

УДК 535.343.2

З. П. Чорній, А. Д. Кульчицький, І. Б. Пірко, Н. П. Беянінова**ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ SrCl_2 - K^+ - Br^-**

Розглядається можливість збереження F_A — центрів забарвлення в кристалах SrCl_2 — Me^+ при температурах, вищих за 100 К.

The conservation possibility of F_A — colour centres in the crystals SrCl_2 — Me^+ at the temperatures after 100 K is considered.

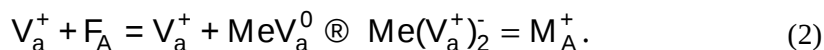
Структура центрів забарвлення в кристалах SrCl_2 - Me^+ ($\text{Me}^+=\text{Na}^+$, K^+ , Rb^+ , Cs^+), механізм їх генерації, термо- та фотоіндуковані перетворення інтенсивно досліджуються в літературі протягом останніх 30 років [1,2,6]. У результаті встановлено [2], що при низьких температурах, коли іонні процеси заморожені, у кристалах SrCl_2 - Me^+ під дією радіації утворюються F_A - V_{KD} -комплементарні пари центрів забарвлення. При температурі 130 – 140 К аніонні вакансії в кристалі SrCl_2 стають мобільними і під дією кулонівської взаємодії відбувається термоактиваційний відхід аніонної вакансії від V_{KD} -центра з наступним захопленням її на F_A -центрах. Внаслідок зазначених процесів F_A - V_{KD} -пари зникають, утворюються M_A^+ - V_{KA} -комплементарні пари центрів забарвлення.

У цій роботі обговорюється можливість створення в кристалі таких умов, за яких F_A -центри зберігаються при температурі $T > 100$ К. Пропонується задачу вирішити шляхом легування кристалів SrCl_2 гомологічними аніонами.

Для розв'язання поставленої задачі співактиватором вибрано іони Br^- , які входять у ґратку кристала SrCl_2 у вигляді іонів заміщення і створюють глибокі пастки для дірок. Діркові центри утворюються у вигляді $(\text{ClBr})^-$ -квазімолекулярних центрів і термічно розпадаються при температурах $T > 200$ К [2].

Відомо [3, 4], що для створення стабільних центрів забарвлення, які не зникають після припинення опромінення кристала, потрібно, щоб величина розльоту компонентів електронно-діркової пари була співмірною з середньою відстанню між домішками. Як показують експериментальні результати [5], ця умова задовольняється при концентрації домішки 10^{-1} - 10^{-2} мол. % (середня відстань між домішками складає 10 — 20 постійних ґратки). У цьому разі реальний кристал можна моделювати одномірним іонним ланцюгом, довжину якого обмежують домішкові іони [3 — 5]. У кристалах SrCl_2 - Me^+ довжину іонного ланцюга обмежують домішково-вакансійні диполі (ДВД). У кристалах SrCl_2 - Me^+ - X^- утворюються чотири типи ланцюгів (рис. 1).

Рис. 1а відповідає випадку, що здійснюється в кристалі $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$, коли іонний ланцюг обмежений ДВД. Якщо під дією опромінення всередині такого ланцюга генерується електронно-діркова пара, то її релаксація (реакції 1 і 2) обумовлює виникнення в кристалі $F_A\text{-}V_{KD}$ -пари, термічно стабільної до температури 140 К [2]. При вищих температурах відбувається термоактиваційний обмін аніонною вакансією між V_{KD} і F_A -центром:



У результаті протікання реакцій (1) і (2) $F_A\text{-}V_{KD}$ -пари перетворюються в $M_A^+\text{-}V_{KA}$ -пари.

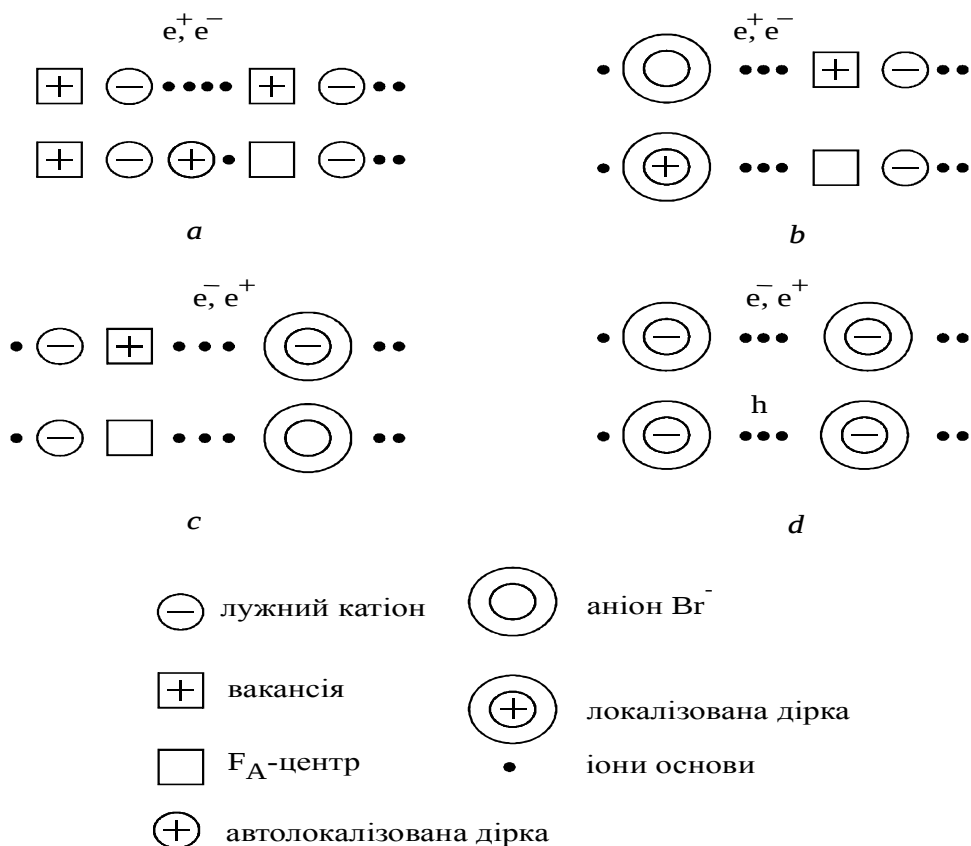


Рис. 1. Фрагменти іонних ланцюгів, що реалізуються в кристалі $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+\text{-X}^-$

В іонному ланцюгу, зображеному на рис.1*b* і *c*, довжину обмежують з одного боку ДВД, з другого — X^- -іон. Розпад у ньому електронно-діркової пари супроводжується реакціями (1) і (2), і в кристалі виникають (F_A-ClX^-) -комплементарні пари. При цьому на створення кожної пари центрів забарвлення витрачається лише один ДВД. У складі (ClX^-) -діркового центра аніонна вакансія відсутня, що виключає протікання реакції 1, а тому $F_A-M_A^+$ -перетворення відсутні. Якщо іонний ланцюг обмежений по своїй довжині двома X^- -іонами (рис.1*c*), то центри забарвлення не утворюються. Конфігурації ланцюгів, наведені на рис.1*b,c,d*, з однаковою ймовірністю реалізуються лише тоді, коли концентрації ДВД n_1 і домішкових галогенів n_2 збігаються ($n_2:n_1=1:1$). Зі зміною співвідношення n_2/n_1 між співактиваторами вклад кожної із зазначених конфігурацій у радіаційні процеси змінюється.

Нами проведено розрахунки:

загального числа конфігурацій для співвідношення співактиваторів n_2/n_1 — воно становить n^2 , де $n=1+n_2/n_1$;

числа конфігурацій ділянок ланцюгів, в яких генеруються центри забарвлення (рис. 1*a, b, c*) — ця величина рівна $(2n-1)$;

ефективності утворення центрів забарвлення (відношення числа комплементарних пар центрів забарвлення n_F до числа зруйнованих радіацією пар диполів $2n_D$) — визначається виразом $2n+1/n+1$;

ефективності протікання $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень (співвідношення між числом M_A^+ -центрів і загальним числом створених радіацією F_A -центрів) — має вигляд $n_{MA^+}/n_{FA}=1/2n+1$.

Результати розрахунків у межах $0 \leq n_2/n_1 \leq 10$ наведено на рис. 2.

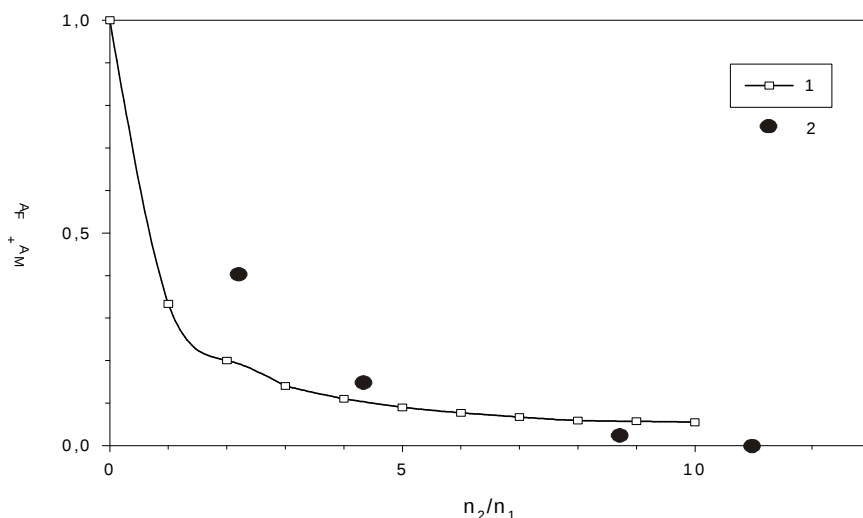


Рис. 2. Ефективність фототермічних $F_A-M_A^+$ -перетворень у кристалах $SrCl_2-K^+-Br^-$:

1 – теоретичні значення; 2 – експериментальні значення

Для перевірки теоретичних розрахунків ефективності F_A - M_A^+ -перетворень нами використано результати експериментальних досліджень спектрів наведеного поглинання в трьох групах кристалів: $SrCl_2$ -KCl; $SrCl_2$ -KBr; $SrCl_2$ -KBr- $SrBr_2$. Концентрація домішки KCl і KBr складала 0,1 мол. % у шихті розплаву, а концентрація $SrBr_2$ змінювалась у межах 0,1 – 1,0 мол. %.

На рис. 3 — 5 зображено спектри наведеного поглинання кристалів, опромінених рентгенівськими променями при 90 К (криві 1) і після імпульсного прогрівання до 160 К (криві 2). Спектри наведеного поглинання, що виникають після опромінення при 90 К, в усіх трьох групах кристалів практично ідентичні: спостерігається дублетна смуга поглинання F_A -центрів з максимумами при 590 і 640 нм і неелементарна ультрафіолетова смуга з максимумом в області 390 нм, яка є суперпозицією смуг поглинання діркових центрів (V_K , V_{KD} та $(ClBr)^-$ -центрів) (криві 1).

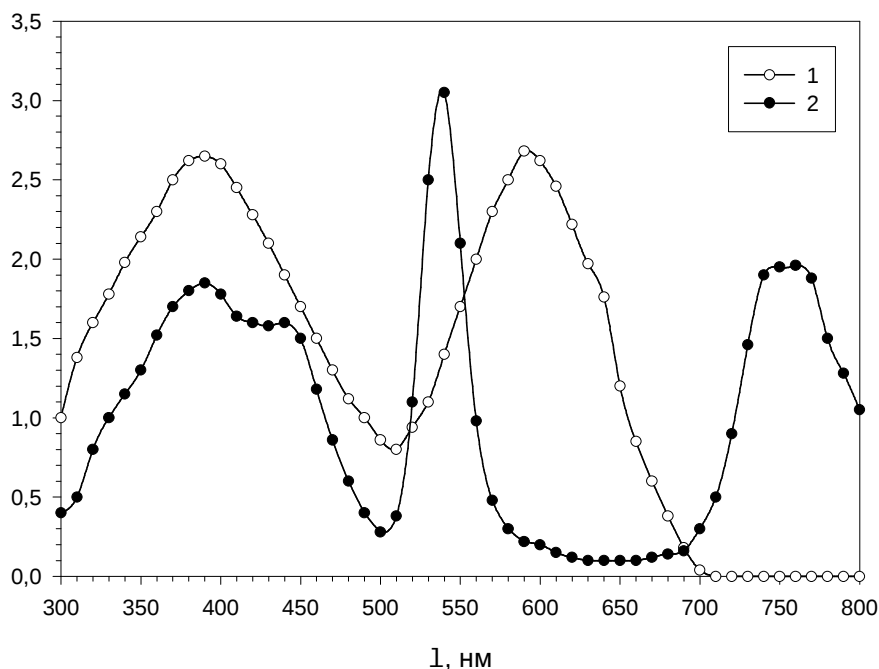


Рис. 3. Спектри наведеного поглинання в кристалах $SrCl_2$ -0,1 KCl: 1 – після опромінення при $T=90$ К; 2 – після імпульсного прогрівання опроміненого кристала до 160 К

Після імпульсного прогрівання відбуваються радикальні зміни в спектрах наведеного поглинання кристалів $SrCl_2$ -KCl: зникають F_A -смуги поглинання (смуги 590 і 640 нм) і виникають нові триплетні смуги з максимумами при 440, 535 і 760 нм, обумовлені поглинанням M_A^+ -центрів (рис. 4, крива 2).

У кристалах $\text{SrCl}_2\text{—KBr}$ після імпульсного прогрівання оптичне поглинання F_A -центрів не зникає, а спостерігається лише зменшення оптичної густини в F_A -смугах приблизно на 40 % від початкового значення. При цьому знебарвлення F_A -смуг поглинання супроводжується виникненням M_A^+ -смуг поглинання (рис. 4, крива 2). І нарешті, при нагріванні кристала SrCl_2 з високим вмістом броду (рис. 5) спектр наведеного поглинання при імпульсному прогріванні практично не змінюється (крива 1 і 2): оптична густина в діркових центрах забарвлення і F_A -центрах зменшується на 5 — 10 % від початкового значення, а виникнення M_A^+ -смуг не зафіксовано.

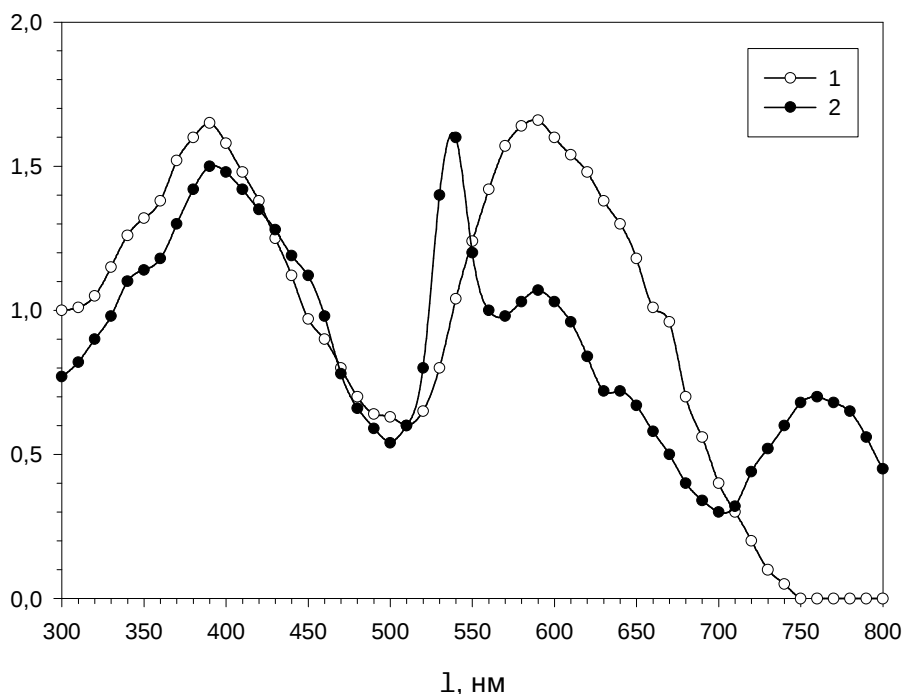
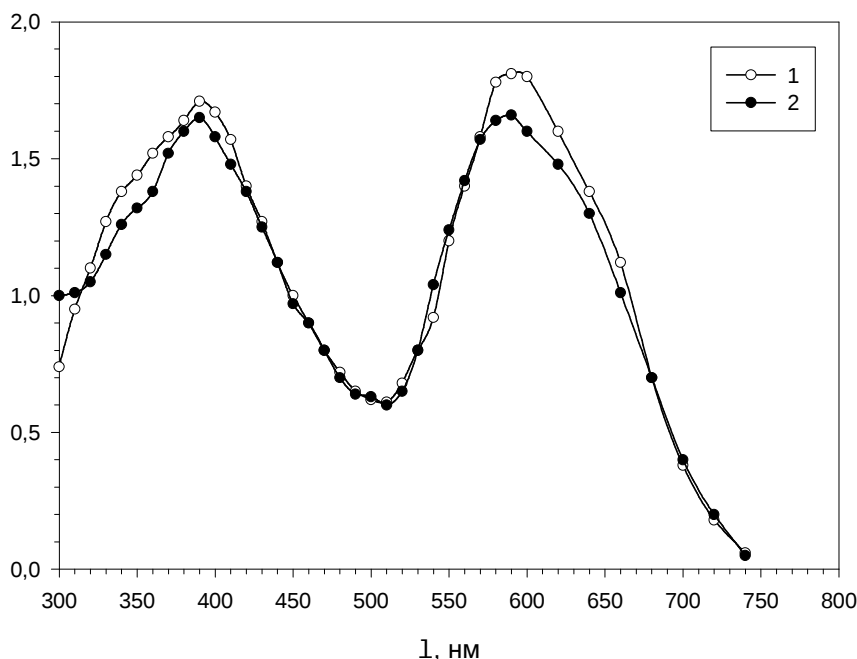


Рис. 4. Спектри наведеного поглинання в кристалах $\text{SrCl}_2\text{—}0,1 \text{ KBr}$: 1 – після опромінення при $T=90 \text{ K}$; 2 – після імпульсного прогрівання опроміненого кристала до 160 K

Знебарвлення F_A -смуг поглинання може відбуватись додатково за рахунок обміну дірками між V_{KD} і F_A -центрами забарвлення:



При цьому знебарвлення кристала супроводжується термічним висвічуванням. Оскільки люмінесцентний метод на 2 — 3 порядки за своєю чутливістю вищий за абсорбційні методи дослідження, то його використали для виявлення в забарвлених кристалах V_{KD} -центрів.



**Рис. 5. Спектри наведеного поглинання
в кристалах $SrCl_2-0,1 KBr-1,0 SrBr_2$;
1 – після опромінення при $T=90\text{ K}$; 2 – після імпульсного прогрівання
опроміненого кристала до 160 K**

На рис. 6 наведено криві термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) кристалів $SrCl_2-0,1 KCl$. В інтервалі температур $90 — 160\text{ K}$ спектр ТСЛ містить три максимуми при температурах $103, 112$ і 135 K . Природа цих максимумів наступна :

- пік ТСЛ при 103 K пов'язаний з делокалізацією V_K -центрів;
- пік ТСЛ при 112 K обумовлений тунелюванням дірок з V_{KD} -центрів на розташовані по сусідству F_A -центри;
- пік ТСЛ при 135 K відображає процес термоактиваційного розпаду V_{KD} -центрів (реакція 3).

У кристалах $SrCl_2-K$, легованих високою концентрацією бром, у зазначеному інтервалі температур максимуми ТСЛ, що генетично зв'язані з V_{KD} -центрами, відсутні. На термограмах спостерігається лише максимум при 103 K , обумовлений термічним руйнуванням V_K -центрів (рис. 6, крива 2).

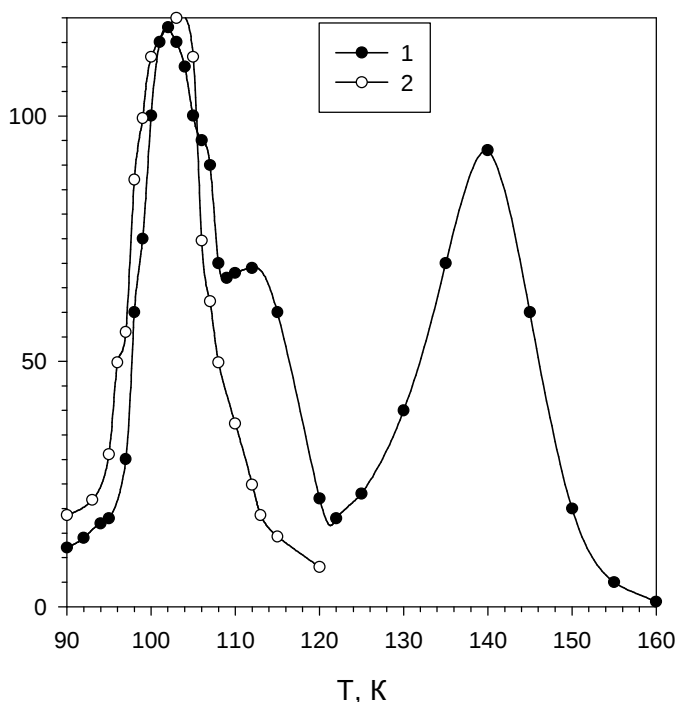


Рис. 6. Термостимульована люмінесценція в кристалах SrCl_2 :
1 – кристал $\text{SrCl}_2\text{-}0,1 \text{ KCl}$; 2 – кристал $\text{SrCl}_2\text{-}0,1 \text{ kBr-}1,0 \text{ SrBr}_2$

Отже, як видно з вищенаведених результатів (рис.3), структура центрів забарвлення в кристалах $\text{SrCl}_2\text{-K}$ залежить від температури опромінення кристала. Якщо кристал опромінювати при $T < 130 \text{ K}$, то в ньому генеруються F_A -центри (смуги поглинання при 590 і 640 нм, крива 1). Коли кристал опромінювали при $T > 130 \text{ K}$ або імпульсно прогрівали вище вказаної температури, то в ньому утворювалися M_A^+ -центри (смуги поглинання при 440, 535 і 660 нм, крива 2). Температура $T = 135 \text{ K}$ є температурою термодисоціації V_{KD} -центрів ($T_d = 135 \text{ K}$), про що свідчить виникнення при ній максимуму термостимульованої люмінесценції (рис.6, крива 1). Аналогічна картина спостерігалася в усіх кристалах зі структурою флюориту, легованих лужними металами ($\text{MeF}_2\text{-Me}^+$). При опроміненні кристала при $T < T_d$ у спектрах поглинання домінують F_A -смуги, а при $T > T_d$ — M_A^+ — смуги поглинання.

У даній роботі зроблена спроба змінити загальноприйняті уявлення про радіаційні властивості кристалів зі структурою флюориту. Для цього в кристал спеціально вводили співактиватор (Br^- -іони). У кристалах з подвійним активатором під дією радіації можуть утворюватися два типи діркових центрів забарвлення (V_{KD} і $(\text{ClBr})^-$ -центри). У міру збільшення концентрації іонів бром (при постійній концентрації в кристалі іонів лужних металів) частка $(\text{ClBr})^-$ -центрів у сумарному забарвленні кристала зростає, а V_{KD} -центрів зменшується. Теоретичні розрахунки показують, що зменшення частки V_{KD} -

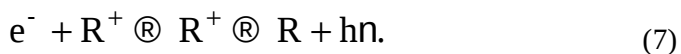
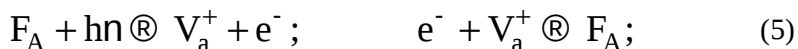
центрів у сумарному поглинанні кристала, а відповідно і частки F_A -центрів, яка знебарвлюється при нагріванні кристала, описується виразом $1/2n+1$, де $n=n_2/n_1$ (n_1 - концентрація лужних металів, n_2 — концентрація іонів броду). Як показують експериментальні результати (рис. 4, 5), за рахунок легування іонами броду можна стабілізувати F_A -смузи забарвлення і зменшити ефективність протікання F_A - M_A^+ -перетворень (рис. 2, криві 1 і 2).

З отриманих результатів слід виділити як основні наступні:

1) узгодженість експериментальних даних з теоретичною залежністю F_A - M_A^+ -перетворень залежно від вмісту в кристалі співактиватора. Це вказує на перспективність застосування як моделі кристала одновірних іонних ланцюгів, обмежених по довжині домішковими іонами [3 — 5]. Така модель дає можливість не тільки якісно пояснити радіаційні властивості флюоритів, а й одержати кількісні параметри;

2) знебарвлення F_A -смуз поглинання при $T=135$ К у кристалах $SrCl_2$ - Me^+ зумовлене лише зовнішніми факторами (локалізацією на F_A -центрах мобільних аніонних вакансій і не викликане термодисоціацією самих центрів);

3) матеріали на основі галогенідів двовалентних металів, легуваних лужними металами із співактиватором, можна застосовувати для оптичного зчитування інформації, зокрема, у комп'ютерній флюорографії. При цьому слід очікувати, що світлочутливість даних матеріалів на порядок вища порівняно з існуючими. Надзвичайна чутливість галогенідів двовалентних металів, легуваних лужними металами, пов'язана зі специфікою структури F_A -центрів у кристалах галогенідів двовалентних металів (ГДМ). У лужно-галоїдних кристалах (ЛГК) F_A -центр являє собою F-центр, локалізований біля ізовалентного іона, а в ГДМ — біля іона лужного металу, що володіє надлишковим відносно ґратки від'ємним електричним зарядом. Ця різниця в структурі F_A -центрів впливає на процеси фотодисоціації і фотоанігіляції F_A -центрів:



Під дією світла відбувається фототермічний викид електрона з аніонної вакансії в зону провідності кристала (фотоіонізація F_A -центра, рівняння 5.1 і рівняння 6.1). Зонний електрон може бути повторно захопленим остовом F_A -центра (рівняння 5.2 і 6.2) або зникнути внаслідок рекомбінації (рівняння 7). Враховуючи структуру F_A -центра, можна стверджувати, що ймовірність повторного захоплення електрона остовом F_A -центра більша, а відповідно вихід рекомбінаційної люмінесценції менший у випадку ЛГК. Протилежна ситуація має місце для кристалів ГДМ. Ця різниця зумовлена величиною електричної

взаємодії між остовом F_A -центра й електроном: у ЛГК це монополь-монопольна, а в кристалах ГДМ — диполь-монопольна взаємодія.

1. Стоунхэм А.Н. Теория дефектов в твердых телах: 2 т. М., 1978. 2. Чорній З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів: Дис... д-ра фіз.-мат. наук. Львів, 2000. 3. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Механізм генерації центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одномірна модель. I // Наук. вісн.: 36. наук.-техн. пр., Львів: УкрДЛТУ. 2005. Вип.15.1. С.298 — 307. 4. Чорній З.П., Пірко І.Б., Салапак В.М., Дячук М.В. Генерація центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів. Одномірна модель. II// Наук. вісн.: 36. наук.-техн. пр., Львів: УкрДЛТУ. 2005. Вип.15.1. С. 170 — 174. 5. Чорній З.П., Кульчицький А.Д., Пірко І.Б., Белянінова Н.П. Рекombінаційні процеси та термоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах флюоритів. Одномірна модель // Наукові записки / УАД. 2005. Вип.8. С. 55 — 60. 6. Hayes W. Stoneham A. M. Crystals with fluorite structure. Oxford, 1974.

УДК 512.58+515.12

Н. М. Пирч

РЕФЛЕКСІЇ ПАРАТОПОЛОГІЧНИХ ГРУП

Розглядаються функтори, що діють на категорії паратопологічних (топологічних, квазітопологічних, напівтопологічних) груп, та встановлюється, які з них комутовують із функторами вільної й вільної абелевої паратопологічних груп.

We consider a functors on the category paratopological (topological, quasitopological, semitopological) groups and establish those which commute with the functors of free and free abelian paratopological group.

Нехай T — клас топологічних просторів, замкнений відносно добутків, підпросторів та підсилення топологій, а X — топологічний простір. Утотожни-мо в просторі X усі точки, що не розділяються неперервними відображеннями у простори класу T . Позначимо отриманий фактор-простір через TX . У роботі [3] встановлено: якщо клас T замкнений відносно добутків, підпросторів і підсилення топологій, то зіставлення $X \rightarrow TX$ визначає функтор з категорії топологічних просторів та їхніх неперервних відображень у категорію топологічних просторів з класу T та їхніх неперервних відображень. Прикладами класів топологічних просторів, замкнених відносно добутків, підпросторів і підсилення топологій [2], є класи T_0 -, T_1 -, T_2 -просторів, функціонально гаусдорфових просторів (топологічний простір X називається функціонально гаусдорфовим, якщо для довільних двох відмінних точок $x, y \in X$ існує неперервна дійснозначна функція f — така, що $f(x) \neq f(y)$ — цілком незв'язних просторів (топологічний простір іменується цілком незв'язним, коли квазікомпонента кожної його точки збігається з самою точкою).