

Кидибаев М.М., Денисов Г.С.

ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ NaF-Tl

M.M. Kidibaev, G.S. Denisov

THE COLOR CENTERS IN THE IRRADIATED CRYSTALS NaF-Tl

УДК:535.341 (539.219.1) (04)

Исследованы центры окраски в облученных кристаллах NaF-Tl. Установлено, что в активированных кристаллах центры образуются более эффективно, чем в чистых. Найдены параметры накопления и распада радиационных центров и объяснена роль активатора. Определен центр, который ответственен за полосу поглощения при 310 нм.

The color centers in the irradiated crystals NaF-Tl are investigated. It is established, that in the activated crystals the centers are formed more effectively, than in pure. The parameters of accumulation and disintegration of the radiating centers are found and the role of the activator is explained. The centre is determined which is responsible for a strip of absorption at 310 nm.

Для проведения экспериментов использовались кристаллы NaF и NaF-Tl, выращенные в одинаковых условиях (в атмосфере аргона) по методике [1] и подвергнутые перед облучением закалке от 900°C.

Спектры поглощения кристаллов NaF-Tl при дозах рентгеновского облучения ($10^6 - 10^7$) R по положению полос не отличаются существенно от спектров облученных беспримесных кристаллов, однако кинетика накопления центров окраски в беспримесных и содержащих примесь таллия кристаллах отличается весьма заметно.

На рис. 1 представлены кинетические кривые накопления электронных центров окраски в кристаллах NaF и NaF-Tl.

Интенсивность поглощения F_2 - полос заметно меньше F - полос для всех образцов. По виду кривых можно определить, что во время облучения кристаллов центры окраски в кристаллах не только образуются, но и исчезают, например, превращаясь в более крупные.

Мы разлагали экспериментальную кривую на три составляющих, по формуле [2]:

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

Здесь 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 исчезновения центров.

Разложение проводили методом наименьших квадратов в среде Matlab R2012a с использованием встроенных средств нахождения минимума функции нескольких переменных. Полученные решения устойчивы к вариациям начальных приближений параметров.

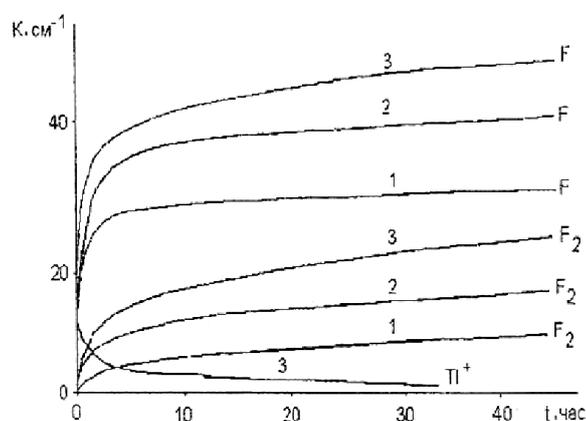


Рис. 1. Кинетические кривые накопления центров окраски в кристаллах NaF и NaF-Tl.

T=300 К. 1 -беспримесный NaF; 2-NaF+0.4-l(TW.%Tl; 3 -NaF+0.6-10⁻³мол.%Tl.

Ниже приведены параметры для четырёх кривых.

Центры окраски	$n_1(\text{см}^{-1})$	$n_2(\text{см}^{-1})$	$n_3(\text{см}^{-1})$	(ч^{-1})	$b_2(\text{ч}^{-1})$	$b_3(\text{ч}^{-1})$
F - центр NaF	27.4	21.2	19.5	1.59	0.24	0.26
F - центр NaF+Tl	33.7	24.2	8.8	2.44	0.12	0.21
F ₂ - центр NaF	7.8	13.6	12.2	0.62	0.13	0.30
F ₂ -центр NaF+Tl	9.6	22.7	7.6	1.06	0.08	0.07

Поскольку параметр n_1 больше, чем n_2 для F - центров, значит количество дорадиационных вакансий больше, чем наведенных облучением. Для F₂ - центров - наоборот.

Более быстрое увеличение оптической плотности в F₂ - полосе примесных кристаллов по сравнению с беспримесным может быть связано с двумя причинами. Во-первых, кристалл NaF-Tl может содержать большее количество дорадиационных дефектов Шоттки, чем беспримесный кристалл NaF, из-за сильного локального искажения кристаллической решетки ионами таллия и особенностей выращивания кристаллов NaF-Tl, когда идет очень быстрый процесс кристаллизации. Во-вторых, определенный вклад может вносить полоса поглощения Tl⁰(1)-центров, расположенная, как отмечено выше, в непосредственной близости от F - полосы.

Известно, что в щелочно-галогидных кристаллах, активированных ртутеподобными ионами, при комнатной температуре дырочные примесные центры (Tl²⁺, In²⁺ и т.д.) более устойчивы по сравнению с атомарными [3]. Это, в свою очередь, предполагает большую вероятность захвата свободных дырок активаторными центрами, что приводит к уменьшению вероятности их рекомбинации с электронами и увеличивает тем самым возможность локализации электронов на уровнях захвата основного вещества.

Однако экспериментальные факты свидетельствуют о том, что в нашем случае Tl²⁺ - центры не образуются, либо образуются в очень незначительных количествах. Tl²⁺-центры должны были бы давать полосы поглощения, расположенные в спектральной области между полосой поглощения Tl⁺-центров и полосой F-центров [4]. В спектре поглощения облученного кристалла NaF-Tl отчетливо выраженные пики в этой области не наблюдаются.

Быстрое накопление F - центров в кристаллах с примесью таллия связано со стабилизацией создаваемых центров окраски примесными центрами. На начальной стадии окрашивания, созданные радиацией экситоны распадаются преимущественно вблизи ионов активатора [5], поэтому F - центры локализируются рядом с Tl-центрами. В таком случае возможны два варианта. F - центр либо просто стабилизируется активатором (образуется Tl⁺F - пара), либо образует с активатором Tl⁰(1) - центр, представляющий собой анионную вакансию рядом с атомарным таллием, причем внешний электрон обобществлен между таллием и вакансией [6].

Рис.2. Спектры поглощения кристалла NaF-Tl. 1-после облучения; 2 после обесцвечивания F - светом; 3 - после обесцвечивания F-светом и хранения образца в течение 16 ч.

Косвенным свидетельством в пользу образования Tl⁰(1) - центров является наблюдаемое экспериментально ослабление А-полосы таллия (Tl⁺) при облучении (рис. 1). Второй компонент распавшегося экситона - Н-центр - может находиться в окрестности Tl⁺F - пары и Tl⁰(1)-центра или мигрировать по решетке. Tl⁰(1)-центру в щелочно-галогидных кристаллах принадлежат три полосы поглощения, причем наиболее интенсивная из них имеет максимум, очень близкий по положению к максимуму F - полосы [7], а две другие полосы при комнатной температуре очень слабые. Возбуждение кристалла в области полосы поглощения F - центров N₂-лазером приводит к разрушению F полосы и появлению новой полосы с максимумом около 310 нм (рис. 2).

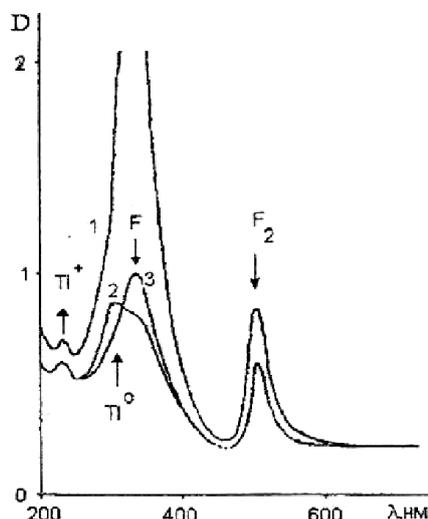


Рис. 2. Спектры поглощения кристалла NaF-Tl. 1- после облучения; 2 после обесцвечивания F – светом; 3- после обесцвечивания F – светом и хранения образца в течение 16 ч.

Эта полоса нестабильна при комнатной температуре и разрушается при хранении такого образца в течение нескольких часов. По-видимому, она принадлежит атомарным таллиевым центрам; в других щелочно-галогидных кристаллах эти центры давали полосу поглощения на коротковолновом спаде F - полосы. Практическая неизменность полосы поглощения Tl⁺-центров при такой обработке кристалла (кривые 1 и 2 на рис. 2) указывает на то, что эти центры образуются не в результате захвата Tl-центрами свободных электронов, образующихся в результате разрушения F - центров, а путем преобразования Tl⁰(1) → Tl⁺.

Дырочные центры окраски, которым соответствуют полосы поглощения при 270 и 289 нм, в примесных кристаллах также образуются быстрее, чем в беспримесном NaF, а Tl⁺-центры во время облучения при 80 К разрушаются значительно медленнее, чем при 300 К. Эту особенность в накоплении центров окраски в кристалле NaF-Tl при 80 К можно понять, если учесть, что фтористый натрий является самым плотноупакованным из всех активированных таллием щелочных галогенидов. Уже наличие иона таллия в катионном узле кристаллической решетки сильно искажает ее вследствие большого различия ионных радиусов натрия (0.098 нм) и таллия (0.136 нм). Атомарный таллий такое искажение решетки должен еще увеличивать, что энергетически невыгодно. О том, что при низкой температуре атомарные центры Tl⁰ в кристаллах NaF-Tl если и образуются, то в очень малом количестве, можно судить по отсутствию полосы поглощения на коротковолновом спаде F - полосы. Отсутствуют также полосы поглощения, которые могли бы принадлежать Tl²⁺-центрам. При возбуждении кристалла F - светом активаторная рекомбинационная люминесценция не наблюдается.

Более быстрое накопление F - центров в кристалле NaF-Tl по сравнению с беспримесным кристаллом при 80 К можно объяснить тем, что и при 80 К экситоны распадаются с большей эффективностью вблизи активатора, образуя F - центр, стабилизированный примесным ионом. Поскольку F-H - пара, образующаяся в результате распада экситона, может возникнуть на расстоянии нескольких постоянных решетки от Tl⁺-центра, а компоненты F-H - пары при 80 К обладают низкой подвижностью, объединение Tl⁺ и F -центра в пару или образование Tl⁰(1)-центра при низкой температуре должно идти медленнее [8].

Список литературы:

1. Денисов Г.С., Кидибаев М.М. Радиационные дефекты в кристаллах фторидов щелочных металлов. Бишкек, 2003
2. Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Кабыл уулу Адыл, Русских И.В. Накопление центров окраски в щелочногалогидных кристаллах // Вестник С-П университета. - 2004. - сер. физика, химия. - вып. 4. - с. 124 - 129.
3. Парфианович И.А. О влиянии активатора на уровни захвата электронов в щелочно-галогидных фосфорах. // Опт. и спектр. 1958. Т.4, вып.2. С.253-256.
4. Нагли Л.Е., Станько Н.Г. Фотиионизация ионов Tl в кристаллах KCl-Tl, NaCl-Tl // Изв. АН Латв.ССР. Сер. физ. и тех. наук, 1986, №4, С. 30-35
5. Вале Г.К. Фотостимулированная рекомбинационная люминесценция в активированных щелочно-галогидных кристаллах. //Изв. АН Латв. ССР, сер. физ. и техн. наук. 1987. № 1. С. 91-94.
6. Gellerman W., Lilly F., Pollock C.K. Optical properties and stable, broadly tunable CW laser operation on new F_A-type centers in Tl⁺-doped alkali halides. // Opt. Commun. 1981. Vol. 39, N 6. P. 391-395.
7. Ahlers F.J., Spaeth J.M. Ground and excited states of laser-active Tl(I) centers in alkali halides. //J. Phys. C: Solid State Phys. 1986. Vol. 19, N 24. P. 4963-4708.
8. Nistor S.I., Heydrickx I., Goojaerts E., Bouwen A., Shoemaker D. ESR and optical absorption study of the Tl(I) center in NaCl. //Phys. stat. sol. (b). 1985. Vol. 130., N 1.P. 175-182.

Рецензент: д.ф.-м.н., профессор Макаров В.П.