

УДК 535.343.2

Чорній З.П., Качан С.І.* , Щур Г.О., Кульчицький А.Д. , Салапак В.М.**
Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики
***ДУ “Львівська політехніка”, кафедра техногенно-екологічної безпеки**
****Українська академія друкарства, кафедра математики і фізики**

ТЕРМО- І ФОТОСТИМУЛЬОВАНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЦЕНТРІВ ЗАБАРВЛЕННЯ У КРИСТАЛАХ SrCl₂-Me⁺

© Чорній З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Кульчицький А.Д., Салапак В.М., 2000

Досліджено оптичні індуковані перетворення M_A⁺-центрів у F_A-центри. Показано, що перетворення відбуваються внаслідок фотодисоціації M_A⁺-центра $((F_2^+)_{\text{A}} \xrightarrow{h\nu} F_{\text{A}} + V_{\text{a}}^+ \equiv F_{\text{A}}(1)_{[100]})$. Новоутворений центр є F_A-центром, у другій координаційній сфері якого в напрямку [100] стосовно F-центра розташована аніонна вакансія. Термоасоціація дефектів, що входять до складу F_A(1)_[100]-центра (F_A + V_a⁺ → (F₂⁺)_A) відбувається внаслідок перескоку аніонної вакансії з другої в першу координаційну сферу F_A-центра.

The optical induced convertations of M_A⁺-centres to F_A-centres have been researched. It is shown that convertations take place because of a photo dissociation of M_A⁺-centre $((F_2^+)_{\text{A}} \xrightarrow{h\nu} F_{\text{A}} + V_{\text{a}}^+ \equiv F_{\text{A}}(1)_{[100]})$. A newly emerged centre is F_A-centre with anion vacancy that is placed in a second co-ordinating sphere in [100] direction relatively to the F-centre. A thermoassociation of defects that are the parts of F_A(1)_[100]-centre (F_A + V_a⁺ → (F₂⁺)_A) occurs because of a jump of an anion vacancy to the first co-ordinating sphere from the second.

Вступ

Леговані кристали зі структурою флюориту є перспективними матеріалами квантової електроніки для створення лазерів на центрах забарвлення [1-6]. На відміну від лужно-галоїдних кристалів (ЛГК), в яких основними електронними центрами забарвлення є F-центри, у кристалах зі структурою флюориту, легованих лужними металами, структура електронних центрів забарвлення залежить від температури, при якій опромінують кристали. При низькотемпературному опроміненні кристала T < T₁ (де T₁ – температура міграції вільних аніонних вакансій) у кристалах генеруються F_A-центри, в області температур T₁ < T < T₂ (де T₂ – температура дисоціації домішково-вакансійних диполів (ДВД)) – утворюються M_A⁺-центри, при T > T₂ залежно від кристала і типу домішки генеруються R_A⁺- або F-центри забарвлення [7-17].

Адитивно забарвлені кристали флюоритів містять M_A⁺-центри [4,7,9,10]. Оптичне підсвічення в M_A⁺-смугах поглинання при низьких температурах призводить до руйнування складних центрів забарвлення і утворення F_A-центрів [9,10]. Загальноприйнято, що утворені при оптичному підсвічуванні F_A-центри ідентичні F_A-центрам, які генеруються в кристалах радіацією при низьких температурах. У цій праці наведені результати досліджень, які дають змогу деталізувати механізм руйнування M_A⁺-центрів і утворення F_A-центрів.

Об'єкти дослідження та методика експерименту

Як об'єкти досліджень були вибрані кристали $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$ ($\text{Me}^+ = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$). Перевагою такого вибору порівняно з кристалами фторидів є мале значення $\Delta T = T_2 - T_1$ і відносно нижча температура плавлення солей, що полегшує як вирощування кристалів, так і проведення експериментів. У цій роботі наведено результати досліджень кристалів SrCl_2 (структура флюориту), вирощених методом Стокбаргера й легованих іонами рубідію. Концентрація легуючої домішки становила 0,04-0,5 мол % у шихті розплаву. Дійсний вміст домішки, визначений методом струмів термостимульованої деполяризації (ТСД), становив 0,01-0,1 мол % залежно від частини кристала. Для досліджень використовували монокристалічні пластинки розміром $10 \times 10 \times 1 \text{ мм}^3$, вирізані у площині (100) кристала. Конструкцію вимірної комірки і кріостата описано в роботі [10]. Кристали забарвлювали X-променями (рентгенівська установка УРС-55А: $U = 55 \text{ кВ}$, $i = 12 \text{ мА}$; вольфрамовий антикатод). Спектри наведеного поглинання вимірювали за допомогою дифракційного монохроматора МДР-6У. Математичну обробку результатів проводили за стандартними методиками.

Результати експериментальних досліджень

На рис.1 показано спектр наведеного поглинання у спектральній області 500-850 нм кристалів $\text{SrCl}_2\text{-Rb}^+$ безпосередньо після опромінення кристала при 90 К (крива 1) і після імпульсного відпалу кристала до 150 К (крива 2). У першому випадку в спектрі наведеного поглинання домінує дублетна смуга в області 600 нм (F_A -смуга [11,12]). У другому випадку (крива 2) основними смугами поглинання є смуги з максимумами при 535 нм і 780 нм (M_A^+ -смуги). Зміна спектра поглинання зумовлена термічно індукованими F_A -перетвореннями центрів забарвлення ($F_A \xrightarrow{kT} M_A^+$ -перетворення).

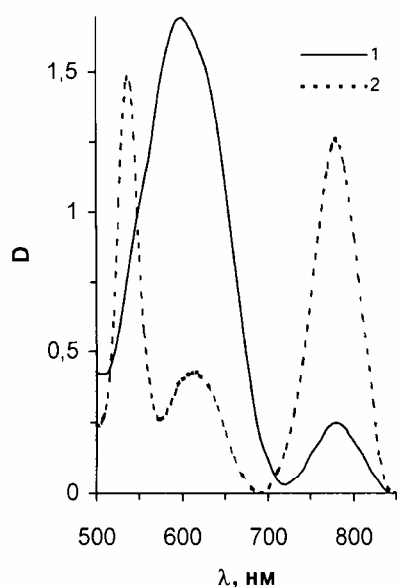


Рис. 1. Спектр наведеного поглинання кристала $\text{SrCl}_2\text{-Rb}^+$: 1 – опроміненого X-променями протягом 30 хв при $T = 90 \text{ К}$; 2 – після наступного імпульсного прогріву до $T = 150 \text{ К}$

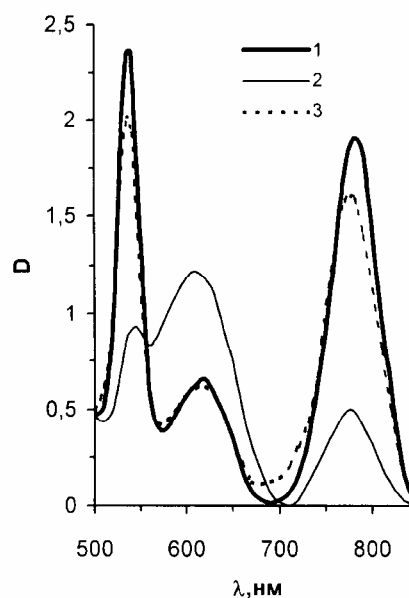


Рис. 2. Спектр наведеного поглинання кристала $\text{SrCl}_2\text{-Rb}^+$: 1 – опроміненого X-променями протягом 30 хв при $T = 150 \text{ К}$; 2 – після наступного підсвічення $\lambda = 535 \text{ нм}$ при $T = 90 \text{ К}$; 3 – після наступного імпульсного прогріву до $T = 150 \text{ К}$

Рис.2 ілюструє термоіндуковані $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення, які відбуваються в кристалі, якщо F_A -центри утворились унаслідок оптичного знебарвлення M_A^+ -центрів. Крива 1 ілюструє M_A^+ -смуги поглинання, які виникають у кристалі $SrCl_2-Rb^+$ після опромінення при 150 К, крива 2 – спектр наведеного поглинання після підсвічення світлом з $\lambda = 535$ нм при температурі 80 К. Результатом підсвічення є зменшення оптичної густини M_A^+ -смуг і зростання оптичної густини F_A -смуг. При збільшенні оптичної експозиції M_A^+ -смуги зникають і у спектрі спостерігаються лише F_A -смуги. Якщо M_A^+ -знебарвлений кристал повторно імпульсно нагріти до 150 К, то спектр наведеного M_A^+ -поглинання відновлюється (крива 3). Втрати оптичної густини за весь цикл $M_A^+ \xrightarrow{h\nu} F_A \xrightarrow{kT} M_A^+$ перетворень не перевищують 10 % (порівняй криві 1 і 3, рис.2).

M_A^+ -спектри поглинання, отримані внаслідок прогріву забарвлених кристалів до 150 К (термоіндукованих $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень) (рис.1, крива 2), при опроміненні радіацією кристала при 150 К (рис.2, крива 1) і при фотоіндукованих перетвореннях ($M_A^+ \xrightarrow{h\nu} F_A \xrightarrow{kT} M_A^+$ -перетворення, рис.2, крива 3) ідентичні. Це свідчить про те, що конфігурація M_A^+ -центрів не залежить від способу їх генерації. Однак спосіб отримання M_A^+ -центрів впливає на температуру $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень. Якщо F_A -центри генеруються опроміненням іонізуючою радіацією при 90 К, то $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються при температурі на 15 К вищій порівняно з аналогічними перетвореннями, що відбуваються у кристалах, які містять F_A -центри, отримані при фотознебарвленні кристала (рис.3, криві 1 і 2 відповідно).

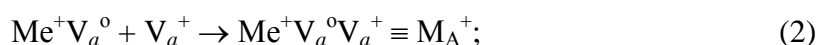
Обговорення експериментальних результатів

На рис.4 наведено моделі ДВД (рис.4a), F_A -центра і M_A^+ -центра (рис.4b і 4c відповідно). Загальновідомо [3,4,10-17], що F_A -центри утворюються в кристалах галогенідів двовалентних металів (ГДМ) у результаті локалізації електрона на ДВД:

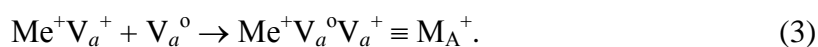


Виходячи зі структури M_A^+ -центра, його генерація може відбуватися у два способи:

- за рахунок захоплення рухливої аніонної вакансії F_A -центром

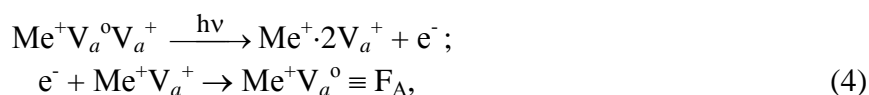


- внаслідок локалізації рухливого F-центра на ДВД



При низьких температурах, коли іонні процеси заморожені (реакції 2 і 3 відсутні) у кристалах генеруються F_A -центри. При нагріванні включаються іонні процеси, і основним електронним центром забарвлення стає M_A^+ -центр.

Виникнення F_A -центрів при фотодисоціації M_A^+ -центрів може бути спричинене як фотоіонізацією:



так і за рахунок іонних процесів:



Проаналізуємо умови перебігу реакцій (4) і (5). Вони відбуваються при 90 К, коли просторовий іонний перенос (реакції 2 і 3) відсутній. Реакція (4) описує фотоіонізацію M_A^+ -центрів з утворенням зонного електрона. Останній може локалізуватися на ДВД з

утворенням F_A -центрів (реакція (1)) або релаксує на діркових центрах. Рекомбінаційний процес зумовлює знебарвлення кристала.

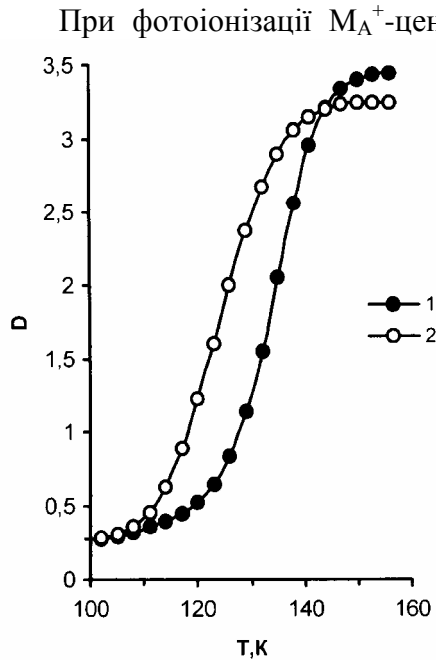


Рис. 3. Температурна залежність оптичної густини M_A^+ -смуг поглинання: 1 – кристала, опроміненого при $T = 90$ К; 2 – опроміненого при $T = 150$ К і M_A^+ -знебарвленого при $T = 90$ К

Оскільки кулонівські сили центральні, то при дисоціації бівакансій останні розходяться в напрямку $\langle 100 \rangle$ (рис.4d). У результаті перебігу реакцій (4) і (5) у кристалах утворюються просторово розділені F_A і V_a^+ пари. Їх з'єднання (утворення M_A^+ -центрів) повинно відбуватися подібно до того, як у зразках, опроміненіх радіацією, що суперечить експерименту (рис.3). Про малу ймовірність іонізації M_A^+ -центрів додатково свідчить також той факт, що при оптичному підсвічуванні у M_A^+ -смугах поглинання відсутні інфрачервоний спалах люмінесценції, фотопровідності, рекомбінаційні процеси.

Тому найімовірніше, що при M_A^+ -підсвічуванні відбувається фотодисоціація M_A^+ -центрів:

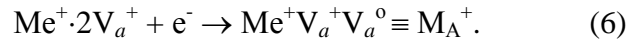


Можна припустити, що через електронейтральність M_A^+ -центрів при їх фотозбудженні в M_A^+ -смугах поглинання не відбувається викиду електрона в зону провідності (утворення зонних електронів), а електрон знаходиться в полі іонізованого двовакансійного комплексу. Якщо за час перебування електрона в потенціальній ямі, створеній остовом M_A^+ -центра, бівакансія не встигає дисоціювати, то процес закінчується фотолюмінесценцією M_A^+ -центрів без фотодисоціації:



Протилежний випадок спостерігається, коли за час перебування електрона на орбіті в околі $(Me^+ \cdot 2V_a^+)$ -комплексу одночасно відбувається розпад бівакансії (одна з вакансій здійснює перескок в $\langle 100 \rangle$ -напрямку). У цьому випадку електрон локалізується на одній із

При фотоіонізації M_A^+ -центра в околі іона домішки Me^+ утворюється аніонна бівакансія $2V_a^+$, яка має надлишковий стосовно гратки електричний заряд. Наявність у кристалі $Me^+ \cdot 2V_a^+$ -центрів повинна істотно впливати на радіаційні властивості кристалів:



Оскільки $Me^+ \cdot 2V_a^+$ -домішково-вакансійний асоціат має ефективний стосовно гратки додатний електричний заряд, то ймовірність локалізації на ньому електрона (утворення M_A^+ -центра) на два порядки вища порівняно з імовірністю захоплення електрона на електронейтральних ДВД (утворення F_A -центрів). Тому при опроміненні M_A^+ -знебарвленого кристала при 90 К повинні насамперед утворюватися M_A^+ -центри. Проте спектри наведеного поглинання кристала містять лише F_A -смуги поглинання (тобто знебарвлений кристал не має "радіаційної пам'яті" щодо M_A^+ -центрів).

Відсутність ефекту "радіаційної пам'яті" свідчить про те, що в оптично знебарвлених кристалах відбувається термодисоціація бівакансій:



вакансій. При локалізації на ізольованій аніонній вакансії утворюється F-центр, а при локалізації на вакансії, що входить до складу ДВД, – F_A -центр. Дослідження спектра наведеного поглинання виявили, що реалізується другий випадок. Модель новоутворених

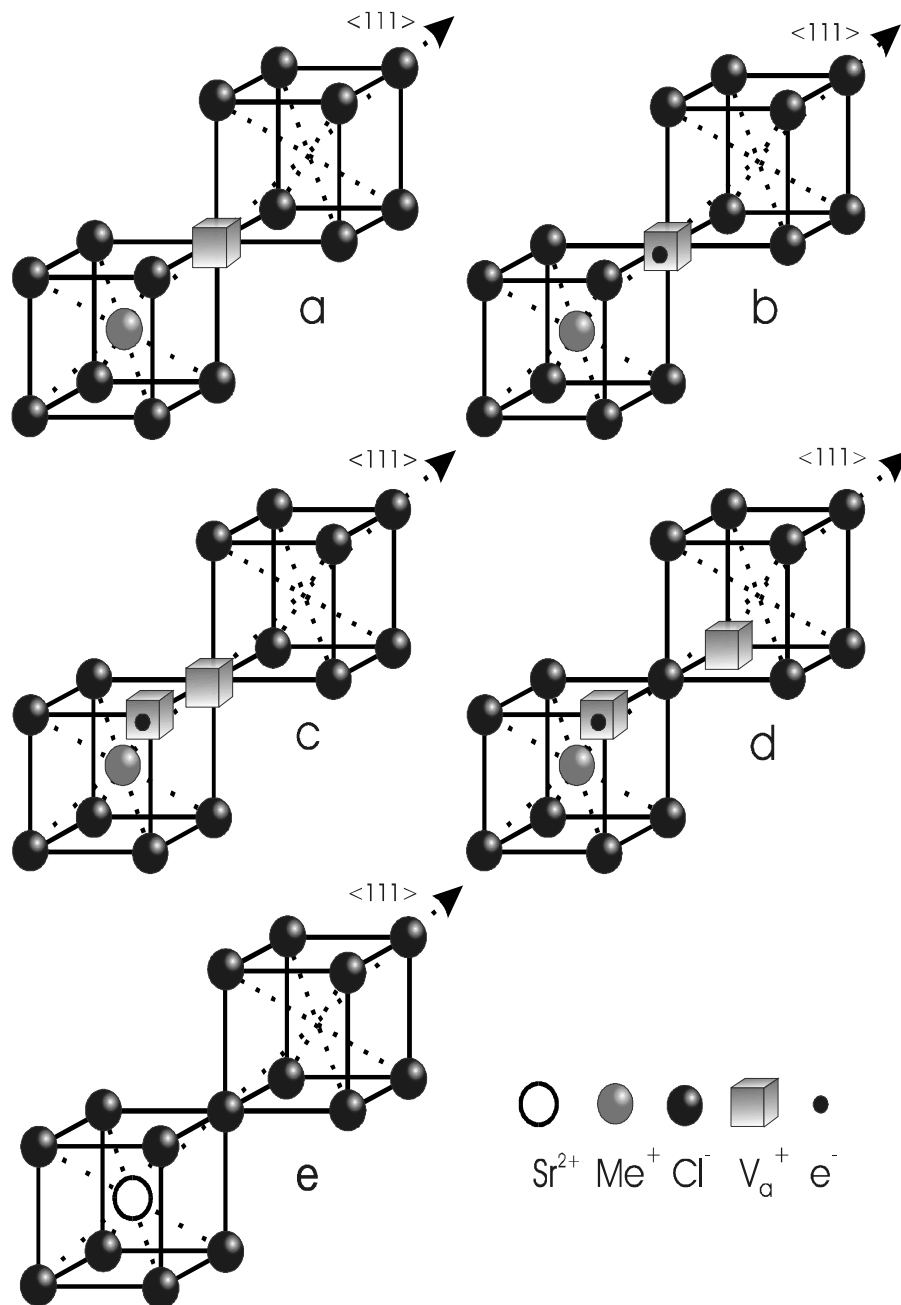


Рис. 4. Моделі точкових дефектів і центрів забарвлення в кристалах $SrCl_2-Me^+$: а – ДВД; б – F_A -центр; с – M_A^+ -центр; д – $F_A(1)$ -центр; е – елементарна комірка кристала $SrCl_2$

F_A -центрів, що виникають при фотодисоціації M_A^+ -центрів, наведена на рис.4д. Цей дефект є класичним для флюоритів F-центром, який локалізований у околі домішкового іона з аніонною вакансією, що знаходиться в другій стосовно F-центра координаційній сфері – $F_A(1)$ -центр. Аніонна вакансія, що знаходиться в околі F_A -центра, зазнає кулонівського при-

тягання з його боку і тому при нагріванні кристала вона здійснює перескок у напрямку F_A -центра. Результатом цього переміщення є відновлення M_A^+ -центра:



Для перебігу реакції (10) аніонна вакансія повинна здійснити лише один перескок у напрямку від'ємно зарядженого F_A -центра, що потребує енергії термічної активації меншої, аніж енергія активації її просторової міграції. Тому реакція (10) (локальне переміщення вакансії) передує реакції (2) (просторове переміщення аніонної вакансії), що ми і спостерігаємо у досліді (рис.3).

[1] Hooton Irenr E., Jacobs P.W.M. Defect energies of crystals with the fluorite structure: strontium chloride and sodium sulphide. // Rad. ef. and def. in sol. – 1990. – V.115, №1-3. – P.241-254.

[2] Den Hartog H.W. Defects structure of cubic solid-solutions of alkaline-earth and rare-earth fluorides.// Rad. ef. and def. in sol. – 1996. – V.139, №2. – P.125-145.

[3] Tigero G., Jaque F. Thermal and optical properties of the F_A and $(F_2^+)_A$ centres in Na doped CaF_2 crystals. // Phys. Rev.(B) – 1990. – V.41, №6. – P.3832-3836.

[4] Ravi B.G., Romasamy S. Status of study of colour centers in calcium fluoride. // Int. J. Modern Phys. (B) – 1992. – V.6, №17. – P.2809-2836.

[5] Basiev T.T., Misov S.B. Room temperature Tunable Colour Center Lasers. Switzerland, 1994.

[6] Kaminskii A.A. Today and tomorrow of Laser Crystal Physics.// Phys. Stat. Sol.(A) – 1995.- V.148, №1. – P.9-79.

[7] Раух. Фотолуминесценция центров окраски в кристаллах щелочно-земельных фторидов // Изв. АН СССР, сер. физ. - 1973. - т.37, N3. - с.595-598.

[8] Лисицин В.М., Штанько В.Ф. F_A -центры в CaF_2 -NaF. // Опт. и спектр. - 1977. - т.42, N4. - с.760-761.

[9] Архангельская В.А., Шеулин А.С. Механизм термического разрушения M_A -центров окраски в кристаллах типа флюорита // Опт. и спектр. - 1981. - т.50, в.6.-с.1142-1147.

[10] Namaidia A. and Nachimi A. // Phys. Stat. Sol. – 1988. – B149. – P.711-716.

[11] Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Максимович Х.К., Щур Г.А. Влияние фотохимической окраски на термостимулированные токи деполяризации в кристаллах $SrCl_2$ -К. // Укр. физ. ж. - 1982. - т.27, N8. - с.1219-1223.

[12] Максимович Х.К., Кульчицкий А.Д., Чорний З.П. Исследование центров окраски в кристаллах хлористого стронция, легированных катионами щелочных металлов. // Физическая электроника.- 1978. - вып.17. - с.74-79.

[13] Чорний З.П., Щур Г.А., Кобриневич М.С., Панасюк М.Р. Исследование эффективности захвата электронов примесно-вакансионными диполями в кристаллах $SrCl_2$ -К // Физ. электроника. - 1985. - вып.31. - с.108-111.

[14] Чорний З.П., Щур Г.А., Качан С.И., Дубельт С.П. / Ионные термотоки в радиационно окрашенных кристаллах CaF_2 . // Изв. вузов, сер. физ. - 1988. - N6 - с.116-117.