные оценки сделаны по амплитудным значениям оптической плотности, измеренным в момент окончания импульса в максимуме одной из полос поглощения АЭ [19]. Стабильное поглощение не учитывалось; образцы при облучении термостатировались. Результаты представлены в таблице. Радиационно-стойкие образцы ГОИ, отличающиеся по ЭС АЭ, обозначены CaF₂-1 и CaF₂-2. В кристаллах CaF₂-2 и Harshaw ЭС АЭ примерно одинакова. Поскольку данные о предыстории последних неоднозначны [25], то в качестве основных объектов при излучении влияния предыстории (закаливания) были выбраны радиационно-стойкие образцы ГОИ разных партий.

Образцы выкалывались из одного блока. Один из параллельных сколов закаливался, а другой — служил эталоном. Толщина закаливаемых образцов определялась полным пробегом электронов ($\sim 300 \mu\text{m}$). Образцы закаливались в воде комнатной температуры либо в жидком азоте для исключения реакции гидролиза [26]) после прогрева (~ 7 min) при фиксированных температурах (T_q), выбранных с учетом [14,16]. Закаленные образцы не имели молочного цвета и при последующем облучении в них не накапливались возмущенные примесью электронные центры окраски [26], что свидетельствовало о низкой эффективности процессов адсорбции и диффузии кислорода из окружающей атмосферы. Процедура приготовления образцов для измерений была следующей: эталонные и закаленные образцы устанавливались на медный держатель при комнатной температуре; охлаждение до 80 K проводилось в вакууме 0.13 Pa в течение 15 min.

Использованы обычные схемы измерений [18] и геометрия с нормальным падением электронов на образец. В последнем случае спектры поглощения измерены с пространственным ($\sim 10 \times 20 \mu\text{m}^2$) разрешением. Из-

мерения в поляризованном свете выполнены с помощью призмы Глана-Томсона. Спектры люминесценции не исправлялись.

2. Экспериментальные результаты

2.1. Люминесценция. На рис. 1, *a* представлены спектры люминесценции эталонного CaF₂-1, измеренные при 80 K спустя 10 ns (кривая 1) и 300 ns (кривая 2)

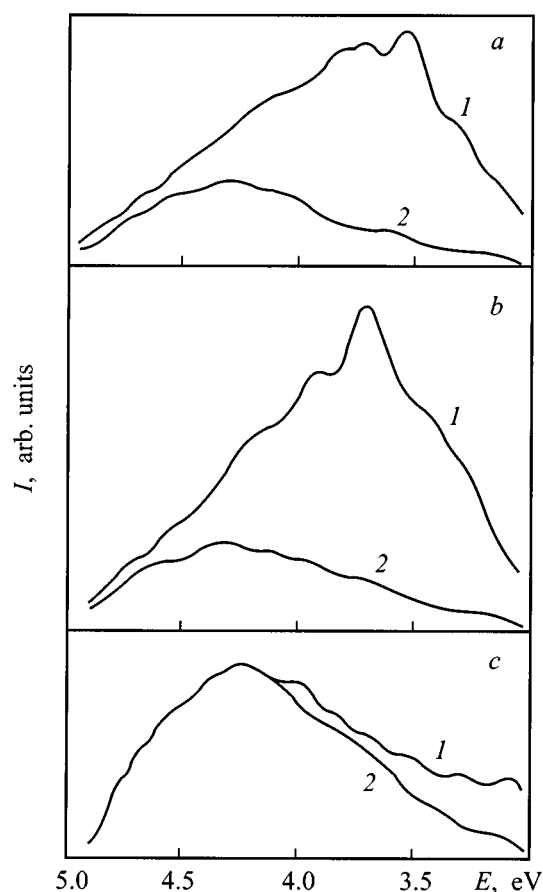


Рис. 1. Спектры люминесценции кристаллов CaF₂-1 различной предыстории, измеренные при 80 K спустя 10 (1) и 300 ns (2) после окончания импульса электронов. *a* — исходный образец, *b, c* — закаленные в жидкий азот от 295 K (спектр измерен без предварительного прогрева) и 723 K соответственно.

после окончания импульса. Спектрально-кинетические характеристики (времена затухания ($\tau_1 = 10$ ns, $\tau_2 \approx 430$ μ s), спектральное положение максимумов ($\lambda_1 \approx 360$ nm, $\lambda_2 \approx 280$ nm) доминирующих полос) только качественно согласуются с известными параметрами свечения АЭ в CaF_2 [3,23]. Из данных рис. 1, а (кривая 1) следует, что спектр быстрого компонента имеет сложную структуру. Сложная структура в спектре медленного компонента свечения АЭ в CaF_2 обнаружена недавно в [19]. Спектры люминесценции образцов CaF_2 -1, закаленных в жидкий азот от 295 и 723 К, представлены на рис. 1, б, с. Анализ результатов позволяет установить следующие закономерности: 1) закаливание от 295 К приводит к селективному по спектру увеличению интенсивности быстрозатухающего свечения (ср. кривые 1 на рис. 1, а, б), тогда как интенсивность инерционного компонента остается неизменной (ср. кривые 2 на рис. 1, а, б); 2) закаливание от высокой температуры приводит к изменению соотношения интенсивностей быстрого и медленного компонентов (кривые 1, 2 на рис. 1, с).

Полученные данные служат в качестве дополнительных аргументов в пользу различной природы люминесцирующих центров [23].

2.2. Оптическое поглощение. На рис. 2 представлены спектры переходного поглощения, измеренные при 80 К спустя 10 ns после окончания импульса

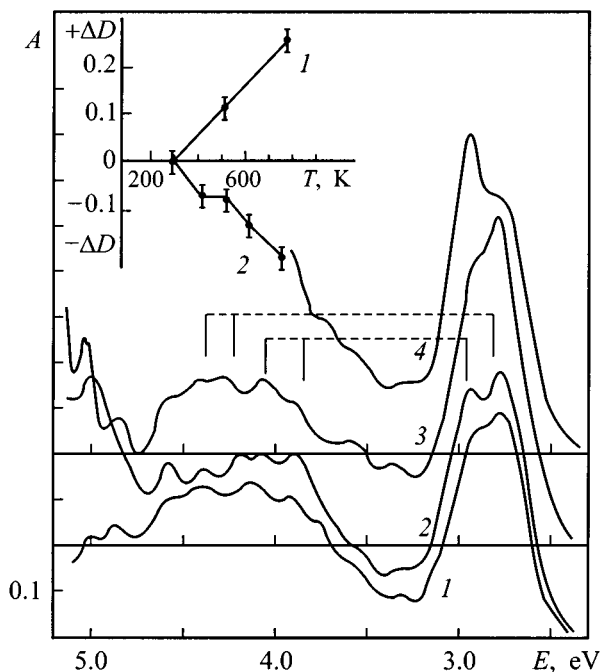


Рис. 2. Спектры переходного поглощения кристаллов CaF_2 -1 различной предыстории, измеренные при 80 К спустя 10 ns после окончания импульса электронов. 1 — исходный образец, 2, 4 — закаленные в жидкий азот от 523, 773 и 1023 К соответственно. На вставке — изменения ЭС АЭ в кристаллах CaF_2 -1 (1) и CaF_2 -2 (2) как функции увеличения T_q . Измерено на 2.75 eV при 80 К.

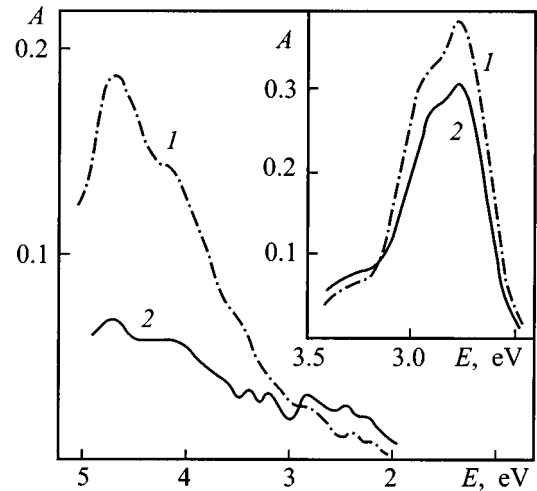


Рис. 3. Стационарные спектры оптического поглощения эталонных образцов CaF_2 -1 (1) и CaF_2 -2 (2), измеренные при 80 К после изодозного облучения интегральной дозой $\sim 2 \cdot 10^3$ Gy. На вставке — фрагменты спектров интегрального поглощения CaF_2 -1 (1) и CaF_2 -2 (2) в области электронных компонентов АЭ, измеренные при 80 К спустя 10 ns после окончания импульса электронов.

в образцах CaF_2 -1 различной предыстории. Релаксация оптической плотности в доминирующих полосах в эталонном и закаленных образцах описывается экспоненциальной зависимостью с постоянной $\tau \approx 40$ μ s, что согласуется с оценками времени жизни АЭ в [27]. В ультрафиолетовой области спектра (~ 5 eV) релаксация поглощения происходит по экспоненциальному закону с постоянной $\tau \leq 100$ ns при 295 К. (Аналогичное поглощение наблюдается в термически необработанных SrF_2 и BaF_2 [20].) С ростом T_q образцов CaF_2 -1 интенсивность короткоживущего поглощения увеличивается (ср. кривые 1–3 на рис. 2). Увеличение интегрального поглощения и изменение соотношения интенсивностей селективных полос в закаленных CaF_2 -1 (ср. кривые 1–4 на рис. 2) свидетельствует как об увеличении ЭС АЭ, так и об изменении распределения АЭ по конфигурациям в зависимости от расстояния между компонентами первичной пары. Спектральное положение максимумов селективных полос на рис. 2 показано в соответствии с [19].

Изменение ЭС АЭ в CaF_2 -1 и CaF_2 -2 с ростом T_q показано на вставке к рис. 2. Вклад долгоживущего компонента ($\tau \gg 40$ μ s) в интегральное поглощение на 2.75 eV возрастает, например, от 2% в эталонном CaF_2 -1 до 10–15% в закаленном — от $T_q = 1023$ К, при оценке ЭС АЭ не учитывался. Из сравнения данных видно, что закаливание кристаллов разных партий приводит к противоположным эффектам: как к увеличению, так и уменьшению ЭС АЭ. Предыстория оказывает существенное влияние на создание не только короткоживущих (см. в вставку к рис. 3), но и долгоживущих дефектов (кривые 1, 2 на рис. 3). Возможные причины этого обсудим далее.

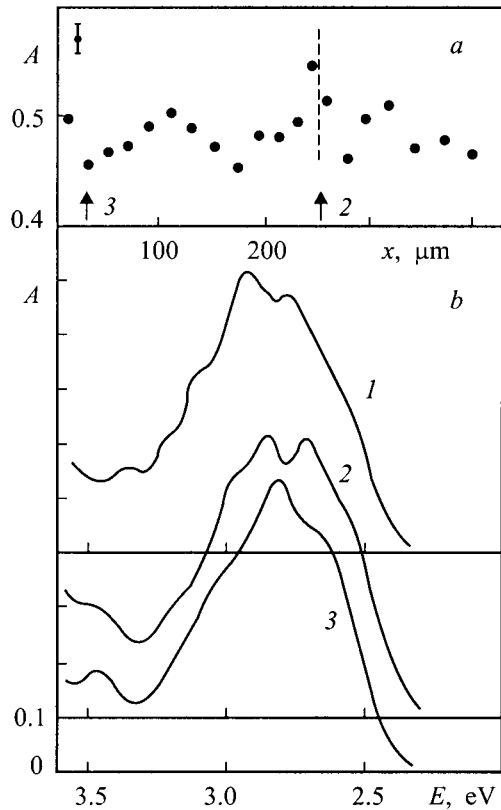


Рис. 4. (b). Спектры переходного поглощения кристалла CaF_2 -2, измеренные в перпендикулярной геометрии при 295 K спустя 10 ns после окончания импульса электронов. 1 — с поверхности 3.75 mm^2 ; 2, 3 — с одинаковых по площади микронзон $10 \times 20 \mu\text{m}$, удаленных друг от друга на расстояние $\sim 225 \mu\text{m}$ (a). Штриховой линией схематично показано положение границы блоков.

На рис. 4 кривыми 2, 3 представлены спектры переходного поглощения кристалла CaF_2 -2, измеренные в перпендикулярной геометрии с двух одинаковых по площади ($\sim 10 \times 20 \mu\text{m}^2$) микронзон, удаленных на расстояние $\sim 225 \mu\text{m}$ (рис. 4, a). При этом выбирались такие области кристалла, в которых явно не наблюдались оптические микронеоднородности: они хорошо видны по эффектам двойного лучепреломления на локальных полях напряжений в скрещенных поляризаторах и обычно интерпретируются [28] как результат скопления дислокаций в плоскостях скопления. Кривой 1 представлен спектр переходного поглощения, измеренный с площади $\sim 3.75 \text{ mm}^2$ в той же геометрии. Регистрация всех спектров осуществлена со всей глубины пробега электронов в образце ($\sim 300 \mu\text{m}$). Изменение ЭС АЭ вдоль произвольной координаты показано на рис. 4, a; зона зондирования пересекала границу блоков, положение которой схематично показано пунктиром. Пространственно-неоднородное изменение интенсивностей селективных полос предполагает значительное влияние исходной структуры CaF_2 на распределение АЭ по конфигурациям.

Переходное поглощение во флюоритах является частично поляризованным [20]. На рис. 5 показан характерный вид угловых зависимостей значений оптической плотности, измеренных в CaF_2 -2 при 295 K на фиксированных длинах волн через 10 ns после окончания импульса. Вращение вектора напряженности электрического поля световой волны осуществлялось в плоскостях (110) и (100), параллельно которым были вырезаны образцы. Несмотря на то что угловые зависимости искажены спектральным перекрытием полос, данные рис. 5 прямо свидетельствуют о наличии высокой, но различной степени поляризации в области электронного компонента поглощения АЭ.

3. Обсуждение результатов

3.1. Обоснование выбора модели дефектообразования

До сих пор считается [29], что создание АЭ во флюоритах происходит в ненарушенной решетке. Прежде чем начать построение модели дефектообразования в нарушенной решетке, необходимо установить основные критерии, которым она должна удовлетворять.

3.1.1. Собственная дефектность. Концентрация остаточных примесей в радиационно стойких CaF_2 не превышает $\sim 10^{-4} \text{ mol.}\%$ [3]. Концентрация АЭ может быть рассчитана по формуле Смакулы; при используемых в работе плотностных режимах, согласно оценкам [6], она достигает $\sim 10^{17} - 10^{18} \text{ cm}^{-3}$. Поэтому остаточные примеси не могут быть ответственны за те изменения в ЭС АЭ, которые имеют место при изодозном облучении эталонных (см. таблицу) и закаленных образцов (рис. 2). Процесс создания АЭ оказывается малочувствительным к уровню примесного разупорядочения (см. таблицу, а также [24]).

3.1.2. Отсутствие свободных и ассоциированных вакансий. При тех температурах, при которых производилась оценка ЭС АЭ в CaF_2 разной предыстории (см. таблицу и рис. 3), термическим разупорядочением анионной подрешетки можно пренебречь: заметное увеличение проводимости [1,7] и ЭС F-центров [6] в номинально чистом CaF_2 наблюдается выше температуры Дебая ($T_D \approx 510 \text{ K}$ [22]). Следует исключить из рассмотрения ассоциированные дефекты: подвижность АФД при $T < T_D$ на порядки превышает подвижность катионов основы или ионов примеси [1,11]; делокализация АФД происходит при $T < T_D$ [1,11,22], а механизмы их диффузии в номинально чистых и легированных флюоритах качественно подобны [14,16]; "холодное" закаливание CaF_2 ($T_q \leq T_D$) не приводит к резкому увеличению ЭС F-центров окраски (ср. кривые 1-3 на рис. 2).

3.1.3. Стехиометрический избыток. Избыток анионов во флюоритах приводит к релаксации

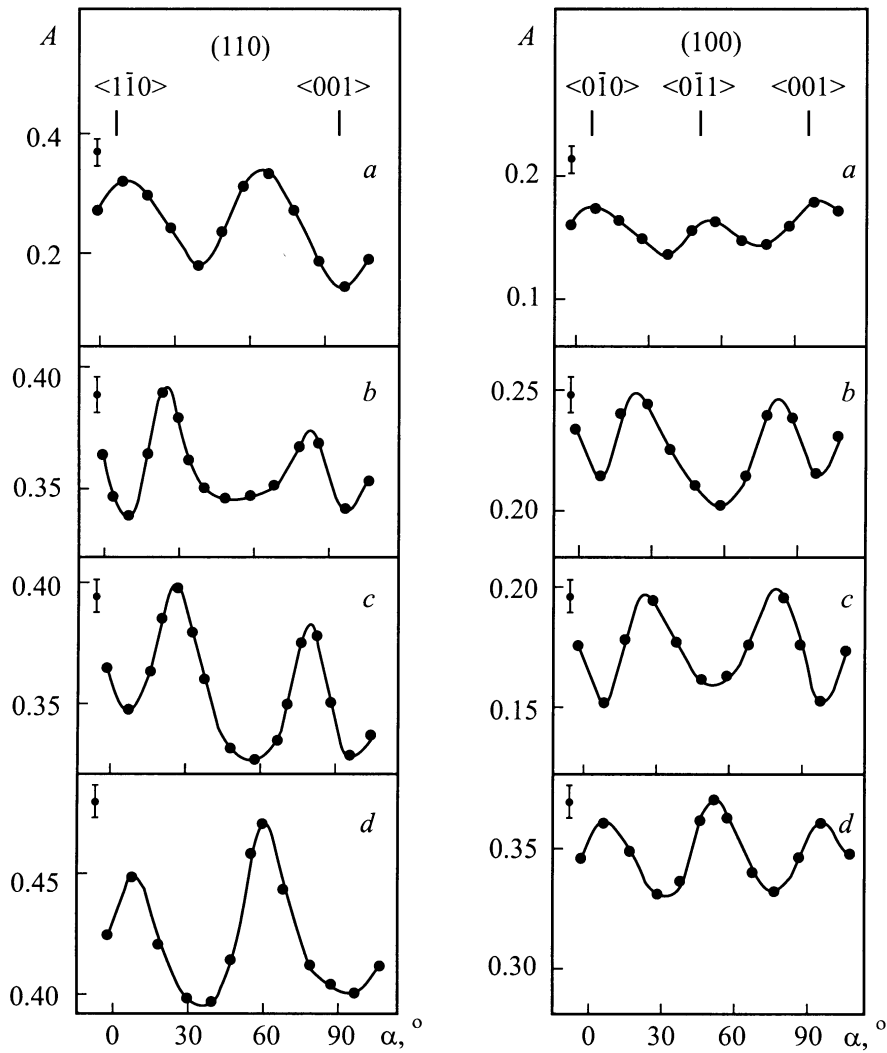


Рис. 5. Угловые зависимости значений оптической плотности, измеренные в поляризованном свете на фиксированных длинах волн спустя 10 ps после окончания импульса электронов перпендикулярной геометрии: *a* — 2.55 eV, *b* — 2.65 eV, *c* — 2.95 eV, *d* — 2.82 eV. Вращение вектора напряженности электрического поля световой волны осуществлялось в плоскостях (110) и (100), параллельно которым были вырезаны образцы CaF_2 -2.

анионной подрешетки [9]. Межузельная агрегатизация обусловлена ковалентным взаимодействием между интерстициалами [10]. Переход в суперионную фазу связывается с процессами кластеризации. Однако и при низких температурах также возможно образование кластеров за счет релаксационных процессов вблизи термодинамически неравновесных дефектов.

Таким образом, модель радиационного разупорядочения номинально чистого (по содержанию примеси) кристалла должна строиться на предположении об исходной дефектности и включать в себя наиболее важные черты, характеризующие термическое и примесное разупорядочения флюоритов; интерстициалы занимают нестрого кубоцентральные позиции; их присутствие сопровождается разупорядочением анионной подрешетки; имеется тенденция к кластеризации.

3.2. Модель дефектообразования

3.2.1. Кластеры типа $V : I : R$. На рис. 6, *a* схематично представлен кластер, который может включать один или два интерстициала (*I*) в пустых анионных кубах. Если интерстициалы расположены в смежных кубах, то они занимают нестрого центральные позиции и ориентируются вдоль $\langle 110 \rangle$ направления. Их присутствие приводит к появлению релаксированных анионов (*R*), которые смещаются со своих узельных позиций в пустые анионные кубы вдоль $\langle 111 \rangle$ направлений. На рис. 6, *a* также показаны две зарождающиеся вакансии (*V*). Полагаем, что межузельный катион (*C*) находится за пределами кластера.

Разрыв связи в V, R -паре при облучении ионизирующей радиацией можно представить следующим обра-

зом. Поскольку в дефектном кластере имеет барьер для рекомбинации интерстициала с вакансией [17], то полагаем, что образующийся при ионизации R -аниона атом фтора не занимает позицию вакансии, а совершает скачок в противоположном направлении с последующим образованием связи с одним из ближайших решеточных анионов. Локализация электрона на анионной вакансии приведет к образованию F -центра, в ближайшем окружении которого расположен H -центр, ориентированный вдоль $\langle 111 \rangle$ направления. Данный механизм образования АЭ не требует предварительной автолокализации дырки в виде X_2^- -молекулярного иона с чисто ковалентной связью. Характерно, что на ядре АЭ дырка распределена неравномерно [2]. Процесс создания АЭ происходит быстро, поскольку при своем формировании дырочное ядро не совершает сложного комбинированного движения. (В SrF_2 это время при 295 К не превышает 500 fs [29].) Легко заметить, что стимулированный локальным переносом заряда процесс образования нейтральных АФД является, по существу, модификацией одного из известных механизмов создания АЭ [2]. В случае нелокального переноса заряда модель хорошо описывает образование заряженных АФД (α -, I -пар).

Модель $V : I : R$ не исключает образование соседних пар нейтральных или заряженных АФД, а также их комбинаций. Примером реализации могут служить дискуссии о механизмах быстрого захвата электронов с образованием F , I -пар во флюоритах [29,30] и низкотемпературного образования коррелированных пар и троек дефектов в ЦГК [31]. Следует подчеркнуть важное следствие, вытекающее из нарушения условия аддитивности. Низкоэнергетические переходы в поглощении АЭ во флюоритах и ЦГК качественно напоминают ридберговскую последовательность в P_2 -центрах [3], хотя следует учитывать мультиплетность состояний [32]. Модель позволяет объяснить совпадение энергий триплетных переходов в АЭ и F_2 -центрах [32] на основе принципа отталкивания Паули [33]. Наконец, нарушение условия аддитивности определяет во флюоритах преимущественную фотоиндуцированную конверсию одних конфигураций АЭ в другие [4], сублинейный выход от плотности возбуждения [6] и необратимое разрушение всех конфигураций при селективном оптическом довозбуждении [20].

3.2.2. Кластер типа $V : I : R : C$. Модель $V : I : R$ (рис. 6, *a*) не предполагает изменение функции распределения АЭ по конфигурациям (рис. 4). С другой стороны, при низкотемпературном ($T < 77$ К) облучении во флюоритах накапливаются F -, а не F_2 -центры [22]; необходимо учитывать тенденцию к кластеризации, аналогично тому, как это происходит, например, при примесном разупорядочении [1,9,10].

Полагаем, что кластеры $V : I : R$ содержат межузельные катионы, которые даже при длительном облучении низкоинтенсивными потоками ионизирующей радиации, вследствие кулоновских сил отталкивания будут препятствовать пространственному разделению V -, R -пары, т. е.

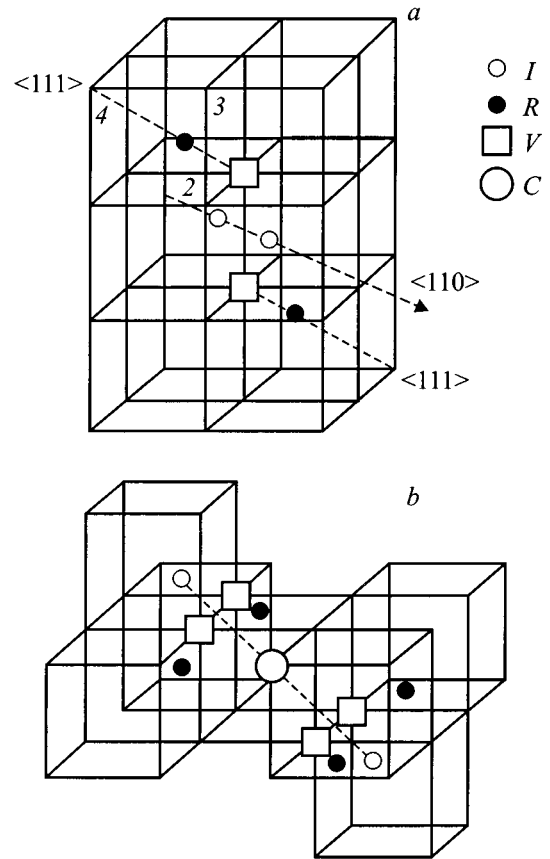


Рис. 6. Схематическое представление кластеров типа $V : I : R$ (*a*) и типа $V : I : R : C$ (*b*) в решетке флюорита. Интерстициалы (I) представлены светлыми, а релаксированные анионы — темными малыми кружками. Большим светлым кружком показан межузельный катион (C), квадратами — анионные вакансии (V). Решеточные ионы не показаны. Цифрами отмечены решеточные позиции анионов, которые могут заселяться молекулярным ионом X_2^- с образованием соответствующей конфигурации АЭ (нумерация соответствует [5]).

образованию стабильных дефектов. Однако, их присутствие не исключает создание короткоживущих дефектов типа АЭ, что и наблюдается при импульсном высокоинтенсивном облучении. Причем катионы могут стимулировать как обратные реакции отжига (по-видимому, этим и обусловлено резкое изменение кинетических характеристик поглощения АЭ [19,27]), так и изменение типа создаваемых конфигураций, т. е. препятствовать формированию дырочного ядра АЭ вдоль пространственной диагонали анионного куба. Последнее должно найти отражение в изменении спектральных и поляризационных характеристик поглощения АЭ (см. рис. 5, а также данные [20]). Допустим, что создание АЭ происходит в идеальной подрешетке и в подрешетке, нарушенной на основе предложенной модели кластера $V : I : R$ (рис. 6, *a*). Если за основу разделения АЭ на электрон и дырку принять геометрические факторы [5] (в составе дырочного ядра ион $F^{0.7-}$ занимает нормаль-

ный анионный узел, ион $F^{0.3-}$ смещен вдоль $\langle 111 \rangle$ оси на расстояние ~ 3.6 а.у. (1 а.у. = 0.0529 nm), то, за исключением конфигурации, ориентированной вдоль пространственной диагонали анионного куба, направленные *sp*-переходов для других конфигураций не должно совпадать с основными кристаллографическими направлениями.

Наиболее тесная конфигурация (*H*-центр сформирован в позиции узельного аниона, отмеченного цифрой 2 на рис. 6, *a*) рассматривается как правильная геометрия АЭ [29]: в работах по оптическому детектированию электронного парамагнитного резонанса (ОД ЭПР) не замечено различие между конфигурациями и только она вносит положительный вклад в значение параметра *D* [2,5], описывающего в спиновом гамильтониане отклонение окружения АЭ от кубической симметрии. В [19] предположено, что время жизни конкретной конфигурации АЭ зависит от пространственной ориентации дырочного ядра относительно позиции вакансии. Созданные вблизи межузельных катионов модифицированные конфигурации АЭ могут обеспечить положительный вклад в значение параметра *D*, сохранив согласие результатов оптических и магнитных измерений, касающихся только структуры и симметрии дырочного ядра АЭ, поскольку возможности метода ОД ЭПР ограничены [19].

3.2.3. Кластерные комплексы. Локальные напряжения, которые хорошо видны в поляризованном свете, свидетельствуют о наличии в кристалле некоторой упорядоченности в распределении исходной дефектности. Высокая степень поляризации переходного поглощения АЭ (рис. 5) предполагает упорядоченное распределение в кристалле первичных дефектов. Более того, обнаруживается прямая связь предыстории с процессом создания первичной дефектности: ЭС АЭ увеличивается вблизи границы блоков, т.е. в зоне повышенных механических напряжений (рис. 4). Аналогичный эффект наблюдается и на других кристаллах [20]. Поэтому при описании собственного разупорядочения флюоритов далее будем исходить из качественной аналогии, присущей их термическому и примесному разупорядочению: при низких температурах имеется тенденция к образованию кластерных структур, а при высоких — кластеров большой протяженности [1,7–10,34]. Одновременное термическое разупорядочение примесных и собственных кластерных комплексов способствует снижению температуры перехода в суперинионное состояние [8]. Кластерные комплексы в легированных кристаллах [34] и протяженные кластеры в номинально чистых [7] ориентированы вдоль определенных направлений.

При построении кластера $V:I:R$ в качестве прототипа использовался хорошо изученный кластер типа $2:2:2$ [10,17]. Кластер $V:I:R:C$ построен произвольно: в один из пустых анионных кубов добавлен межузельный катион. В принципе, возможны различные варианты построения как кластеров, так и комплексов на их основе. Например, при размещении межузельных ионов вдоль какого-либо определенного направления может сформироваться линейный (краудинный) кластер.

(Качественно подобные структуры предлагались в [7] как один из вариантов при описании термического разупорядочения в суперинионной фазе.) Однако возникает проблема стабильности таких структур.

Предполагаем, что при их построении следует использовать принцип локальной компенсации заряда межузельных ионов, который хорошо выполняется в легированных кристаллах флюорита [9,10].

На рис. 6, *b* представлена модифицированная модель кластера $V:I:R:C$. Следует отметить, что для нее справедливы все те рассуждения, которые касались вопросов радиационного разупорядочения на основе произвольно построенной модели (рис. 6, *a*). Варианты построения в решетке флюорита ориентированных кластерных комплексов представлены на рис. 7. В отличие от кластеров, которые используются для описания термического разупорядочения [1,7], наши модели не содержат свободных анионных вакансий. Это позволяет объяснить низкую проводимость флюоритов при комнатной температуре и предположить один из механизмов ее термической активации: например, разрыв связи в *V,R*-паре. Этот механизм требует значительных энергетических затрат и должен реализоваться при достаточно высокой температуре (т.е. в термически разупорядоченных образцах). Действительно, облучение закаленных от $T_q \geq 1000$ К образцов приводит к появлению стабильной окраски, которая качественно подобна той, что возникает при аддитивном окрашивании номинально чистых CaF_2 .

В приграничных областях (между кластерами, комплексами) будет наблюдаться дополнительное разупорядочение анионной подрешетки аналогично тому, как это происходит в легированных образцах [1,9]. Отсюда понятно, почему в номинально чистых и легированных кристаллах низкотемпературная ($T < T_D$) диффузия описывается с единых позиций: реориентационные скачки "локально связанных" анионов [16]. Более того, изменение симметрии окружения примеси может наблюдаться при таких температурах (~ 50 К [35]), когда, казалось бы, заморожены не только диффузионные, но и реориентационные процессы. Логично предположить, что локальная конфигурационная неустойчивость примеси также является следствием процессов кластеризации дефектов собственной и примесной природы.

Предполагаем, что именно реориентационные скачки анионов в приграничных областях между кластерами и их комплексами обуславливают изменение выхода быстрого ($\tau_1 = 10$ ns, $T = 80$ К) компонента в затухании люминесценции как функции либо температуры при облучении эталонных CaF_2 [3,23], либо T_q при фиксированной температуре облучения закаленных образцов (см. рис. 1, *a-c*). Считается [3,23], что быстрый компонент в люминесценции CaF_2 возникает при рекомбинации электронов с изолированными V_k -центрами. Однако, сложный спектральный состав этого свечения и его изменение как функции T_q (рис. 1, *a-c*) предполагают, что имеется возмущающее воздействие со стороны кластеров на V_k -центры. Не случайно, что с ростом температуры

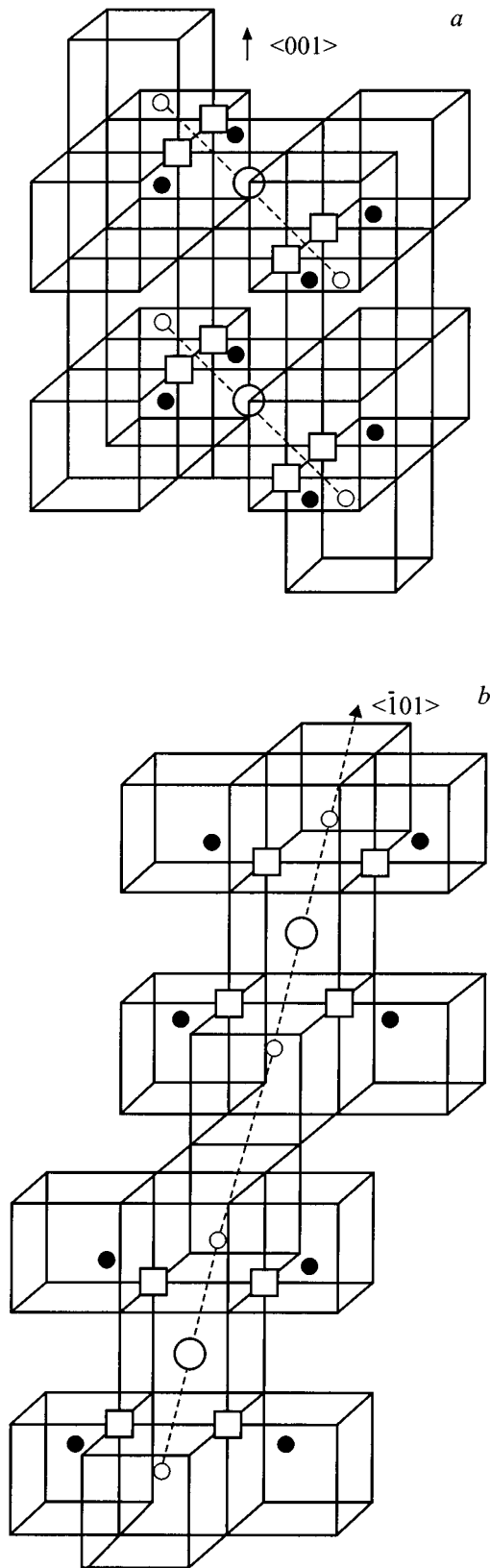


Рис. 7. Схематическое представление кластерных комплексов в решетке флюорита, ориентированных по $\langle 001 \rangle$ - (*a*) и $\langle -101 \rangle$ - направлениям (*b*). Обозначения соответствуют принятым на рис. 6.

облучения в легированных флюоритах изменяется не только ЭС V_k -центров [13], но и их термическая стабильность [12].

Медленный компонент ($\tau_2 \approx 40 \mu\text{s}$, $T = 80 \text{ K}$) в затухании люминесценции CaF_2 связывают [3,23,27] с излучательной аннигиляцией АЭ. Время жизни АЭ определяется временем нахождения электрона на анионной вакансии; излучательный переход является разрешенным [19]. В нарушенной решетке АЭ могут создаваться в результате прямого радиационного разделения V, R -пары. Для термического разделения V, R -пары необходимы более высокие энергетические затраты, чем для реориентационных скачков "локально связанных" анионов. Поэтому по сравнению с быстрым компонентом выход медленного компонента свечения в CaF_2 изменяется незначительно с ростом температуры облучения эталонных образцов [3,23] или ростом T_q при фиксированной температуре облучения закаленных образцов (см. рис. 1, *a, b*).

Наконец, следует остановиться на механизме пострадиационного образования АЭ при оптической либо термической стимуляции рекомбинации типа $(V_k + e^-)$ [3,22]. Считается, что длительное облучение флюоритов при низкой ($< 77 \text{ K}$) температуре способствует накоплению коррелированных дефектов, поскольку кулоновское поле дырки частично экранировано рядом захваченным электроном [3]. Однако в кристаллах с дорадиационными АФД коррелированные стабильные дефекты не образуются, поскольку для тесного расположения вакансии и интерстициала нет барьера для взаимной рекомбинации [17].

Если дорадиационные дефекты образуют кластеры, то образование коррелированных дефектов можно представить следующим образом. При радиационном разложении V, R -пары локализация электрона на образовавшейся вакансии приведет к образованию F -центра, в окрестности которого образуется V_k -центр, стабилизированный интерстициалом. Присутствие интерстициала препятствует как спонтанному перебросу связи V_k -центра и образованию АЭ непосредственно в процессе облучения, так и рекомбинации свободных электронов с ними, т.е. как в ЦГК [31], так и во флюоритах возможно образование коррелированных пар и троек (типа V_k, I, F) дефектов. Переброс связи с образованием АЭ возможен в возбужденном состоянии V_k -центра, т.е. при рекомбинации с оптически или термически освобожденными F -электронами. Качественно подобным образом происходит образование АЭ при активации движения V_k -центров в случае некоррелированных пар.

В зависимости от условий выращивания номинально чистых кристаллов возможно формирование различных кластеров и комплексов на их основе. Очевидно, что при "холодном" закаливании кристаллов разной предыстории реориентационные и диффузионные скачки анионов могут приводить к различным эффектам при облучении (рис. 1–3). Наличие ориентированных кластерных комплексов позволяет качественно объяснить происхождение

ние локальных напряжений и пространственной модуляции ЭС различных конфигураций АЭ (рис. 4), а также высокой степени поляризации поглощения (рис. 5) в необработанных образцах.

В настоящей работе авторы в основном придерживались общепринятой терминологии, хотя вполне очевидны причины неприменимости классической теории точечных дефектов для описания не только примесного и термического [36], но и радиационного разупорядочения флюоритов. Мезоскопический (кластерный) подход к описанию собственного разупорядочения реальных кристаллов не требует наличия высокой концентрации термодинамически неравновесных дефектов и позволяет непротиворечиво объяснить причину возникновения во флюоритах сегнетоэлектрических свойств [37] и супер-ионной проводимости.

Список литературы

- [1] Inorganic Solid Fluorides: Chemistry and Physics / Ed P. Hagenmuller. Acad. Press, Orlando (1985). 629 p.
- [2] P.J. Call, W. Hayes, M.N. Kabler. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **8**, 4, 160 (1975); Н.Г. Романов, В.А. Ветров, П.Г. Баранов. Письма в ЖЭТФ **7**, 37, 325 (1983).
- [3] R.T. Williams, M.N. Kabler, W. Hayes, J.P.H. Stott. *Phys. Rev.* **B14**, 2, 725 (1976).
- [4] T. Eshita, K. Tanimura, N. Itoh. *Phys. Stat. Sol.(b)*, **122**, 2, 489 (1984).
- [5] C.H. Leung, C.G. Zhang, K.S. Song. *J. Phys.: Condens. Matter.* **4**, 6, 1489 (1992).
- [6] Л.А. Лисицына, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков. *Изв. вузов. Физика*, **1**, 13 (1995).
- [7] A.R. Allnatt, A.V. Chadwick, P.W.M. Jacobs. *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* **A410**, 1839, 385 (1987).
- [8] E. Vlieg, H.M. den Hartog, M. Winnink. *Phys. Chem. Sol.* **47**, 5, 521 (1986); A.V. Chadwick. *Sol. Stat. Ion.* **8**, 3, 209 (1983).
- [9] A.K. Cheetham, B.E.F. Fender, M.J. Cooper. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **4**, 18, 3107 (1971).
- [10] C.R.A. Catlow. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **9**, 10, 1845 (1975).
- [11] A. Amara, G. Cremer, F. Martin-Brunetiere, M. Thuau. *J. Phys.: Condens. Matter* **1**, 51, 10281 (1989).
- [12] Е.П. Чинков. Тез. VI Междунар. конф. по радиационным гетерогенным процессам. Кемерово (1995). С. 124.
- [13] Р.Г. Дейч, В.И. Флеров. *Изв. АН ЛатвССР*, **6**, 42 (1977).
- [14] I. Parakash, A.K. Nishad Rahul. *Jap. Appl. Phys.* **25**(Pt 1), 5, 701 (1985).
- [15] J. Berak, W. Szuszkiewicz. *Rocz. Chem.* **57**, 12, 2463 (1977).
- [16] S.H.N. Wei, D.C. Ailion. *Phys. Rev.* **B19**, 9, 4470 (1979).
- [17] C.R.A. Catlow, W. Hayes. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **15**, 3, L9 (1982).
- [18] Э.Д. Алукер, В.В. Гаврилов, Р.Г. Дейч, С.А. Чернов. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галоидных кристаллах. Зинатне, Рига (1987). 183 с.
- [19] Е.П. Чинков, В.Ф. Штанько. *ФТТ* **39**, 7, 1197 (1997); *ФТТ* **40**, 7, 1226 (1998).
- [20] В.Ф. Штанько, Е.П. Чинков. Письма в ЖТФ **23**, 21, 45 (1997); *ФТТ* **40**, 7, 1228 (1998); *ФТТ* **40**, 8, 1460 (1998).
- [21] В.А. Архангельская, В.М. Рейтеров, Л.М. Трофимова. *ЖПС* **32**, 1, 103 (1980).
- [22] *Crystals with the Fluorite Structure: Electronic, Vibrational and Defect Properties* / Ed. W. Hayes. Clarendon Press, Oxford (1974). 448 p.
- [23] Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, П.А. Родный. *Опт. и спектр.* **53**, 1, 89 (1982); Н.Н. Ершов, Н.Г. Захаров, В.М. Рейтеров, П.А. Родный. *Опт. и спектр.* **52**, 2, 372 (1982).
- [24] Л.А. Лисицына, В.М. Рейтеров, В.М. Лисицын, Е.П. Чинков, Л.М. Трофимова. *Опт. и спектр.* **55**, 5, 875 (1983).
- [25] R. Birsoy. *Phys. Stat. Sol.(a)* **62**, 1, 169 (1980).
- [26] R. Rauch, G. Schwotzer. *Phys. Stat. Sol.(a)* **74**, 1, 123 (1982).
- [27] K. Tanimura, T. Katoh, N. Itoh. *Phys. Rev.* **B40**, 2, 1282 (1989).
- [28] L. Dressler. *Cryst. Res. Technol.* **21**, 4, K53 (1986).
- [29] E.D. Thoma, H.M. Yochum, R.T. Williams. *Phys. Rev.* **B56**, 13, 8001 (1997).
- [30] C.R.A. Catlow. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **12**, 6, 969 (1979).
- [31] Ч.Б. Лушик, А.Ч. Лушик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [32] Л.А. Лисицына. *Изв. вузов. Физика*, **8**, 115 (1995); *Изв. вузов. Физика*, **11**, 57 (1996).
- [33] М.К. Дей, Д. Селбин. Теоретическая неорганическая химия. Химия, М. (1975). 567 с.
- [34] N.H. Andersen, R.N. Clausen, J.K. Kjems, J. Schoonman. *J. Phys. C: Sol. Stat. Phys.* **19**, 14, 2377 (1986).
- [35] В.С. Вихнин. Письма в ЖТФ **12**, 10, 586 (1986).
- [36] В.И. Архаров. *ФТТ (Харьков)*, **20**, 4 (1990); V.A. Mezrin., *Phys. Stat. Sol.(a)* **114**, 1, 145 (1989).
- [37] S. Sawada, S. Hirotsu, M. Takashige, Y. Shiroishi, H. Iwamura. *J. Phys. Soc. Jap.* **36**, 4, 1211 (1974).