

Ташкулов К.Д.

СОЗДАНИЕ И РАЗРУШЕНИЕ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ ЛАЗЕРНЫМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

K.D. Tashkulov

CREATION AND DEMOLITION OF THE COLOR CENTER IN ALKALI HALIDE CRYSTAL BY LASER EMISSION

УДК: 535.548.736+535.35

Исследована кинетика создания и разрушения центров окраски в случае двухфотонного 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.

The kinetics of creation and demolition of the color centers in the case of two-photon absorption of laser emission at a room temperature. Under the influence of laser hole V_2 – center optically divided into mobile V_F – and H – defects that subsequently lead to the destruction of electronic F – color centers.

Введение

Исследования создания центров окраски (ЦО) в щелочно – галоидных 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 ЦО, что и рентгеновская или любая другая проникающая радиация [1 – 5]. Как известно ЦО 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 радиолитиза 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 ЦО 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 создания и разрушения центров окраски в ЩГК и реконструкции по ней физической модели явления при облучении лазерным излучением.

Нами в работах [6,7] изучена кинетика распада фотовозбужденных радиационных дефектов (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 ЦО при широком варировании интенсивности (плотности мощности излучения) лазерной радиации. В работе [1] установлено, что снижение интенсивности, более чем на порядок от разрушающей мощности ($\cong 50$ МВт / см²), приводит к слабому окрашиванию ЩГК. Поэтому основные измерения поведены при двух интенсивностях.

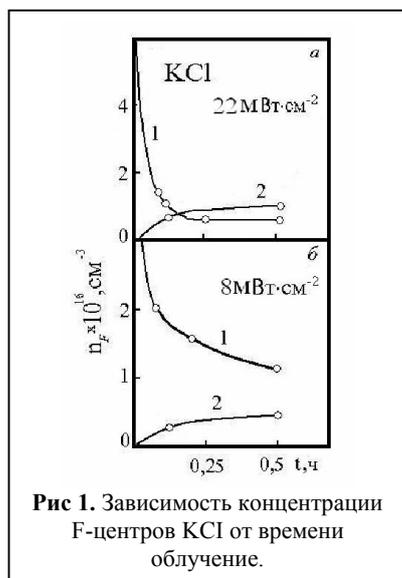
Облучение производилось радиацией хлор – ксенонового лазера ЭЛИ-1 с энергией в импульсе 20-60 мДж при продолжительности импульса 20 нс и энергии фотонов 4,024 эВ и лазерным лучом с длиной волны 632,8 нм от лазерного источника ЛГ-75. Излучение фокусировалось кварцевой линзой ($f = 10$ см) и направлялось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

ния 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 $10 \div 60$ мин., что обеспечивало появление ЦО при концентрациях $10^{16} \div 10^{17}$ см $^{-3}$.

В качестве объектов использовались свежесколотые пластинки размером $5 \times 5 \times 1$ 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 ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{э}}=560$ нм) и дырочные V_2 -центры ($\lambda_{\text{макс}}^{\text{д}}=232$ нм) окраски.

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



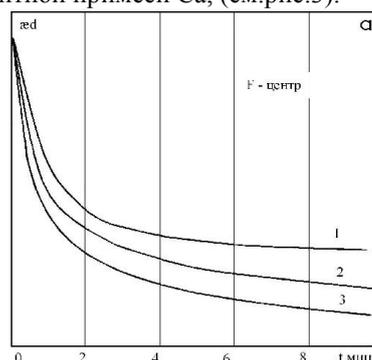
На рис.1. приведены зависимости концентрации F – центров в чистом KCl от времени облучения для двух образцов. Они отличаются друг от друга по мощности облучения лазерного излучения. Возрастающие кр.1. из рис.1 соответствуют созданию F – центров, а спадающие кр. 2. соответствует разрушению F – центров 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 ксенонного 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 двух валентной примеси Ca, (см.рис.3).



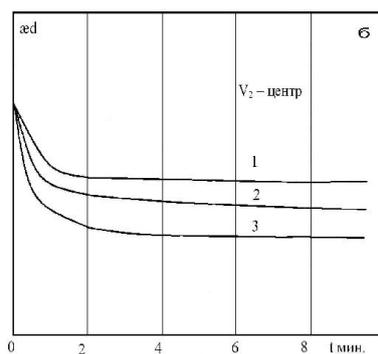


Рис.2. Кривые обесцвечивания F-и V₂- центров в кристаллах KCl – SrCl₂ при различной концентрации SrCl₂: 1 – чистый KCl, 2 – 0,05 моль %, 3 – 0,10 моль %

Как видно, и в случае введения Ca в кристаллическую решетку KCl оптическая стабильность электронных F- и дырочных V₂- центров уменьшается. В то же время увеличение концентрации Ca приводит к усилению этого эффекта.

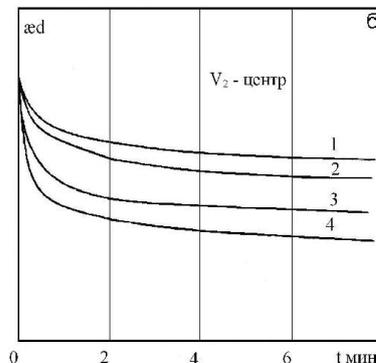
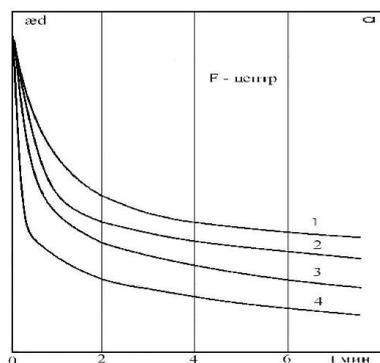


Рис.3. Кривые обесцвечивания F и V₂-центров в кристаллах KCl – CaCl₂ при различной концентрации CaCl₂: 1 – чистый KCl, 2 – 0,005 моль %, 3 – 0,05 моль %, 4 – 0,5 моль %

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/2hν 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 V₂ – центров с выходом q.

При определении E используем представление коэффициента поглощения α в виде

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

где α₀, α₁, α₂ – коэффициенты одно-, двухфотонного и т.д. поглощения с отличным от

нуля коэффициентом α₁, т.к. для наших объектов при

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

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

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

из (2) следует

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

где I₀ – интенсивность падающего излучения, без учета отражения.

Согласно принятым обозначениям и с учетом малости α₁,

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

где l – толщина кристалла.

Поглощенная в кристалле энергия E создает за 1 сек (E/2hν) электронно-дырочных пар, отнесенных к 1см² 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, c₁ – произведение констант.

Если лазерное излучение не только создает, но и разрушает F – центры при однофотонных 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 $n_F(I_{0,0}) = n_{F0}$ представляет искомую зависимость n_F от I_0 и t :

$$n_F(I_{0,t}) = n_{F0} e^{-c_2 I_0 t} + c_1 c_2^{-1} (1 - e^{-c_2 I_0 t}). \quad (7)$$

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, в согласно с формулой (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 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 или ионизация F -центра или оптическая деструкция (дестабилизация) V_2 -центра с образованием подвижного H - или I -центра, рекомбинирующего с F - или α -центром соответственно. Если бы реализовывалась первая возможность, то дополнительная окраска KCl зависела бы от начальной концентрации F – центров n_{F0} как $\sim 1/n_{F0}$, если вторая – то зависимость от n_{F0} не должно быть. Эксперимент указывает на превалирующую роль второй возможности – распад V_2 – центров, на

подвижный V_F – и H – дефектов которые при взаимодействии приводит к разрушению электронных F – центров окраски.

Косвенные подтверждения этому положению можно усмотреть в форме кривых разрушений F – центров (рис.2б, 3б). Поскольку лазерное излучение поляризовано, а V_2 – центры являются сложными анизотропными образованиями [8], 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 и Ca создавая дополнительно катионные вакансии, приводит к уменьшению устойчивости V_2 – центров. Этим можно объяснить и наличие усиление разрушения F – центров в кристаллах KCl с двухвалентными примесями по сравнению чистой KCl .

Литература:

1. Альсеитов Г.Ж., Бичевин В.В., Кязмбре 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. Geller M., Altman D.E., De Temple T.A. Two – Photon Absorption in Alkali Halides with a Pulsed N_2 Laser // Appl. Phys. Lett. – 1967. – Vol. 11, N 7. – P. 221 – 222.
3. Парфианович И.А., Яровой П.Н. Запасание светосуммы в щелочно – галоидных кристаллах под действием излучения оптического квантового генератора // Оптика и спектроскопия. – 1972. – Т.33, № 2. – С.357 – 358.
4. 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.
5. Provoost I., Derbergh P., Hoesbeek G. Formation of Lattice Defects by Two – Photon Excitation in Alkali Halides // Phys. Status Solidi (b). 1982. – Vol.113, № 2. – P. 657 – 663.
6. 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.
7. Ташкулов К.Д. Фотостимулированные процессы отжига радиационно-наведенных центров в щелочно-галоидных кристаллах. Журн.наука и техн. Бишкек. 2009.-№7.-С.3-7.
8. Нурахметов Т.Н., Эланго А.А. Агрегация галогена в KBr , облученном рентгеновскими лучами // Труды Ин – та физики АН ЭССР. – 1979. - №49. – С. 7-24.

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