

**ФИЗИКА. МАТЕМАТИКА. ТЕХНИКА**

*Tashkulov K.*

**ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ПРОЦЕССЫ ОТЖИГА РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННЫХ ЦЕНТРОВ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ**

*Tashkulov K.*

**PHOTOTHERMOSTIMULATED PROCESSES OF ANNEALING RADIATION INDUCED CENTERS IN ALKALI HALIDE CRYSTALS**

УДК: 535.548.736+535.35

*На основе представлений об ионном механизме фотостимулированного отжига радиационно-наведенных центров в щелочно-галлоидных кристаллах получены теоретические формулы, описывающие распад радиационных дефектов.*

*Экспериментально изучены явления фотостимулированных процессов при лазерном облучении и облучении светом, соответствующие максимумам полос поглощения исследуемых центров.*

*Сопоставление полученных экспериментальных данных с теоретическими расчетами позволяет оценить величину кинетических характеристик указанных процессов.*

*Based on the notions of ionic mechanisms of light-induced anneal of radiation-induced centres in alkali halide crystals, we have got the theoretical formulas that describe the decay of radiative defects.*

*The light-induced processes at laser emission, as well as at optical radiation, corresponding to maximum absorption bands of centres under analysis, are experimentally researched.*

*Comparison of data got with theoretical estimation makes it possible to estimate kinematical characteristics of processes shown above.*

Исследование термостимулированных процессов распада радиационно-наведенных центров в щелочно-галлоидных кристаллах, как известно, позволяет получить ценные сведения о наноструктурных характеристических центрах. В этом направлении в последние годы пополнен значительный теоретический и экспериментальный материал. Однако менее значительно изучен вопрос о кинетических характеристиках центров при фотостимулированных процессах, находящихся в фотовозбужденном состоянии. В работах [1-4] показано, что как термическая, так и фототермическая стабильность радиационно-наведенных центров определяется такими факторами, как предыстории образца, наличие в кристалле посторонних примесей, вид и температура возбуждения, условия изготовления исследуемого объекта и др. Перечисленные факторы практически не влияют на структуры полос поглощения изучаемых центров.

Эти результаты обычно объясняются созданием в кристалле, при указанных выше воздействиях, новых типов центров локализации и рекомбинации носителей зарядов, могущих конкурировать с центрами захвата в процессе повторной локализации электронов. В результате уменьшается относительная вероятность повторной локализации электронов и центры окраски становятся менее стабильными.

Однако, такое объяснение плохо согласуется с некоторыми другими экспериментальными фактами.

В связи с этим можно думать, что как термическая, так и фототермическая стабильность центров окраски обусловлено их разрушением в результате взаимодействия наведенных ионных микродефектов, образующихся в результате термостимуляции и фотостимулированным воздействием на кристалл. Процессы, приводящие к термическому и фототермическому отжигу радиационно-наведенных дефектов являются более сложными, чем процессы непосредственной ионизации этих центров. Непосредственная ионизация может быть последним этапом сложных ионно-электронных, либо ионно-дырочных процессов, происходящих в кристалле в ходе термической и фототермической релаксации.

Ионный механизм распада центров окраски в ЩГК можно представить следующим образом. С центрами окраски могут взаимодействовать различные дефекты кристаллической решетки, (напр., ионные вакансии, ионы примеси, а также их агрегаты), способные перемещаться по кристаллу. В результате взаимодействия таких подвижных дефектов с центрами окраски они распадаются или превращаются в другие дефекты. Эти вновь образующиеся дефекты могут быть термически нестабильными и становятся промежуточными. Подвижные дефекты могут быть также перехвачены другими типами дефектов, являясь центрами захвата для подвижных дефектов. В работах [2,5,6.] показано, что стоками для подвижных точечных дефектов могут быть дислокации.

Если полагать, что концентрация ионных центров захвата  $N$  и подвижных ионных дефектов  $n_v$  в ходе релаксации существенно не изменяется, то можно получить теоретическую кривую процесса чисто термического разрушения центров в следующем виде:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}}{\beta} n_v \frac{\exp\left(-\frac{Q_v}{\kappa T}\right)}{1 + \gamma_0 \frac{N}{n} \exp\left(-\frac{Q_3 - Q_p}{\kappa T}\right)}, \quad (1)$$

где  $P_{ov}$  — частота колебания 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  $\sigma_{oz}$  и сечения захвата этих ионов центрами  $\sigma_{op}$ ;  $\beta$  — скорость нагрева кристалла;  $n$  — концентрации центров.

Практически интересный случай, позволяющий в определенной мере регулировать параметры процесса обесцвечивания, определяется условием:

$$\gamma_0 \frac{N}{n} \exp\left(-\frac{Q_3 - Q_p}{\kappa T}\right) \gg 1. \quad (2)$$

Тогда (1) можно представить в виде:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}}{\beta \gamma_0} n \frac{n_v}{N} \exp\left(-\frac{Q_v + Q_p - Q_3}{\kappa T}\right). \quad (3)$$

Интегрирование выражения (3) приводит к следующей формуле для теоретической кривой термообесцвечивания:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{P_{ov}}{\beta} \frac{n_v}{N \gamma_0} \int_{T_0}^T e^{-\varepsilon/\kappa T} dT\right). \quad (4)$$

Аналогичные рассмотрения взаимодействия фотовозбужденных центров с подвижными ионами приводят к следующему кинетическому уравнению:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}^*}{\beta \gamma_0^*} \frac{n_v}{N} n^* \exp\left(-\frac{Q_v + Q_p^* - Q_3}{\kappa T}\right). \quad (5)$$

Здесь  $\gamma_0^* = \sigma_{oz}^*/\sigma_{op}^*$ , где  $\sigma_{op}^*$  — сечение захвата ионного дефекта возбужденным центром;  $n^*$  — квазистационарная концентрация возбужденных центров. Для интегрирования уравнения (5) необходимо выразить  $n^*$  через  $n$ . Это можно сделать путем решения соответствующего кинетического уравнения, учитывающего процессы оптического возбуждения и спонтанного девозбуждения. Рассмотрение этого вопроса приводит к следующему результату:

$$n^* = \frac{N_0}{c} 5 \cdot 10^{-16} n \cdot p \cdot \tau, \quad (6)$$

где  $N_0$  — число квантов возбуждающего света из области полосы поглощения, падающих за 1 сек на 1 см<sup>2</sup> кристалла;  $c$  — скорость света;  $p$  — вероятность поглощения кванта возбуждающего света центром;  $\tau$  — общая длительность возбужденного состояния центров.

Подставляя (6) в (5), получим соотношение:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{P_{ov}^*}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} \tau \cdot p \cdot n \exp\left(-\frac{Q_v + Q_p^* - Q_3}{\kappa T}\right), \quad (7)$$

где  $Q_p^*$  — энергия активации процесса взаимодействия подвижного ионного дефекта с фотовозбужденными центрами.

Интегрирование (7) дает теоретическую кривую фототермообесцвечивания в виде:

$$n = n_0 \exp\left(-\frac{P_{ov}^*}{\beta} \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau \int_{T_0}^T \exp(-\varepsilon^*/\kappa T) dT\right), \quad (8)$$

где  $T_0$  — температура возбуждения фосфора.

Из уравнения (7) получаем:

$$-\frac{dn}{dt} = p_{ov}^* \frac{n_v}{\gamma_0^* N} 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{\kappa T}\right) n. \quad (9)$$

Интегрирование последней формулы дает следующую зависимость концентрации центров от времени  $t$ :

$$n = t \cdot n_0 \exp\left(-\frac{p_{ov}^*}{N\gamma_0^*} n_v 5 \cdot 10^{-16} \frac{N_0}{c} p \tau \exp\left(-\frac{\varepsilon^*}{\kappa T}\right) t\right). \quad (10)$$

Теоретические кривые фотообесцвечивания рассчитанные по формуле (10) при параметрах для различных концентрации  $n_v$  подвижных ионных дефектов в интервале  $(10^7 \div 10^8)$   $\text{см}^{-3}$  представлены на рис.1. Кривая (1) фотообесцвечивания при постоянной температуре ( $T_0 = 300^0 \text{ K}$ ) соответствует, например, предельному случаю  $n_v = 0$ , т. е. отсутствию в кристалле подвижных ионных дефектов центров окраски, а кривые 2-5 - различным концентрациям таких ионов. Видно, что с ростом концентрации ионов-разрушителей скорость фоторазрушения центров в определенном интервале времени релаксации заметно увеличивается.

Для экспериментального исследования процессов фототермообесцвечивания центров в щелочно-галогидных кристаллах была собрана специальная установка с непрерывной записью кривых, позволяющий изучать не только концентрацию центров окраски, но и одновременно с этим интенсивность свечения в ходе указанных процессов.

Установка давала возможность исследовать также процесс временной релаксации концентрации центров окраски при фототермическом разрушении ( $T = \text{const}$ ) последних.

Для оптического возбуждения центров были использованы лазерное излучение и свет из области полосы поглощения исследуемых центров.

Измеряющий свет выделяется с помощью монохроматора и пропускается через исследуемый кристалл, затем попадает на фотокатод фотоэлектронного умножителя.

Фотоэлектрический сигнал усиливался усилителем постоянного тока и регистрировался автоматическим потенциометром.

Свечение кристалла одновременно записывалось на другом канале установки. Свечение кристалла, пройдя через соответствующий светофильтр попадало на фотокатод фотоэлектронного умножителя. Полученный сигнал поступал на линейный усилитель постоянного тока и регистрировался автоматическим потенциометром.

Для контроля концентрации центров окраски был использован метод термического обесцвечивания центров окраски и измерение спектров поглощения кристаллов в различные моменты времени.

Возбуждение кристаллов производилось на рентгеновской установке типа УРС-55а ( $U=50\text{кВ}$ ,  $i=18 \text{ ма}$ ) через алюминиевую фольгу. Спектры оптического поглощения кристалла измерялись на спектрофотометре Spesord UV VIS.

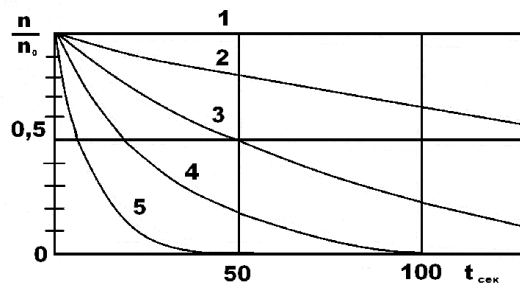


Рис.1. Теоретические кривые фоторазрушения центров окраски при постоянной температуре.

$$p_{ov}^* = 4 \cdot 10^{12} \text{сек}^{-1}, \quad \varepsilon^* = -0,10 \text{эВ}, \quad T_0 = 300^0 \text{K}, \quad N = 10^{10} \text{см}^{-3}, \quad \gamma_0^* = 10^2, \quad \tau p = 10^{-2}, \quad N_0 = 10^{16} \text{см}^{-2} \text{сек}^{-1},$$

$$1 - n_v = 0; \quad \frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 0; \quad 2 - n_v = 10^7 \text{см}^{-3}; \quad \frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 10^{-5}; \quad 3 - n_v = 4 \cdot 10^7 \text{см}^{-3}; \quad \frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 4 \cdot 10^{-5};$$

$$4 - n_v = 10^8 \text{см}^{-3}; \quad \frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 10^{-4}; \quad 5 - n_v = 3 \cdot 10^8 \text{см}^{-3}; \quad \frac{n_v}{\gamma_0^* N} = 3 \cdot 10^{-4};$$

В данной работе нами было изучено фотообесцвечивание центров окраски в кристаллах KCl под действием света из области F –полосы поглощения и лазерного излучения с длиной волны 632,8 нм. На рис. 2 приведены спектры поглощения кристалла KCl до рентгенизации и после рентгенизации в течение 60 минут при температуре 300<sup>0</sup>К. Как видно из этих данных, при рентгенизации кристалла KCl образуются электронные F-центры ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{э}} = 560\text{нм}$ ) и дырочные V<sub>2</sub> – центры ( $\lambda_{\text{max}}^{\text{д}} = 232\text{нм}$ ) окраски. Ранее нами [7-9] было изучено фототермический отжиг радиационных центров в некоторых щелочно-галлоидных кристаллах. Установлено, процесс фотообесцвечивания центров при облучении лазерным лучом с длиной волны 632,8 нм происходит по экспоненциальной кинетике.

Рассмотрим как изменяется оптическая стабильность этих центров окраски при возбуждении светом, соответствующей максимуму полосы поглощения. На рис.3 приведены кривые фотообесцвечивания F – центров окраски при возбуждении F – светом (а) и F – и V<sub>2</sub> – центров окраски при возбуждении лазерным лучом с длиной волны 632,8 нм (кривая 1 и 2 рис. 3 б) Как видно из этих данных, при возбуждении F- светом оптическая стабильность F – центров уменьшается по кинетике близкой к экспоненциальному закону.

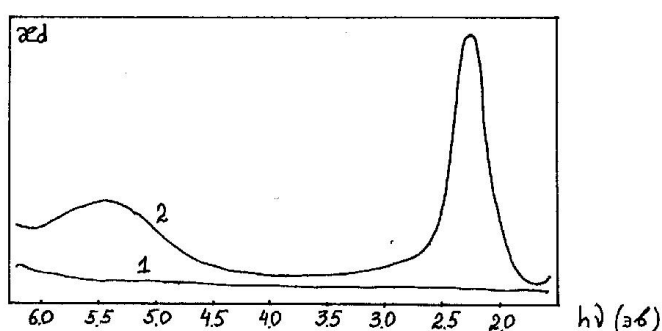


Рис.2. Спектры поглощения кристалла KCl: 1- до рентгенизации кристалла, 2- после рентгенизации в течение 1-час при температуре 300<sup>0</sup> К.

Характер изменения оптической стабильности этих центров при облучении кристалла KCl лазерным лучом приведены на рис. 3б). Кривая 1 характеризует концентрацию F – центров окраски в различные моменты времени лазерного облучения; кривая 2 характеризует изменение концентрации V<sub>2</sub> – центров в кристаллах. Как видно из этих данных, концентрация электронных F – центров и дырочных V<sub>2</sub> – центров в ходе лазерного облучения и изменяются по одинаковому закону и аналогично, как при действии F-светом. Сравнение полученных экспериментальных данных с теоретическими результатами приведенной на рис.1 кривая 5 показывает, по крайней мере, качественное соответствие между собой. По формуле (10) для первой стадии процесса фототермообесцвечивания было определено значение энергии  $\varepsilon^* = -0,15$  эв, а также множителя  $n_v / \gamma_0^* N = 3,8 \cdot 10^{-4}$ .

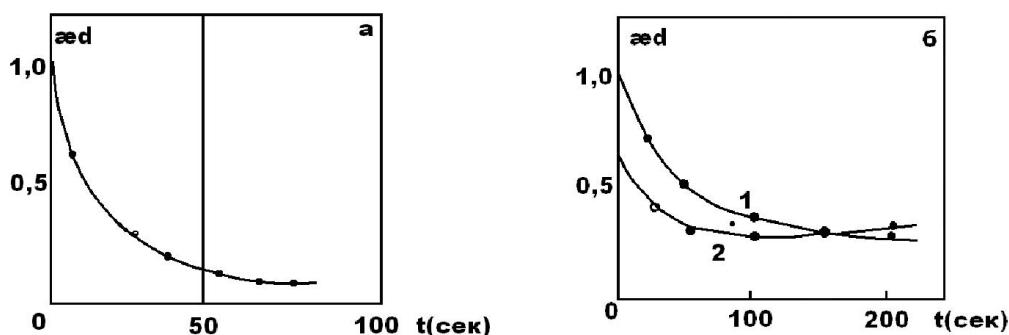


Рис.3 Кривая (а) фотообесцвечивание при облучении светом в области F полосы поглощения, кривые (б) фотообесцвечивание F – центров (1) и V<sub>2</sub> – центров (2) под действием лазерного излучения (632,8 нм.).

Предполагая для вышеуказанного расчета характеристик релаксационных процессов ( $N=10^{16}\text{см}^{-2}\text{сек}^{-1}$ ,  $p\tau = 10^{-2}$ ,  $p_{0v} = 3,2 \cdot 10^{12}\text{сек}^{-1}$ ,  $p_{0v}^* = 4,2 \cdot 10^{12}\text{сек}^{-1}$ ), результаты экспериментального исследования фототермического разрушения F-центров окраски KCl при постоянной температуре представлены на рис. 4. Кривая 1 характеризует изменение со временем концентрации центров, кривая 2 — изменение скорости разрушения этих центров со временем, кривая 3 — изменение интенсивности фотостимулированной люминесценции со временем при фототермическом разрушении центров. Скорость уменьшения F-центров (кривая 2) и уменьшения интенсивности фотостимулированной люминесценции так же происходит по экспоненциальному закону.

Сравнение полученного экспериментального значения параметра процесса,  $n_v / \gamma_0^* N = 3,8 \cdot 10^{-4}$  полученным независимым путем при обработке кривых фотообесцвечивания с данными теоретического расчета, приведенной выше значением  $n_v / \gamma_0^* N = 3,0 \cdot 10^{-4}$ , удовлетворительно согласуется между собой.

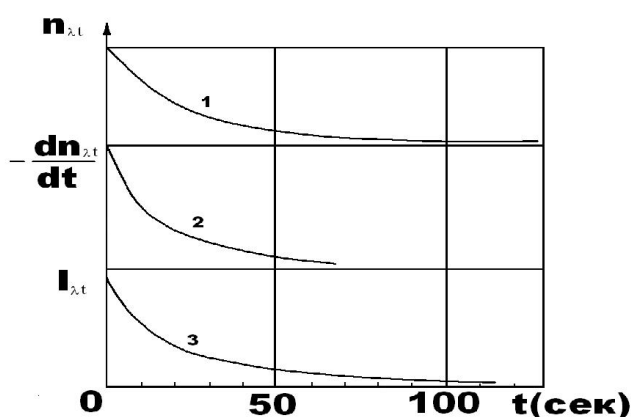


Рис.4. Кривые фототермической релаксации F-центров окраски KCl

кристалла:  $1 - n_{F\lambda} = f(t); \quad 2 - \frac{dn_{F\lambda}}{dt} = f(t) \quad 3 - I_{\lambda} = f(t).$

Полученные результаты свидетельствуют о плодотворности применения представлений о протекании ионных процессов для объяснения явлений релаксации в щелочно-галоидных кристаллофосфорах.

**Литература:**

1. Арапов Б., Осмонбаев М.Ч., Камалов С. М., Люминесценция и ионно-дырочные процессы в кристаллах NaCl. ФТТ – 1991, Т 33. №11 С. 3158 – 3162.
2. Арапов Б. Ионные ионно-дырочные и ионно-электронные процессы распада и взаимопревращения радиационных дефектов в щелочно-галоидных кристаллах. Автореф. на соиск. уч. ст. док. н., Бишкек – 1993.
3. Алтымышов А. Ионно-диффузионный механизм и кинетика термического распада радиационных центров окраски в ЩГК. Автореф. дисс. на соис. уч. ст. кан. н., Ош – 2004.
4. Садырова М. Исследование групп преобразований и состав радиационно-наведенных электронных дефектов в ЩГК. Автореф. дисс. на соис. уч. ст. кан. н., Ош – 2009
5. Арапов Т. Б. Механизмы и кинетика тушения свечения радиационно наведенных центров окраски в ЩГК. Автореф. дисс. на соис. уч. ст. кан. н., Ош – 2004.
6. Арапов Т.Б., Арапов Б. Механизм и кинетика тушения свечения центров в ионных кристаллах. Монография, Бишкек – 2007. 158 С.
7. Садырова М., Ташкулов К. Фото и термостимулированная люминесценция наведено-активаторных центров в NaCl – Ag. Поиск. Сер.ест.и техн.наук, Алма-Ата. 2008г. №1, С.7-11.
8. Ташкулов К., Камалов К., Арапов Б. Фототермическое обесцвечивание центров окраски в кристаллах KCl и NaCl при лазерном обучении. Радиационная физика. Труды международной научной конференции. Бишкек – Каракол 2003г. С 72-73.
9. Камалов К., Ташкулов К., Арапов Б. Влияние примесей на лазерное обесцвечивание центров окраски в ЩГК. Радиационная физика. Труды международной научной конференции. Бишкек – Каракол 2003г. С 73-74.

**Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Арапов Б.А.**