

Электронные центры окраски в кристаллах SrF₂—Na

© С.И. Качан, З.П. Чорний

Национальный университет „Львовская политехника“,
79013 Львов, Украина

E-mail: asio@org.lviv.net

(Поступила в Редакцию 28 января 2005 г.)

Показано, что при оптическом обесцвечивании M_A^+ -центров окраски при 80 К в кристаллах SrF₂—Na остов M_A^+ -центра принимает $V_a^+Me^+V_a^+$ -конфигурацию, в которой все три точечных дефекта расположены по диагонали куба элементарной ячейки. Повторное облучение оптически обесцвечиванного кристалла X-лучами генерирует в нем F_D -центры: $V_a^+Me^+V_a^+ + e^- \rightarrow V_a^0Me^+V_a^+ \equiv F_D$. $F_D \rightarrow M_A^+$ -превращение в кристаллах SrF₂—Na происходит при $T = 135$ К в отличие от $F_A \rightarrow M_A^+$ -преобразований, которые проявляются при $T > 200$ К.

PACS: 61.80.-x, 71.55.Ht, 78.20.Ci

Изучение электронных центров окраски в кристаллах структуры флюорита необходимо для улучшения параметров существующих приборов, где рабочим телом выступают флюориты [1]. Эффект радиационной памяти кристалла — это способность решетки кристалла сохранять информацию о действии предшествующего ионизирующего излучения. Как правило, существование такой информации обусловлено сохранением порядка расположения в кристаллической решетке точечных радиационных дефектов, созданных предшествующим облучением. Такой эффект радиационной памяти наблюдается при условии, что ионные процессы в кристаллах заморожены. В настоящее время этот эффект выявлен нами в кристаллах MeFX [2] и SrCl₂—Tl [3]. В кристаллах флюоритов данный эффект обнаружен впервые.

1. Постановка задачи

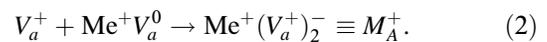
Общеизвестно [4], что чистые кристаллы флюоритов при комнатных температурах являются радиационно стойкими объектами. Радиационную чувствительность флюоритов можно резко увеличить, если легировать их ионами щелочных металлов [4–6]. Ионы щелочных металлов входят в решетку кристаллов флюоритов в виде ионов замещения. Компенсацию избыточного заряда осуществляет анионная вакансия, расположенная в первой координационной сфере примесного иона. Компенсация носит локальный характер: в решетке кристалла создаются примесно-вакансионные диполи (ПВД) $Me^+V_a^+$ (рис. 1, *a*).

При облучении кристалла, который содержит ПВД, при условии, что облучение происходит при низких температурах, когда ионные процессы заморожены, в кристалле генерируются $(F_A - V_k)$ -комплементарные пары [7,8]

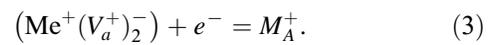


F_A -центр (рис. 1, *b*) обладает эффективным отрицательным зарядом и при наличии в кристалле ионного переноса ($T = 200$ К) локализует на себе анионную вакансию,

образуя M_A^+ -центр (рис. 1, *c*):



Если кристалл, который содержит M_A^+ -центры, оптически обесцветить при 80 К, то в нем должны сохраняться остовы M_A -центра ($Me^+(V_a^+)_2^-$). Поскольку при 80 К ионные процессы в кристаллах SrF₂ заморожены (заморожены как пространственная миграция анионных вакансий, так и ротация ПВД), можно ожидать, что остов M_A -центра в обесцвеченном кристалле сохраняется. В данном случае при повторном облучении должны возникать M_A^+ -центры уже при 80 К



Благодаря термополевым перескокам или туннелированию остов M_A^+ -центра изменяет свою конфигурацию.

Нами в теоретической модели, которая учитывает точечную ионную аппроксимацию, проведены расчеты величины сил, действующих на вакансию как со стороны примесного иона, так и со стороны второй остовой вакансии, а также величины энергии связи вакансий в остове M_A^+ -центра. При этом величина силы взаимодействия вакансии с примесным ионом принята за единицу, т.е. энергия их связи $E_b = 1.0$ eV. Результаты данных расчетов схематически показаны на рис. 2 и 3.

В случае ПВД (рис. 2, *a*) силы равномерно распределены по трем кристаллографическим направлениям и вакансия с одинаковой вероятностью осуществляет перескоки по восьми эквивалентным позициям аниона, не отрываясь от примесного иона.

Отход вакансии от примесного иона маловероятен и в остове самого M_A^+ -центра (рис. 2, *b-d*). Величины сил и их направление (рис. 2) и величина энергии взаимодействия (рис. 3) указывают на то, что анионная вакансия последовательно осуществляет перескоки $1 \rightarrow 2$, $2' \rightarrow 3$. Вследствие указанных перескоков $Me^+(V_a^+)_2^-$ -конфигурация, в которой вакансии расположены вдоль [100] кристаллографических направлений (рис. 2, *b*), изменяется и переходит в $V_a^+Me^+V_a^+$ -конфигурацию, в которой все три точечных дефекта расположены на диагонали куба элементарной ячейки и наблюдается минимум энергии (рис. 2, *d*).

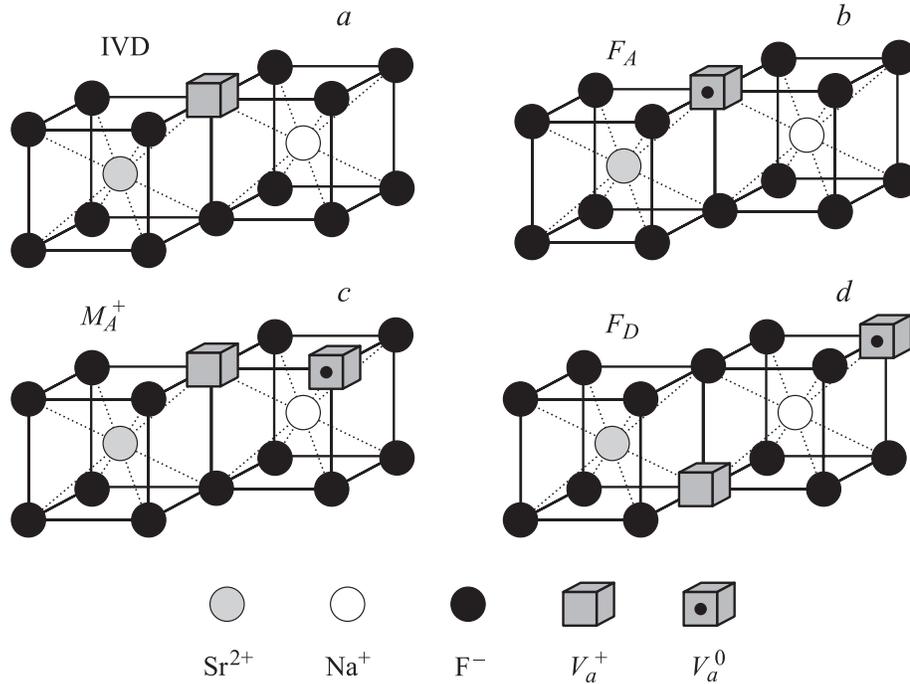


Рис. 1. Модели точечных дефектов в кристаллах $\text{SrF}_2\text{-Na}$.

Если кристалл, в котором образовались $V_a^+Me^+V_a^+$ -комплексы, повторно облучить, то в нем наряду с F -центрами должны создаваться и F_D -центры (рис. 1, *d*)



F_D -центр формально можно рассматривать как $F_A(1)$ -центр, т.е. F_A -центр, во второй координационной сфере которого расположена еще анионная вакансия. Можно ожидать, что наличие анионной вакансии во второй координационной сфере не оказывает большого влияния на оптические параметры центров окраски, F_A - и F_D -полосы спектрально или совпадают, или перекрываются. Поэтому оптическими методами обнаружить F_D -центры почти невозможно. Однако термоиндуцированные преобразования данных центров ($F_A \rightarrow M_A^+$ - и $F_D \rightarrow M_A^+$ -преобразования) должны существенно различаться по температуре.

$F_A \rightarrow M_A^+$ -преобразования, которые описывает реакция (2), протекают при температуре выше 200 К (при условии существования пространственной миграции анионных вакансий). Для $F_D \rightarrow M_A^+$ -преобразований достаточно ротационного движения вакансии: такие преобразования по температуре должны совпадать с температурой ориентации ПВД или M_A^+ -центра [6]. Поэтому следует ожидать, что при нагревании предварительно обесцвеченных и повторно облученных кристаллов образование M_A^+ -центров будет протекать в две стадии. Проверка этого и составляет предмет данных исследований.

2. Объекты исследований и методика эксперимента

В качестве объектов исследований нами выбраны хорошо изученные кристаллы $\text{SrF}_2\text{-Na}$ [4]. Кристаллы выращивались видоизмененным методом Бриджмена в аргоновой атмосфере. Измеряемые образцы представляли собой выколотые в кристаллографической плоскости (111) пластинки размером $10 \times 10 \times 1$ мм. Источником облучения служила установка УРС-55А ($U = 55$ кВ, $I = 12$ мА).

Конструкция криостата измерительной ячейки, методика измерения спектров поглощения и исследование изменения их оптической плотности были аналогичными описанным в предшествующих работах [6,9].

3. Результаты исследований и их обсуждение

На рис. 4 (кривая 1) приведен спектр наведенного поглощения кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Na}$, облученных при 80 К. Мощные полосы с максимумами при 450 и 525 нм, как известно из литературы [4], обусловлены поглощением F_A -центров. Полоса в области 335 нм идентифицируется как полоса поглощения V_k -центров [4,8].

Таким образом, при низкотемпературном облучении в кристалле генерируются ($F_A - V_k$)-комплементарные пары. Слабоинтенсивная полоса в области 700 нм совпадает с полосой поглощения M_A^+ -центров [10], вклад которой в суммарное поглощение при низких температу-

рах незначителен. Если кристалл прогреть до комнатной температуры, спектр испытывает существенные изменения: F_A -полосы исчезают и в спектре поглощения доминируют M_A^+ -полосы поглощения (полосы 433 и 700 nm; кривая 2 на рис. 4).

Итак, при прогреве в кристалле происходит превращение F_A -центров в M_A^+ -центры окраски. Изменение оптической плотности в M_A^+ -полосах поглощения (в полосе 700 nm) отображено на рис. 5 (кривая 1). Как видно, $F_A \rightarrow M_A^+$ -преобразование происходит при температурах выше 220 K и заканчивается при комнатной температуре. Если теперь кристалл охладить до 80 K и подсветить в поле 433 nm, можно его практически полностью обесцветить (кривая 3 на рис. 4).

Повторное изодозное облучение практически восстанавливает тот же спектр поглощения, который мы получили при первом облучении (ср. кривые 1 и 4). Незначительные различия в спектре поглощения обусловлены влиянием полосы 433 nm, которая осталась в кристалле после его обесцвечивания (кривая 3).

Итак, на основании только оптических измерений нельзя утверждать, что в кристалле после повторно-

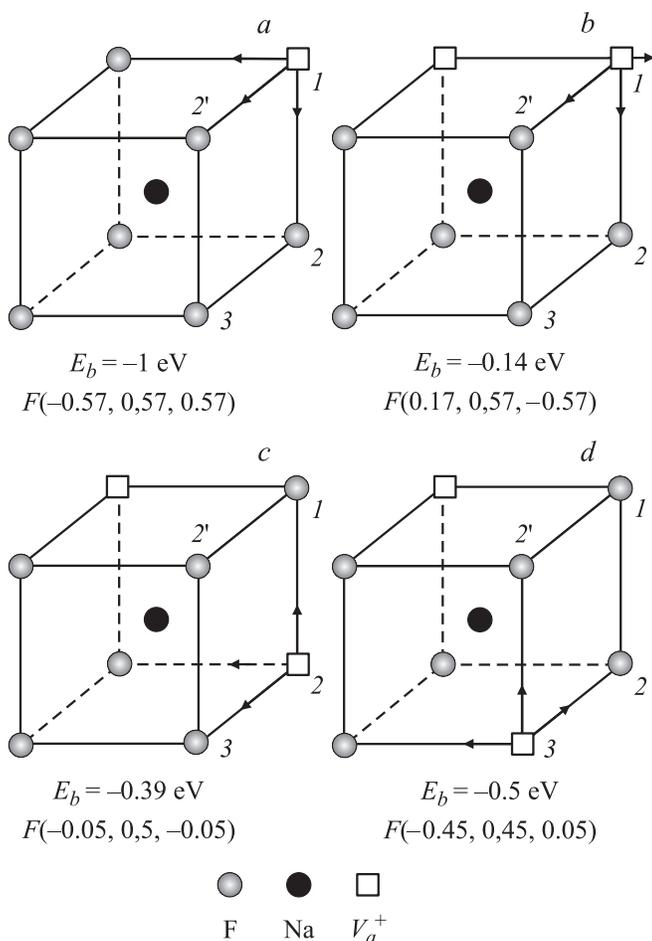


Рис. 2. Расчетные значения величины сил, действующих на анионную вакансию, и энергия связи анионной вакансии с примесным ионом или диполем.

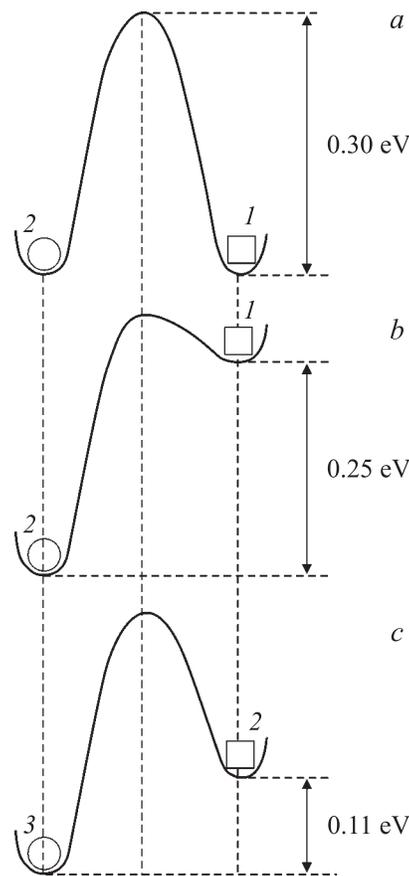


Рис. 3. Схема потенциального барьера для перескока анионной вакансии в ПВД (a) и остове M_A^+ -центра (b, c).

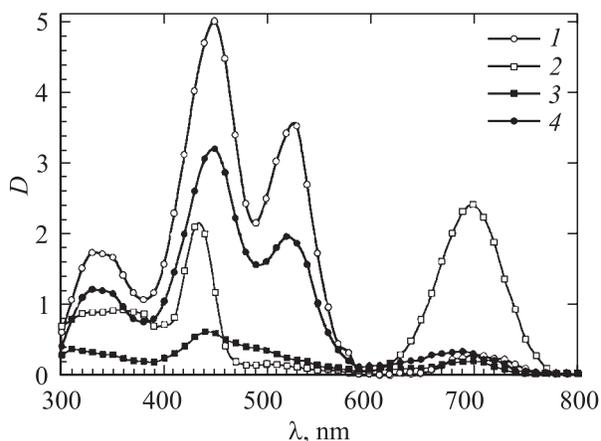


Рис. 4. Спектры поглощения кристаллов SrF₂-Na. 1 — после облучения при $T = 80$ K, 2 — после импульсного прогрева кристалла до $T = 270$ K, 3 — для оптически обесцвеченного кристалла, 4 — после повторного облучения при $T = 80$ K.

го облучения возникли F_D -центры, однако об их наличии однозначно свидетельствует кривая нарастания M_A^+ -центров, которую мы получили после повторного облучения (кривая 2 на рис. 5). Как видно из этой кривой, нарастание M_A^+ -центров происходит в две ста-

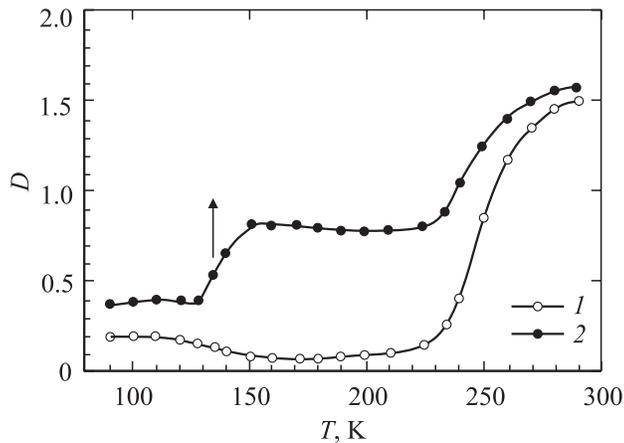


Рис. 5. Термостимулированное нарастание оптической плотности в полосе $\lambda = 700$ nm M_A -центров в кристаллах SrF_2-Na . 1 — после облучения при $T = 80$ K, 2 — после оптического обесцвечивания кристалла и повторного облучения (при $T = 80$ K).

дии. Первая стадия совпадает по температуре с максимумом дипольной релаксации (на рис. 5 положение данного максимума показано стрелкой). Вторая стадия нарастания происходит при температурах выше 220 K и протекает так же, как и при первом облучении образца.

Из приведенных на рис. 5 данных следует, что на первой стадии облучения получается одна треть от общей концентрации M_A^+ -центров. Это свидетельствует о том, что концентрации F_D^- - и F_A^- -центров соотносятся как 1:2. Такой высокий вклад F_D^- -центров в суммарную окраску кристалла обусловлен тем, что остов M_A -центра обладает избыточным положительным зарядом относительно решетки и поэтому более эффективно захватывает носители тока по сравнению с ПВД [11].

Таким образом, в настоящей работе впервые на кристаллах флюоритов зафиксирован факт наличия в кристаллах F_D^- -центров и раскрыт механизм радиационной памяти в этих кристаллах, что можно обнаружить путем исследований термоиндуцированных преобразований электронных центров окраски.

Список литературы

- [1] В.А. Архангельская. Тр. ГОИ **52**, 34 (1983).
- [2] A.S. Krochuk, O.R. Onufriv, Z.P. Chorniy. Phys. Stat. Sol. (b) **154**, 1, К 9 (1989).
- [3] А.С. Крочук, З.П. Чорний, Г.О. Щур, В.М. Салапак, М.В. Говор. УФЖ **44**, 11, 1428 (1999).
- [4] W. Hayes, A.M. Stoneham. Crystals with Fluorite Structure. Clarendon Press, Oxford (1974). P. 448.
- [5] Н.В. Говор, А.С. Крочук, З.П. Чорний. ФТТ **35**, 12, 3308 (1993).
- [6] Z.P. Chornij, I.M. Kravchuk, S.I. Kaschan, G.O. Shchur, V.M. Salpak. Phys. Stat. Sol. (b) К **223**, 757 (2001).
- [7] В.М. Лисицин, В.Ф. Штанько. Опт. и спектр. **42**, 4, 760 (1977).

- [8] А.С. Щеулин, Н.Е. Королев, А.Е. Ангервакс. Опт. и спектр. **86**, 6, 785 (1999).
- [9] З.П. Чорний, С.И. Качан, И.Б. Пирко, В.М. Салапак. Вестн. НУ „Львовская политехника“ **427**, 109 (2001).
- [10] В.А. Архангельская, А.С. Щеулин. Опт. и спектр. **70**, 6, 1242 (1996).
- [11] H.W. Hartog. Rad. Eff. Def. Sol. **139**, 2, 125 (1996).