

УДК 535.343.2

С.І. Качан, Т.М. Кушнір, І.Б. Пірко\*, В.М. Салапак\*, З.П. Чорній\*

Національний університет "Львівська політехніка",  
кафедра техногенно-екологічної безпеки;

\*Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики

**F<sub>A</sub> I F<sub>D</sub> -ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ  
В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТУ**

© Качан С.І., Кушнір Т.М., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П., 2003

S.I.Kachan, T.M.Kushnir, I.B.Pirko, V.M.Salapak, Z.P.Chornij, 2003

**F<sub>A</sub> AND F<sub>D</sub> – COLOUR CENTERS IN THE CRYSTALS  
OF THE FLUORITE**

© S.I.Kachan, T.M.Kushnir, I.B.Pirko, V.M.Salapak, Z.P.Chornij, 2003

Якщо кристали флюориту, що містять складні  $M_A^+$ -центри забарвлення, оптично знебарвити при 80 К, то структура новоутвореного точкового дефекта набуває конфігурації, вісь якої збігається з  $\langle 111 \rangle$  кристалографічними напрямками кристала. При повторному опроміненні кристала, поряд з реакцією утворення  $F_A$  і  $V_K$ -центрів, існує локалізація електронів на бівакансійних комплексах з утворенням  $F_D$ -центрів забарвлення. Концентрація новоутворених  $F_D$ -центрів співвимірна за величиною з концентрацією  $F_A$ -центрів, а оптичні параметри  $F_D$ -центрів і  $F_A$ -центрів практично збігаються.  $F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються при температурі реорієнтації  $T_r$  домішково-вакансійних диполів ( $T_r=122$  К в  $CaF_2-Li^+$  і  $T_r=153$  К в  $CaF_2-Na^+$ ). Ефективність виходу  $F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворень у 2-3 рази вища порівняно з ефективністю  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень.

If crystals of fluorite with the complicated  $M_A^+$ -centers of colouring optically decolour at 80 K the structure of newly created point defect acquires a configuration, which axis coincides with  $\langle 111 \rangle$  crystallographic directions of the crystals. After repeated irradiation of crystals, alongside with the reaction of creation of  $F_A$  and  $V_K$  – centers, the localization of electrons on the bivacancial complexes with the creation of  $F_D$  – centers is proportional in size to the concentration of  $F_A$  – centers, and optical parameters of  $F_D$  and  $F_A$  – centers practically coincide.  $F_D \rightarrow M_A^+$  transformations take place at the temperature of reorientation of impurity-vacancion dipoles. The efficiency of the output of  $F_D \rightarrow M_A^+$  transformations is higher in comparison with the efficiency of  $F_A \rightarrow M_A^+$  transformation in 2-3 times.

**Вступ.** Модельними об'єктами фізика центрів забарвлення використовує лужно-галоїдні кристали (ЛГК). Саме на ЛГК ідентифікована структура більшості електронних і діркових центрів забарвлення [1]. Недолік ЛГК як об'єктів досліджень полягає в неможливості цілеспрямовано керувати ефективністю їх радіаційного забарвлення. Перспективними у цьому сенсі є кристали флюоритів. Їх особливістю є стійкість чистих кристалів до дії радіації і висока радіаційна чутливість до наявності в кристалі домішкових іонів [2]. А кристали флюоритів, леговані іонами одновалентних металів, знайшли

застосування як активні елементи в лазерах, що працюють на центрах забарвлення [3]. Вивчення структури робочих центрів, температурного діапазону їх існування, еволюцію дефектів в різних фізичних полях дозволить покращити експлуатаційні властивості матеріалів.

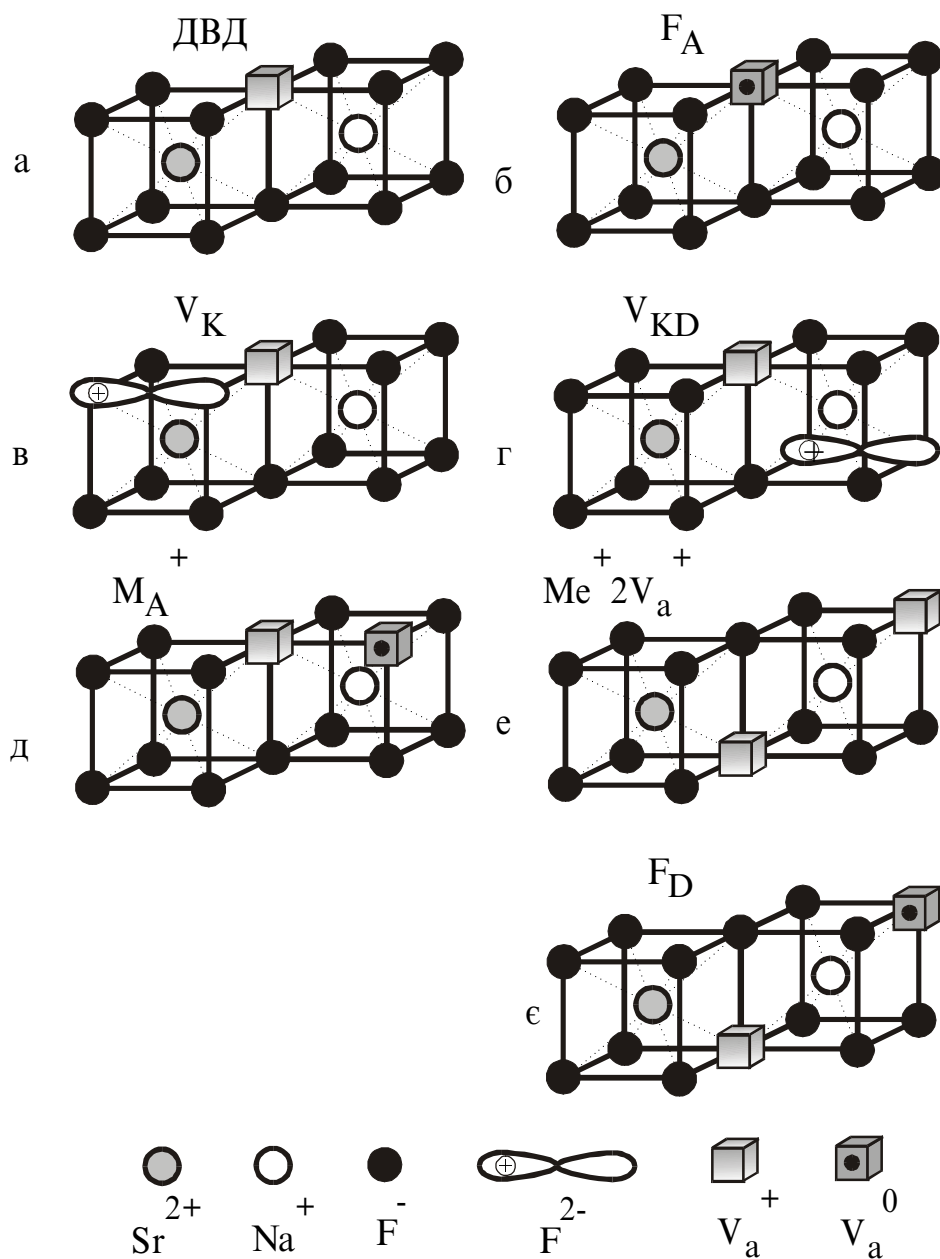


Рис. 1. Моделі точкових дефектів в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$

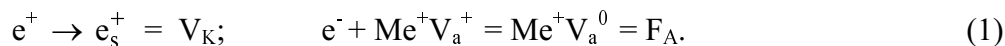
Електронні та діркові центри забарвлення в ЛГК і флюоритах мають ідентичну структуру, що вказує на вирішальну роль аніонної підґратки кристала у формуванні центрів забарвлення. Однак, на відміну від ЛГК, у яких незалежно від температури, при якій опромінюється кристал, основним електронним центром забарвлення виступає F-центр, то у флюоритах структура створених радіацією центрів забарвлення визначається температурою, при якій опромінюється зразок [4]: при низькотемпературному опроміненні утворюються  $F_A$ -центри, при опроміненні в області кімнатних температур –  $M_A^+$ -центри, а при  $T_{\text{опр}} > 370 \text{ K}$  –  $R_A^+$ -центри. Термоіндуковані  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються одностадійно [5, 6]. У

цій роботі ми додатково проводили оптичне знебарвлення  $M_A^+$ -центрів при  $T=80$  К з подальшим рентгенівським опроміненням. При цьому утворення складних ( $M_A^+$ -центрів) відбувається двостадійно при нагріванні зразків з такою попередньою історією. Вперше виявлено даний ефект, і у цій статті маємо за мету пояснити його за допомогою введення моделі  $F_D$ -центрів (за аналогією із ЛГК).

**Експериментальні результати та їх обговорення.** Для досліджень використовувались кристали  $CaF_2-Li^+$  і  $CaF_2-Na^+$ , вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера в інертній атмосфері. Основні методи досліджень – абсорбційні вимірювання при різних температурах зразка (від азотних до кімнатних) та метод струмів термостимульованої деполяризації (ТСД). Джерелом іонізуючого проміння була використана рентгенівська установка УРС-55А з вольфрамовим анодом. Як відомо з [2], ефективність рентгенівського забарвлення кристалів флюоритів можна збільшити на декілька порядків, якщо кристали попередньо легувати гетеровалентними домішками, наприклад  $Me^+$ -іонами. Зазначені домішки входять у ґратку кристала як іони заміщення [5].

Компенсація надлишкового заряду домішки здійснюється за рахунок аніонної вакансії в найближчому околі ( $V_a^+$ -вакансія). Тобто утворюються домішково-вакансійні диполі (ДВД)  $Me^+V_a^+$ . Модель такого центра зображена на рис. 1,а.

При опроміненні кристалів ( $Me^+V_a^+$ )-диполі ефективно захоплюють як електрони, так і дірки, внаслідок чого ефективність забарвлення легованих кристалів на 2-3 порядки вища порівняно з чистими кристалами. Структура центрів забарвлення залежить від температури, при якій опромінюється кристал [4,6]. При низьких температурах ( $T < 120$  К) у флюоритах генеруються ( $V_K-F_A$ )-центри:

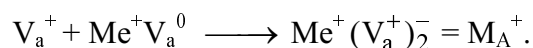
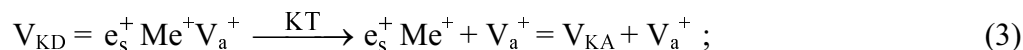


Спектр поглинання  $F_A$ -центрів в кристалах  $CaF_2-Li^+$  зображено на рис. 2 (крива 1). Модель центра подана на рис.1,б. Вказаного типу  $F_A$  центр має  $C_{3v}$ -симетрію і в кристалічному полі  $C_{3v}$ -симетрії оптичний перехід розщеплюється на дві компоненти, що пояснює наявність дублетної і синглетної смуг поглинання. Оптичні густини вказують на те, що довгохвильова компонента зумовлена переходом електрона на синглетну орбіталь, а короткохвильова – на дублетну орбіталь  $F_A$ -центра [2]. Величина розщеплення між дублетними і синглетними рівнями залежить від радіуса домішкового катіона і зменшується в ряді  $Li^+$ ,  $Na^+$  (див. рис. 2, крива 1 і рис. 3, крива 1).

В області температур 130-200 К, коли дірки стають локально рухливими [2], утворюються ( $V_{KD}-F_A$ )-центри згідно з реакцією (2):



Тобто на спектрах ми знову спостерігаємо поглинання  $F_A$ -центрів. При подальшому підвищенні температури, дірки з локальної міграції переходять на просторову, і в інтервалі температур 200-250 К, внаслідок термоіндукованого розпаду  $V_{KD}$ -центрів, утворюються ( $V_{KA}-M_A^+$ ) комплементарні пари центрів [2, 7, 8]:



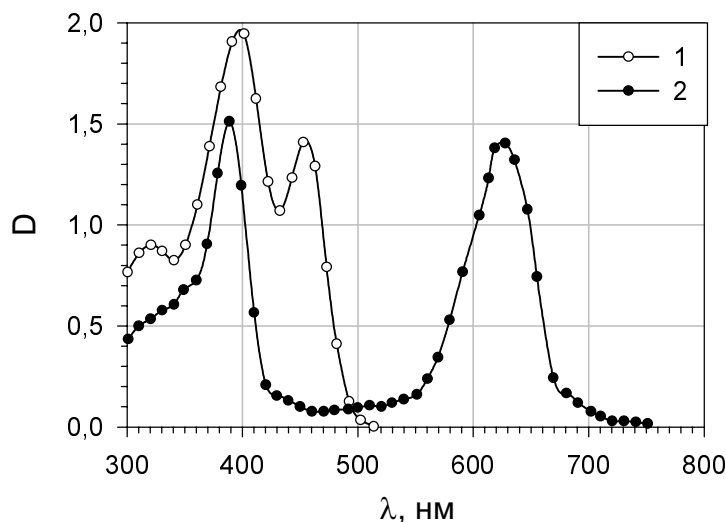


Рис. 2. Спектр поглинання кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}^+$ :  
1- $F_A$ -центрів; 2- $M_A^+$ -центрів

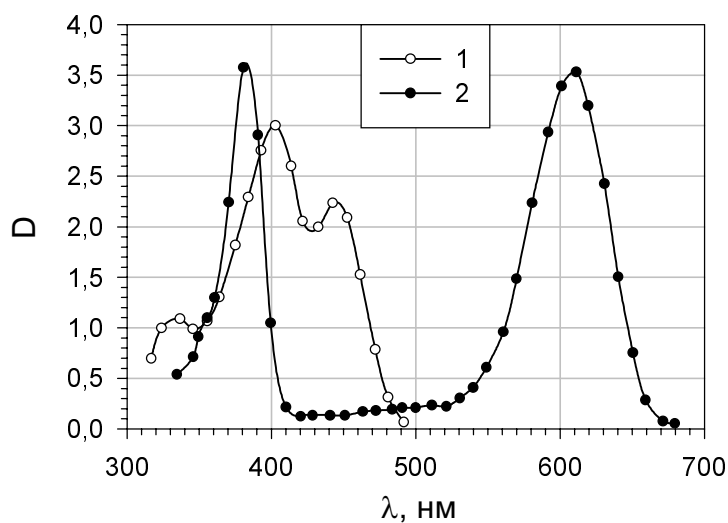


Рис. 3. Спектр поглинання кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ :  
1- $F_A$ -центрів; 2- $M_A^+$ -центрів

На рис. 4 (крива 2) показана крива наростання оптичної густини  $M_A^+$ -центрів забарвлення в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Li}^+$  при нагріванні опромінених при 80 К кристалів. Вона виходить на плато при температурах, вищих 270 К. Тобто на спектрі поглинання спостерігаються лише смуги поглинання  $M_A^+$ -центрів (криві 2 на рис.2 і 3) в цьому температурному діапазоні [8,9]. Аналогічну картину бачимо на рис.5 для кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ , з одною лише різницею, що на плато крива виходить швидше на 40 К.  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються внаслідок просторової міграції аніонних вакансій [2,8] згідно з реакцією (3).

Якщо кристали, що вже містять  $M_A^+$ -центри забарвлення, оптично знебарвити при 80 К, то модель такого дефектного комплексу набуває конфігурації, зображеної на рис. 1,е. Оскільки аніонні вакансії є однаково зарядженими, то внаслідок кулонівського відштовхування одна із них зробить перескок у найближчому околі домішки, щоб система мала мінімальну енергію. Тобто вісь дефекту збігається з  $\langle 111 \rangle$  кристалографічним напрямком кристала.

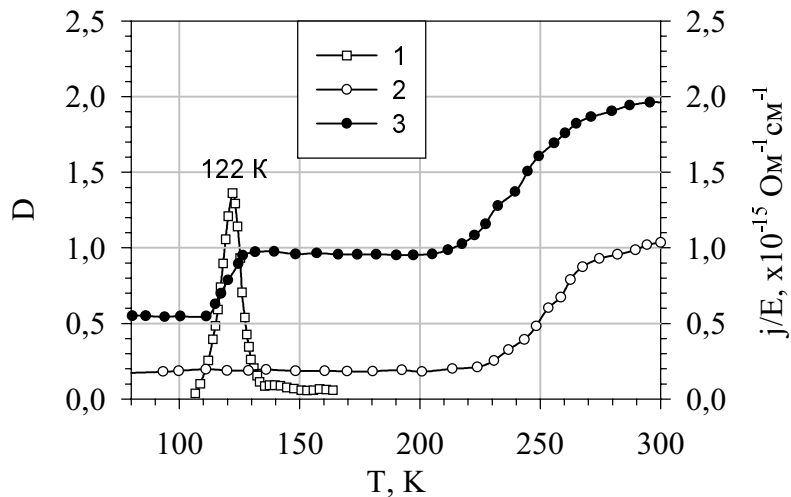


Рис. 4. 1-струми дипольної релаксації кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}^+$ ; 2 – наростання смуги  $M_A^+$ -центрів забарвлення ( $\lambda=630$  нм) після опромінення кристала при  $T=80$  К і прогрівання до кімнатної температури; 3 – наростання смуги  $M_A^+$ -центрів ( $\lambda=630$  нм) після оптичного знебарвлення  $M_A^+$ -центрів при  $T=80$  К, повторного опромінення при  $T=80$  К і прогрівання до кімнатної температури

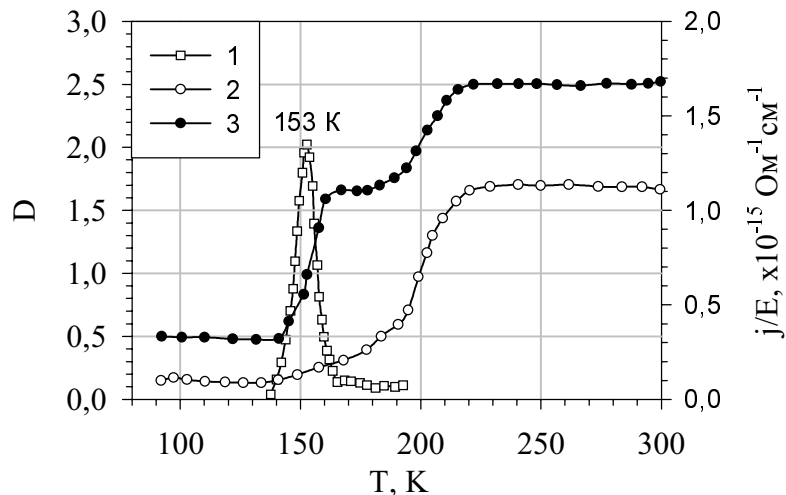
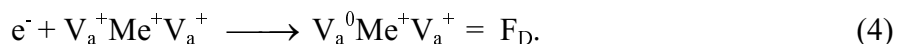


Рис. 5. 1-струми дипольної релаксації кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ ; 2 – наростання смуги поглинання  $M_A^+$ -центрів забарвлення ( $\lambda=610$  нм) після опромінення кристала при  $T=80$  К і прогрівання до кімнатної температури; 3 – наростання смуги поглинання  $M_A^+$ -центрів ( $\lambda=610$  нм) після оптичного знебарвлення  $M_A^+$ -центрів при  $T=80$  К, повторного опромінення при  $T=80$  К і прогрівання до кімнатної температури

При повторному опроміненні такого кристала поряд із реакцією (1) буде відбуватися і локалізація електронів на бівакансійних комплексах з утворенням  $F_D$ -центрів:



Оптичні параметри отриманих центрів практично збігаються із параметрами  $F_A$ -центрів [6, 10]. Тобто ближня аніонна вакансія не вносить суттєвого збурення на величину розщеплення оптичних переходів  $F_A$ -центра. Концентрація новоутворених  $F_D$ -центрів співвимірна за величиною з концентрацією  $F_A$ -центрів. Сам факт існування  $F_D$ -центрів у кристалах підтверджує дослідження термостимульованих перетворень центрів забарвлення. Ми бачимо явний двостадійний процес перетворення (порівнюємо криві 2 і 3 на рис. 4 і 5). Отже, внаслідок “радіаційної пам’яті” кристала, бівакансійний комплекс знаходиться в першій координаційній сфері домішкового іона.  $F_D \rightarrow M_A$ -перетворення відбувається вже при температурі реорієнтації ДВД. Для кристалів  $CaF_2-Li^+$  вона дорівнює 122 К, а в кристалах  $CaF_2-Na^+$  цей параметр дорівнює 153 К (див.рис.4 і 5). Тобто при термоактивації іонних процесів в кристалах флюоритів вистачає локальної міграції аніонних вакансій для утворення складних  $M_A^+$ -центрів забарвлення. Ефективність виходу  $F_D \rightarrow M_A^+$  перетворень у 2-3 рази вища порівняно з ефективністю  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень.

**Висновок.** Двостадійний процес термоіндукованих перетворень простих центрів забарвлення у складні в кристалах флюоритів можна пояснити введенням моделі  $F_D$ -центрів забарвлення.

$F_D$ -центри виникають внаслідок “радіаційної пам’яті” кристала при низькотемпературному опроміненні оптично знебарвлених  $M_A^+$ -центрів забарвлення.  $F_D \rightarrow M_A^+$  перетворення пов’язані з локальною міграцією (ротаційний рух) аніонної вакансії в найближчому оточенні домішкового іона, в цей час як  $F_A \rightarrow M_A^+$  - перетворення відбуваються внаслідок їх просторової міграції при значно вищих температурах.

1. Ч.Б. Луцик, А.Ч. Луцик Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М., Наука, 1989.
2. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах, – М., Мир, 1978.
3. Kaminskii A.A. // *Phys. Stat. Sol.(A)*-1995-V.148, №1. – P. 9-79.
4. Ravi B.G., Romasatu S. // *Int. J. Modern Phys. (B)* –1992. – V.6, № 17. – P.2809-2836.
5. P.W.M. Jacobs, S.H. Ong, A.V. Chadwick, V.M. Carr // *J. Sol. St. Chem.* – 1980. – V. 33, №2. – P.159-167.
6. Chornij Z.P., Kravchuk I.M., Kachan S.I., Shchur G.O., Salapak V.M. // *Phys. Stat. Sol.-2001.* – 223. – P. 757-765.
7. Чорній З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Дубельт С.П. // *Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 2000. – № 393. – ст. 25-28.
8. Чорній З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М. // *Вісн. Держ. ун-ту “Львівська політехніка”*. – 1999 – № 362. – ст. 87-93.
9. Den Hartog H.W. // *Rad. Ef. And Def. In Sol.* – 1996 – V.139, №2 – P. 125-145.
10. Tijero G., Jaque F. // *Phys. Rev.(B)* – 1990 – V.41, №6. – P. 3832-3836.