

Kalnins', Ju.Ch., Ickovič, Z.S.

DIFFUSION VON F-ZENTREN IN ADDITIV VERFÄRBTEN KCl-KRISTALLEN

Übersetzung aus:

Izvestija. Akademija nauk Latvijas SSR. Serija fizičeskich i tehnīčeskich nauk (Latvijas PSR zinātņu Akadēmijas vēstis. Fizikas un tehnisko zinātņu serija). Riga, 1974, Nr 5, S. 36 - 39.

Russ.: **ДИФФУЗИЯ F-ЦЕНТРОВ В АДДИТИВНО ОКРАШЕННЫХ КРИСТАЛЛАХ KCl**

Diffuzija F-centrov v additivno okrašennyh kristallach KCl

The present paper studies the dependence of F-centre diffusion on the Ca⁺⁺ impurity concentration in KCl crystals in the temperature range 300—400°C. An expression is obtained for the dependence of the F-centre diffusion coefficient on impurity concentration.

In Arbeit [1] wurde ein Verfahren angegeben, mit dem die Diffusionsparameter von F-Zentren im Temperaturbereich von 300 - 400°C bestimmt werden können. Es wurde gezeigt, daß die Dotierung mit zweiwertigen Kalzium-Kationenverunreinigungen zu einem größeren Diffusionskoeffizienten der F-Zentren in Alkalihalogenidkristallen (AHK) führt. Bis heute konnte nicht eindeutig geklärt werden, welchen Einfluß die zweiwertigen Kationenverunreinigungen auf die Unterdrückung der Koagulation der F-Zentren in den AHK hat. So wird die Unterdrückung der Koagulation der F-Zentren durch die zweiwertigen Kationenverunreinigungen in [2] damit erklärt, daß die Anzahl der Anionenlücken, d.h. der Diffusionskoeffizient der F-Zentren, die die Koagulation stimulieren, abnimmt, was den Ergebnissen von Arbeit [1] widerspricht.

Zweck dieser Arbeit ist deshalb, den Einfluß der zweiwertigen Kationenverunreinigungen auf die Diffusion und Koagulation der F-Zentren in den AHK weiter zu untersuchen.

EXPERIMENTELLE METHODE UND ERGEBNISSE

Für die Untersuchung wurden KCl-Kristalle benutzt, die an Luft nach der Kyropoulos-Methode gezüchtet wurden; diese haben eine unterschiedliche Kalziumverunreinigungskonzentration. Eine detaillierte Beschreibung der experimentellen Methode und der Berechnung der Diffusionskoeffizienten der F-Zentren ist in [1] enthalten. Es ist zu bemerken, daß für eine annehmbare Genauigkeit der durchgeführten Versuche die Temperaturschwankungen der Kristalltemperatur nicht größer als $\pm 1^{\circ}\text{C}$ sein dürfen. In Abb. 1 ist die Abhängigkeit der Veränderung des Diffusionskoeffizienten der F-Zentren von der Kalziumverunreinigungskonzentration in den KCl-Kristallen bei verschiedenen Temperungstemperaturen dargestellt.

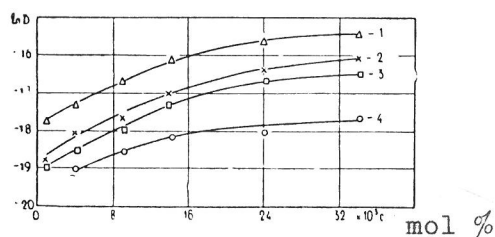


Abbildung 1. Abhängigkeit der logarithmischen Änderung der Diffusionskonstante von F-Zentren von der Kalziumverunreinigungskonzentration in den KCl-Kristallen bei verschiedenen Temperungstemperaturen: 1 - 375, 2 - 350, 3 - 325, 4 - 300°C.

DISKUSSION DER ERGEBNISSE

Bei der Bewertung der logarithmischen Änderung der Diffusionskonstante von F-Zentren in Abhängigkeit von der Kalziumverun-

reinigungskonzentration kann man zwei Grenzfälle ausmachen:

1) das im Kristall gelöste Kalzium verringert die Aktivierungsenergie der Diffusion der F-Zentren. Dann wird der Diffusionskoeffizient der F-Zentren durch den Ausdruck

$$D(c) = D_0 e^{-\frac{E(c)}{kT}} \quad (1)$$

bestimmt, wobei D_0 vorexponentieller Faktor;
 $E(c)$ Aktivierungsenergie der Diffusion der F-Zentren, die von der molaren Verunreinigungskonzentration c abhängt.
Wenn wir berücksichtigen, daß der Verunreinigungsgehalt im Kristall gering ist, erhalten wir:

$$E(c) = E(0) - \gamma c, \quad (2)$$

wobei $E(0)$ die Aktivierungsenergie der Diffusion der F-Zentren für einen Kristall bezeichnet, der keine Verunreinigungen enthält. Wenn wir die Ausdrücke (1) und (2) für die Diffusionskonstante verwenden, erhalten wir somit

$$\ln D(c) = \ln D_0 - \frac{E(0)}{kT} + \frac{\gamma}{kT} c; \quad (3)$$

2) die Beschleunigung der Diffusion kann man damit erklären, daß die Frequenz der F-Zentrensprünge in der Nähe der Verunreinigung zunimmt [3]. Dann ist die Diffusionskonstante der F-Zentren gleich:

$$D(c) = (1 + \beta c) D(0) = (1 + \beta c) D_0 e^{-\frac{E(0)}{kT}}, \quad (4)$$

wobei β den Kennwert bezeichnet, der von der Verunreinigungsart abhängt. Folglich gilt:

$$\ln D(c) = \ln D_0 - \frac{E(0)}{kT} + \ln(1 + \beta c). \quad (5)$$

Die Bewertung der Ausdrücke (3) und (5) für die logarithmische Abhängigkeit der Diffusionskonstante von der Verunreinigungskonzentration zeigt, daß die in Abb. 1 dargestellten, experimentell ermittelten Abhängigkeiten $\ln D$ von der Verunreinigungskonzentration bei verschiedenen konstanten Temperaturwerten bei entsprechender Wahl des Kennwerts β durch Ausdruck (5) beschrieben werden. Somit kann man annehmen, daß die Zunahme des Diffusionskoeffizienten der F-Zentren infolge Zunahme der Frequenz der F-Zentrensprünge in der Nähe der Verunreinigung auftritt, und

nicht durch Veränderung der Wanderungsenergie der F-Zentren in Abhängigkeit vom Verunreinigungsgehalt im Kristall.

Der Mittelwert der Wanderungsenergie der F-Zentren, berechnet nach den in Abb. 1 dargestellten Ergebnissen, ist gleich $E = (0,74 \pm 0,04) \text{ eB}$.

Den Diffusionsvorgang der F-Zentren in einem Kristall mit dem effektiven Diffusionskoeffizienten D^* , welcher experimentell bestimmt wird, kann man als Diffusion der F-Zentren mit dem Wert D_1 im Bereich $r > r_0$ darstellen, in dem die Wirkung des Verunreinigungs-zentrums vernachlässigt werden kann, und mit dem Wert D_2 im Wirkungsbereich der Verunreinigung $r \leq r_0$.

Wir bezeichnen die F-Zentrumslaufzeit des Bereichs $r > r_0$ mit τ_1 , und des Bereichs $r \leq r_0$ mit τ_2 ; im Verlauf der Gesamtzeit t

diffundieren dann die F-Zentren in der Teilzeit $t_1 = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} t$ im Bereich $r > r_0$, und in der Teilzeit $t_2 = \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} t$ im Bereich $r \leq r_0$.

Dann erhalten wir zur Bestimmung des effektiven Diffusionskoeffizienten D^* :

$$\overline{R^2} = D^* t = \frac{\tau_1}{\tau_1 + \tau_2} t D_1 + \frac{\tau_2}{\tau_1 + \tau_2} t D_2, \quad (6)$$

wobei $\sqrt{\overline{R^2}}$ die mittlere Verschiebung der F-Zentren in der Zeit t bezeichnet; hieraus folgt

$$D^* = \frac{D_1 \tau_1 + D_2 \tau_2}{\tau_1 + \tau_2}. \quad (7)$$

Nach den Angaben in [4] werden die Zeiten τ_1 und τ_2 durch die Ausdrücke

$$\tau_1 = \frac{1}{4\pi D_1 r_0 n}, \quad \tau_2 = \frac{r_0^2}{D_2}, \quad (8)$$

bestimmt, mit n für die Verunreinigungskonzentration.

Wir setzen die Werte τ_1 und τ_2 in Ausdruck (7) ein und erhalten:

$$D^* = \frac{D_1(1 + 4\pi r_0^3 n)}{1 + \frac{D_1}{D_2} 4\pi r_0^3 n} = \frac{(1 + \alpha n) D_1}{1 + \alpha \frac{D_1}{D_2} n}, \quad (9)$$

mit $\alpha = 4\pi r_0^3$.

Wenn man berücksichtigt, daß man experimentell keine Veränderung in der Art der Abhängigkeit $\ln D^*$ von der Verunreinigungskonzentration bei verschiedenen Temperaturwerten beobachtet, dann beschreibt der Ausdruck (9) für die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten der F-Zentren von der Verunreinigungskonzentration die experimentell ermittelten, in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse unter der Bedingung richtig, daß der Quotient $\frac{D_1}{D_2}$ nicht von der Temperatur abhängt, d.h. daß $E_1 \approx E_2$, wobei E_1 und E_2 die Wanderungsenergien der F-Zentren in den Bereichen $r > r_0$ und $r \leq r_0$ bezeichnen. Der Mittelwert r_0 des Wirkungsbereiches der Verunreinigung, der unter Verwendung von Ausdruck (9) und der in Abb. 1 dargestellten Ergebnisse berechnet wurde, ist gleich: $r_0 = (8,2 \pm 0,6)a$, mit $a = 6,28 \text{ \AA}$ für die Gitterkonstante des KCl-Kristalls.

Bei einer Verunreinigungskonzentration von 10^{18} cm^{-3} ist der Abstand zwischen den Verunreinigungen mit ihrem Wechselwirkungsradius r_0 vergleichbar; deshalb muß eine weitere Konzentrationszunahme einen geringeren Einfluß auf die Veränderung des Diffusionskoeffizienten der F-Zentren haben. Die Art der Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten der F-Zentren von der Verunreinigungskonzentration entspricht der jeweiligen Annahme.

Somit konnte gezeigt werden, daß ein zunehmender Kalziumverunreinigungsgehalt im Temperaturintervall von $300 - 400^\circ\text{C}$ dazu führt, daß die Diffusionskonstante der F-Zentren zunimmt.

Man kann annehmen, daß ein möglicher Mechanismus für die Zunahme der Diffusionskoeffizienten der F-Zentren im jeweiligen Temperaturintervall die Veränderung der Frequenz der F-Zentrensprünge in der Nähe der Verunreinigung ist.

Die Verfasser danken Herrn K.K. Švarc, Doktor der physikalisch-technischen Wissenschaften, für die Aufgabenstellung und die Erörterung während der Durchführung der Arbeit.

L i t e r a t u r

1. К. К. Шварц, Ю. Х. Калнинь, З. С. Ицкович, С. С. Калимулин. — ФТТ, 1974, 5 (в печати).
Švarc, K.K., Ickovič, Z.S., Kalimulin, S.S., Kalnin', Ju-Ch.: Termičeskij otžig F-centrov v additivno okrašennych kristallach KCl.
In: Fizika tverdogo tela. Moskva, 16 (1974), Nr 5, S. 1586 bis 1588.
Engl. Übersetzung: Thermal Annealing of F Centers in Additively Coloured KCl Crystals.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 16 (1974), Nr 5, S. 1040 - 1041.
2. Н. А. Цаль, М. В. Пашковский. — ФТТ, 1964, 6, 3, 780.
Cal', N.A., Paškovskij, M.V.: O roli primesej v processe koaguljacioni F-centrov v kristallach KCl.
In: Fizika tverdogo tela. Moskva, 6 (1964), Nr 3, S. 780 - 784.
Engl. Übersetzung: Role of Impurities in the Coagulation of F-Centers in KCl Single Crystals.
In: Soviet Physics. Solid State. New York, 6 (1964), Nr 3, S. 607 - 610.
3. Lidiard, A.B.: The Influence of Solutes on Self-Diffusion in Metals.
In: Philosophical Magazine. London, 5 (1960), Nr 59, S. 1171 bis 1180.
4. В. В. Антонов-Романовский. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., «Наука», 1966.
Antonov-Romanovskij, V.V.: Kinetika fotoljuminescencii kristallofosforov. Moskva: Verlag "Nauka", 1966.
(Kinetik der Photolumineszenz von Kristallphosphoren; russ.)

Physikalisches Institut
der Akademie der Wissenschaften
der Lettischen SSR

Redaktionseingang 29.4.1974

Stuttgart, den 13. März 1979

übersetzt von

Ottmar Pertschi

(Ottmar Pertschi)

Dipl.-Übersetzer

**Übersetzungsstelle
der Universitätsbibliothek Stuttgart**