ЖУРНАЛ ФІЗИЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ
т. 3, № 4 (1999) с. 513–518

JOURNAL OF PHYSICAL STUDIES
v. 3, No. 4 (1999) p. 513–518

РЕОРІЄНТАЦІЯ ТА ТЕРМОДИСОЦІЯЦІЯ ДОМІШКОВО–ВАКАНСІЙНИХ КОМПЛЕКСІВ У КРИСТАЛАХ $SrCl_2$–Me^+

З. П. Чорній

Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики,
вул. ген. Чупринки, 103, Львів, 79057, Україна

(Отримано 28 квітня 1999 р.; в остаточному вигляді — 16 листопада 1999 р.)

Досліджено реорієнтацію та термознебарвлення M_A^+–центрів у кристалах $SrCl_2$–Me^+. Температура та енерґія реорієнтації M_A^+–центра залежать від розмірів лужного йона (130 K і 0.29 eB в $SrCl_2$–Li^+, 145 K і 0.34 eB в $SrCl_2$–Na^+, 125 K і 0.28 eB в $SrCl_2$–K^+, 117 K і 0.25 eB в $SrCl_2$–Rb^+, 110 K і 0.23 eB в $SrCl_2$–Cs^+), що зумовлено локальними збуреннями ґратки в околі домішки. Термознебарвлення M_A^+–смуг поглинання в кристалах $SrCl_2$, леґованих йонами K^+, Rb^+, Cs^+, відбувається в результаті рекомбінації мобільних дірок на M_A^+–центрах, а в кристалах, леґованих йонами Li^+ і Na^+, унаслідок відщеплення F–центра від домішково–вакансійного диполя.

Ключові слова: домішково–вакансійні диполі, центри забарвлення

PACS number(s): 78.40.–q, 61.80.Az

I. ВСТУП

У лужно–галоїдних кристалах (ЛГК), які є модельними об'єктами для радіяційної фізики, енерґія термічної активації для найглибших електронних і діркових пасток сумірна з енерґією активації міґрації вільної аніонної вакансії (≈ 1 eB) [1–3]. У зв'язку з цим, у ЛГК існує єдиний спосіб релаксації радіяційно забарвлених кристалів — електронно–діркова рекомбінація, яка відновлює локальний характер компенсації електричного заряду. Йонний механізм релаксації забарвлених кристалів не відіграє в ЛГК помітної ролі й у жодному з літературних оглядів і монографій з радіяційної фізики не розглядається [3–7].

Протилежна ситуація реалізується в кристалах галогенідів двовалентних металів (ГДМ). При сумірній із ЛГК ширині забороненої зони, а, отже, і глибині електронно–діркових пасток, енерґія активації йонних процесів у кристалах ГДМ, значно нижча. Наприклад, у кристалах із структурою флюориту енерґія активації руху вільної вакансії складає 0.35–0.70 eB [8–11], що значно менше, ніж у ЛГК [3]. Як наслідок цього, у кристалах ГДМ електроно–дірковій релаксації передує йонна релаксація, яка відбувається за рахунок локалізації аніонної вакансії на електронному центрі забарвлення. На відміну від електронно–діркової релаксації, йонна релаксація не супроводжується знебарвленням кристала, вона лише змінює структуру центрів: відбувається перетворення одновакансійних ($Me^+V_a^0$ і $Me^0V_a^+$) у двовакансійні ($Me^+V_a^0V_a^+$ і $Me^0\cdot 2V_a^+$) центри забарвлення [12–18]. Упродовж тривалого часу двовакансійним електронним центрам забарвлення в кристалах приписували структуру M_A–центра ($Me^+\cdot(V_a^0)_2$–центра) [2, 19, 20]. Лише на початку 90–х років доведено, що аґреґатний електронний центр у флюоритах має M_A^+–структуру ($Me^+V_a^0V_a^+$–центр) [12, 13, 21, 22]. Кристали, які містять M_A^+–центри, є перспективними матеріялами для квантової електроніки [19].

M_A^+–центр можна розглядати як $V_a^0V_a^+$–центр, який знаходиться в електростатичному полі, створеному домішковим іоном Me^+. Тому поведінка цього центра повинна бути значною мірою подібна до домішково–вакансійного диполя (ДВД). У нашій роботі вперше на йонних кристалах досліджено процеси реорієнтації та термодисоціяції M_A^+–центрів залежно від величини радіуса домішкового йона. Отримані параметри зіставлені з параметрами реорієнтації та термодисоціяції.

II. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

У цій праці наведено результати досліджень кристалів $SrCl_2$ (структура флюориту), вирощених методом Стокбарґера й леґованих рядом лужних металів Me^+ (Me^+=Li^+,Na^+,K^+,Rb^+,Cs^+). Концентрація леґуючої домішки становила 0.04–0.5 мол % в шихті розплаву. Дійсний уміст домішки визначався методом струмів термостимульованої деполяризації (ТСД).

Для дослідження процесів локальної і просторової міґрації вакансій вибрано метод ТСД, який дозволяє вивчати йонні процеси при низьких температурах ($T < 200$ K), за яких центри забарвлення стабільні. Конструкція вимірної комірки кріостата й вимірна апаратура описані в працях [23, 24]. У кристалах $SrCl_2$–Me^+ максимальна концентрація M_A^+–центрів на порядок нижча за концентрацію ДВД, тому замість методу ТСД, ротацію M_A^+–центрів досліджували методом відпалу фотоіндукованого дихроїзму, а їх термодисоціяцію — методом термознебарвлення M_A^+–поглинання.

Кристали забарвлювали рентґенівськими променями. Рентґенівська трубка з вольфрамовим антикатодом працювала в режимі $U = 55$ кВ, $i = 12$ мА. Залежно від концентрації леґуючої домішки й температури, час насичення забарвлення кристала складав 0.5–1.0 год.

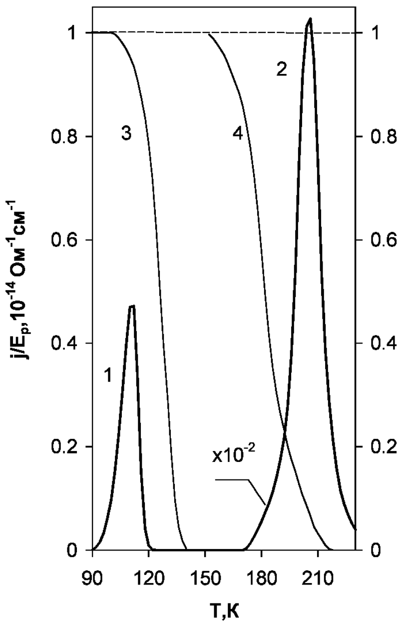

Рис. 1. Струми дипольної реорієнтації (1) та термодисоціяції (2) домішково–вакансійних диполів у кристалах $SrCl_2$–K^+; криві відпалу дихроїзму M_A^+–центрів (3) та термознебарвлення M_A^+–центрів (4).

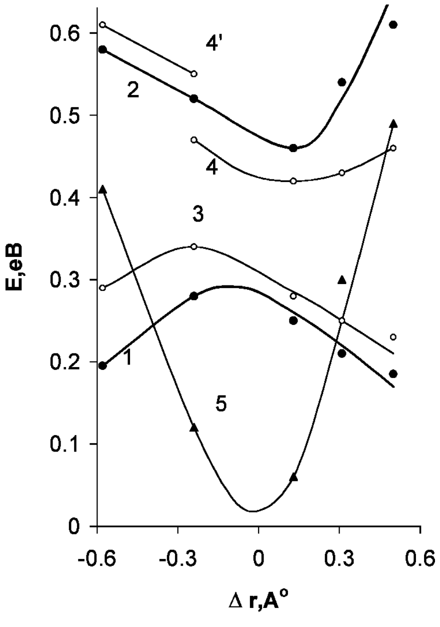

Рис. 2. Залежність енерґій реорієнтації ДВД (1), термодисоціяції ДВД (2), реорієнтації M_A^+–центрів (3), термознебарвлення M_A^+–центрів (4) та енерґії локальних механічних збурень в околі ДВД від розмірів домішкових йонів.

III. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ

А. Домішково–вакансійні диполі (ДВД)

Типова термограма струмів ТСД кристалів $SrCl_2$–Me^+ складається з двох максимумів (рис. 1). Низькотемпературний максимум (крива 1) перебігає за кінетикою першого порядку і зумовлений реорієнтацією ДВД. Термодисоціяція ДВД зумовлює виникнення високотемпературного максимуму ТСД (крива 2), який перебігає за кінетикою другого порядку і має інтенсивність на два–три порядки вищу порівняно з низькотемпературним максимумом [23, 25]. Температурне положення максимумів ТСД та їхня енерґія активації залежать від розмірів домішкового йона. Чим більша різниця у величині радіусів домішкового йона й катіона основи Δr, тим менша енерґія реорієнтації ДВД (рис. 2, крива 1). Залежність величини енерґії термодисоціяції ДВД від Δr має опозиційний характер (крива 2). Кількісні параметри, що характеризують процеси реорієнтації та термодисоціяції ДВД, наведені в таблиці 1, а модель ДВД зображена на рис. 3а.

Кристал	T_r	E_r	T_d	E_d	E_0	E_k	E_l
$SrCl_2$–Li^+	83	0.195	245	0.58	0.30	0.36	0.41
$SrCl_2$–Na^+	122	0.28	230	0.52	0.30	0.36	0.10
$SrCl_2$–K^+	112	0.25	210	0.46	0.30	0.36	0.06
$SrCl_2$–Rb^+	92	0.21	238	0.54	0.30	0.36	0.10
$SrCl_2$–Cs^+	80	0.185	242	0.61	0.30	0.36	0.49

Таблиця 1. Енерґетичні параметри ДВД в кристалах $SrCl_2$–Me^+. T_r, E_r і T_d, E_d — відповідно температури та енерґії реорієнтації та термодисоціяції; E_0 — енерґія міґрації вільної аніонної вакансії; E_k, E_l — енерґії кулонівської та деформаційної взаємодії.

В. Структура центрів забарвлення

При низькотемпературному ($T < 120$ K) опроміненні кристалів $SrCl_2$–Me^+ йонізуючою радіяцією відбувається локалізація вільних носіїв заряду на ДВД, що супроводжується зменшенням концентрації диполів на стадії насичення забарвлення кристала на 10–20 % й утворенням F_A–, V_K– і V_{KD}–центрів [17, 18, 25–27]. У кристалах $SrCl_2$–Na^+ спектр поглинання F_A–центрів представлений дублетною смугою з максимумами при 580 і 640 нм, поглинання V_{KD}–центрів характеризується смугою 380 нм, зумовленою $\Sigma \rightarrow \Sigma$ переходами в Cl_2^-–центрі (рис. 4, крива 1). Якщо кристали опромінювати в інтервалі 140–200 K, то виникають V_{KA}– – і M_A^+–центри [27–30]. Для M_A^+–центрів характерна триплетна смуга поглинання з максимумами при 440, 535 і 770 нм. V_{KA}– –центри зумовлюють смугу поглинання в області 365–370 нм (крива 2). Кристали, опромінені при температурах $T > 200$ K, містять F– і Cl_3^-– центри [28]. Відповідні смуги поглинання розташовані в області 580 і 270 нм (крива 3). Інтерпретацію природи смуг наведеного поглинання та величини сил осциляторів для електронних центрів забарвлення подано в працях [25–30], а моделі самих центрів забарвлення зображено на рис. 3.

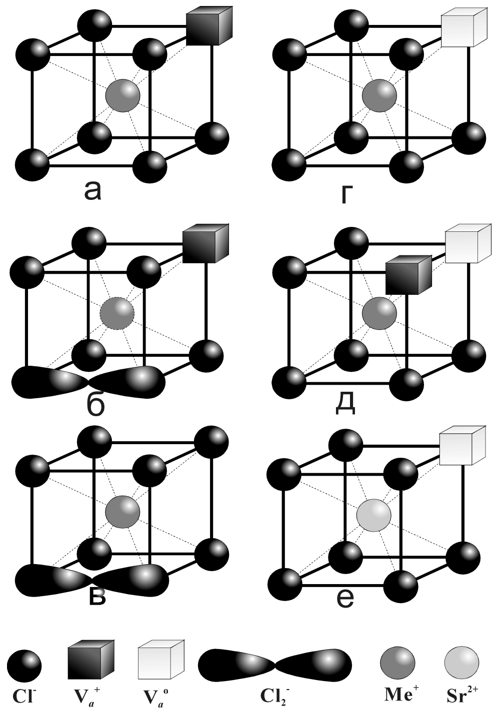

Рис. 3. Моделі центрів забарвлення в кристалах $SrCl_2$–Me^+: а — ДВД; б — V_{KD}; в — V_{KA^-}; г — F_A; д — M_A^+; е — F.

C. Фотоіндукований дихроїзм в M_A^+–смугах поглинання

З урахуванням моделі M_A^+–центра (рис. 3д) довгохвильова смуга поглинання $\lambda = 770$ нм (рис. 4, крива 2) зумовлена σ–переходами (електричний диполь коливається вздовж [100] кристалографічних напрямків), а короткохвильові смуги 440 і 535 нм — π–переходами в M_A^+–центрі (електричний диполь коливається вздовж [110] і [121]–напрямків, відповідно) [22]. Оптичне підсвічування в довгохвильовій смузі не активне. Фотойонізація й фотоіндукований дихроїзм наводяться лише в короткохвильових M_A^+–смугах. Виходячи з орієнтації електричних диполів, дихроїзм у короткохвильових M_A^+–смугах наводиться плоскополяризованим світлом як при $\mathbf{E}$ || [100], так і при $\mathbf{E}$ || [110]–кристалографічному напрямку (площина пластинки (100), напрям поширеня світла [010]), у довгохвильовій M_A^+–смузі — лише при $\mathbf{E}$ || [100] (рис. 5).

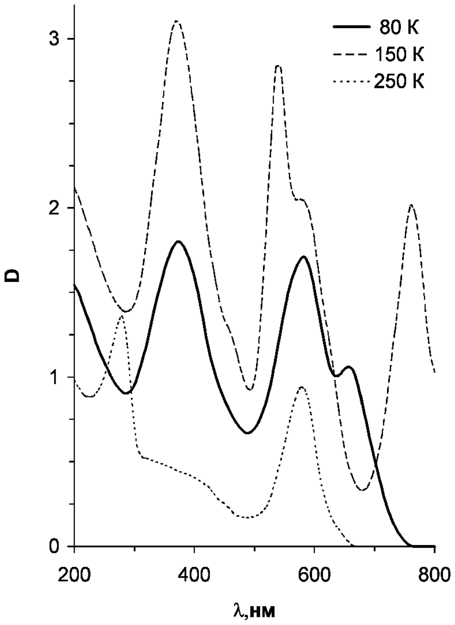

Рис. 4. Спектр наведеного поглинання кристала $SrCl_2$–Na^+, опроміненого при 80 K, 150 K і 250 K.

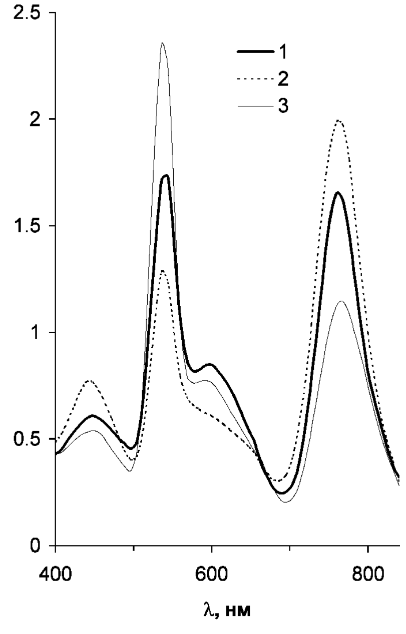

Рис. 5. Спектр поглинання M_A^+–центрів у кристалах $SrCl_2$–Eu^{2+}–K^+ після опромінення при 150 K (крива 1) з наступним підсвіченням світлом $\mathbf{E}$ || [100] в смузі λ=535 нм (вимірювання проводили при $\mathbf{E}$ || [100] (крива 2) і $\mathbf{E}$ || [001] (крива 3)).

D. Термознебарвлення M_A^+–центрів

Оптично індукований дихроїзм зберігається лише при низьких температурах. Під час нагрівання забарвлених зразків фотоіндукований дихроїзм зникає (рис. 1, крива 3). Відпал дихроїзму відбувається за мономолекулярною кінетикою [22]. Температурне положення максимуму та енерґія активації відпалу дихроїзму (реорієнтації M_A^+–центрів) залежить від розмірів домішкового йона (рис. 2, крива 3; табл. 2). Як і у випадку реорієнтації ДВД, температура й енерґія реорієнтації M_A^+–центрів зменшується при зростанні різниці у величині радіуса домішкового йона й катіона основи (рис. 2, криві 1 і 3).

Кристал	T_r	E_r	T_0	E_0
$SrCl_2$–Li^+	130	0.29	250	0.61
$SrCl_2$–Na^+	145	0.34	237	0.55
			189	0.47
$SrCl_2$–K^+	125	0.28	180	0.42
$SrCl_2$–Rb^+	117	0.25	186	0.43
$SrCl_2$–Cs^+	110	0.23	195	0.46

Таблиця 2. Енерґетичні параметри M_A^+–центрів у кристалах $SrCl_2$–Me^+. T_r, E_r і T_0, E_0 — відповідно температури та енерґії реорієнтації та термознебарвлення M_A^+–центра.

IV. ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ

У кристалах ГДМ йонний перенос зумовлений міґрацією аніонних вакансій [2, 9–11]. Сама міґрація може мати як локальний характер (ротаційний рух вакансії в околі домішкового йона), так і просторовий, коли аніонна вакансія відходить від домішкового йона (термодисоціяція диполів). Енерґію просторової міґрації вакансії E_d визначаємо рівнянням [1]:

$$E_d = E_0 + \frac{1}{2} E_{\text{зв.}}, \tag{1}$$

де E_0 і $E_{\text{зв.}}$ — енерґія міґрації вільної аніонної вакансії та енерґія кулонівської взаємодії між вакансією та домішковим йоном відповідно.

У кристалах $SrCl_2$ енерґія міґрації вільної аніонної вакансії $E_0 = 0.34$–0.36 еВ [31–32], що значно вище у порівнянні з енерґією міґрації вакансії в околі домішкового йона (реорієнтацією ДВД, табл. 1). Причина, чому $E_r < E_0$, викликана механічними напруженнями σ, які виникають в околі домішкового йона і змінюють його енерґетичні параметри:

$$\sigma \sim \frac{G}{r^2}, \tag{2}$$

де G — зміна об'єму при заміщенні йона основи домішковим йоном. У перших літературних оглядах з ЛГК, леґованих двовалентними металами, вважалось, що значення $\Delta E = E_0 - E_r$ пропорційне до величини Δr — різниці розмірів йонних радіусів [33]. У праці [34] встановлено, що ця залежність сублінійна. Відхилення від лінійности зростають із збільшенням Δr (рис. 2, крива 1), коли необхідно врахувати вищі члени розкладу деформації об'єму:

$$G \sim \left(1 + \frac{\Delta r}{r} + \frac{1}{3} \cdot \left(\frac{\Delta r}{r}\right)^2\right) \cdot \Delta r \tag{3}$$

У праці [35], присвяченій дослідженню реорієнтації ДВД, розглянуто лише збурення, які вносить у ґратку кристала домішковий йон, без урахування деформації ґратки самою вакансією. Між тим, попарне розташування двох точкових дефектів (домішкового йона й вакансії) може як посилити величину механічних напружень в околі дефекта, так і послабити їх (часткова компенсація механічних напружень). В останньому випадку попарне розташування дефектів є енерґетично вигідним і понижує енерґію кристалічної ґратки. Перехід від парного до просторово–розділеного розташування дефектів вимагає певної енерґії активації. Тому в рівнянні (1), крім енерґії кулонівської взаємодії, потрібно враховувати зміну енерґії механічних напружень E_l в околі дефектів при їх термодисоціяції:

$$E_d = E_r + \frac{1}{2} \cdot (E_k + E_{\text{зв.}}) \tag{4}$$

Енерґія кулонівської взаємодії E_k дорівнює подвоєному значенню різниці максимального значення енерґії реорієнтації та мінімального значення енерґії термодисоціяції ДВД (рис. 2) і складає 0.36 еВ. Величина E_l залежить від розмірів домішкового йона (табл. 1; рис. 2, крива 5). Коли розміри домішкового йона значно відрізняються від катіона основи, величина енерґії локальних механічних збурень сумірна з енерґією кулонівської взаємодії.

Як зазначалось, основними електронними центрами в леґованих кристалах флюоритів є M_A^+–центри, що мають структуру $V_a^+ V_a^0$–комплексу (M^+–центра), розташованого в околі домішкового йона (рис. 3д). Зі сторони домішкового йона M^+–центр відчуває як кулонівську дію, так і вплив механічних напружень, тому енерґію термодисоціяції M_A^+–центра описуємо тим же рівнянням, що й для ДВД (рівняння 4). Дослідження показали (таблиця 2), що, подібно до ДВД, енерґія реорієнтації M_A^+–центра зменшується із збільшенням Δr (рис. 2, крива 3). Однак значення енерґії реорієнтації M_A^+–центра більші від ДВД на величину 0.10–0.12 еВ (табл.1). Причина цього явища очевидна: реорієнтація ДВД відбувається шляхом перескоків аніонної вакансії вздовж

[100] напрямків, тоді як реорієнтація M_{A}^{+}–центра відбувається за рахунок перескоків аніонної вакансії в [110]–напрямках. Останній процес, як показують теоретичні дослідження, вимагає більшої енерґії активації [35].

Термодисоціяція M_{A}^{+}–центрів вивчалась методом термознебарвлення, який не дає жодної інформації про механізм термодисоціяції.

Термічне знебарвлення M_{A}^{+}–смуг може відбуватися внаслідок таких процесів:

— термодисоціяції без зміни конфіґурації центра забарвлення:

$$Me^{+}V_a^{+}V_a^{o} \rightarrow Me^{+} + V_a^{+}V_a^{0}, \tag{5}$$

— шляхом "відщеплення" F–центра (V_a^0–центра):

$$Me^{+}V_a^{+}V_a^{0} \rightarrow Me^{+}V_a^{+} + V_a^{0}, \tag{6}$$

— за рахунок відходу аніонної вакансії:

$$Me^{+}V_a^{+}V_a^{0} \rightarrow Me^{+}V_a^{0} + V_a^{+}, \tag{7}$$

— шляхом діркової рекомбінації:

$$\begin{aligned} &Me^{+}e_s^{+} \rightarrow Me^{+} + e^{+};\\ &e^{+} + Me^{+}V_a^{+}V_a^{0} \rightarrow Me^{+}\cdot 2V_a^{+} \rightarrow Me^{+}V_a^{+} + V_a^{+};\\ &V_a^{+} + Me^{+} \rightarrow Me^{+}V_a^{+}. \end{aligned} \tag{8}$$

Вимірювання спектрів наведеного поглинання в інтервалі 180–220 K (область знебарвлення M_{A}^{+}–центрів) вказують на відсутність у кристалі смуг поглинання як M^{+}, так і F_{A}–центрів, а отже, реакції (5) і (7) можна не розглядати. Натомість, термознебарвлення M_{A}^{+}–центрів супроводжується появою в кристалі F– і $(\mathrm{Cl}_3^-)_{2\mathrm{A}}$–центрів (смуги при 580 і 270 нм; рис. 4, крива 3), що свідчить про протікання в кристалі як реакцій (6), так і реакцій (8).

Реакція (8) відображає процес термодисоціяції $V_{\mathrm{KA^-}}$–центра (відхід дірки від йона лужного металу). Оскільки $V_{\mathrm{KA^-}}$–центри виникають у результаті кулонівської взаємодії між домішковими йонами й V_{K}–центрами, то їх термодисоціяція відбувається аналогічно до ДВД (реакція 1). Однак енерґія активації міґрації V_{K}–центра в кристалі $\mathrm{SrCl_2}$ менша за енерґію міґрації вільної аніонної вакансії (0.25 еВ [2, 28] і 0.34–0.36 еВ [31, 32], відповідно), то процес термодисоціяції $V_{\mathrm{KA^-}}$–центрів, а відповідно, і термознебарвлення M_{A}^{+}–центрів, протікає при більш низьких температурах, ніж ДВД (табл. 1). Так само, нижчі й енерґії термодисоціяції (рис. 2, криві 3 і 4).

Щодо V_a^0–механізму розпаду M_{A}^{+}–центрів (6), то з цілого ряду леґованих кристалів він реалізується лише в кристалах $\mathrm{SrCl_2}$–$\mathrm{Na^+}$. Причина цього явища очевидна: саме в кристалах $\mathrm{SrCl_2}$–$\mathrm{Na^+}$ радіяція ґенерує з високою ефективністю $(\mathrm{Cl}_3^-)_{2\mathrm{A}}$–центри (смуга 270 нм; рис. 4, крива 3). Отже, основним каналом $V_{\mathrm{KA^-}}$–знебарвлення є не рекомбінаційні процеси (реакція 8), а процес аґреґації дірок:

$$e_s^{+} + Me^{+}\mathrm{Cl}_2^{-}\cdot Me^{+}\mathrm{Cl}^{-} \rightarrow Me^{+}\mathrm{Cl}_3^{-}Me^{+}. \tag{9}$$

За наявности стабільних діркових центрів M_{A}^{+}–центри розпадаються внаслідок відходу F–центра від диполя. Сам відхід F–центра є специфічним, оскільки температура міґрації "чистого" F–центра на 35–40 K вища, а енерґія міґрації на 0.07–0.10 еВ більша за температуру та енерґію термодисоціяції M_{A}^{+}–центра відповідно.

Для пояснення цього явища необхідно припустити, що внаслідок локалізації електрона на вакансії змінюється величина локальних напружень в околі центра забарвлення: енерґетично вигідніше існування ізольованих один від одного $Me^{+}V_a^{+}$– і V_a^0–центрів порівняно з $Me^{+}V_a^{+}V_a^{0}$–комплексом. У даному випадку енерґія термодисоціяції E_d менша за енерґію міґрації "вільного" F–центра E_0:

$$E_d = E_0 - \frac{1}{2}\cdot E_{\text{в}}, \tag{10}$$

де $E_{\text{в}}$ — величина, що характеризує зменшення енерґії кристалічної ґратки за рахунок дисоціяції комплексу на просторово–розділені дефекти. Тут диполь виступає для F–центрів центром розсіяння. У кристалах $\mathrm{SrCl_2}$–$\mathrm{Na^+}$ $E_{\text{в}}$= 0.15–0.20 еВ.

Результати нашої роботи свідчать, що як сам механізм ґенерації центрів забарвлення, так і структура центрів у кристалах ГДМ і ЛГК суттєво відрізняються. Коли в ЛГК йонізуюча радіяція ґенерує центри забарвлення в реґулярній ґратці кристала і леґуючі домішки впливають на процес забарвлення лише побічно, то в кристалах ГДМ центри забарвлення виникають у результаті локалізації носіїв заряду на домішково–дефектних комплексах, а "чисті" центри практично не виникають. Нейтралізація електричного заряду центрів забарвлення відбувається не шляхом електронно–діркової рекомбінації, як це має місце в ЛГК, а за рахунок йонних процесів. Йонні процеси не обезбарвлюють кристал, а виникають зміни в структурі центрів забарвлення — відбувається перехід від одно– до двовакансійних центрів забарвлення. У кристалах ГДМ у широкому діяпазоні температур $T_r < T < T_d$ центри забарвлення знаходяться не в статистичному стані, а здійснюють ротацію в околі домішкового йона. Термознебарвлення кристала наступає внаслідок термоіндукованого розриву сил зв'язку між центром забарвлення й домішковим йоном.

[1] А. Лидьярд, *Ионная проводимость кристаллов* (ИЛ, Москва, 1962).
[2] W. Hayes, *Crystals with the fluorite structure. Electronic, vibrational, and defect properties* (Clarendon press., Oxford, 1974).
[3] Ч. Б. Лущик, А. Ч. Лущик, *Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твёрдых телах* (Наука, Москва, 1989).
[4] J. H. Schulman, W. D. Compton, *Color centers in solids* (Pergamon Press., N. Y., 1963).
[5] Э. Д. Алукер, Д. Ю. Лусис, С. А. Чернов, *Электронные возбуждения и радиолюминесценция щёлочногаллоидных криталлов* (Занатне, Рига, 1979).
[6] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина, *Электронные центры окраски в ионных кристаллах* (Восточно–сибирское книжное из–во, Иркутск, 1977).
[7] W. B. Fowler, *Physics of color centers* (L. Acad. press., N. Y., 1968).
[8] W. Bollman, Phys. Status Solidi A **61**, 395 (1980).
[9] W. Bollman, Reinmann, Phys. Status Solidi A **16**, 187 (1973).
[10] W. Bollman, Phys. Status Solidi A **57**, 601 (1980); Kristall und Technik **15**, 197 (1980).
[11] P. Varatsos, K. Alexopoulos, M. Lazazidou, J. Phys. Chem. Solids **46**, 1109 (1985).
[12] P. Martin, A. Hamaidia, S. Margeries, J. Phys. Chem. C **18**, 5947 (1985).
[13] З. П. Чорний, В. И. Вайданич, С. И. Качан, М. С. Кобринович, Львов, Деп. в УкрНИИНТИ №2413–86Ук. (1986).
[14] Х. К. Максимович, А. Д. Кульчицкий, З. П. Чорний, Физ. электрон. **17**, 74 (1978).
[15] З. П. Чорний, М. Р. Панасюк, А. С. Крочук, Х. К. Максимович, Укр. физ. журн. **27**, 1219 (1982).
[16] С. П. Дубельт, С. И. Качан, Н. А. Цаль, З. П. Чорний, Вест. Львов. ун–та, сер. физ. **21**, 19 (1987).
[17] З. П. Чорний, В. И. Вайданич, С. И. Качан, С. П. Дубельт, Деп. в НИИНТИ, №2935–87Ук (1987).
[18] З. П. Чорний, Г. А. Щур, М. С. Кобринович, М. Р. Панасюк, Физ. электрон. **31**, 108 (1985).
[19] В. А. Архангельская, А. А. Федоров, П. П. Феофилов, Опт. спектроскоп. **44**, 409 (1978); Изв. Акад. Наук СССР, сер. физ. **43**, 1113 (1979).
[20] В. А. Архангельская, Труды ГОИ **52**, 34 (1983).
[21] A. Hamaidia, J. Margeric, A. Hachimi, J. F. Hamidy, Phys. Status Solidi B **137**, 47 (1986).
[22] С. И. Качан, В. И. Вайданич, З. П. Чорний, Деп. в УкрНИИНТИ, №2414–86Ук. (1986).
[23] З. П. Чорний, М. Р. Панасюк, А. С. Крочук, Г. А. Щур, Изв. вузов., физика **9**, 106 (1984).
[24] З. П. Чорний, С. И. Качан, Г. А. Щур, С. П. Дубельт, Физ. электрон. **37**, 97 (1987).
[25] З. П. Чорний, С. И. Качан, Г. А. Щур, С. П. Дубельт, Изв. вузов, физика **6**, 116 (1988).
[26] А. С. Крочук, О. Р. Онуфрив, З. П. Чорний, Укр. физ. журн. **33**, 1803 (1988).
[27] А. С. Крочук, О. Р. Онуфрив, З. П. Чорний, Укр. физ. журн. **34**, 860 (1989).
[28] E. Rzepka, S. Lefrant and L. Taurel, J. Phys. C. **8**, 2523 (1975).
[29] А. С. Крочук, З. П. Чорний, Н. В. Говор, Укр. физ. журн. **37**, 1252 (1992).
[30] A. S. Krochuk, O. R. Onufriv, Z. P. Chorny, Phys. Status Solidi B **154**, K9 (1989).
[31] C. C. Liang, J. R. Rea, A. V. Joshi, D. L. Foster, J. Solid State Chem. **22**, 171 (1977).
[32] M. Beniere, M. Chemla, F. Beniere, J. Phys. Chem. Solids **40**, 729 (1979).
[33] S. Radhakrishna, S. Haridoss, Crystall Lattice defects **7**, 191 (1978).
[34] R. Capelletti, K. Fieseni, A. Gainitti, C. Mora, L. Romano, E. Zeecchi, *Defects in insulating crystals* (Zinatne, Riga, 1981).
[35] P. W. M. Jacobs, S. H. Ongi, A. V. Chdwick, V. M. Carr, J. Solid State Chem. **33**, 159 (1980).

REORIENTATION AND THERMODISSOCIATION OF IMPURITY–VACANCY COMPLEXES IN $SrCl_2$–Me^+ CRYSTALS

Z. P. Chorniy
Ukrainian State University of Forestry and Wood Technology
103 Gen. Chuprynka Str., Lviv, UA–79057, Ukraine

The reorientation and thermodecoloration of M_A^+–centres in $SrCl_2$–Me^+ have been studied. The temperature and energy of the M_A^+–centre reorientation depend on the size of an alkali ion (130 K and 0.29 eV in $SrCl_2$–Li^+, 145 K and 0.34 eV in $SrCl_2$–Na^+, 125 K and 0.28 eV in $SrCl_2$–K^+, 117 K and 0.25 eV in $SrCl_2$–Rb^+, 110 K and 0.23 eV in $SrCl_2$–Cs^+) which is caused by the local disturbances of a lattice in the impurity domain. Thermodecoloration of the M_A^+–absorption bands in $SrCl_2$ crystals by the alloyed K^+,Rb^+,Cs^+ ions is taking place due to the recombination of mobile holes in the M_A^+–centres and in the crystals alloyed with the Li^+ and Na^+ ions due to the splitting–off of the F–centre from the impurity–vacancy dipole.