

ФОТОТЕРМОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В NaCl – Ag и KCl-Ag.

Щелочно-галлоидные кристаллы (ЩГК) на протяжении многих лет остаются актуальными объектами исследования не только в качестве модельных структур для изучения различных типов дефектов в твердых телах, механизмов образования, распада и взаимопревращения, но и как материалы, нашедшие широкое практическое применение. В последние годы с развитием нанотехнологий значительно возрос интерес к изучению наноструктур, в том числе механизмов образования и взаимопревращения микродефектов в твердых телах. Микродефекты в определенной степени определяют многие, так называемые, структурно-чувствительные свойства реальных твердых тел.

В работах [1-3] изучено образование и распад радиационно-наведенных центров окраски в чистых и активированных щелочно-галлоидных кристаллах.

Однако роль подвижных ионных микродефектов в механизме образования, распада и дальнейшей эволюции до сих пор изучена недостаточно. Не установлен конкретный механизм фототермического распада центров окраски и возникновения фотостимулированной и термостимулированной люминесценции.

В связи с этим представляет определенный интерес стремление рассмотреть процессы распада и взаимопревращения радиационных микродефектов при термической и фототермической стимуляции, проявляющиеся во многих практических случаях.

Нами в работах [4,5] получены теоретические формулы для термического обесцвечивания радиационно-наведенных центров в следующем виде:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}}{\beta \gamma_0} n \frac{n_v}{N} e^{\frac{-(Q_v + Q_p - Q_3)}{kT}}, \quad (1)$$

где P_{ov} — частота колебаний ионов-разрушителей вблизи центров; Q_v — энергия активации прыжкового движения ионных дефектов по решетке; Q_3 — энергия активации процесса захвата подвижного ионного дефекта на ионном центре захвата; Q_p — энергия активации процесса взаимодействия ионного дефекта с центрами; $\gamma_0 = \sigma_{oz}/\sigma_{op}$ — отношение предэкспоненциальных множителей, имеющих смысл сечения захвата подвижных ионных дефектов ионными центрами захвата σ_{oz} и сечения захвата этих ионов центрами σ_{op} ; β — скорость нагрева кристалла; n — концентрация центров.

После интегрирования этого выражения получена следующая формула:

$$n = n_0 e^{-\frac{P_{ov}}{\beta} \frac{n_v}{N \gamma_0} \int_{T_0}^T e^{-\varepsilon/kT} dT}. \quad (2)$$

Для фототермообесцвечивания также получено

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}^*}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} \varphi n e^{\frac{-(Q_v + Q_p^* - Q_3)}{kT}}; \quad (3)$$

$$n = n_0 e^{-\frac{P_{ov}^*}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau \int_{T_0}^T e^{-\varepsilon^*/kT} dT}. \quad (4)$$

Формулы (2) и (4) представляют собой предельные соотношения для чисто термического и чисто фототермического механизмов разрушения центров окраски в щелочно-галлоидных фосфорах.

Реализуемый в обычных условиях режим эксперимента (умеренно высокие температуры, сравнительно низкие интенсивности измеряющего света) соответствует таким состояниям кристалла, при которых лишь определенная (незначительная) часть центров окраски находится в фотовозбужденном состоянии, остальные - не возбуждены. Поэтому представляет интерес получить формулу, описывающую одновременное температурное разрушение фотовозбужденных и невозбужденных центров окраски. Для этого сложим (1) и (3). Считая, что $p_{ov} = p_{ov}^*$, получим

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{p_{ov}}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0 N} n e^{-\frac{Q_v + Q_p^* - Q_3}{kT}} \left(1 + \frac{\sigma_{op}^*}{\sigma_{op}} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau e^{-\frac{Q_p - Q_p^*}{kT}} \right), \quad (5)$$

где $\varepsilon = Q_v + Q_p - Q_3$.

Формула (5) является обобщением формул (1) и (3). Последние, очевидно, вытекают из нее в частных случаях $N_0 = 0$ (чисто термический режим) и $N_0 \gg 1$ (фототермический режим).

Интегрирование (5) дает теоретическую кривую обесцвечивания при одновременном разрушении центров окраски термически и фототермически в следующем виде:

$$n = n_0 e^{-\frac{p_{ov}}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0 N} \int_{T_0}^T e^{-\varepsilon/kT} dT} \cdot \left[e^{-\frac{p_{ov}^*}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau \int_{T_0}^T e^{-\varepsilon^*/kT} dT} \right], \quad (6)$$

где

$$\varepsilon = Q_v + Q_p - Q_3 \text{ и } \varepsilon^* = Q_v + Q_p^* - Q_3.$$

На рис. 1 приведены теоретические кривые термообесцвечивания и фототермообесцвечивания, рассчитанные по формуле (6) для различных значений интенсивности возбуждающего света N_0 . Как видно из этих данных:

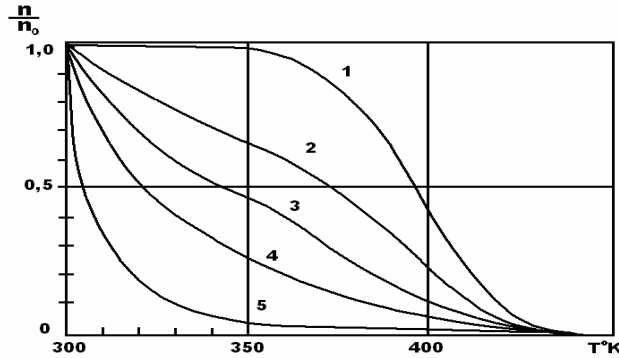


Рис.1 Теоретические кривые разрушения центров окраски. Параметры процесса: $p_{ov}^* = 4 \cdot 10^{12} \text{сек}^{-1}$; $p_{ov} = 3 \cdot 10^{12} \text{сек}^{-1}$; $T_0 = 300^0 \text{K}$; $\beta = 0,3^0/\text{сек.}$; $\varepsilon = 0,75 \text{эВ}$; $\varepsilon^* = -0,10 \text{эВ}$; $p \tau = 10^{-2}$; $n_v = 10^8 \text{см}^{-3}$; $N = 10^{10} \text{см}^{-3}$; $\gamma_0 = 10^3$; $\gamma_0^* = 10^2$.

При различных значениях N_0 : 1 - $N_0 = 0$; 2 - $N_0 = 10^{15} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$; 3 - $N_0 = 2 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$; 4 - $N_0 = 3 \cdot 10^{15} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$; 5 - $N_0 = 10^{18} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1}$;

Кривая 1 описывает процесс чисто термического, а кривая 5—чисто фототермического разрушения F-центров окраски; кривые 2-4 характеризуют комбинированный режим обесцвечивания, соответствующий сравнимым между собой значениям скоростей разрушения невозбужденных и фотовозбужденных центров окраски.

Для экспериментального исследования процессов термо - и фототермообесцвечивание центров окраски была собрана специальная установка [6], позволяющая регистрировать не только концентрацию центров окраски, но и

одновременно с этим интенсивности фотостимулированного и термостимулированного свечения в ходе указанных процессов.

В качестве объекта исследования был выбран кристалл NaCl-Ag и KCl-Ag, ряд характеристик которого изучался ранее [2-4].

На рис. 2 приведены экспериментальные кривые термообесцвечивания (1), термостимулированной люминесценции (4), «чистого» фототермообесцвечивания (2) и фототермообесцвечивания в комбинированном режиме (3). Сравнение экспериментальных кривых (1) и (2) для предельных случаев процесса релаксации с соответствующими теоретическими кривыми показывает, что на опыте наблюдаются две стадии разрушения центров, в то время как теоретические кривые являются «односпадными», т. е. более простыми.

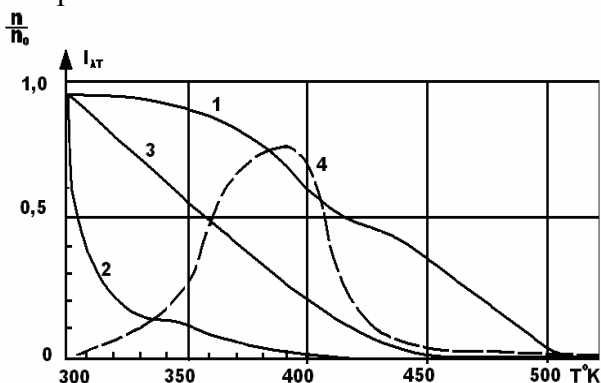


Рис.2. Экспериментальные релаксационные кривые NaCl – Ag: 1 – кривая термообесцвечивания F – центров, 2 и 3 – кривые фототерморазрушения F – центров в различных режимах фотовозбуждения ($N_{03} < N_{02} = 10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$), 4 – кривая термовысвечивания для свечения в спектральном интервале $310 \div 390 \text{ нм}$.

Применяя формулу (4) к каждому из двух температурных спадов кривой 1 рис. 2, мы оценили значения некоторых характеристик процесса. Энергии активации процесса распада центров окраски и для первой, и для второй стадии процесса оказались одинаковыми $\varepsilon_1 = \varepsilon_2 = 0,75 \text{ эВ}$. Предэкспоненциальные множители для первой стадии

$$\left(\frac{n_v}{\gamma_0 N} \right)_1 = 10^{-5}, \quad \text{а для второй} - \left(\frac{n_v}{\gamma_0 N} \right)_2 = 2 \cdot 10^{-7}.$$

Совпадение значений ε_1 и ε_2 позволяет заключить, что из двух обсужденных ранее процессов, обуславливающих многостадийность кривых термообесцвечивания, в данном случае более вероятным является процесс распада F-центров окраски с различным ионным окружением одинаковыми по природе подвижными ионными дефектами во всем исследованном температурном интервале. Различие ионного окружения F-центров, разрушающихся на первой и второй стадиях обесцвечивания, как видно из значений $\frac{n_v}{\gamma_0 N}$ для этих стадий, может быть, в частности, сведено к различным концентрациям ионных подвижных дефектов n_v и ионных центров захвата N вблизи соответствующих F-центров. Прекращение обесцвечивания на каждой стадии при такой интерпретации результатов обусловлено полным расходом ионных подвижных дефектов, приводящих к распаду F-центров на первой стадии.

По формуле (6) для первой стадии процесса фототермообесцвечивания кривой 2 рис. 3 было определено значение $\varepsilon^* = -0,10 \text{ эВ}$, а также $\left(\frac{n_v}{\gamma_0^* N} \right) = 1,3 \cdot 10^{-4}$.

В соответствии с литературными данными, а также используя результаты собственных измерений, мы полагали для вышеуказанного расчета характеристик

релаксационных процессов, что $N_0 = 10^{18} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, $p \cdot \tau = 10^{-2}$, $p_{0v} = 3 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$, $p_{0v}^* = 4 \cdot 10^{12} \text{ сек}^{-1}$.

Сравнение полученных кривых с данными теоретического расчета (см. рис. 1) свидетельствует о том, что приближенное значение параметра процесса $\frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 10^{-4}$ удовлетворительно согласуется с приведенным выше значением $\frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 1,3 \cdot 10^{-4}$, полученным независимым путем при обработке кривых фототермообесцвечивания.

Теоретические кривые фототермообесцвечивания, рассчитанные по формуле (6) при различных концентрациях подвижных дефектов, приводящих к распаду центров окраски, представлены на рис.3:

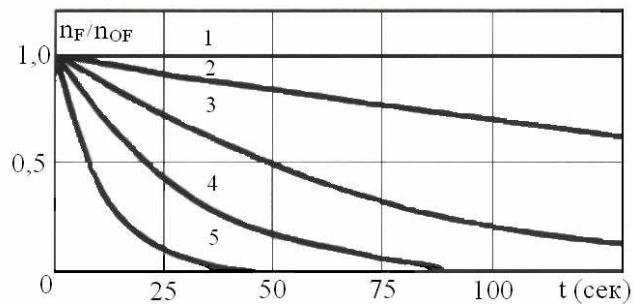


Рис. 3. При постоянных: $T_0=300^0\text{K}$, $P_{ov}^*=4 \cdot 10^{12} \text{сек}^{-1}$, $\varepsilon^*=-0,10 \text{ Эв}$, $N=10^{10} \text{ см}^{-3}$, $\gamma_0^*=10^2$, $\tau p=10^{-2}$, $N_0=10^{16} \text{ см}^{-2} \text{ сек}^{-1}$, для $n_v(\text{см}^{-3})$: 1-0, 2- 10^7 , 3- $4 \cdot 10^7$, 4- 10^8 , 5- $3 \cdot 10^8$.

Из этих данных видно, что с увеличением концентрации подвижных дефектов стабильность фотовозбужденных центров окраски уменьшается и разрушение центров окраски происходит за меньшей промежуток времени.

Для экспериментальной проверке данного теоретического результата нами проведено исследование термического отжига F- центров окраски в кристаллах KCl с различной концентрацией активации Ag.

На рис.4 приведены кривые обесцвечивания F- центров окраски под действием лазерного излучения при различных концентрациях активатора Ag в кристаллофосфорах KCl-Ag. Как видно из этих данных, при увеличении концентрации активатора устойчивость центров окраски уменьшается и скорость распада F- центров увеличивается.

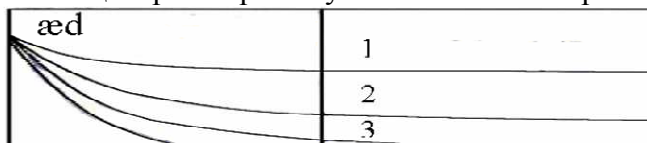


Рис.14 Кривые обесцвечивания F – центров окраски в KCl –Ag при различной концентрации Ag : 1 – 0,01моль%, 2 – 0,05моль%, 3 – 0,10моль%, 4 – 0,50моль%.

Следует отметить, что получение экспериментальные результаты качественно согласуются с теоретическими данными.

Полученные результаты показывает плодотворность применения представлений о протекании ионных процессов для объяснения фотостимулированных процессов распада радиационных дефектов в щелочно-галлоидных кристаллофосфорах.

Литература:

1. Тайиров М.М. Распад собственных и околопримесных электронных возбуждений в щелочно-галлоидных кристаллах с экситонами малого радиуса. Автореф. на соиск. докт. физ.- мат. наук.-Бишкек, 2000.
 2. Арапов Б. Осконбаев М. Камалов С. Люминесценции ионно-дырочные процессы в кристаллах NaCl . ФТТ 1991-Т.33 №11,-С. 3158-3162.
 3. Арапов Б. Осконбаев М. Сидляренко В. И. Влияние пластической деформации на термическую устойчивость F-центров в NaCl, KCl и KBr ., //Изв. АН Кирг. ССР сер. физ.-мат. и тех. наук 1990, №4, -С. 45-49.
 4. Ташкулов К. Фотостимулированные процессы отжига радиационно-наведенных центров в щелочно-галлоидных кристаллах. //Наука нов. техн. № 7. –Бишкек, 2009
- Ташкулов К. Фотостимулированные процессы обесцвечивания центров окраски в NaCl-Ag. Казакстан.науч.жур.Поиск №1(1)/2010