

PACS: 61.80.-X, 61.72.JD, 78.40-Q

ISSN 1729-4428

З.П. Чорній¹, І.Б. Пірко², В.М. Салапак¹, М.В. Дячук¹

Центри забарвлення в кристалах $\text{CaF}_2\text{-Na}$ і $\text{CaF}_2\text{-Li}$. I. Результати експериментальних досліджень

¹Кафедра фізики, Національний лісотехнічний університет України,
вул. генерала Чупринки, 103, Львів, 79057, Україна

²Кафедра обчислювальної техніки і моделювання технологічних процесів,
Національний лісотехнічний університет України, вул. генерала Чупринки, 103,
Львів, 79057, Україна, e-mail: pirko1966@mail.ru

Досліджено спектри наведеного поглинання, іонні термоструми та термоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах $\text{CaF}_2\text{-Na}$ і $\text{CaF}_2\text{-Li}$, опромінених рентгенівськими променями. Встановлено, що структура центрів забарвлення в кристалах флюоритів залежить від температури опромінення кристала. Якщо кристал опромінювати при $T < 200$ К, то в ньому генеруються $(F_A\text{-}V_{KD})$, а при $T > 250$ К – $(M_A^+\text{-}V_{KA})$ – комплементарні пари центрів забарвлення. Термоактиваційні перетворення центрів забарвлення відбуваються в області температур 210-230 К і обумовлені термоактиваційним відходом аніонної вакансії від діркового центра ($V_{KD} \rightarrow V_{KA} + V_A^+$) з наступним захопленням її F_A -центром ($V_A^+ + F_A \rightarrow M_A^+$). Показано, що радіаційну чутливість кристалів флюоритів визначають концентрація легуючих домішок і температура, при якій опромінюється кристал.

Ключові слова: флюорити, домішково-вакансійні диполі, центри забарвлення, термостимульована деполяризація.

Стаття постуила до редакції 23.07.2012; прийнята до друку 15.09.2012.

Вступ

Забарвлені кристали флюоритів є перспективними матеріалами для квантової електроніки, оптичного запису інформації та голографії [1-3]. Радіаційна чутливість кристалів флюоритів залежить від вмісту в кристалі легуючих неізовалентних іонів, а структура утворених радіацією центрів забарвлення залежить від температури опромінення зразків [4-7]:

– якщо кристали опромінювати при температурах $T < T_0$, то в ґратці кристала утворюються $(F_A\text{-}V_K)$ -комплементарні пари центрів забарвлення;

– якщо опромінення проводити в інтервалі температур $T_0 < T < T_d$, радіація генерує $(F_A\text{-}V_{KD})$ -пари центрів забарвлення;

– при опроміненні в області температур $T > T_d$ в кристалах утворюються $(M_A^+\text{-}V_{KA})$ -пари центрів забарвлення, де T_0 – температура автолокалізації дірок в ґратці кристала; T_d – температура термодисоціації V_{KD} -центрів; F_A – F-центр, розміщений по сусідству з домішковим іоном; V_K – автолокалізована дірка; V_{KD} – дірка, локалізована в околі домішково-вакансійного диполя; V_{KA} – дірка, локалізована по сусідству з іоном лужного металу; M_A^+ – M^+ -центр, розміщений по сусідству з домішковим іоном.

Для кристалів CaF_2 $T_0 = 140$ К [8], а $T_d = 220\text{--}250$ К [7,8]. Компоненти $(F_A\text{-}V_K)$ - і $(F_A\text{-}V_{KD})$ -пар центрів забарвлення є електрично зарядженими відносно ґратки кристала, в той же час як M_A^+ та V_{KA} -центри є електронейтральними. Виникає питання, як впливає зміна заряду центрів забарвлення на радіаційну чутливість кристала. Пошуки відповіді на дане питання є предметом дослідження даної роботи.

I. Методика експерименту

Як об'єкти досліджень використані кристали $\text{CaF}_2\text{-Li}$ і $\text{CaF}_2\text{-Na}$, вирощені методом Бріджмена в інертній атмосфері. Вміст легуючих домішок в ґратці кристала визначався методом струмів термостимульованої деполяризації (ТСД) і розраховувався за формулою Буччі [9]. Вимірні зразки представляли собою монокристалічні пластинки, викототі в площині (111) розміром $1 \times 10 \times 10$ мм³.

Спектри наведеного поглинання (СНП) вимірювалися на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-6. Як джерело рентгенівського опромінення використовувалася рентгенівська установка УРС-55А (трубка з вольфрамовим антикатодом, режим роботи $U = 55$ кВ, $I = 12$ мА). Час опромінення зразків $t = 1$ год.

Струми дипольної релаксації кристалів вимірювалися електрометром ВК-2-16, вимірна комірка кріостата описана в роботах [10,11]. Розрахунки радіаційної чутливості легованих кристалів флюоритів проводилися в рамках одновимірної моделі за методикою, описаною в роботах [7,8].

II. Результати експерименту та їх обговорення

Як відмічалось у вступі, структура центрів забарвлення, які виникають в процесі радіаційного забарвлення кристала, залежить від того, при якій температурі опромінюється зразок. Якщо кристал опромінювати при температурах, при яких дірки автолокалізуються ($T < 140$ К), в кристалі генеруються (F_A-V_K)- і (F_A-V_{KD})-комплементарні пари центрів забарвлення. Якщо кристал опромінювати в діапазоні температур 140 - 200 К, в цьому випадку в кристалі генеруються лише (F_A-V_{KD})- пари центрів забарвлення.

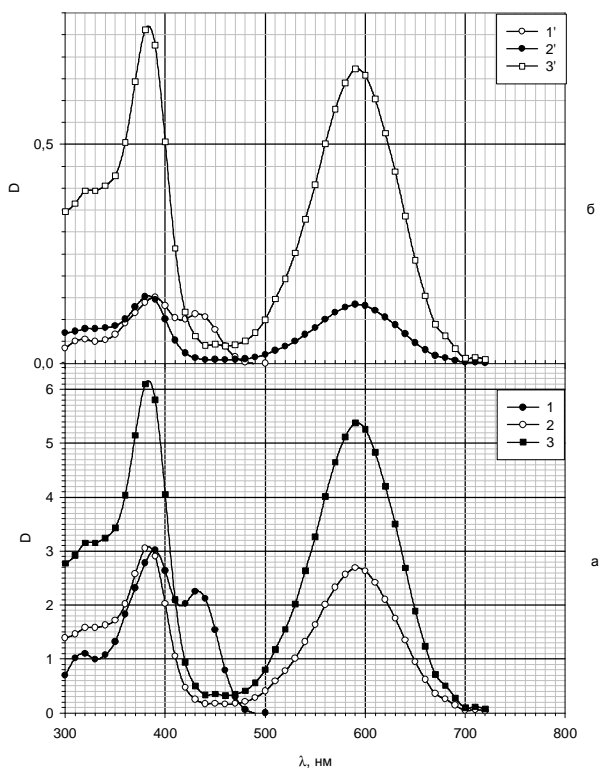


Рис. 1. Спектри наведеного поглинання (СНП) кристалів CaF_2-Na (а – концентрація іонів Na^+ $C_0=1,5 \cdot 10^{19}$ $1/cm^3$; б – $C_0=0,9 \cdot 10^{18}$): 1, 1' – СНП зразків, опромінених при $T=160$ К; 2, 2' – СНП зразків після їх прогріву до $T=293$ К; 3, 3' – СНП зразків, опромінених при $T=293$ К. Час опромінення зразків 1 год.

На рис. 1 (криві 1 і 1') наведені спектри наведеного поглинання (СНП) кристалів CaF_2-Na , які опромінені при $T = 160$ К. В спектрах поглинання спостерігаються три смуги, максимуми яких

розміщені при 320, 385 і 430 нм. Смуги 385 і 430 нм обумовлені поглинанням F_A -центрів (так звані F_{A2} і F_{A1} -смуги), а смуга поглинання в області 320 нм обумовлена поглинанням V_{KD} -центрів [4-6]. Якщо забарвлені кристали прогріти до кімнатної температури, то спектр поглинання кристалів суттєво змінюється: F_A -смуги зникають, виникають нові смуги поглинання з максимумами при 380 і 595 нм, які обумовлені оптичними переходами в M_A^+ -центрі [4-6] (рис. 1, криві 2 і 2').

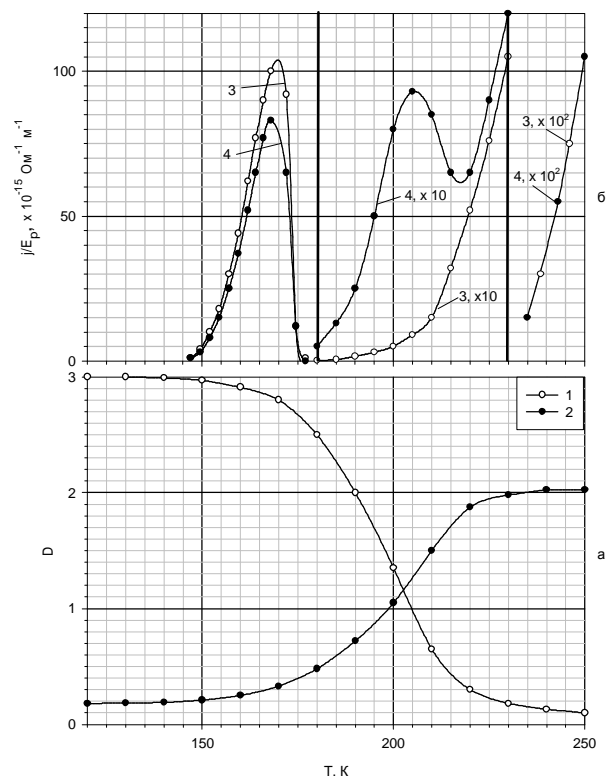


Рис. 2. Термоактиваційні процеси в кристалах CaF_2-Na : 1 – крива термічного знебарвлення F_A -смуг поглинання; 2 – крива термічного наростання M_A^+ -смуг поглинання; 3 – термограма струмів термостимульованої деполяризації в неопромінених кристалах CaF_2-Na ; 4 – термограма струмів термостимульованої деполяризації в опромінених при $T = 160$ К кристалах CaF_2-Na .

Криві термічного знебарвлення F_A -смуг поглинання і термоактиваційного наростання M_A^+ -смуг наведені на рис. 2а (криві 1 і 2). Як видно з рис. 2а, термоактиваційні $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення електронних центрів забарвлення відбуваються в області $T = 200$ К.

На рис. 2б приведено термограми струмів термостимульованої деполяризації неопромінених (крива 3) та опромінених при $T=160$ К (крива 4) кристалів CaF_2-Na . Максимум ТСД при $T = 168$ К з енергією активації $E = 0,51$ еВ обумовлений реорієнтацією домішково-вакансійних диполів [10, 11]. Густина струмів в даному максимумі прямо пропорційна вмісту іонів лужного металу в матриці кристала, а наростання струмів при $T > 220$ К (крива 3) обумовлене просторовими струмами, які виникають внаслідок термодисоціації домішково-

вакансійних диполів. Для кристалів CaF₂-Na максимум струмів просторової релаксації електричного заряду розташований в області T = 375 K з енергією активації E = 1,03 eV [10, 11]. Внаслідок опромінення кристала густина струмів в максимумі дипольної релаксації (T = 168 K) зменшується (крива 4) порівняно з неопроміненими кристалами (крива 3), що обумовлене радіаційним руйнуванням диполів і виникненням центрів забарвлення. У високолегованих кристалах (C ≈ 10¹⁹ 1/см³) радіація руйнує приблизно 10 % із загальної кількості ДВД.

В опромінених кристалах додатково виникає новий максимум ТСД в області T = 205 K з енергією активації E = 0,75 eV, який обумовлений термодисоціацією V_{KD}-центрів і просторовою міграцією аніонних вакансій [7, 8] (рис. 2, крива 4).

M_A⁺-центри в кристалах флюоритів можна створити двома способами: шляхом опромінення при низьких температурах з наступним прогрівом до кімнатної температури (рис. 1 криві 2 і 2'), або шляхом опромінення при кімнатній температурі (рис. 1, криві 3 і 3').

На рис. 1 (криві 3 і 3') приведено спектри наведеного поглинання кристалів CaF₂-Na, які опромінені при кімнатній температурі. У цьому випадку СНП практично співпадає з СНП кристалів, які опромінені при низьких температурах (криві 2 і 2'). Однак оптичні густини в СНП кристалів, які опромінені при T = 293 K і T = 160 K, суттєво відрізняються.

отриманими при опроміненні кристалів при кімнатній температурі (D₂) і при опроміненні при T = 160 K (D₁). Також приведено співвідношення між концентраціями M_A⁺-центрів, розрахованими по формулі Буччі [9] в кристалах, опромінених при T = 160 K (C₁) та при T = 293 K (C₂).

З даних, приведених на рис. 1 та в таблиці 1, випливає, що на радіаційну чутливість кристалів флюоритів впливають два фактори: концентрація легуючих домішок і температура, при якій опромінюється кристал. Теоретичні розрахунки впливу даних факторів на радіаційну чутливість кристалів флюоритів буде проведено в наступній статті.

Висновки

1. Встановлено, що на радіаційну чутливість кристалів флюоритів впливають два основних фактори: концентрація легуючих домішок і температура, при якій опромінюється кристал.

Чорний З.П. – доктор фіз.-мат. наук, професор, зав. кафедрою фізики.

Пірко І.Б. – старший викладач кафедри обчислювальної техніки і моделювання технологічних процесів.

Салапак В.М. – канд. фіз.-мат. наук, доцент кафедри фізики.

Дячук М.В. – асистент кафедри фізики.

Таблиця 1

Радіаційні параметри кристалів флюоритів: C₀ – концентрація домішково-вакансійних диполів; D₁ і D₂ – оптична густина в M_A⁺-смугах поглинання кристалів, опромінених при T=160 K і T=293 K; C₁ і C₂ – концентрація M_A⁺-центрів забарвлення в кристалах, опромінених при T=160 K і T=293 K

Кристал	C ₀ , 1/см ³	D ₂ /D ₁	C ₂ /C ₁
CaF ₂ -Na	1,5·10 ¹⁹	2,0	1,7
CaF ₂ -Na	0,9·10 ¹⁸	5,1	–
CaF ₂ -Na	4,0·10 ¹⁷	6,9	–
CaF ₂ -Li	1,1·10 ¹⁹	2,1	1,8
CaF ₂ -Li	1,3·10 ¹⁸	4,6	–

В таблиці 1 приведено співвідношення між оптичними густинами M_A⁺-смуг поглинання,

- [1] A.S. Shheulin, A.E. Angervaks, A.I. Ryskin. Golograficheskie sredy na osnove kristallov so strukturoj fljuorita s centrami okraski (Sankt-Peterburg, 2009).
- [2] A.S. Shheulin, A.K. Kupchikov, A.I. Ryskin. Optika i spektroskopija 103(3), 496 (2007).
- [3] V.A. Granovskij, M.D. Kudrjavcev, A.I. Ryskin, A.S. Shheulin. Optika i spektroskopija 106(5), 855 (2009).
- [4] W. Hayes, A.M. Stoneham. Crystals with fluorite structure (Oxford, 1974).
- [5] A. Hamaidia, A. Hachimi, J. Margerie. Phys. Stat. Sol. (b) 138(2), 213 (1986).
- [6] Z.P. Chornij. Phys. Stat. Sol. 223, 757 (2001).
- [7] Z.P. Chornij, I.B. Pirko, V.M. Salapak, M.R. Panasjuk. Zhurnal fizichnih doslidzhen' 16(1), 1602-1 (2012).
- [8] Z.P. Chornij, S.I. Kachan. Fizika tverdogo tela 48(2), 239 (2006).
- [9] C. Bucci, R. Fiescki, G. Guidi. Phys. Rev. 148(2), 816 (1966).

- [10] Z.P. Chornij, G.A. Shhur, S.I. Kachan, S.P. Dubel't. *Izvestija vuzov, ser. fiz.* 6, 116 (1988).
[11] Z. P. Chornij, M. R. Panasjuk, A.S. Krochuk. *Izvestija vuzov, ser. fiz.* 9, 106 (1984).

Z.P. Chornij¹, I.B. Pirko², V.M. Salapak¹, N.V. Djachuk¹

Color centers in CaF₂-Na and CaF₂-Li crystals. I. Results of Experimental Research

¹*Department of Physics, National Forestry University of Ukraine,
105 Gen. Chuprynyk St., Lviv, 79057, Ukraine*

²*Department of Computer Engineering and Modeling Processes,
National Forestry University of Ukraine, 103 Gen. Chuprynyk St.,
Lviv, 79057, Ukraine, e-mail: pirko1966@mail.ru*

The spectra of absorption, ion thermo inductive current and thermally conversion of color centers in crystals of CaF₂-Na and CaF₂-Li, X-rays were investigated. It is established that the structure of color centers in crystals fluorites depends on irradiation temperature crystal.

If to irradiate the crystal at the $T < 200$ K, (F_A - V_{KD}) are generated in it, and if the is $T > 250$ K - (M_A^+ - V_{KA})-complementary pairs of coloring centers are generated. Thermoactivating transformations of coloring centers happen within temperature range 210-230 K and are caused bythermo-activating digression of anion vacancy from the hole center ($V_{KD} \rightarrow V_{KA} + V_A$) with the consecutive holding it bu F_A -center ($V_A + F_A \rightarrow M_A$). It was demonstrated that the radiation sensitivity of fluoride crystals is determined by the concentration of legging additives ans irradiation temperature of the crystal.

Key words: fluorite, impurity-vacancy dipoles, color centers, thermally depolarization.