

СЕКЦІЯ  
ПРИРОДНИЧИХ НАУК

УДК 681.624

ТЕРМОІНДУКОВАНИ ПЕРЕТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЦЕНТРІВ  
ЗАБАРВЛЕННЯ В КРИСТАЛАХ  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$

**З.П. Чорній, А.Д. Кульчицький, В.М. Салапак, Г.О. Щур,  
Н.П. Беянінова, Х.К. Максимович**

*Досліджені зміни електричних, оптичних і люмінесцентних властивостей кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  під впливом рентгенівських променів. У кристалах, опроміненних в інтервалі температур 90-130 К, генеруються  $\{F_A\text{-Eu}^{3+}\}$ -комплементарні пари.  $F_A$ -центри утворюються в результаті локалізації зонних електронів на домішково-вакансійних диполях (ДВД). На стадії насичення забарвлення кристала концентрація  $F_A$ -центрів складає 40% початкової концентрації ДВД. В інтервалі температур 130-150 К  $F_A$ -центри руйнуються, при цьому виникають  $M_A^+$ -центри.  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення є наслідком локалізації рухливих F-центрів на ДВД:  $V_a^{\circ} + Me^+V_a^{\circ} \rightarrow Me^+V_a^+V_a^{\circ}$ . Європій як співактиватор підвищує радіаційну чутливість кристала та ефективність протікання  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень.*

*Исследованы изменения электрических, оптических и люминесцентных свойств кристаллов  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  под влиянием рентгеновских лучей. В кристаллах, облученных в интервале температур 90-130 К, генерируются  $\{F_A\text{-Eu}^{3+}\}$ -комплементарные пары.  $F_A$ -центры образуются в результате локализации зонных электронов на примесе-вакансионных диполях (ПВД). На стадии насыщения окраски кристалла концентрация  $F_A$ -центров составляет 40% начальной концентрации ПВД. В интервале температур 130-150 К  $F_A$ -центры разрушаются, при этом возникают  $M_A^+$ -центры.  $F_A \rightarrow M_A^+$ -превращения являются результатом локализации подвижных F-центров на ПВД:  $V_a^{\circ} + Me^+V_a^{\circ} \rightarrow Me^+V_a^+V_a^{\circ}$ . Европий в качестве соактиватора повышает радиационную чувствительность кристалла и эффективность протекания  $F_A \rightarrow M_A^+$ -преобразований.*

Кристали хлористого стронцію (структура флюориту) стійкі до дії іонізуючого випромінювання. Фотохімічне забарвлення виникає лише в кристалах, які містять надрівноважні аніонні вакансії, генетично пов'язані з легуєчими домішками одновалентних металів  $Me^+$  ( $Me^+=Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ ) [6, 9, 12, 13]. Структура електронних центрів забарвлення залежить від температури, при якій опромінюється кристал. Якщо вимірні зразки кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$  опромінювати при  $T < 120$  К, то радіація генерує в кристалі  $F_A$ -центри. При опроміненні при  $T > 150$  К в кристалах утворюються двовакансійні центри, яким протягом тривалого часу приписували структуру  $M_A$ -центрів [9, 12, 13], і лише на початку 90-х років встановлено, що дані центри є  $M_A^+$ -центрами [1]. Механізм утворення  $M_A^+$ -центрів у літературі є дискусійним [1, 14]. Виясненню механізму  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень заважає та обставина, що поряд із термоіндукованими перетвореннями електронних центрів забарвлення в опроміненних кристалах протікають діркові процеси. З метою уникнення впливу діркових процесів на перебіг  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворень у даній роботі в кристали як співактиватор введено европій. Вибір европію як співактиватора зумовлений тим, що він створює в кристалах глибокі пастки для дірок [15] і тим самим зменшує роль діркових процесів у тому інтервалі температур, в якому відбуваються  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення ( $T=130\text{-}150$  К).

Кристали  $\text{SrCl}_2$  вирощувались із сировини ОСЧ, яка пройшла попередню зонну очистку. Вміст активатора складав 0,2 мол % в шихті розплаву. Вимірні зразки являли собою монокристалічні пластинки розміром  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>, виколені в площині сколу кристала (площина 111). Спектри активаторного і наведеного поглинання вимірювались спектрофотометром СФ-46 з фотоелектричною приставкою. Як джерело світла використовувались лампи ДКСШ-1000М ( $\lambda=200\text{-}400$  нм) і КГМ-12 ( $\lambda=380\text{-}900$  нм), а як джерело іонізуючих променів — рентгенівська установка УРС-55А (U=55 кВ, i=12 мА; вольфрамовий антикатод). Час насичення забарвлення кристала складав 0,75—1,0 год.

Струми термостимульованої деполяризації (ТСД) вимірювались електрометром ВК2-16. Конструкція криостату і вимірної комірки описана в роботі [9, 10].

Математична обробка результатів вимірювань проводилась за стандартною методикою.

Про наявність домішок у кристалі та характер їх входження можна судити на основі абсорбційних, люмінесцентних та електричних властивостей синтезованих кристалів.

Загальновідомо [2, 7], що европій може входити в ґратку кристала як у тривалентному, так і в двовалентному стані. Незважаючи на те, що електронні конфігурації  $\text{Eu}^{2+}$ - і  $\text{Eu}^{3+}$ -іонів

подібні, в оптичних спектрах дво- і тривалентного європію спостерігається суттєва різниця: у фосфорах, де європій знаходиться в двовалентному стані, маємо смугу випромінювання в синій області спектра, тоді як для тривалентного європію характерне лінійчасте випромінювання в оранжево-червоній області.

На рис.1 наведений спектр поглинання кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ , який складається з двох груп смуг, розташованих в області 300—400 нм (довгохвильові смуги) і 240—300 нм (короткохвильові смуги), які зумовлені  $4f^k\text{-}4f^{k-1}d$ -переходами в  $\text{Eu}^{2+}$ -іонах [7]. Фотозбудження як у короткохвильовій, так і в довгохвильовій частині спектра генерує смугу люмінесценції з максимумом при 407,5 нм і півшириною 0,104 еВ (крива 2). Смуга люмінесценції частково перекривається з активаторним поглинанням, що зумовлює часткове самопоглинання світіння.

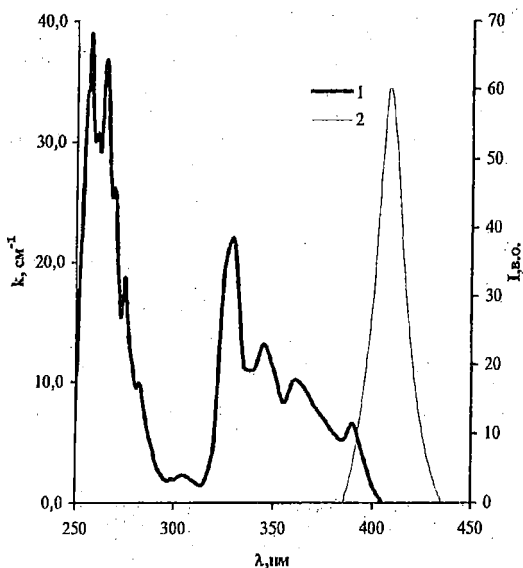


Рис. 1. Спектри поглинання (крива 1) та фотолюмінесценції (крива 2) кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  при температурі 90 К

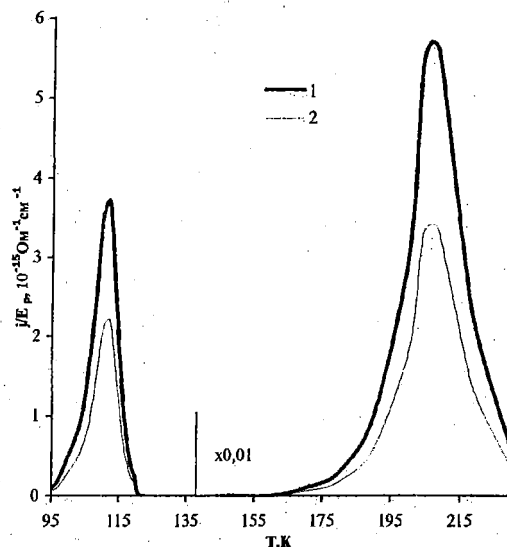


Рис. 2. Термограма струмів ТСД неопроміненого (крива 1) і забарвленого при 90 К кристала  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$

Калій входить у ґратку  $\text{SrCl}_2$  у вигляді домішково-вакансійних диполів (ДВД)  $III$ -типу ( $\text{Me}^+\text{V}_a^+$ -диполі) [9, 10, 11]. Про входження калію в кристал можна судити за наявністю струмів ТСД в кристалі. На рис.2 (крива 1) наведена термограма струмів ТСД кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ . Подібно до кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  [11] на термограмі спостерігаються два максимуми струмів ТСД: низькотемпературний  $T_m=112$  К з енергією активації  $\epsilon=0,28$  еВ і високотемпературний  $T_m=210$  К,  $\epsilon=0,46$  еВ, які зумовлені реорієнтацією та термодисоціацією не взаємодіючих між собою ДВД [10, 11].

На основі цього можна зробити висновок, що калій знаходиться в ґратці кристала  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  у вигляді ізольованих не взаємодіючих із  $\text{Eu}^{2+}$ -іонами диполів  $III$ -типу  $\text{K}^+\text{V}_a^+$ .

При опроміненні кристала  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  рентгенівськими променями концентрація диполів зменшується. Радіаційне руйнування диполів супроводжується синхронною генерацією центрів забарвлення. На стадії насичення забарвлення кристала густина струмів ТСД дипольної релаксації зменшується на 40% від початкової (рис.2, крива 2), що в 2—2,5 рази більше, ніж у кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  [9]. Спектр поглинання забарвлених кристалів залежить від температури, при якій опромінюється зразок. При низькотемпературному опроміненні ( $T < 130$  К) в спектрі індукованого поглинання маємо слабо розділену дублетну смугу з максимумами при 590 і 660 нм (рис.3, крива 1), зумовлену поглинанням  $F_A$ -центрів. Якщо кристал  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  опромінювати рентгенівськими променями в температурному діапазоні 150—200 К, то спектр наведеного поглинання містить три смуги, максимуми яких розташовані при 440, 535 і 760 нм (крива 2) і які пов'язані з оптичними переходами в  $M_A^+$ -центрах. При високотемпературному опроміненні ( $T > 250$  К) стабільні центри забарвлення в кристалі не створюються.

Спектр поглинання забарвлених кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  у видимій частині спектра збігається із спектром поглинання кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  (рис.4), що вказує на ідентичну структу-

ру електронних центрів забарвлення в обох кристалах. Відмінність спостерігається в УФ-частині спектра. В кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  спостерігається потужна смуга поглинання, максимум якої розташований в області 390 нм і яка зумовлена  $\Sigma \rightarrow \Sigma$ -переходами в  $V_K$ -центрах [12, 13]. У кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  дана смуга практично не проявляється (див. рис.3), що свідчить про те, що основна частина дірок локалізована на іонах європію.

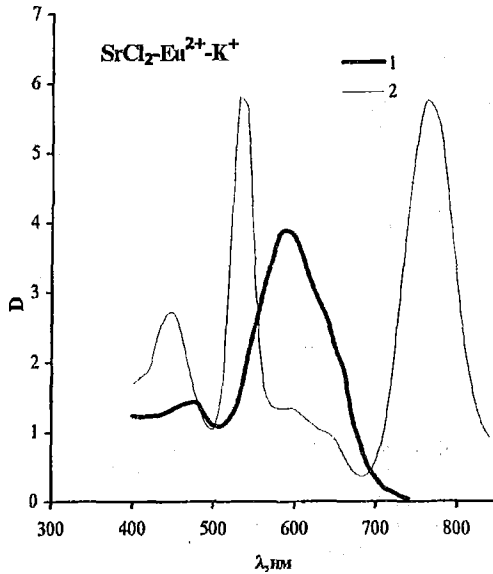


Рис. 3. Спектр наведеного поглинання кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$ , опромінених рентгеновськими променями при 90 К (крива 1) і 150 К (крива 2)

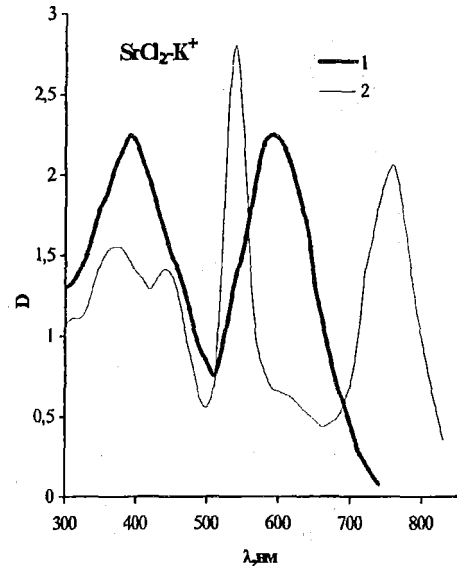
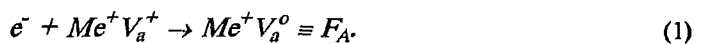


Рис. 4. Спектр наведеного поглинання кристалів  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$ , опромінених рентгеновськими променями при 90 К (крива 1) і 150 К (крива 2)

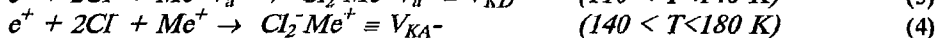
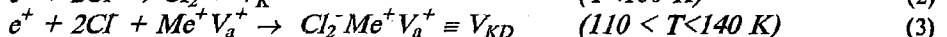
Додатковим підтвердженням відсутності (малої концентрації)  $V_K$ -центрів у забарвлених кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  служать криві термічного висвічування. У кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  основна запасена кристалом світлова енергія виділяється в максимумах термічного висвічування (ТВ) 110 і 137 К (рис.5, крива 1), які зумовлені  $90^\circ$ -міграцією  $V_K$ -центрів та делокалізацією дірок із ДВД (термодисоціація  $V_{KD}$ -центрів), відповідно [3]. У кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  дані максимуми ТВ відсутні, а основна акумульована кристалом світлосума виділяється в максимумах ТВ, розташованих в області 220–240 К (рис.6, крива 1).

При нагріванні забарвлених кристалів  $F_A$ -центри відпалюються.  $F_A$ -обезбарвлення супроводжується виникненням  $M_A^+$ -поглинання [4, 5]. Спектр поглинання кристалів, імпульсно прогрітих до температур понад 150 К, ідентичний спектру індукованого поглинання, яке генерує радіація при даній температурі. На рис.5 і 6 (криві 2) наведені температурні залежності оптичних густин  $M_A^+$ -поглинання (смуга 760 нм), виміряні при нагріванні ізодозно опромінених при 90 К кристалів. Криві наростання  $M_A^+$ -центрів у кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  і  $\text{SrCl}_2\text{-Eu}^{2+}\text{-K}^+$  практично ідентичні. Відмінність спостерігається при відпалі  $M_A^+$ -центрів.

На відміну від лужно-галоїдних кристалів, в яких радіація генерує в регулярній ґратці кристала заряджені точкові дефекти (центри забарвлення), у кристалах хлористого стронцію виникнення радіаційного забарвлення є результатом локалізації носіїв заряду на дорадіаційних дефектах. Зокрема, у кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$  виникнення електронних центрів забарвлення зумовлене локалізацією електронів на ДВД [9]:



Дірки в залежності від температури зрзка або автолокалізуються в регулярній ґратці кристала, або локалізуються на домішці, приймаючи структуру  $V_{KD}$ - або  $V_{KA}$ -центрів [12]:



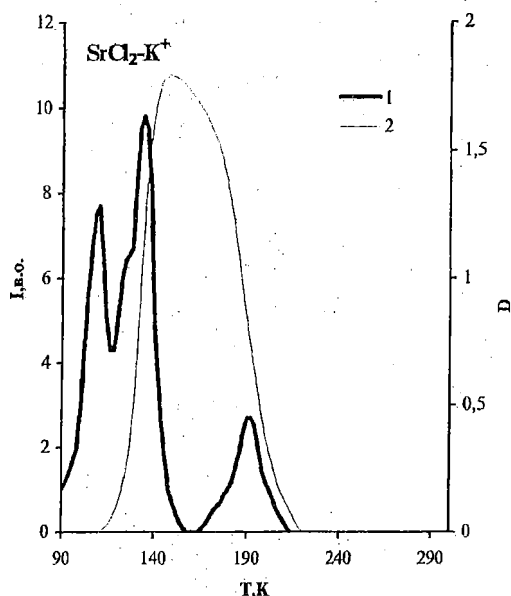


Рис.5. Термічне висвічування (крива 1) і наростання та відпал  $M_A^+$ -поглинання ( $\lambda=760$  нм) у кристалах  $SrCl_2-K^+$ , опромінені рентгенівськими променями при 90 К

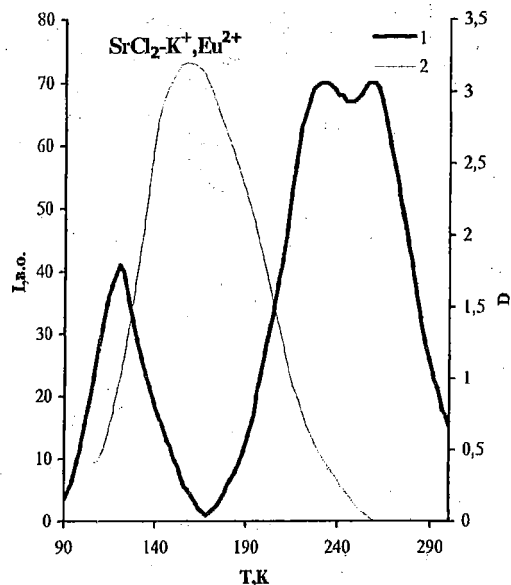


Рис. 6. Термічне висвічування (крива 1) і наростання та відпал  $M_A^+$ -поглинання ( $\lambda=760$  нм) у кристалах  $SrCl_2-Eu^{2+}-K^+$ , опромінені рентгенівськими променями при 90 К

Максимум основної смуги поглинання діркових центрів ( $\Sigma \rightarrow \Sigma$ -переходи в  $Cl_2^-$  квазімолекулярному іоні) розташований при 397 нм (рис.4, крива 1) і зсувається приблизно на 10 нм в УФ область (крива 2) при  $V_K \rightarrow V_{KD}$ -перетвореннях.  $90^\circ$ -міграція  $V_K$ -центрів і термоіндукований розпад  $V_{KD}$ - і  $V_{KA}$ - центрів відбувається при температурах 110, 137 і 180 К, відповідно, і супроводжується термічним висвічуванням (рис.5, крива 1). Термолюмінесценція виникає в результаті рекомбінації мобільних дірок з електронними центрами забарвлення.

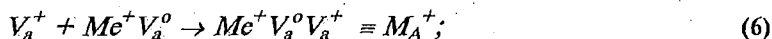
Якщо кристали  $SrCl_2-Me^+$  додатково легувати європієм, то останній виступає виключно як центр локалізації дірок [15]. Тому введення європію не впливає на спектр поглинання електронних центрів забарвлення і суттєво змінює поглинання діркових центрів, що проявляється в зменшенні оптичної густини поглинання в області 397 нм (рис.3, крива 1). Відповідно, у кристалах  $SrCl_2-Eu^{2+}-K^+$  відсутні піки ТВ, зумовлені  $V_K$ -центрами (рис.6, крива 1). Зазначені результати свідчать про те, що в кристалах  $SrCl_2-Eu^{2+}-K^+$  практично всі дірки локалізовані на  $Eu^{2+}$ -іонах:



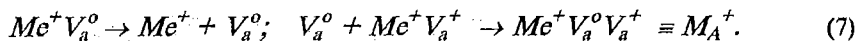
Оскільки в кристалах хлористого стронцію  $Eu^{3+}$ -центри стабільні аж до температур порядку 400 К [15], то відпал радіаційно забарвлених кристалів  $SrCl_2-Eu^{2+}-K^+$  в інтервалі температур 100–400 К відбувається без участі діркових процесів і в цьому відношенні вони себе ведуть як кристали, адитивно забарвлені в парах металів.

$F_A$ -центри в кристалах  $SrCl_2-Me^+$  існують лише при низьких температурах і при нагріванні кристала (інтервал температур 130–150 К) зникають. Відпал  $F_A$ -центрів супроводжується виникненням  $M_A^+$ -центрів. Перетворення одновакансійного  $F_A$ -центра в двовакансійний  $M_A^+$ -центр є наслідком протікання в кристалі іонних процесів і може відбуватись двома шляхами:

в результаті захоплення мобільних аніонних вакансій  $F_A$ -центрами:



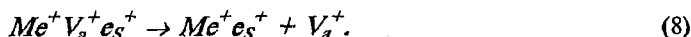
внаслідок локалізації рухливих F-центрів на ДВД [1]:



Можливість протікання реакції (6) не викликає жодних сумнівів, оскільки іонний перенос у кристалах SrCl<sub>2</sub> здійснюють аніонні вакансії. Енергія міграції аніонної вакансії в кристалах SrCl<sub>2</sub> складає 0,34–0,36 еВ, а температура, при якій вони стають мобільними, 150 К [11]. Однак у кристалах SrCl<sub>2</sub>-Me<sup>+</sup> аніонні вакансії знаходяться не у “вільному” стані, а в складі ДВД.

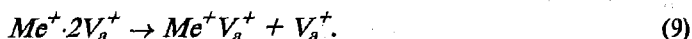
Термодисоціація ДВД і виникнення просторових струмів настає при температурі 220 К (рис.2), що майже на 100 К вище за температуру F<sub>A</sub>→M<sub>A</sub><sup>+</sup>-перетворень.

“Вільні” аніонні вакансії можуть виникнути в кристалі і в результаті термічного розпаду V<sub>KB</sub>-центрів. Наявність в околі ДВД позитивно зарядженого V<sub>K</sub>-центра понижує енергію зв'язку аніонної вакансії з Me<sup>+</sup>-іоном, а тим самим і температуру термодисоціації:



В результаті термодисоціації V<sub>KB</sub>-центра утворюються V<sub>KA</sub>-центр і мобільна вакансія, яка може брати участь в утворенні M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів (реакція 6).

Термодисоціація V<sub>KB</sub>-центра в значній мірі подібна до термоіндукованого розпаду Me<sup>+</sup>·2V<sub>a</sub><sup>+</sup>-центрів:



Згідно з даними роботи [8], реакція (9) протікає при T > 165 К, що приблизно на 30 К вище за температуру генерації M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів.

Як випливає з рис.5 і 6, термоіндуковане утворення M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів у кристалах SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup> проходить при тій же температурі, що і в кристалах SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup>. Вище зазначалось, що забарвлений кристал містить лише {F<sub>A</sub>-Eu<sup>3+</sup>} комплементарні пари і, оскільки Eu<sup>3+</sup>-центри мають високу термічну стабільність, F<sub>A</sub>-обезбарвлення та виникнення M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів може бути лише результатом протікання реакції (7) (V<sub>a</sub><sup>0</sup>-механізм).

При однаковому механізмі утворення M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів існує і певна відмінність між кристалами SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup> та SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup>:

при однаковій вихідній концентрації F<sub>A</sub>-центрів (T=90 К) концентрація утворених M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів (T=150 К) у кристалах SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup> в 1,5 раза вища, ніж у кристалах SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup>. Більш високий вихід F<sub>A</sub>→M<sub>A</sub><sup>+</sup>-перетворень у кристалах з європієм зумовлений відсутністю мобільних дірок в інтервалі температур 90–150 К, а значить і відсутністю висвітлювальної дії:



на стадії насичення забарвлення кристала концентрація центрів забарвлення в кристалах SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup> в 2–2,5 раза вища в порівнянні з кристалами SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup>. У даному випадку локалізація дірок на європії (реакція 5) зменшує висвітлювальну дію реакції (10);

на відміну від кристалів SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup>, в яких ефективність забарвлення в інтервалі температур залишається практично незмінною, у кристалах SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup> ефективність забарвлення при підвищенні температури зростає в 2–2,5 раза. Це зумовлено зміною структури діркових центрів забарвлення – термічним перетворенням позитивно заряджених V<sub>K</sub>- і V<sub>KB</sub>-центрів у V<sub>KA</sub>-центри, які є електронейтральними центрами.

Відмінність спостерігається і в термообезбарвленні M<sub>A</sub><sup>+</sup>-смуг поглинання. В кристалах SrCl<sub>2</sub>-K<sup>+</sup> (рис.5, крива 2), в яких M<sub>A</sub><sup>+</sup>-обезбарвлення виникає в результаті рекомбінації мобільних дірок з M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрами, термообезбарвлення починається при більш низьких температурах у порівнянні з кристалами SrCl<sub>2</sub>-Eu<sup>2+</sup>-K<sup>+</sup> (рис.6, крива 2), в яких обезбарвлення є наслідком відходу F-центра від домішково-вакансійного диполя.

1. Говор М.В., Крочук А.С., Чорний З.П., Шур Г.О. // Укр.ф.ж. 1994. Т.39. С.966–1001.
2. Ельяшкewич М.А. Спектры редких земель. М., 1953.
3. Крочук А.С., Чорний З.П., Говор Н.В. // Укр.ф.ж. 1992. Т.37. С.1252–1256.
4. Кульчицкий А.Д. // Физическая электроника. 1981. Вып.23. С.76–79.
5. Кульчицкий А.Д. // Физическая электроника. 1982. Вып.24. С.44–46.
6. Максимович Х.К., Кульчицкий А.Д., Чорний З.П. // Физическая электроника. 1978. Вып.17. С.74–79.
7. Свиридов Д.Г., Свиридова Р.К., Смирнов Ю.Ф. Оптические спектры ионом переходных металлов в кристаллах. М., 1976.
8. Салапак В.М., Чорний З.П., Шур Г.О., Кульчицкий А.Д. // Деп. в ДНТБ України 03.02.97, №112-Ук97.
9. Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Максимович Х.К., Шур Г.А. // Укр.физ.ж. 1982. Т.27, №8. С.1219–1223.
10. Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Шур Г.А., Максимович Х.К. // Изв. вузов, сер. физ. 1984. №9. С. 106–108.
11. Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Драган О.П., Максимович Х.К., Шур Г.А. // Изв. вузов: Сер. физ. 1982. №9. С.80–83.
12. Baltog I., Lefrant S., Houllier B., Yuster M., Chapelle J.-M., Taurel L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1971. V.48, N1. P.345–352.
13. Rzepka E., Baltog I., Lefrant S., Yuste M., Taurel L. // Phys. Stat. Sol. (b). 1973. V.55, №1. P.383–392.
14. Martin P., Hamaida A., Margeric S. // J. Phys. C.:Sol. State Phys. 1985. V.18, N32. P.5947–5961.
15. Sastry M.D., Dalvi A.G.I., Page A.G., Joshi B.D. // J. Phys. C.:Sol. State Phys. 1975. V.8. P.3232–3240.