УДК 543.4:539.12.04:535.343.2

МНОГОФОТОННЫЕ ПРОЦЕССЫ СОЗДАНИЯ И РАЗРУШЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Арапов Т.Б., Ташкулов К.Д., Арапов Б.

Ошский Государственный Университет, Ош, e-mail:baish-arapov@yandex.ru

Исследован механизм и кинетика создания и разрушения радиационных дефектов в случае многофотонного поглощения лазерного излучения. Под действием лазерного излучения дырочных центров оптически распадается на подвижные дефекты, которые в дальнейшем приводят к разрушению электронных центров в ионных кристаллах.

Ключевые слова: щелочно-галоидные кристаллы, радиационно-наведенные дефекты, радиационные дефекты, энергия поглощения, интенсивность излучения, лазерное излучение, центы окраски, вакансии

MULTIPHOTO PROCESSES OF CREATION AND DESTRUCTION RADIATION DEFECTS IN THE IN IONIC CRYSTALS

Arapov T.B., Tashkulov K.D., Arapov B.

Osh State University, Osh, e-mail:baish-arapov@yandex.ru

Investigated the mechanism and kinetics of the creation and destruction of radiation-induced defects in the case of multiphoton absorption of laser radiation. Under the influence of the laser hole centers optically splits into mobile defects, which subsequently leads to the destruction of e-centers in ionic crystals.

Keywords: alkali-halide crystals, radiation-induced defects, radiation defects, absorption of energy, the intensity of radiation, laser radiation, painting cents, vacancies

В результате ряда исследований было установлено, что многофотонное поглощение в ионных кристаллах приводит к созданию тех же радиационно-наведенных дефектов, что и рентгеновская или любая другая проникающая радиация [1-2].

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. Довольно хорошо изучены механизмы и закономерности дефектообразования в щелочно галоидных кристаллов (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 радиационных дефектов (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.

В данной работе было исследовано процессы создания и разрушения РД в ЩГК и реконструкции по ней физической модели явления при облучении лазерным излучением.

В работах [1-3] изучена кинетика распада фотовозбужденных радиационных дефектов (в частности F-центров окраски) в кристаллах KCl и NaCl при облучении светом из спектральной области максимума F-полосы поглощения и лазерного излучения.

Материалы и методы исследования

Согласно замыслу работы, предполагалось измерение временных зависимостей нарастания (РД) при широком варировании интенсивности (плотности мощности излучения) лазерной радиации.

Облучение производилось радиацией хлор – ксенового 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.

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 $10^{16} \div 10^{17}$ 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 ($\lambda_{мак}$ = 560 нм) и дырочные V_2-центры ($\lambda_{мак}$ = 232 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. 2. из рис. 1 соответствуют созданию F-центров, а спадающие кр. 1. соответствует разрушению F-центров окраски. В обоих случаях концентрации ЦО приближаются к некоторому пределу, зависящему от интенсивности излучения.

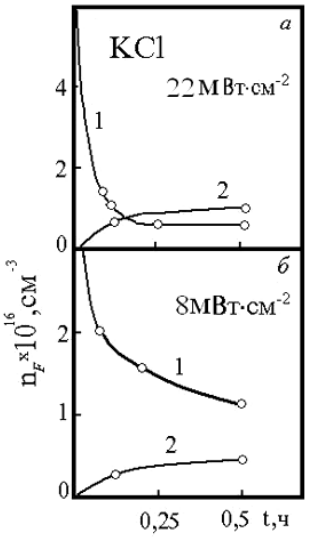

Рис. 1. Зависимость концентрации F-центров в KCl от времени облучения

Как видно из рис. 1, б 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 V_2 – центры окраски.

На рис. 2 приведены экспериментальные данные лазерного обесцвечивания F- и V_2-центров окраски при введении Sr и изменении его концентрации в кристаллах KCl-$SrCl_2$, облученный рентгеновским излучением в течение 60 минут. Как видно, из этих данных при введении Sr оптическая стабильность F- и V_2-центров окраски уменьшается (срав. крив. 1, 2), а увеличение концентрации Sr приводит к дальнейшему усилению этого эффекта (кр. 2, 3).

Аналогичные результаты F- и V_2-центров были получены и в случае введения в KCl двухвалентной примеси Ca.

Результаты исследования и их обсуждение

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/2hv электронно – дырочных пар, т.е. акту двухфотонного поглощения соответствует образование одной пары – электрона и дырки. Их последующая рекомбинация через экситонные состояния приводит в ЩГК к образованию F- и V_2- центров.

При определении энергии поглощения используем представление коэффициента поглощения α в виде

$$A = \alpha_0 + \alpha_1 I + \alpha_2 I^2 + \ldots , \qquad (1)$$

где α_0, α_1, α_2 – коэффициенты одно-, двухфотоного и т.д. поглощения с отличным от нуля коэффициентом α_1, т.к. для наших обьектов при

$$h\nu = 4{,}02 \text{ эВ } \alpha_0 = 0, \text{ а } \alpha_2 << \alpha_1.$$

С учетом (1) для изменения интенсивности излучения I на расстояние d*l* справедливо:

$$\alpha I = -(\alpha_1 I) I d l. \qquad (2)$$

из (2) следует

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

где I_0 – интенсивность падающего излучения, без учета отражения.

Согласно принятым обозначениям и с учетом малости α_1, получаем

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

где *l* – толщина кристалла.

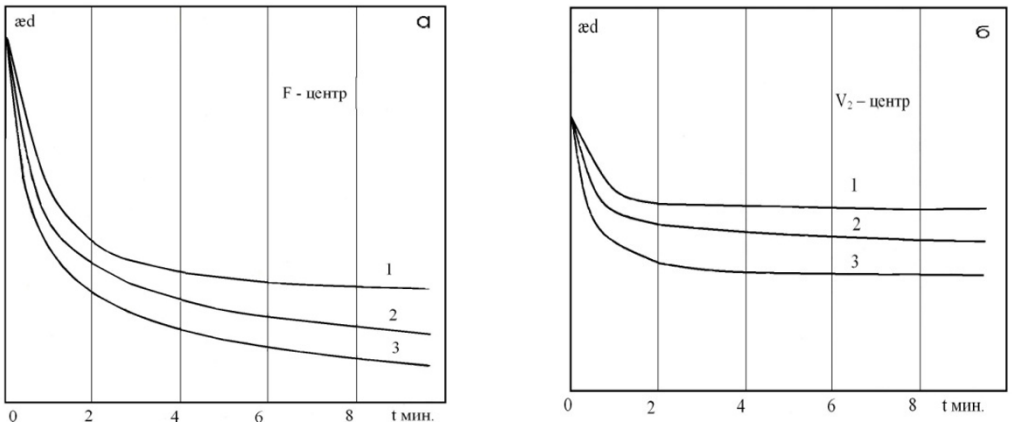

Рис. 2. Кривые обесцвечивания F- и V_2-центров в кристаллах KCl – $SrCl_2$ при различной концентрации $SrCl_2$: 1 – чистый KCl, 2 – 0,05 моль%, 3 – 0,10 моль%

Поглощенная в кристалле энергия E создает за 1 сек (E/2hv) электронно-дырочных пар, отнесенных к 1 см^2 и приводит к созданию Δn_F центров [1].

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

где n_F – концентрация центров, q – постоянная характеризующей 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 с лазерным 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 $t \to \infty$

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

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, в согласно с формулой (7) нарастание концентрации ЦО в первоначально прозрачных кристаллах асимптотически приближается к некоторым пределам, зависящим от интенсивности излучения. Насыщения концентрации ЦО (см. рис. 1, кривые 2) показывает установление некоторого равновесия образованными и разрушенными ЦО при увеличении длительности облучения.

Во-вторых, дальнейшее облучение рентгенизованных объектов приводит к их частичному обесцвечиванию. Дальнейшее лазерное облучение не приводит уменшение концентрации и установливается некоторые равновесия концентрации ЦО. 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 рентгеновские 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 [4, 5] 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 приводит их к термическому распаду.

$$F + V_F \rightarrow V_a^+ \; V_c^- + h\nu \qquad (9)$$

$$F + H_F \rightarrow V_c^- + R \qquad (10)$$

$$F + H \rightarrow R \qquad (11)$$

Замедление термического распада V_2-центров может происходить вследствие уменьшения концентрации V_c^- и вероятности встречи их с дырочными центрами. Такое представления 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 валентных примесей M^{2+} в KCl образуются нейтральные комплексы $M^{2+}\,V_c^-$, а это приводит к образованию дополнительных катионных ваканций 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 $M^{2+}\,V_c^-$.

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 уменьшение устойчивости V_2-центров. Этим можно объяснить и наличие усиление разрушения F-центров в кристаллах KCl с двухвалентными примесями по сравнению чистой KCl.

Список литературы

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. 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.

3. Ташкулов К.Д. Создание и разрушение центров окраски в щелочно-галоидных кристаллах лазерным излучением. Журн.наука и техн. – Бишкек, 2010. – № 3. – С. 17–20.

4. Арапов Б., Осконбаев М.Ч., Камалов С.М. Люминесценция и ионно – дырочные процессы в кристаллах NaCl. ФТТ – 1991, Т 33. № 11. – С. 3158–3162.

5. Арапов Б., Ташкулов К.Д., Арапов Т.Б. Кинетика и механизм многофотонного создания и разрушения центров окраски в ЩГК. Вестник Иссык-Кульского Университета. Каракол. 2010. – № 27. – С.103–109.