

**СЕКЦІЯ
ПРИРОДНИЧИХ НАУК**

УДК 681.624

F_A-ЦЕНТРИ В КРИСТАЛАХ ВА₂J

З.П. Чорний, А.Д. Кульчицький, Г.О. Щур, Н.П. Белянінова, Х.К. Максимович

Кристали ВаJ₂, леговані лужними металами (Me⁺-іонами), при низьких температурах під дією рентгенівських променів забарвлюються. Радіація генерує в кристалі F_A-центри (Me⁺V_a⁺ + e⁻ → Me⁺V_a⁰ ≡ F_A), які поглинають світло в областях 720 і 975 нм. F_A-центри в кристалах ВаJ₂ мають низьку термічну стабільність і термічно відпалюються при 112 К.

Кристаллы ВаJ₂, легированные щелочными металлами (Me⁺-ионами), при низких температурах под воздействием рентгеновских лучей окрашиваются. Радиация генерирует в кристалле F_A-центры (Me⁺V_a⁺ + e⁻ → Me⁺V_a⁰ ≡ F_A), которые поглощают свет в областях 720 и 975 нм. F_A-центры в кристаллах ВаJ₂ имеют низкую термическую стабильность и термически отжигаются при 112 К.

Кристали галогенідів барію ВаХ₂ (Х=Сl,Вr,І; структурний тип D_{2h}¹⁶) стійкі до дії іонізуючої радіації [2]. Радіаційно забарвлюються лише кристали, леговані одновалентними металами (Me⁺-іонами). Структура центрів забарвлення в кристалах ВаСl₂-Me⁺ і ВаВr₂-Me⁺, механізм їх генерації та термоіндукованих перетворень досліджували в працях [4,5]. У даній роботі наведені результати досліджень електронних центрів забарвлення в кристалах ВаJ₂, які через високу гігроскопічність у літературі раніше не досліджувались.

Кристали ВаJ₂ вирощували з сировини, яка пройшла попередню одноразову зонну очистку. Досліджували три партії кристалів:

“чисті” ВаJ₂, що містили сліди лужних металів (іони калію, С ≈ 10¹⁷ см⁻³ у кристалі);

леговані калієм – ВаJ₂-0,2 мол% КJ у шихті розплаву (С ≈ 10¹⁹ см⁻³ у кристалі);

леговані європієм – ВаJ₂-0,2 мол% EuСl₃ у шихті розплаву (С ≈ 10¹⁹ см⁻³ у кристалі).

У зв'язку з високою гігроскопічністю кристалів ВаJ₂ виготовлення зразків для вимірювань (монокристалічні пластинки 10×10×1 мм³) та їх закладку в комірку криостату проводили в спеціальному боксі, повітря в якому осушували фосфорним ангідридом.

Спектральний склад люмінесценції кристалів визначали в процесі вимірювання на дифракційному монохроматорі МДР-6 з фотоелектричною приставкою (ФЕП-51). Джерелом світла при фотостимуляції забарвлених кристалів була лампа розжарення КГМ-12, а рентгенівських променів – установка УРС-55А (U=55 кВ, i=12 А; трубка з вольфрамовим антикатодом). Криві термічного висвічування (ТВ) вимірювали при швидкості нагрівання зразків β=0,05 К/с. Оптичні характеристики центрів забарвлення вимірювали методом фотостимульованої люмінесценції, на два порядки чутливішим за абсорбційні методи.

Кристали, опромінені при 90 К рентгенівськими променями, запасують світлову енергію, яку можна звільнити шляхом освітлення кристала ІЧ-світлом або при його нагріванні. На рис.1 (крива 1') наведено спектр стимуляції люмінесценції (ССЛ) опроміненого при 90 К кристала ВаJ₂. Спектр складається з двох смуг, максимуми яких розташовані при 720 і 975 нм. При освітленні кристала в цих смугах (на фоні рентгенолюмінесценції) спостерігається фотостимульована люмінесценція (ФСЛ), спектр якої складається з двох смуг: смуги 345 нм (власна люмінесценція) і 520 нм (α-люмінесценція [1]; рис.2, крива 1). Якщо ФСЛ вимірювати після припинення дії рентгенівських променів, то вона містить лише смугу 520 нм. Смуга 520 нм спостерігається і в термічному висвічуванні (ТВ), а сама крива ТВ складається з трьох максимумів: основний максимум, розташований при 112 К, слабоінтенсивні – при 104 і 126 К (рис.1, крива 1).

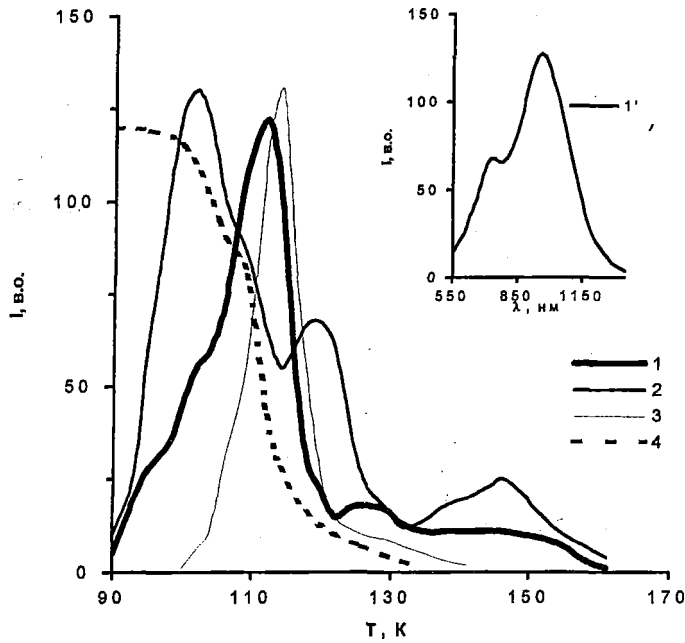


Рис.1. Криві термічного висвічування (ТВ) і спектр стимуляції люмінесценції (ССЛ) кристалів йодистого барію:
1' – ССЛ кристалів ВаJ₂; 1 – ТВ кристалів ВаJ₂; 2 – ТВ кристалів ВаJ₂-K⁺; 3 – ТВ кристалів ВаJ₂-Eu²⁺; 4 – термічний відпал смуг стимуляції 720 і 975 нм

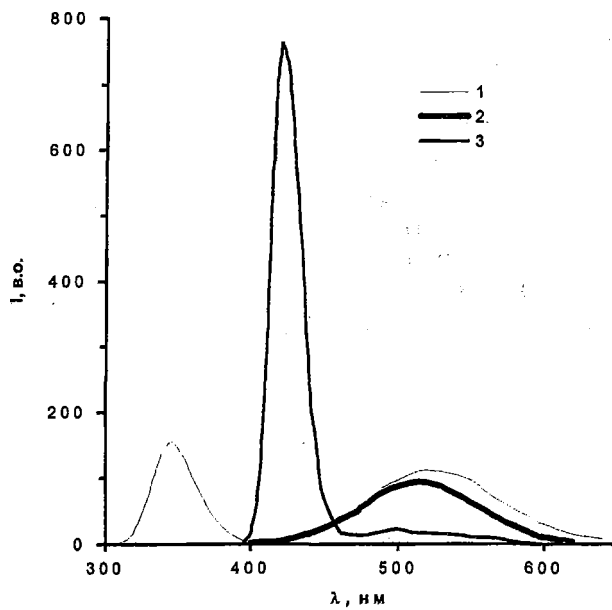
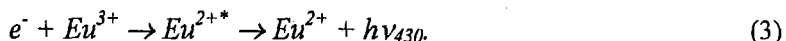
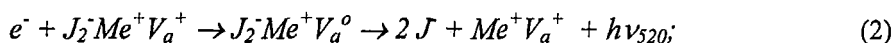


Рис.2. Спектри фотостимульованої люмінесценції (ФСЛ) кристалів йодистого барію при 90 К: 1 – ВаJ₂; 2 – ВаJ₂-K⁺; 3 – ВаJ₂-Eu²⁺

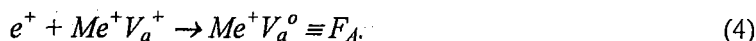
ССЛ кристалів $\text{BaJ}_2\text{-K}^+$ збігається зі ССЛ кристалів BaJ_2 . У ФСЛ спостерігається лише смуга 520 нм (рис.2, крива 2). На кривій ТВ $\text{BaJ}_2\text{-K}^+$ проявляються ті ж самі максимуми, що і в BaJ_2 (рис.1, крива 2).

Кристали $\text{BaJ}_2\text{-Eu}^{2+}$ мають той же спектр ССЛ, що й кристали BaJ_2 , у ТВ спостерігається лише максимум при 112 К (рис.1, крива 3), а в спектрі ФСЛ лише смуга 430 нм (рис.2, крива 3), яка зумовлена $5f \rightarrow 4d$ переходами в Eu^{2+} -іонах.

В усіх досліджених кристалах ССЛ однаковий і містить дві смуги стимуляції з максимумами 720 і 975 нм (рис.1, крива 1'). У спектрі ФСЛ спостерігаються смуги 345 нм (BaJ_2), 520 нм (BaJ_2 , $\text{BaJ}_2\text{-K}^+$) і 430 нм ($\text{BaJ}_2\text{-Eu}^{2+}$) (рис.2), які виникають у результаті рекомбінації зонних електронів на діркових центрах забарвлення [1, 2, 4, 5]:



Отже, смуги 720 і 975 нм, в яких збуджується ФСЛ, зумовлені оптичними переходами в електронних центрах забарвлення. Таким електронним центром може бути F_A -центр, що виникає внаслідок локалізації електронів на домішково-вакансійних диполях $\text{Me}^+ \text{V}_a^+$:



У кристалах BaCl_2 і BaBr_2 F-спектр поглинання (стимуляції люмінесценції) містить чотири смуги [6] (див. таблицю).

Спектральне положення F_A -смуг поглинання в кристалах $\text{BaJ}_2\text{-K}^+$

Кристал	F_A -смуги			
	A	B	C	D
$\text{BaCl}_2\text{-K}^+$	1.79	2.03	2.09	2.37
$\text{BaBr}_2\text{-K}^+$	1.59	1.82	1.88	2.12
$\text{BaJ}_2\text{-K}^+$	1.28	-	-	1.77

Спектральне положення максимумів смуг поглинання електронних центрів забарвлення можна розрахувати із співвідношення Мольво-Айві [3]:

$$E = c \cdot a^{-n}, \quad (5)$$

де E – енергія оптичного переходу в центрі забарвлення; a – постійна кристалічної ґратки. На рис.3 наведена залежність спектрального положення F_A -смуг поглинання від постійної кристалічної ґратки BaX_2 (параметр BaCl_2 брали за одиницю). Як бачимо, ця залежність має лінійний характер, а смуги стимуляції люмінесценції при 975 і 720 нм є А- і D-смугами, відповідно. Обидві ці смуги поглинання належать $F_A^{(0)}$ -центрам. Смуг поглинання $F_A^{(II)}$ -центрів (В- і С-смуги), які згідно з екстраполяцією в кристалах BaJ_2 повинні проявлятися при 790 і 820 нм, не виявлено.

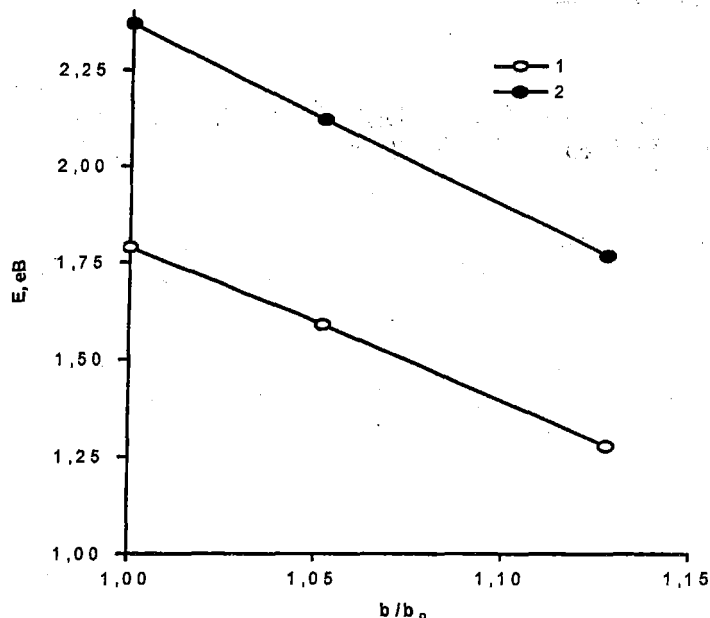
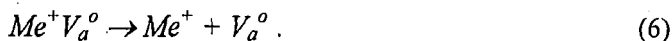
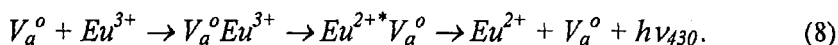
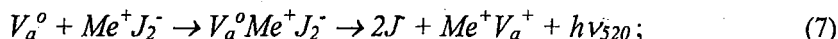


Рис.3. Залежність спектрального положення F_A-смуг поглинання в кристалах ВаХ₂-К⁺ (eВ) від величини параметра кристалічної ґратки: 1 – А-смуга; 2 – D-смуга

Подібно до інших галогенідів барію F_A-центри в кристалах ВаJ₂ мають низьку термічну стабільність і відпалюються при 112 К з утворенням “чистих” F-центрів (V_a^o-центрів).



Мобільні V_a^o-центри рекомбінують з дірковими центрами:



Реакції (7) і (8) зумовлюють виникнення максимуму ТВ при 112 К.

На відміну від кристалів ВаCl₂ і ВаBr₂, в яких після F_A → F-перетворень у ґратці кристала існують термічно стабільні F-центри, в кристалах ВаJ₂ оптичними методами F-центри не зафіксовані, що свідчить про високу ефективність їх рекомбінації з дірковими центрами.

1. Вайданич В.І., Лискович О.Б., Максимович Х.К., Чорний З.П. Люмінесцентні властивості йодистого барію // Укр. фіз. ж. 1968. №13. С.63–66. 2. Вайданич В.І., Максимович Х.К., Чорний З.П. Люмінесцентні властивості монокристалів хлористого барію // Вісник ЛДУ. Сер. фіз. 1971. Вип. 6/14. С.20–26. 3. Стоунхем А.М. Теорія дефектів в твердих телах. М., 1978. Т.2. 357 с. 4. Чорний З.П., Вайданич В.І., Кобринович М.С., Максимович Х.К. Радиационная окраска ВаBr₂-К⁺ // Деп. в УкрНИИНТИ 02.09.85. №2025-85Ук. 5. Чорний З.П., Вайданич В.І., Кобринович М.С., Максимович Х.К. Радиационная окраска кристаллов ВаCl₂-Me⁺ // Деп. в УкрНИИНТИ 07.02.86. №466-86 Ук. 6. Houlier V., Yuste M., Chapelle J., Taurel L. Study of colour centres in ВаCl₂ and ВаBr₂ // Phys. Stat. Sol. (b). 1972. V.51. N2. P. 881–889.