

КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ МНОГОФОТОННОГО СОЗДАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩГК

Исследована кинетика и механизм создания и разрушения центров окраски в случае многофотонного поглощения лазерного излучения при комнатной температуре. Под действием лазерного излучения дырочный V_2 – центр оптически распадается на подвижные V_F – и H – дефекты, которые в дальнейшем приводят к разрушению электронных F – центров окраски.

Введение

Исследования создания радиационно наведенных дефектов (РД) в щелочно – галлоидных кристаллах (ЩГК) при многофотонном поглощении начали проводиться с распространением лазерных источников радиации. В результате ряда исследований было установлено, что многофотонное поглощение в ЩГК приводит к созданию тех же РД, что и рентгеновская или любая другая проникающая радиация [1 – 3]. Как известно, РД образуются в результате релаксаций элементарных возбуждений кристаллов.

Однако полной тождественности в отношении дефектообразования не наблюдается как для различных видов проникающей радиации, так и при лазерном излучении. Это связано с тем, что плотности элементарных возбуждений и их спектр зависят от вида дефектообразующей радиации. Например, ультрафиолетовое (УФ) излучение из области экситонного поглощения может ионизовывать некоторые примеси, образовывать экситонные состояния, не создавая электронно – дырочных пар и т. д.

Довольно хорошо изучены механизмы и закономерности дефектообразования в ЩГК при низких температурах, когда первичные радиационные дефекты локализованы. При более высоких температурах процессы создания стабильных дефектов сильно усложняются из-за миграции первичных продуктов радиолиза по кристаллу с частичными взаимными аннигиляциями и образованием агрегатных центров на примесях и дефектах структуры. По этой причине аналитические формы кинетических зависимостей дефектообразования и распада дефектов известны лишь приблизительно и теоретическое определение концентрации основных РД при заданных параметрах облучения сопряжено с большими погрешностями. Сказанное прямо относится и к дефектообразованию и распаду дефектов лазерным излучением, для которого количественные соотношения не достаточно изучены.

Целью настоящей работы было экспериментальное и теоретическое исследование кинетики и механизмы создания и разрушения РД в ЩГК и реконструкции по ней физической модели явления при облучении лазерным излучением.

Нами в работах [1,2,3] изучена кинетика распада фотовозбужденных радиационных дефектов (в частности, F – центров окраски) в кристаллах KCl и $NaCl$ при облучении излучением из спектральной области максимума F – полосы поглощения и лазерного излучения.

Методика эксперимента и основные результаты.

Согласно замыслу работы, предполагалось измерение временных зависимостей нарастания (РД) при широком варьировании интенсивности (плотности мощности излучения) лазерной радиации. В работе [1] установлено, что снижение интенсивности более чем на порядок от разрушающей мощности ($\cong 50$ МВт / cm^2) приводит к слабому окрашиванию ЩГК. Поэтому основные измерения проведены при двух интенсивностях.

Облучение производилось радиацией хлор-ксенонового лазера ЭЛИ-1 с энергией в импульсе 20-60 мДж при продолжительности импульса 20 нс и энергии фотонов 4,024 эВ и лазерным лучом с длиной волны 632,8 нм от лазерного источника ЛГ-75. Излучение фокусировалось кварцевой линзой ($f = 10$ см) и направлялось на исследуемый объект, располагаемый в 10-50 мм от точки с максимальной концентрацией энергии.

Минимальное расстояние от фокуса лимитировалось разрушением объекта лазерным излучением и определялось экспериментально. Облучение проводилось до установления предельных для данных интенсивных плотностей F – центров с непродолжительными перерывами для зондирующих измерений прозрачности в области однородного окрашивания. Это производилось на отдельной установке с монохроматором ДМР – 4 при последовательных измерениях интенсивностей падающего и проходящего излучения из области максимального поглощения F- центров.

При исследовании разрушения F-центров кристаллы облучались на рентгеновской установке УРС-55(U=50 кв, i= 18 мА) рентгеновской радиацией в течение 10÷ 60 мин., что обеспечивало появление ЦО при концентрациях $10^{16} \div 10^{17} \text{ см}^{-3}$.

В качестве объектов использовались свежесколотые пластинки размером 5x5x1 мм от монокристаллов, выращенных методом Киропулоса из особо чистого сырья. При облучении кристалла KCl рентгеновским излучением при комнатной температуре, как известно, образуются электронные F-центры ($\lambda_{\text{мак}}=560 \text{ нм}$) и дырочные V₂-центры ($\lambda_{\text{мак}}=232 \text{ нм}$) окраски.

Рассмотрим, как изменяется характер оптической стабильности этих центров при облучении кристалла KCl лазерным излучением.

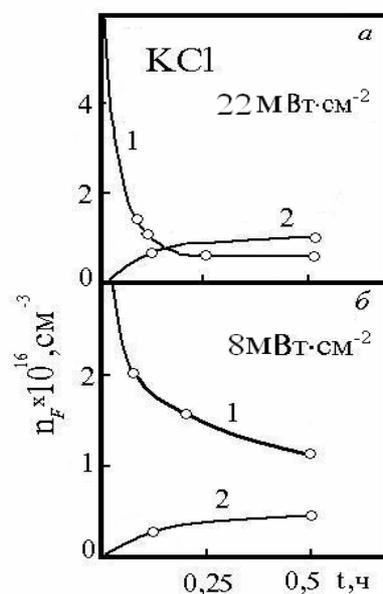
На рис.1 приведены зависимости концентрации F – центров в чистом KCl от времени лазерного облучения для двух образцов. Они отличаются друг от друга по мощности облучения лазерного излучения. Возрастающие кр.1 из рис.1 соответствуют созданию F-центров, а спадающие кр. 2 соответствует разрушению F – центров окраски. В обоих случаях концентрации ЦО приближаются к некоторому пределу, зависящему от интенсивности излучения.

Как видно из рис.1б, уменьшение мощности лазерного облучения приводит к уменьшению скорости образования и распада F – центров окраски в кристаллах KCl, а кривые, характеризующие образования и распады F-центров окраски асимптотических, приближаются к некоторому пределу. При облучении кристалла KCl лазерным излучением с длиной волны 632,8 нм процесс оптического распада F- центров происходит аналогичным путем, как при возбуждении ксенонового лазера с энергией фотонов 4,024 эВ.

Как известно, облучение кристалла KCl рентгенизованным излучением создает радиационно наведенные F- и V₂-центры окраски.

На рис.2 приведены экспериментальные данные лазерного обесцвечивания F- и V₂-центров окраски при введении Sr и изменении его концентрации в кристаллах KCl-SrCl₂, облученных рентгеновским излучением в течение 60 минут. Как видно из этих данных, при введении Sr оптическая стабильность F- и V₂- центров окраски уменьшается (срав.крив.1,2), а увеличение концентрации Sr приводит к дальнейшему усилению этого эффекта (кр.2,3).

Аналогичные результаты F- и V₂- центров были получены и в случае введения в KCl двухвалентной примеси Са .



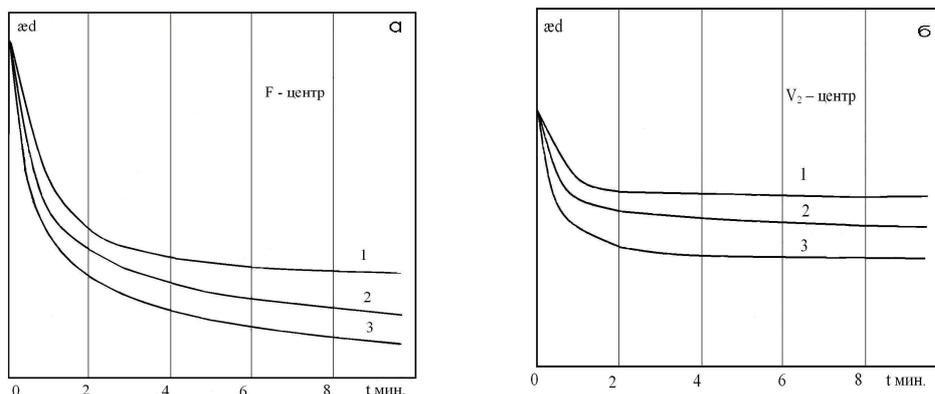


Рис. 2. Кривые обесцвечивания F-и V_2 - центров в кристаллах KCl – $SrCl_2$ при различной концентрации $SrCl_2$: 1 – чистый KCl, 2 – 0,05 моль %, 3 – 0,10 моль %

Обсуждение результатов

Выше показано, что лазерное излучение не только создает, но и разрушает F – центры, а при установившейся концентрации, очевидно, числа создаваемых и разрушаемых ЦО равны.

Далее, определим некоторую физическую модель процессов, происходящих при лазерном дефектообразовании. Следствием искомой модели должна быть кинетика, качественно совпадающая с описанным выше экспериментом.

Согласно существующим представлениям, энергия E , поглощенная в кристалле, с точностью до коэффициента состоит из энергии $E/2h\nu$ электронно – дырочных пар, т.е. акту двухфотонного поглощения соответствует образование одной пары – электрона и дырки. Их последующая рекомбинация через экситонные состояния приводит в ШГК к образованию F- и V_2 – центров.

При определении E используем представление коэффициента поглощения α в виде

$$\alpha = \alpha_0 + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2 + \dots, \quad (1)$$

где α_0 , α_1 , α_2 – коэффициенты одно-, двухфотонного и т.д. поглощения с отличным от нуля коэффициентом α_1 , т.к. для наших объектов при $h\nu=4,02$ эВ $\alpha_0=0$, а $\alpha_2 \ll \alpha_1$.

С учетом (1) для изменения интенсивности излучения I на расстояние dl справедливо:

$$\alpha I = -(\alpha_1 I) dl. \quad (2)$$

Из (2) следует

$$I(l) = I_0 (1 + \alpha_1 l I_0)^{-1}, \quad (3)$$

где I_0 - интенсивность падающего излучения, без учета отражения.

Согласно принятым обозначениям и с учетом малости α_1 , получаем

$$E = I_0 - I(l) \approx \alpha_1 I_0^2 l, \quad (4)$$

где l – толщина кристалла.

Поглощенная в кристалле энергия E создает за 1 сек ($E/2h\nu$) электронно-дырочных пар, отнесенных к $l \text{ см}^2$, и приводит к созданию Δn_F - центров:

$$\Delta n_F = qE/2h\nu = q\alpha_1 I_0^2 l / 2h\nu \equiv c_1 I_0^2, \quad (5)$$

где n_F - концентрация центров, q – постоянная, характеризующая выход образования дефектов, c_1 - произведение констант.

Если лазерное излучение не только создает, но и разрушает F – центры при одно – и многофотонных переходах, то для dn_F можно написать:

$$dn_F(I_{0,t}) = c_1 I_0^2 dt - c_2 n_F(I_{0,t}) dt, \quad (6)$$

где c_2 – вероятность разрушения ЦО излучением.

Решение уравнения (6) при начальном условии $n_F(I_0, 0) = n_{FO}$ представляет искомую зависимость n_F от I_0 и t :

$$n_F(I_0, t) = n_{FO} e^{-c_2 I_0 t} + c_1 c_2^{-1} (1 - e^{-c_2 I_0 t}). \quad (7)$$

При $t \rightarrow \infty$

$$n_F(I_0, \infty) = c_1 c_2^{-1} I_0, \quad (8)$$

т.е. предельная концентрация ЦО пропорциональна интенсивности лазерной радиации и не зависит от начальных условий. Если до облучения в кристалле существовали ЦО более высокой концентрации, чем равновесная по (8), то облучение приведет к частичному его обесцвечиванию.

Теперь рассмотрим, в какой мере расчет соответствует эксперименту. В пользу их качественного соответствия можно выделить три момента.

Во-первых, согласно формуле (7) нарастание концентрации ЦО в первоначально прозрачных кристаллах асимптотически приближается к некоторым пределам, зависящим от интенсивности излучения.

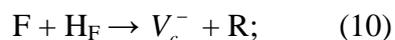
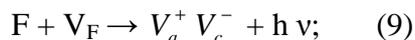
Во-вторых, облучение рентгенизованных объектов приводит к их частичному обесцвечиванию. При этом установившиеся концентрации ЦО равны или сравнимы с теми, что возникают при облучении прозрачных кристаллов.

В-третьих, предельные концентрации F-центров в первом приближении пропорциональны интенсивности лазерной радиации.

Для получения сведений о механизме разрушения центров окраски было произведено рентгеновское облучение кристалла KCl и KCl – с различной концентрацией двухвалентных примесей Sr и Ca. Созданные лазерным излучением дополнительные F-центры с комплементарными им V_2 -центрами и оптически, и термически менее стабильны. Первичным актом оптического разрушения пары F-и V_2 -центров может являться оптическая деструкция V_2 -центра с образованием подвижных V_F , H – дефектов, рекомбинирующих с F – центром соответственно.

Деструктивным фактором для V_2 – центра, как отмечено в работах [7,8], является V_c^- , образующиеся при отщеплении от $M^{2+} V_c^-$ в результате фото- и термостимуляции.

Образующиеся при этом подвижные V_F , H_F и H – дефекты могут взаимодействовать с электронными F–центрами и приводить их к термическому распаду.



Замедление термического распада V_2 – центров может происходить вследствие уменьшения концентрации V_c^- и вероятности встречи их с дырочными центрами. Такое представление о термическом распаде дырочных V_2 – центров позволяют объяснить влияние концентрации примеси Ca^{2+} и Sr^{2+} на термическую стабильность F и V_2 – центров в KCl – Ca^{2+} и KCl – Sr^{2+} . Действительно, при введении двух примесей M^{2+} в KCl образуются нейтральные комплексы $M^{2+} V_c^-$, а это приводит к образованию дополнительных катионных вакансий V_c^- . Вследствие этого в кристаллах KCl – Ca^{2+} и KCl – Sr^{2+} концентрация V_c^- больше, чем в KCl. Увеличение концентрации Ca^{2+} и Sr^{2+} в кристаллах KCl – M^{2+} приводит также к увеличению концентрации нейтральных комплексов $M^{2+} V_c^-$. Соответственно, в ходе термической релаксации образуются

больше V_c^- . Поэтому в $KCl - M^{2+}$ с большой концентрацией M^{2+} возрастает вероятность взаимодействия V_c^- с дырочными V_2 – центрами и увлечения дырок из этих центров, образованием подвижных V_F , H_F и H – центров.

Косвенные подтверждения этому положению можно усмотреть в форме кривых разрушений F–центров. Поскольку лазерное излучение поляризовано, а V_2 – центры являются сложными анизотропными образованиями, то можно ожидать, что более устойчивые из них однозначно связаны с определенной ориентацией по отношению к вектору поляризации. Рентгенизация создает эти центры с одинаковой вероятностью по всем возможным направлениям, а последующее лазерное облучение с большей эффективностью разрушает V_2 – центры определенных ориентаций. Введение двухвалентных примесей Sr^{2+} и Ca^{2+} создавая дополнительно катионные вакансии, приводит к уменьшению устойчивости V_2 – центров. Этим можно объяснить и наличие усиления разрушения F – центров в кристаллах KCl с двухвалентными примесями по сравнению с чистой KCl .

Литература:

1. Альсеитов Г.Ж., Бичевин В.В., Кяэмбре Х.Ф., Создание и разрушение F – центров в ШГК лазерным излучением. Сб. Физика диэлектриков и полупроводников. Матер. II – ой Респуб. конф. по ФТТ. Ош. 1990. С. 119 – 126.
2. Suzuki Y., Ohtani H., Takagi S., Hirai M. Self Trapping of Holes Followed by STE and F Center Formation in KI in Picosecond Range // J. Phys. Soc. Japan. – 1981, - Vol.50, № 11. – P. 3537 – 3538.
3. Provoost I., Derbergh P., Hoesbeek G. Formation of Lattice Defects by Two – Photon Ekcitation in Alkali Halides // Phys. Status Solidi (b). 1982. – Vol.113, № 2. – P. 657 – 663.
4. Ташкулов К.Д. Фотостимулированные процессы обесцвечивания центров окраски в $NaCl-Ag$. Науч.журнал. Министерство образования и науки Респ. Каз. 2010.-№ 1 (1).-С. 28-33.
5. Ташкулов К.Д. Фотостимулированные процессы отжига радиационно-наведенных центров в щелочно-галлоидных кристаллах. //Наука и техн. Бишкек. 2009.-№ 7.- С.3-7.
- 6.Ташкулов К.Д. Создание и разрушение центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллах лазерным излучением. //Наука и техн. Бишкек. 2010.-№ 3.-С.17-20.
- 7.Арапов Б., Осмонбаев М.Ч., Камалов С.М. Люминесценция и ионно – дырочные процессы в кристаллах $NaCl$. ФТТ – 1991, Т 33. №11 С.3158-3162.
8. Арапов Б. Ионные ионно-дырочные и ионно-электронные процессы распада и взаимопревращения радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллах. Автореф.на соиск.уч.ст.док.н., Бишкек 1993.