

Денисов Г.С.¹, Кидибаев М.М.²¹Кыргызско–Российский Славянский университет, Бишкек²Институт физико-технических проблем и материаловедения НАН КР,
720071 Бишкек, пр. Чуй 265**МЕХАНИЗМ НАКОПЛЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ**

В конце XX века интерес к исследованию образования центров окраски в кристаллах фторидов щелочных металлов резко возрос в связи с тем, что была установлена возможность применения облученных кристаллов в качестве активных элементов перестраиваемых по частоте лазеров. Существуют лазеры на радиационных центрах окраски. Радиационные центры не очень устойчивы, поэтому вопросы их образования и преобразования являются весьма актуальными.

Сравнение кинетических кривых накопления центров окраски в различных кристаллах показывает, что общие закономерности изменения количества центров в зависимости от продолжительности облучения едины – быстрый рост в начале облучения с последующим замедлением и переходом к линейной стадии, стремящейся к насыщению при больших дозах облучения. Общее количество центров окраски во время действия ионизирующего излучения при любой температуре есть результат двух процессов – образования и исчезновения центров окраски. Обычно на исчезновение внимания не обращают, хотя известно [1], что в процессе облучения часть центров окраски может исчезать: часть из них разрушается, а часть образует более сложные центры. К примеру, при большой плотности F-центров они напрямую или, пройдя через ряд превращений, объединяются в M-центры (F₂-центры).

Нами [2] разработана модель расчета радиационного изменения количества F- и F-агрегатных центров окраски, в которой учтена не только возможность накопления, но и возможность исчезновения центров во время облучения кристалла.

Известно, что F-центр - это электрон, захваченный эффективным полем анионной вакансии, поэтому все анионные вакансии кристалла можно рассматривать как потенциальные F-центры. Такие вакансии могут быть изолированными или входить в состав структурных дефектов. При комнатной температуре концентрация вакансий может составлять от $3 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$ в хорошо отожженных кристаллах до максимальной величины 10^{19} см^{-3} [3], причем большая часть вакансий находится в виде пар – дивакансий $v_a^+ v_c^-$ или более крупных скоплений, и только около 5% от их общего числа – в виде одиночных вакансий.

Вакансии возникают во время роста кристалла или под действием ионизирующего излучения. “Потенциальным центром” может являться как анионная вакансия, присутствовавшая в кристалле до облучения, так и вакансия, созданная облучением. Таким образом, существует две возможности образования центров – на дорадиационных и на радиационных вакансиях.

Пусть в кристалле имеется определенное количество дорадиационных вакансий n_1 (рис. 1).

Обозначим α_1 вероятность образования из них F-центров (на схеме они обозначены f). Часть вакансий с вероятностью γ_1 образует другие центры. В процессе облучения создаются новые вакансии n_2 . Скорость их образования характеризуется параметром Φ , зависящим от состава ионизирующего пучка, его мощности и температуры облучения. Радиационные вакансии также могут образовать (с вероятностью α_2) или не образовать (с вероятностью γ_2) F-центры. Возникшие центры окраски могут исчезать в процессе облучения, разлагаясь или превращаясь в более крупные центры. Эту вероятность

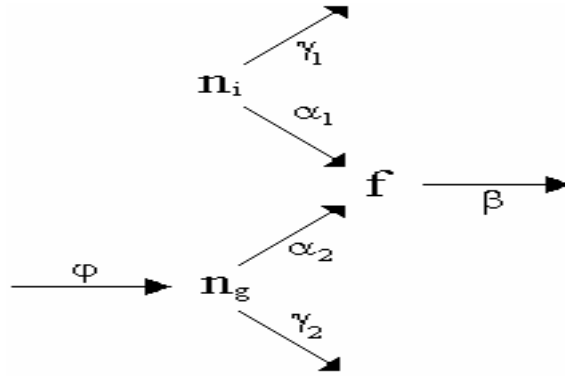


Рис. 1. Схема образования центров окраски

обозначим через β . Данной схеме с учетом введенных обозначений соответствует следующая система дифференциальных уравнений:

$$\begin{cases} \frac{dn_i}{dt} = -(\alpha_1 + \gamma_1)n_i, \\ \frac{dn_g}{dt} = \varphi - (\alpha_2 + \gamma_2)n_g, \\ \frac{df}{dt} = \alpha_1 n_i + \alpha_2 n_g - \beta \cdot f. \end{cases} \quad (1)$$

Начальные условия отражают наличие дорадиационных анионных вакансий (n_i) и отсутствие “вторичных” (созданных облучением) анионных вакансий (n_g) и F-центров (f) в момент начала облучения:

$$\begin{aligned} n_i \Big|_{t=0} &= N; \\ n_g \Big|_{t=0} &= 0; \\ f \Big|_{t=0} &= 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Решения первых двух уравнений системы уравнений (1) с учетом начальных условий (2) имеют следующий вид:

$$n_i = Ne^{-(\alpha_1 + \gamma_1)t}; \quad (3)$$

$$n_g = \frac{\varphi}{\alpha_2 + \gamma_2} (1 - e^{-(\alpha_2 + \gamma_2)t}). \quad (4)$$

Несложные математические преобразования позволяют получить следующую формулу, определяющую изменение количества центров окраски в зависимости от длительности облучения:

$$f(t) = n_1(1 - e^{-b_1 t}) + n_2(1 - e^{-b_2 t}) - n_3(1 - e^{-b_3 t}), \quad (5)$$

где

$$n_1 = \frac{\alpha_1 N}{\alpha_1 + \gamma_1 - \beta} \quad (6)$$

$$n_2 = \frac{\alpha_2 \varphi}{(\beta - \alpha_2 - \gamma_2)(\alpha_2 + \gamma_2)}; \quad (7)$$

$$n_3 = \frac{\alpha_2 \varphi}{(\beta - \alpha_2 - \gamma_2)\beta} + \frac{\alpha_1 N}{\alpha_1 + \gamma_1 - \beta}$$

;

(8)

$$b_1 = \alpha_1 + \gamma_1, \quad b_2 = \alpha_2 + \gamma_2, \quad b_3 = \beta. \quad (9)$$

При малых b_2

$$n_2 (1 - e^{-b_2 t}) \approx n_2 b_2 t, \quad (10)$$

и без учета исчезновения центров ($n_3 = 0$) формула (5) переходит в известную формулу [4]:

$$f = a \cdot t + n_1 (1 - e^{-b_1 t}). \quad (11)$$

Таким образом, для описания кинетики накопления различных центров окраски можно использовать выражение (5). В нем первые два члена описывают накопление центров, а третий – разрушение. Физический смысл первого слагаемого – накопление центров на дорадиационных вакансиях (быстрая стадия), а второго – на вновь образуемых вакансиях (медленная стадия). Параметры n_1 и n_2 – максимально достижимые уровни образования, а n_3 – разрушения центров; b_1 , b_2 , b_3 – скоростные параметры образования и разрушения центров.

Проведенные в [2] расчеты при вариации поочередно каждого из входящих в это уравнение параметров показали, что предложенная модель способна объяснить не только все наблюдаемые экспериментально формы кинетических кривых накопления F-центров в различных ЩГК, но и накопление F-агрегатных центров окраски.

Исследована кинетика накопления F- и M-центров окраски в монокристаллах фтористого лития и фтористого натрия чистых и с различными примесями.

В соответствии с формулой (5) кинетические кривые накопления центров разлагали на три составляющие с нахождением численных значений шести параметров. Разложение проводили методом наименьших квадратов в среде Matlab 6.5 с использованием встроенных средств нахождения минимума функции нескольких переменных. Полученные решения устойчивы к вариациям начальных приближений параметров.

В соответствии с формулой Смакулы

$$N = 0.87 \cdot 10^{17} \frac{k \cdot n \cdot h}{f \cdot (n^2 + 2)^2}, \quad (12)$$

где k - коэффициент поглощения в максимуме полосы (см^{-1}), n – показатель преломления, h - полуширина полосы, f - частотный фактор, количество центров окраски N пропорционально k – коэффициенту поглощения в максимуме полосы. В связи с тем, что нас интересовало относительное количество тех или иных центров окраски, мы по ординате откладывали коэффициент максимального поглощения полосы. Сумма трех экспоненциальных функций дает хорошее совпадение с экспериментальными результатами. Пример разложения кинетической кривой накопления центров окраски показан на рис. 2.

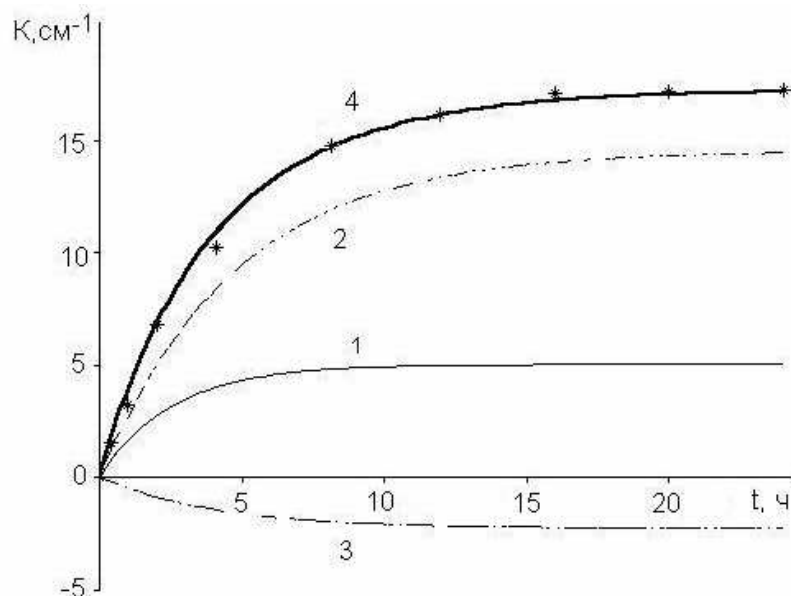


Рис. 2. Кинетика накопления центров окраски. Точки – экспериментальные данные. 1–стадия накопления на доррадиационных вакансиях; 2–стадия накопления на радиационных вакансиях; 3–стадия разрушения; 4–результатирующая кривая.

На рис. 3 представлены кинетические кривые накопления F-центров в кристаллах LiF с примесью урана в сопоставлении с данными для беспримесного кристалла. Характерной особенностью кривых 2 и 3 является то, что они начинаются не с нуля, а с некоторого определенного значения, поскольку в необлученных кристаллах существует некоторое количество ростовых F-центров. В дальнейшем их количество увеличивается незначительно. Кривые накопления F-центров окраски в кристаллах,

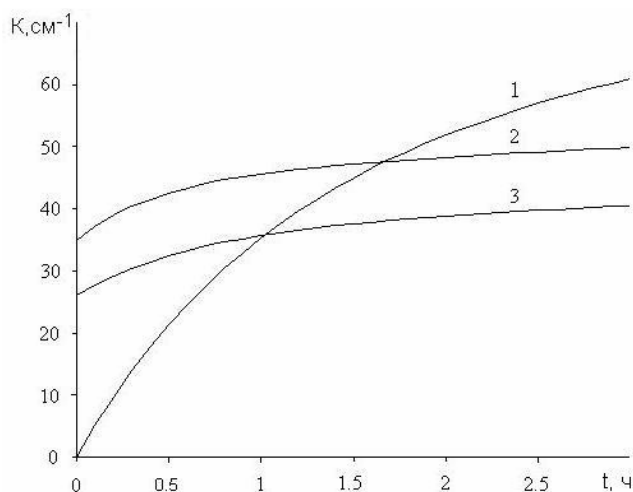


Рис. 3. Кинетика накопления F-центров в кристаллах
1- LiF, 2 – LiF-U, 3 – LiF-U,OH

содержащих уран, достигают насыщения через 2-3 часа, а для чистого кристалла для этого требуется время, на порядок большее.

Параметры разложения этих кинетических кривых сведены в таблицу 1.

Таблица 1

Параметры разложения кинетических кривых накопления F-центров

Кристалл	n_1 с	b_1 ч	n_2 см ⁻¹	b_2 ч	n_3 с	b_3 ч
----------	------------	------------	---------------------------	------------	------------	------------

алл	m^{-1}	ac^{-1}	l	ac^{-1}	m^{-1}	ac^{-1}
LiF	2 3.5	1. 3	61. 2	0. 44	8. 9	0. 51
LiF-U	1 0.2	2. 2	20. 7	0. 35	1 0.8	0. 55
LiF- U,OH	9. 8	1. 7	17. 5	0. 35	8. 2	0. 55

Из таблицы следует, что скорость накопления F-центров на дорадиационных вакансиях наибольшая в кристалле LiF-U. Это значит, что примесь урана увеличивает подвижность катионных вакансий или дивакансий. В то же время уран, являясь эффективной ловушкой для электронов, уменьшает вероятность образования радиационных F-центров, поэтому параметры n_1 и n_2 наибольшие у чистого кристалла.

Результаты исследования кинетики накопления различных электронных центров окраски в кристаллах NaF, NaF-Ce, NaF-U, NaF-U,Ce приведены на рис. 4. Количество F-центров во всех образцах достигает насыщения при небольших дозах облучения, остальные электронные центры образуются гораздо медленнее. Из рис. 4а видно, что F-центры окраски в примесном кристалле образуются лишь немного эффективнее, чем в чистом. Более отчетливо влияние Ce^{3+} проявляется в накоплении более сложных электронных M- и R-центров, а также заряженных M^+ -центров.

В кристаллах NaF-Ce количество M-и M^+ -центров стремится к насыщению быстрее, чем в кристаллах NaF, и соответствующие кинетические кривые накопления являются более крутыми. R-центры имеют более пологую кривую накопления, а F-центры образуются практически одинаково.

В чистых и легированных церием кристаллах концентрация F-центров достигает насыщения за короткое время облучения. Для M-центров при облучении образцов характерно постепенное, не такое резкое, как для F-центров, насыщение. В легированных кристаллах наблюдается более интенсивное накопление M-центров, что также связано с воздействием примеси Ce.

При легировании примесью, имеющей валентность больше, чем катион основания, в кристалле образуется большое количество компенсирующих избыточный заряд катионных вакансий, которые могут находиться как вблизи от примеси, так и на значительном расстоянии от неё. Предложенный Лисицыным [5] механизм, объясняющий повышение окрашиваемости кристаллов при таком легировании, заключается в том, что в катионные вакансии смещаются анионы; это способствует образованию анионных вакансий и, как следствие, электронных центров окраски. При вхождении в кристалл трехвалентного церия на каждый ион примеси создаются две катионные вакансии, что, в соответствии с вышеописанным механизмом, и приводит к увеличению скорости генерации F-, M- и R-центров окраски.

Еще более разнообразное влияние на образование электронных центров окраски оказывают вводимые в кристалл двойные примеси. Они вносят в кристалл большое количество вакансий, и поэтому в кристалле NaF-U,Ce на любом отрезке времени F-, M- и M^+ -центры образуются значительно лучше, чем в кристалле NaF-U (рис. 4б).

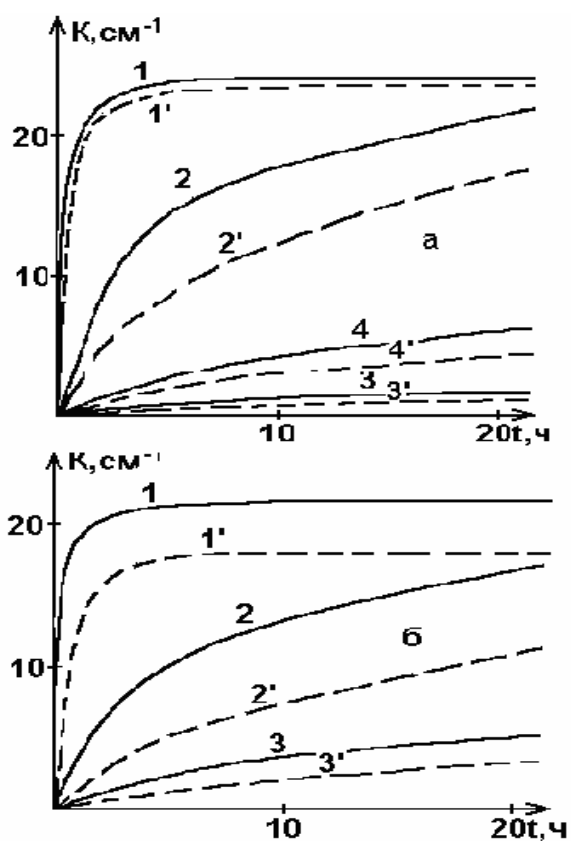


Рис. 4. Кинетика накопления: 1,1'- F-центров, 2,2'- M-центров, 3,3' – M⁺-центров, 4,4' – R-центров
 а. NaF-Ce (сплошн.), NaF (пунктир);
 б. NaF-U,Ce (сплошн.), NaF-U (пунктир).

Параметры кинетических кривых накопления F- и F-агрегатных центров окраски в кристаллах NaF с примесями урана и церия, определенные по вышеописанной методике, приведены в таблицах 2 – 4.

Таблица 2

Параметры кинетики накопления F-центров

	n_1 см ⁻¹	b_1 час ⁻¹	n_2 см ⁻¹	b_2 час ⁻¹	n_3 см ⁻¹	b_3 час ⁻¹
NaF	28.8	0.57	5.8	0.48	14.2	0.25
NaF-Ce	25.0	0.59	5.9	0.49	10.2	0.23
NaF-U	16.8	0.54	5.7	0.48	5.7	0.16
NaF-U,Ce	22.9	0.55	8.0	0.49	9.1	0.21

Таблица 3

Параметры кинетики накопления M-центров

	n_1 см ⁻¹	b_1 час ⁻¹	n_2 см ⁻¹	b_2 час ⁻¹	n_3 см ⁻¹	b_3 час ⁻¹
NaF	6.9	0.46	17.8	0.09	6.2	0.11
NaF-Ce	6.0	0.46	22.8	0.14	5.1	0.16
NaF-U	5.6	0.53	19.0	0.04	1.4	0.04
NaF-U,Ce	4,3	0.47	19.6	0.08	1.3	0.08

Таблица 4

Параметры кинетики накопления M^+ -центров

	n_1 $см^{-1}$	b_1 час $^{-1}$	n_2 $см^{-1}$	b_2 час $^{-1}$	n_3 $см^{-1}$	b_3 час $^{-1}$
NaF	1.3	0.06	0.4	0.46	0.1	0.17
NaF-Ce	1.8	0.07	0.4	0.46	0.2	0.21
NaF-U	0.5	0.38	0.1	0.38	0.1	0.46
NaF-U,Ce	0.9	0.28	0.3	0.38	0.1	0.46

Таблица 5

Параметры кинетики накопления R-центров

Кристалл	n_1 $см^{-1}$	b_1 час $^{-1}$	n_2 $см^{-1}$	b_2 час $^{-1}$	n_3 $см^{-1}$	b_3 час $^{-1}$
NaF	4.3	0.09	0.8	0.46	3.9	0.26
NaF-Ce	5.8	0.13	1.3	0.16	1.2	0.46

Наличие примеси Ce или двойной примеси - U,Ce в кристаллах фторида натрия приводит к значительному изменению способности их к окрашиванию при воздействии рентгеновских лучей. Ионы примеси, при вхождении которых в кристалл вводятся и дополнительные вакансии, способствуют образованию в основном M-центров окраски, поскольку концентрация F-центров быстро достигает насыщения. Когда концентрация M-центров становится значительной, быстро накапливаются R- и M^+ -центры. M^+ -центры образуются только при длительном облучении. Интенсивность их полос поглощения на несколько порядков меньше, чем интенсивность полос F-центров. Эти центры при комнатной температуре очень неустойчивы.

В спектрах кристаллов без примеси урана отчетливо проявляется и R-полоса, причем интенсивность ее у кристаллов с примесью церия немного больше, чем у чистого кристалла. В спектрах кристаллов с примесью урана определить интенсивность R-полосы весьма затруднительно из-за ее перекрывания M-полосой.

Сопоставление кинетических кривых накопления центров окраски и приведенных в таблицах результатов их разложения позволяет сделать следующие выводы:

1. Для F-центров уровень насыщения первой стадии окрашивания наибольший у чистого кристалла NaF, наименьший (как и скорость) – у кристалла с примесью урана. На второй стадии окрашивания, связанной с радиационным образованием анионных вакансий, скорость накопления F-центров практически одинакова. Уровень насыщения наибольший у кристалла NaF-U,Ce, наименьший – у кристалла NaF-U, однако центры окраски в них отличаются большей устойчивостью – как b_3 , так и n_3 для них намного меньше. Можно предположить, что в кристаллах с примесью урана снижение эффективности F-окрашивания связано с наличием конкурирующего процесса – захвата электронов ионами урана, приводящего, как показано выше, к понижению их зарядового состояния.

2. Для M-центров на первой стадии концентрация наибольшая у чистых кристаллов, хотя скорость накопления наибольшая у кристаллов NaF-U; на второй стадии скорость образования и уровень насыщения наибольшие у NaF-Ce. Скорость разрушения M-центров наибольшая также у NaF-Ce.

3. Общая концентрация M^+ -центров (по кривым накопления) наибольшая в кристаллах NaF-U,Ce, хотя уровень насыщения как 1-й, так и 2-й стадии больше у NaF и особенно у NaF-Ce.

Таким образом, предложена физическая модель для описания механизма образования и разрушения радиационных центров окраски в чистых и примесных кристаллах во время облучения. На основе решения системы дифференциальных уравнений получена формула, хорошо описывающая ход кинетики накопления центров в разных кристаллах. Эта формула всесторонне исследована и приписан физический смысл её параметрам. Найдены численные значения кинетических параметров для всех наблюдаемых электронных центров. На их основе можно делать заключения о механизме процессов, проходящих в кристаллах, во время облучения ионизирующей радиацией.

Литература:

1. Ikeya M., Crawford Ir.H. Recombination Luminescence in Alkali Halides Doped with Monovalent Cations // *Phys. Stat .sol.(b)* .- 1977. - v.79. - № 2. – p. 539-540.

2. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл, Русских И.В. Накопление центров окраски в щелочногаллоидных кристаллах // *Вестник Санкт-Петербургского университета*. – 2004. - сер. 4 физика, химия.- вып. 4. – С. 124 - 129.

3. Упорова Ю.Ю., Шульгин Б.В., Кидибаев М.М. и др. Особенности радиационно-стимулированных процессов в наноразмерных и объёмных кристаллах фторида натрия. *Проблемы спектроскопии и спектрометрии*. - № 24. – 2008. – С.113-142.

4. Aguilar M., Lopez F. J. and Jaque F. Relationship between thermoluminescence and x-ray induced in alkali halides // *Solid State Commun.* – 1978. - v. 28. – P. 699-702.

5. Лисицин В. М. Влияние щелочноземельных примесей на скорость накопления центров окраски в щелочно-галлоидных кристаллах, облученных протонами // *XII совещание по люминесценции*. – Львов. - 1965. – С. 683-685.