

## $F_D$ -ЦЕНТРИ В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТІВ, ЛЕГОВАНИХ ЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ

З. П. Чорній<sup>1</sup>, І. Б. Пірко<sup>2</sup>, В. М. Салапак<sup>1</sup>, М. Р. Панасюк<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Кафедра фізики, Національний лісотехнічний університет України,  
вул. генерала Чупринки, 105, Львів, 79057, Україна,

<sup>2</sup>Кафедра ОТ і МТП, Національний лісотехнічний університет України,  
вул. генерала Чупринки, 103, Львів, 79057, Україна,

<sup>3</sup>Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень, ЛНУ імені Івана Франка,  
вул. Драгоманова, 50, Львів, 79005, Україна

(Отримано 21 жовтня 2011 р.; в остаточному вигляді — 23 квітня 2012 р.)

У кристалах флюоритів, легОВАНИХ лужними металами, відкритий новий електронний  $F_D$ -центр забарвлення. Він становить собою  $F$ -центр, розміщений по сусідству з домішково-вакансійним диполем.  $F_D$ -центр виникає при повторному опроміненні оптично знебарвлених в  $M_A^+$ -смугах поглинання кристалах й утворюється внаслідок локалізації зонних електронів на бівакансійних комплексах:  $e^- + V_a^\bullet Me'V_a^\bullet \rightarrow V_a^0 Me'V_a^\bullet$ , де  $e^-$  — зонний електрон;  $V_a^\bullet$  — аніонна вакансія;  $Me'$  — йон лужного металу;  $V_a^0$  —  $F$ -центр;  $V_a^0 Me'V_a^\bullet$  —  $F_D$ -центр.

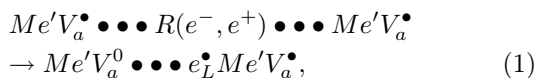
$F_D$ -центри термічно стабільні при температурах  $T < T_r$  ( $T_r$  — температура ротації ДВД). При  $T > T_r$   $F_D$ -центри перетворюються в  $M_A^+$ -центри:  $V_a^0 Me'V_a^\bullet \xrightarrow{T \approx T_r} Me'V_a^\bullet V_a^0 = M_A^+$ .

**Ключові слова:** флюорити,  $F_A$ ,  $F_D$ ,  $M_A^+$ -центри забарвлення, одновимірна модель.

PACS number(s): 61.80.-x, 61.72.jd, 78.40-q

### I. ВСТУП

Загальновідомо [1–5], що кристали флюоритів, легОВАНИ лужними металами (кристали  $\text{CaF}_2 - Me'$  і  $\text{SrF}_2 - Me'$ , де  $Me' = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+$ ), легко забарвлюються під дією йонізуючої радіації. Високу радіаційну чутливість забезпечують наявні в кристали домішково-вакансійні диполі (ДВД) типу  $Me'V_a^\bullet$ , де  $Me'$  — негативно заряджений щодо ґратки йон лужного металу, а  $V_a^\bullet$  — позитивно заряджена аніонна вакансія. При низькотемпературному опромінюванні ( $T < 200$  К) генерація центрів забарвлення відбувається за схемою [6–8]:



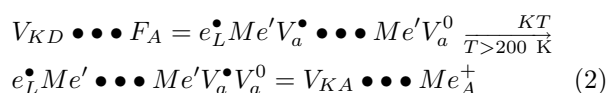
де  $R(e^-, e^+)$  — створена радіацією електронно-діркова пара;  $V_a^0$  —  $F$ -центр;  $e_L^\bullet$  — локалізована дірка;  $\bullet \bullet \bullet$  — йони основи йонного ланцюга кристала флюориту, обмеженого по довжині домішково-вакансійними диполями або іншими структурними дефектами.

Унаслідок протікання реакції (1) створені радіацією компоненти електронно-діркової пари локалізуються на ДВД — відбувається радіаційне руйнування пари диполів, і відповідно створюється пара електрично заряджених щодо ґратки центрів забарвлення ( $F_A$ - $V_{KD}$ )-пара.

Моделі структурних дефектів і центрів забарвлення зображені на рис. 1.

Рівняння (1) описує радіаційно стимульоване перетворення пари дипольних дефектів у генетично пов'язану пару електрично заряджених щодо ґратки центрів забарвлення. При створенні кожної пари цен-

трів забарвлення потенційна енергія ґратки зростає на 1 еВ (енергія зв'язку точкових дефектів у ДВД) [8]. Релаксаційні процеси, які відновлюють локальний спосіб компенсації електричного заряду, відбуваються при нагріванні забарвлених кристалів до температури  $T > 200$  К [8]. При таких температурах відбувається термодисоціація  $V_{KD}$ -центрів: аніонна вакансія за рахунок термічної активації відщеплюється від діркового центра з наступною локалізацією на  $F_A$ -центрі:



Отже, при температурах вище 200 К забарвлені кристали флюоритів містять ( $V_{KA} - M_A^+$ )-комплементарні пари, моделі яких зображено на рис.1. У цій роботі досліджено механізм генерації нового електронного центра, який названий  $F_D$ -центром. Він виникає при повторному опроміненні кристалів і має структуру  $F$ -центра, розміщеного в околі диполя. Концентрація  $F_D$ -центрів може досягати концентрації  $F_A$ -центрів і суттєво змінювати радіаційні параметри кристалів.

### II. ОБ'ЄКТИ ДОСЛІДЖЕННЯ. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Кристали флюоритів вирощували видозміненим методом Бріджмена в інертній атмосфері. Концентрація легуючих домішок у шихті розплаву змінювалася в межах (0.1–1.0 мол.%). Дійсний уміст легуючих домішок в ґратці кристала вимірювали за величиною

термострумів дипольної поляризації (ТСД). Він змінювався в межах  $10^{18}$ – $10^{19}$   $1/\text{см}^3$ . Вимірні зразки виклювалися в площині (111) і мали розміри порядку  $1 \times 10 \times 10$   $\text{мм}^3$ .

Кристали опромінювали рентгенівськими променями, джерелом яких був рентгенівський апарат УРС-55А ( $U = 55$  кВ,  $I = 12$  мА). Час опромінення, необхідний для досягнення насичення забарвлення кристала, становив величину порядку 0,5–1,0 год. Для вимірювання спектрів наведеного поглинання (СНП) забарвлених кристалів використовували установку, змонтовану на основі монохроматора МДР-6. Вимір-

на комірка кристата давала змогу одночасно й синхронно вимірювати термоактиваційні процеси: спад і наростання смуг СНП, термостимульовану люмінесценцію (ТСЛ) та йонні термоструми (ІТС). Швидкість лінійного нагріву зразків становила 0.1 К/с.

Моделі розрахунки радіаційної чутливості кристалів проводили в моделі одномірного йонного ланцюга. Методика розрахунків описана в роботах [9–12].

Оптичне знебарвлення кристала відбувалося при  $T = 80$  К під дією монохроматичного світла в області  $M_A^+$ -смуги поглинання, час підсвічування (повне знебарвлення) — порядку 0.5÷1.0 год.

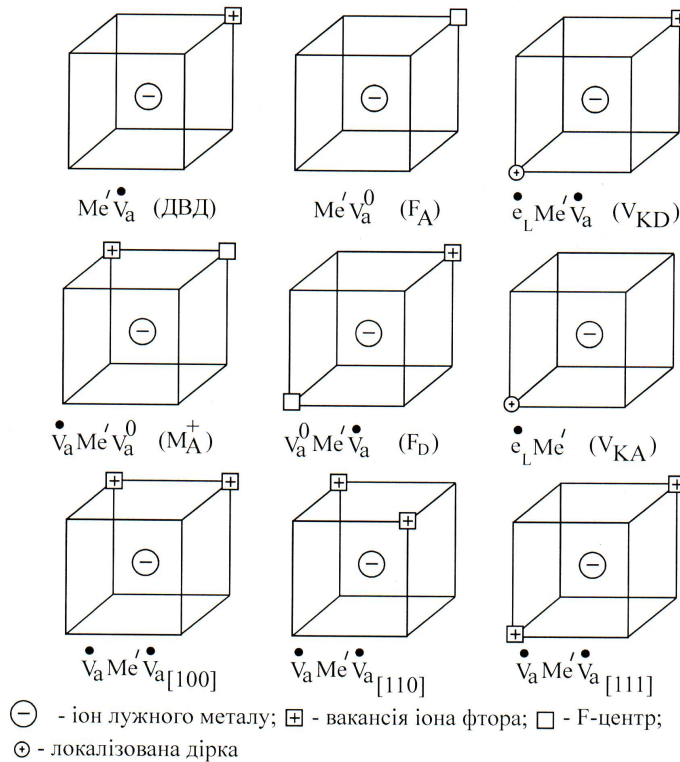


Рис. 1. Моделі структурних дефектів і центрів забарвлення в кристалах флюоритів.

### III. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

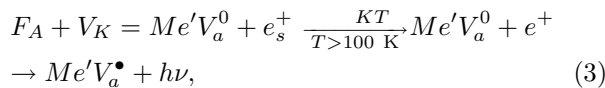
На рис. 2 зображено спектри наведеного поглинання (СНП) кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}$ , опромінених при 78 К (крива 1) та імпульсно прогрітих до температур 150 К (крива 2) та 270 К (крива 3). Як видно з рис. 2 (крива 1), в СНП чітко проявляється дублетна смуга поглинання з максимумами при 400 і 450 нм, які зумовлені поглинанням  $F_A$ -центрів: смуга  $F_{A1}$  зумовлена  $\Sigma$ – $\Sigma$ -переходами, а  $F_{A2}$ -смуга —  $\Sigma$ – $\Pi$ -переходами в  $F_A$ -центрах [4, 5, 8].

Після імпульсного прогрівання до 150 К (крива 2) структура СНП не змінюється: у них домінують  $F_A$ -смуги поглинання. Однак їхня оптична густина зменшується майже вдвічі. Якщо забарвлений кристал імпульсно прогріти до 270 К, то СНП зазнає кардинальних змін (крива 3):  $F_A$ -смуги поглинання

знебарвлюються, виникають смуги поглинання  $M_A^+$ -центрів (смуга 390 нм є  $M_{A2}^+$ -смугою і зумовлена  $\Sigma$ – $\Sigma$ -переходами, а смуга 600 нм є  $M_{A1}^+$ -смугою і зумовлена  $\Sigma$ – $\Pi$ -переходами в  $M_A^+$ -центрах) [4, 5].

На рис. 3 показано температурну залежність знебарвлення оптичної густини в  $F_{A2}$ -смугі поглинання й наростання оптичної густини в максимумі  $M_{A1}^+$ -смуги поглинання. Як видно з рис. 3 (крива 1), зменшення оптичної густини в  $F_A$ -смугі поглинання відбувається двостадійно. Низькотемпературний спад поглинання  $F_A$ -смуги припадає на область температур 100–140 К і супроводжується виникненням максимумів термічного висвічування (рис. 3, крива 4), які зумовлені термоактиваційною делокалізацією  $V_K$ -центрів [2]: максимум при  $T = 110$  К зумовлений 0-градусною міграцією, а максимум при  $T = 140$  К — 90-градусною міграцією. Мобільні дірки рекомбінують з  $F_A$ -центрами,

спричиняючи виникнення ТСЛ:



де  $e_s^+$  і  $e^+$  — самолокалізована й мобільна дірки відповідно. Унаслідок протікання реакції (3)  $F_A$ -центри знебарвлюються, а відповідно ДВД відновлюються.

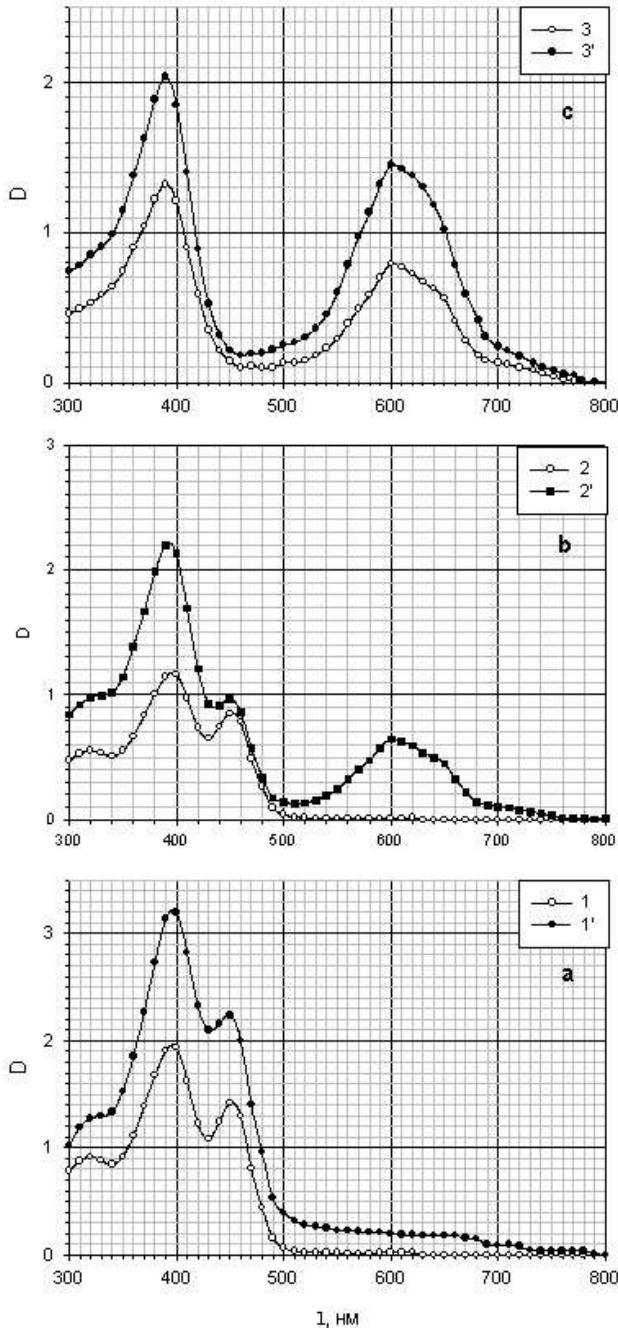
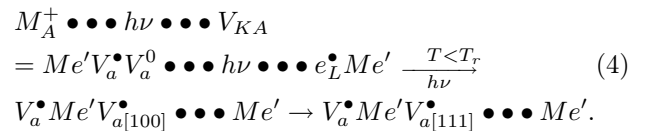


Рис. 2. Спектри наведеного поглинання кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}$ , опромінених при 78 К (криві 1 і 1') та імпульсно прогрітих до температур 150 К (криві 2 і 2') та 270 К (криві 3 і 3') (криві 1, 2, 3 виміряні після першого опромінення кристала, криві 1', 2', 3' — після повторного опромінення знебарвленого кристала).

Високотемпературне знебарвлення  $F_A$ -центрів (рис. 3, крива 1) відбувається в області 240 К і супроводжується наростанням оптичної густини в смугах поглинання  $M_A^+$ -центрів (крива 2), а також виникненням йонних термострумів (крива 3). Як показано в роботах [9, 13], у цій області температур відбувається термодисоціація  $V_{KD}$ -центрів. Утворені мобільні аніонні вакансії викликають появу ІТС (крива 3), а їх локалізація на  $F_A$ -центрах спричиняє їх знебарвлення й синхронне наростання  $M_A^+$ -смуг поглинання (крива 2). Унаслідок протікання реакції (2) електрично заряджені щодо ґратки ( $V_{KD}$ - $F_A$ )-комплементарні пари набувають електронейтральної щодо ґратки структури.

Термодинамічну рівновагу в забарвлених кристалах можна порушити, якщо кристал оптично знебарвлювати в  $M_A^+$ -смугах поглинання:



Знебарвлений кристал, крім ДВД, містить електрично заряджені щодо ґратки структурні дефекти: бівакансійний комплекс  $V_a^\bullet Me' V_a^\bullet$  та  $Me'$ -йони.

Відновити термодинамічну рівновагу в знебарвлених кристалах можна, якщо нагріти їх до кімнатної температури.

На рис. 4 зображена термограма йонних термострумів (ІТС) кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}$  до опромінення рентгєнівськими променями (крива 1) і після знебарвлення (крива 2) (знебарвлення відбувалося за схемою, описаною рівнянням 4).

На обох термограмах ІТС чітко проявляється максимум при  $T = 125$  К, зумовлений реорієнтацією диполів, і потужний максимум в області 390 К, зумовлений їх термодисоціацією [6, 13]. Причому інтенсивність максимуму дипольної релаксації ( $T = 125$  К) в знебарвлених кристалах (крива 2) на 10–13 % менша порівняно з неопроміненими кристалами (крива 1). Оскільки існує прямопропорційна залежність між величиною струмів дипольної релаксації й концентрацією диполів у кристалі, то наведені дані свідчать про те, що в знебарвлених кристалах близько 10% диполів змінюють свою структуру — перетворюються в  $(Me' - V_a^\bullet Me' V_a^\bullet)$ -комплекси. Їх термодисоціація спричиняє виникнення додаткового максимуму в області  $T = 230$  К (рис.4, крива 2).

У кристалах флюоритів при низьких температурах ( $T < 100$  К) йонні процеси “заморожені”. Під час нагрівання кристала аніонні вакансії стають мобільними. За достатньо низьких температур рухливість вакансій має локальний характер: відбуваються перескоки аніонних вакансій по восьми еквівалентних аніонних вузлах кристалічної ґратки, які оточують домішковий йон. Відбувається ротація диполів.

Дипольна релаксація (виникнення максимуму ІТС  $T = 125$  К в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Li}$ , рис. 4) потребує енергії термічної активації  $E = E_r$ , де  $E_r$  — енергія активації ротації аніонної вакансії в околі домішкового

йона. Як правило,  $E_r \approx E_0$ , де  $E_0$  — енергія активації міграції вільної вакансії.

Просторові струми в кристалах флюоритів (максимум ІТС  $T = 390$  К, рис. 4) виникають унаслідок термодисоціації диполів (рис. 4):

$$Me'V_a^\bullet \xrightarrow{T \approx 350 \text{ К}} Me' + V_a^\bullet \quad (5)$$

Енергія термодисоціації ДВД описується таким виразом:

$$E_3 = E_0 + \frac{1}{2}E_k, \quad (6)$$

де  $E_k$  — енергія кулонівської взаємодії аніонних вакансій із домішковим йоном.

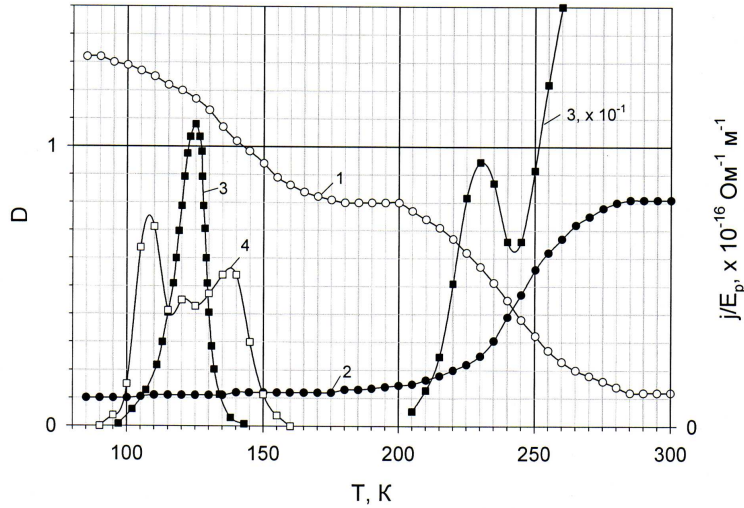


Рис. 3. Термостимульовані процеси, що відбуваються при прогріванні опромінених при  $T = 78$  К кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}$ : 1 — зміна оптичної густини в смузі поглинання  $F_{A2}$  ( $\lambda = 400$  нм); 2 — наростання оптичної густини в  $M_{A1}^+$ -смузі ( $\lambda = 600$  нм); 3 — струми термостимульованої деполяризації; 4 — крива термостимульованої люмінесценції (ТСЛ).

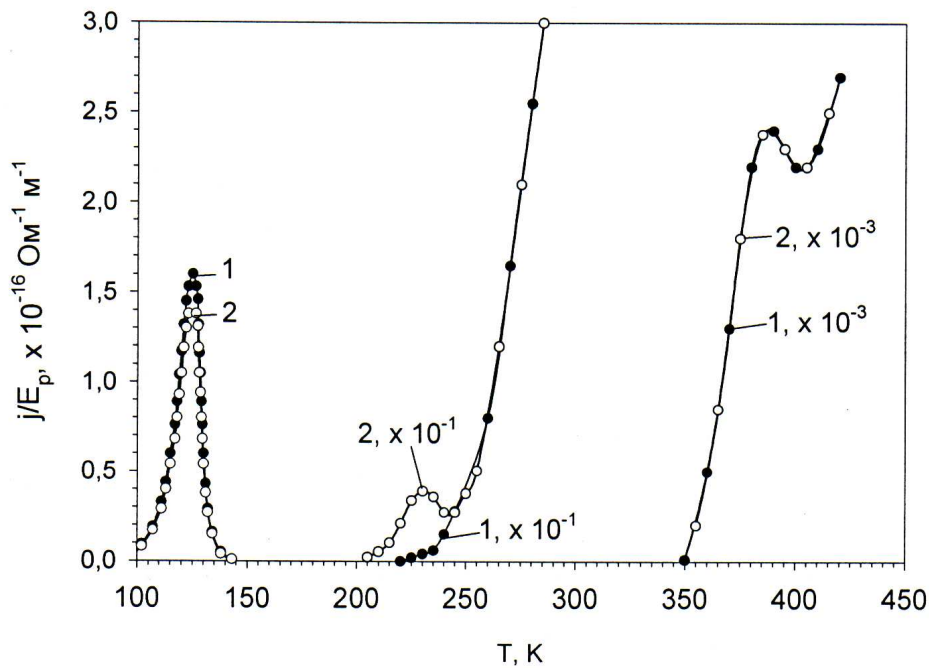


Рис. 4. Термограми йонних термострумів: 1 — неопромінених кристалів; 2 — оптично знебарвлених кристалів (рівняння 4).

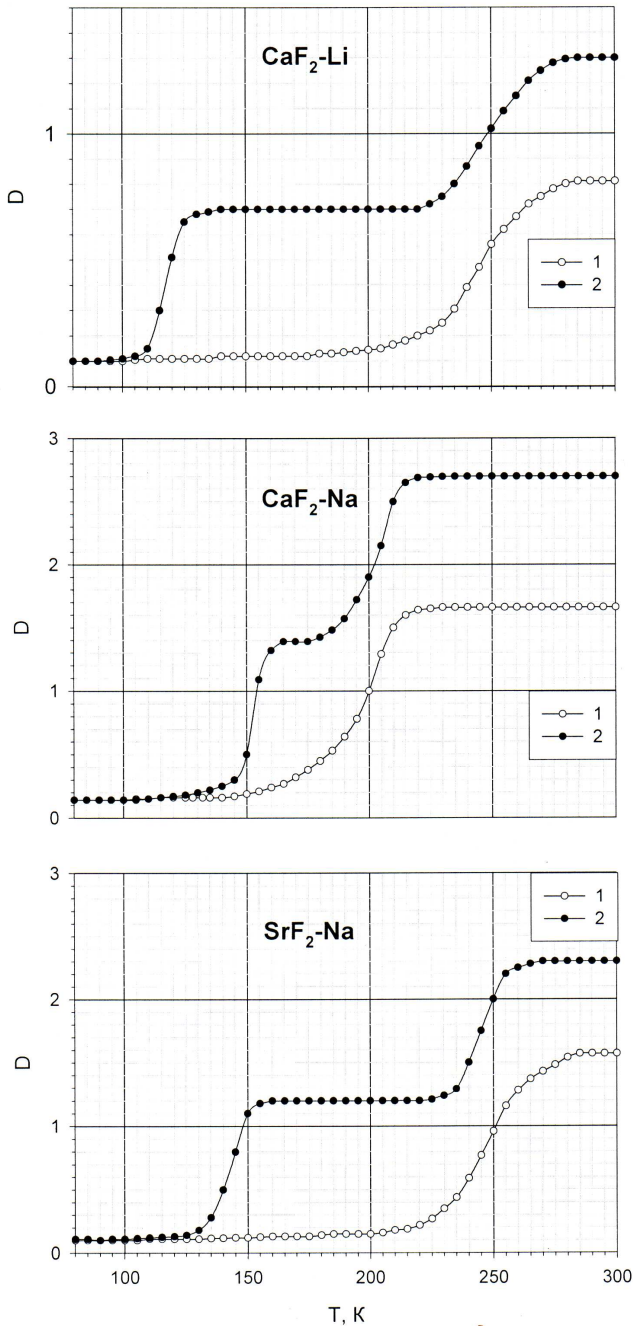
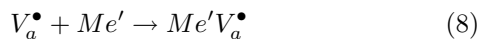


Рис. 5. Наростання оптичної густини в  $M_{A1}^+$ -смугі поглинання кристалів  $MeF_2-Me'$ , опромінених при  $T = 78$  К і прогрітих до кімнатної температури: криві 1 — після першого опромінення; криві 2 — після повторного опромінення оптично знебарвлених кристалів.

Йонні термостуми в області 230 К зумовлені термодисоціацією бівакансійних комплексів  $V_a^\bullet Me'V_a^\bullet$ :

$$V_a^\bullet Me'V_a^\bullet \xrightleftharpoons[T \approx 240 \text{ К}]{KT} Me'V_a^\bullet + V_a^\bullet, \quad (7)$$



Унаслідок протікання реакції (7) термодинамічні нерівноважні структурні дефекти  $(Me' - V_a^\bullet Me'V_a^\bullet)$ -пари набувають структури диполів. Після прогрівання знебарвлених кристалів до кімнатної температури

початкова концентрація диполів відновлюється й термограми струмів ІТС знебарвлених кристалів збігаються з термограмами струмів неопромінених зразків (рис. 4, криві 1).

Енергія термічної активації бівакансійних комплексів (рівняння 7)  $_2$  становить величину:

$$E_2 = E_0 + \frac{1}{4} E_k. \quad (9)$$

Ураховуючи ту обставину, що  $E \approx E_r$ , одержуємо:

$$E_2 \approx \frac{E_1 + E_3}{2}. \quad (10)$$

А відповідно:

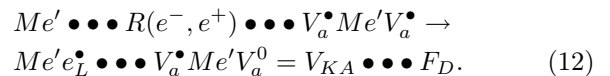
$$T_2 \approx \frac{T_1 + T_3}{2}, \quad (11)$$

де  $T_1$  — максимум термострумів дипольної релаксації;  $T_2$  — максимум ІТС, спричинений термодисоціацією бівакансійних комплексів;  $T_3$  — максимум ІТС, зумовлений термодисоціацією ДВД.

Розрахована величина температури максимуму  $T_2 = 257$  К (рівняння 11) близька за температурою до експериментальних результатів ( $T = 230$  К, рис. 4, крива 2).

До опромінення кристали  $MeF_2-Me'$  містять лише точкові дефекти дипольного типу ( $Me'V_a^\bullet$ -диполі). Після опромінення рентгенівськими променями, а потім оптично знебарвлені кристали, крім диполів, містять термічно нерівноважні  $(Me' - V_a^\bullet Me'V_a^\bullet)$ -комплекси. Компоненти цих комплексів мають надлишковий щодо ґратки електричний заряд і можуть ефективно захоплювати вільні носії заряду та відповідно додатково створювати центри забарвлення.

Отже, у повторно опромінених зразках, крім  $(F_A - V_{KD})$ -комплементарних пар (рівняння 1), генеруються  $(F_D - V_{KA})$ -комплементарні пари центрів забарвлення:



$F_D$ -центри становлять собою  $F$ -центри, локалізовані біля диполя (рис. 1). Оскільки аніонна вакансія, що входить до структури  $F_D$ -центра, є в другій координаційній сфері щодо  $F$ -центра, її вплив на  $S \rightarrow P$  електронні переходи в  $F$ -центрі незначний. Отже, спектри поглинання  $F_D$  та  $F_A$ -центрів практично ідентичні [9, 13]. Однак їхня термічна стабільність суттєво відрізняється.  $F_A$ -центри термічно знебарвлюються при температурі  $T > 200$  К внаслідок перетворень:



$F_D$ -центри знебарвлюються при температурі  $T_r$  (температура ротації ДВД):

$$F_D = V_a^0 Me'V_a^\bullet \xrightleftharpoons[T_r]{KT} Me'V_a^0 V_a^\bullet = M_A^+. \quad (14)$$

Таким чином, при нагріванні повторно опромінених кристалів термоактиваційні перетворення відбуваються двостадійно (рис. 5, криві 2 відповідно для кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Li}$ ,  $\text{CaF}_2\text{-Na}$ ,  $\text{SrF}_2\text{-Na}$ ):

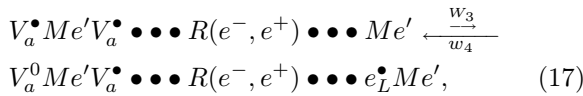
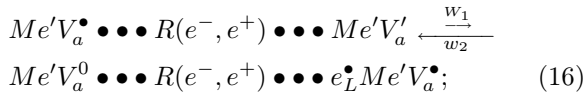
$$(F_A + F_D) \frac{KT}{T=T_r} (F_A + M_A^+) \frac{KT}{T>240\text{ K}} M_A^+. \quad (15)$$

Спектр поглинання повторно опромінених кристалів при  $T = 78\text{ K}$  є суперпозицією  $F_D$  і  $F_A$ -смуг поглинання (рис. 2, крива 1'). Після прогрівання вище від температури ротації ДВД спектр поглинання є суперпозицією  $F_A$  і  $M_A^+$ -смуг (крива 2'). Після прогрівання до 270 K в спектрі наведеного поглинання домінують  $M_A^+$ -смуги (крива 3').

#### IV. ТЕОРЕТИЧНІ РОЗРАХУНКИ

Виникнення радіаційного забарвлення в кристалах флюоритів є результатом локалізації створених радіацією вільних носіїв заряду на дорадіаційних точкових дефектах кристалічної ґратки. Із накопиченням у кристалах центрів забарвлення вступають у дію зворотні процеси: вільні носії заряду рекомбінують на центрах забарвлення, а відповідно дорадіаційні дефекти відновлюються. Тобто при рентгенівському опроміненні кристалів поряд із утворенням центрів забарвлення проявляється висвітлювальна дія рентгенівських променів. При довготривалому опроміненні кристалів (на стадії насичення забарвлення) встановлюється динамічна рівновага між процесами генерації центрів забарвлення та висвітлювальною дією рентгенівських променів.

Схематично ці процеси можна зобразити в такому вигляді:



де  $w_1$  — ймовірність утворення  $(F_A - V_{KD})$ -пари при розпаді електронного збудження в ґратці кристала;  $w_2$  — ймовірність анігіляції  $(F_A - V_{KD})$ -пари і відновлення ДВД в ґратці кристала;  $w_3$  — ймовірність утворення  $(F_D - V_{KA})$ -пари;  $w_4$  — ймовірність висвітлення  $(F_D - V_{KA})$ -пари.

Рівняння (16) і (17) є взаємнооберненими. Рівняння (16) описує процес радіаційного перетворення дефектів дипольного типу в заряджені центри забарвлення. А рівняння (17), навпаки, — описує перетворення заряджених точкових дефектів у центри забарвлення з дипольною структурою. Звідси випливає, що  $w_4 = w_1$ ,  $w_3 = w_2$ .

В одномірній моделі йонного кристала за методикою, описаною в працях [9, 13], розраховані радіаційні параметри кристалів  $\text{MeF}_2 - \text{Me}'$ . Результати розрахунків наведені в таблицях 1 і 2.

| $C$ , мол.% | $l$   | $w_1$ | $w_2$ | $F_A(1)/C_0$ |
|-------------|-------|-------|-------|--------------|
| 0.50        | $6a$  | 0.100 | 0.27  | 0.27         |
| 0.10        | $10a$ | 0.069 | 0.29  | 0.19         |
| 0.01        | $21a$ | 0.032 | 0.29  | 0.10         |

Таблиця 1. Радіаційні параметри кристалів  $\text{MeF}_2\text{-Me}'$ , опромінених при 78 K.

$C$  — концентрація  $\text{Me}'$ -йонів у ґратці кристала;  $C_0$  — концентрація пар диполів у ґратці кристала до його опромінення;  $C_0 = \frac{1}{2}C$ ;  $F_{A1}$  — концентрація  $(F_A - V_{KD})$ -пар центрів забарвлення після низькотемпературного опромінення;  $w_1$  і  $w_2$  — ймовірності утворення  $(F_A - V_{KD})$ -пари та її висвітлення відповідно.

| $C$ , мол.% | $l$   | $\frac{F_A(2)}{C_0}$ | $\frac{F_D(2)}{C_0}$ | $\frac{M_A^+(2)}{C_0}$ | $\frac{F_D(2)}{M_A^+(2)}$ | $\frac{M_A^+(2)}{M_A^+(1)}$ |
|-------------|-------|----------------------|----------------------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|
| 0.50        | $6a$  | 0.19                 | 0.19                 | 0.38                   | 0.50                      | 1.4                         |
| 0.10        | $10a$ | 0.15                 | 0.15                 | 0.30                   | 0.50                      | 1.6                         |
| 0.01        | $21a$ | 0.093                | 0.093                | 0.19                   | 0.50                      | 1.9                         |

Таблиця 2. Концентрація центрів забарвлення при повторному опроміненні кристала (попереднє опромінення кристала відбувалося при 78 K).

$F_A(2)$  — гранична концентрація  $F_A$ -центрів (стадія насичення забарвлення кристала);  $F_D(2)$  — гранична концентрація  $F_D$ -центрів;  $M_A^+(2)$  — гранична концентрація  $M_A^+$ -центрів при повторному опроміненні кристала;  $M_A^+(1)$  — гранична концентрація  $M_A^+$ -центрів при першому опроміненні кристала.

Із цих даних випливає:

- ймовірність утворення центрів забарвлення  $w_1$  залежить від концентрації домішково-вакансійних диполів: що менша концентрація ДВД (центрів забарвлення), то менша ймовірність локалізації на них носіїв заряду.

- незалежно від концентрації ДВД в кристалі  $w_1 < w_2$ . Причина цього явища очевидна: ймовірність захоплення носіїв заряду дефектами дипольного типу нижча порівняно з дефектами, які мають надлишковий щодо ґратки електричний заряд.

- гранична концентрація  $(F_A - V_{KD})$ -пар центрів забарвлення на стадії насичення при першому опроміненні  $C_1$  дорівнює:

$$F_A(1) = \frac{1}{2} \frac{w_1}{w_1 + w_2} C_0, \quad (18)$$

де  $C_0$  — концентрація диполів у кристалі перед його опроміненням.

Відповідно концентрація диполів у забарвленому кристалі становить величину:

$$C_D(1) = \frac{1}{2} \frac{w_2}{w_1 + w_2} C_0. \quad (19)$$

При повторному опроміненні знебарвленого кристала рентгенівськими променями граничні концентрації  $F_A(2)$  та  $F_D(2)$ -центрів забарвлення дорівнюють:

$$F_A(2) = \frac{w_1}{w_1 + w_2} C_D(1) = \frac{1}{2} \frac{w_1 w_2}{(w_1 + w_2)^2} C_0; \quad (20)$$

$$\begin{aligned} F_D(2) &= \frac{w_2}{w_1 + w_2} F_A(1) = \frac{w_2}{w_1 + w_2} \frac{1}{2} \frac{w_1}{w_1 + w_2} C_0 \\ &= \frac{1}{2} \frac{w_1 w_2}{(w_1 + w_2)^2} C_0. \end{aligned} \quad (21)$$

Отже, на стадії насичення граничні концентрації  $F_D(2)$  та  $F_A(1)$ -центрів забарвлення збігають за величиною.

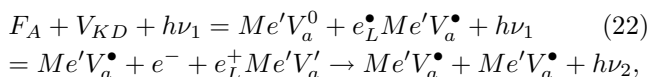
## V. ОБГОВОРЕННЯ

Виникнення радіаційного забарвлення в кристалах флюоритів, легованих лужними металами, є результатом локалізації створених радіацією вільних носіїв заряду на ДВД (рівняння 1). Унаслідок рентгенівського опромінення кристала пара ДВД перетворюється в  $(F_A - V_{KD})$ -комплементарну пару центрів забарвлення. Щоб відновити дорадіаційний стан кристала (зруйнувати центри забарвлення і відновити ДВД), потрібно вивільнити з пасток (із ДВД) носії заряду. Знебарвлення кристала відбувається при його нагріванні. Під час нагрівання відбувається термоактиваційне вивільнення дірок (електронів) із наступною їх рекомбінацією на електронних (діркових) центрах забарвлення. Унаслідок електронно-діркової рекомбінації потенційна енергія кристалічної ґратки відновлюється, релаксація енергії супроводжується термічним висвічуванням.

Специфіку радіаційних процесів у кристалах флюоритів зумовлює та обставина, що в цьому класі кристалів електронно-дірковій релаксації передують йонна релаксація — спостерігається термоактиваційний відхід аніонної вакансії від діркового центра з наступною локалізацією на електронному центрі (рівняння 2). При йонній релаксації центри забарвлення не зникають, а змінюють лише свою структуру: відбувається термоактиваційне перетворення електрично заряджених  $(F_A$  і  $V_{KD})$ -центрів в  $M_A^+$  і  $V_{KA}$ -центри (центри забарвлення дипольного типу).

Інший спосіб знебарвити кристал — опромінити світлом у смугах поглинання електронних центрів забарвлення. Специфіка оптично стимульованої електронно-діркової рекомбінації в кристалах флюоритів полягає в тому, що результат знебарвлення залежить від структури центрів, які ми знебарвлюємо.

Якщо ж оптично знебарвлюється кристал, що містить  $(F_A - V_{KD})$ -центри, то знебарвлений кристал відновлює структуру дефектів, яку мала ґратка кристала до опромінення:

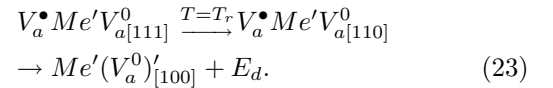


де  $h\nu_1$  — енергія поглинутого світла кристала;  $h\nu_2$  — енергія кванта свічення кристала.

Якщо оптично знебарвлювати центри дипольного типу (рівняння 4), то ґратка знебарвленого кристала поряд із ДВД містить заряджені точкові дефекти ( $Me'$ -йони та  $V_a^\bullet Me'V_a^\bullet$ -бівакансійні комплекси). Відновити початкову структуру дефектів, що існували в кристалі до його опромінення, можна, прогрівуючи кристал до температури вище від 250 К (рівняння 7 і 8, рис. 4, крива 2).

У цій роботі вперше досліджено радіаційні процеси в попередньо опромінені і в оптично знебарвлених кристалах, тобто досліджені кристали, які, крім дефектів дипольного типу, містять електрично заряджені  $Me'$  і  $V_a^\bullet Me'V_a^\bullet$ -дефекти. У таких кристалах паралельно відбуваються радіаційні процеси, що зумовлюють виникнення як  $F_A - V_{KD}$ , так і  $F_D - V_{KA}$ -комплементарних пар (рівняння 1 і 12).

Результати, наведені на рис. 2 і 5, свідчать, що в повторно опромінені кристалах, крім  $F_A$  генеруються  $F_D$ -центри. Нові  $F_D$ -центри утворюються внаслідок локалізації електрона на бівакансійному комплексі (рівняння 12) і виникають лише при повторному опроміненні кристала. Спектри поглинання  $F_A$  і  $F_D$ -центрів практично збігаються (рис. 2, криві 1 і 1'). Суттєва відмінність між ними полягає в їхній термічній стабільності. Термоіндуковані  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються при температурах більших від 200 К, за схемою, описаною рівнянням 2.  $F_D \rightarrow M_A^+$ -перетворення відбуваються при  $T = T_r$  ( $T_r$  — температура ротації ДВД):



## VI. ВИСНОВКИ

При повторному опроміненні кристалів відбувається локалізація носіїв заряду як на диполях, так і на заряджених дефектах. Внесок кожного з механізмів у сумарне забарвлення кристала залежить від концентрації дефектів та ймовірностей утворення центрів забарвлення при розпаді електронно-діркової пари та ймовірності висвітлювальної дії рентгенівських променів. Як показали теоретичні розрахунки, у повторно опромінені кристалах концентрація  $F_A$  і  $F_D$ -центрів збігається за величиною, що узгоджується з експериментальними результатами. Через це сумарна концентрація центрів забарвлення в повторно опромінені кристалах в  $1,4 \div 1,9$  разів більша, ніж при першому опроміненні. Наведені теоретичні розрахунки й експериментальні дані свідчать, що радіаційна чутливість кристалів флюориту визначається не тільки концентрацією дорадіаційних дефектів, а й їхнім зарядовим станом. Попереднім опроміненням й наступним знебарвленням можна суттєво збільшити радіаційну чутливість кристалів.

- 
- [1] A. Smakula. Phys. Rev. **77**, 408 (1950).  
 [2] W. Hayes, A.M. Stoneham, (Oxford, Clarendon Press, 1974).  
 [3] R. Rauh. Phys. Stat. Sol. (b) **123**, 93 (1984).  
 [4] A. Hamidiya, J. Margerie. Phys. Stat. Sol. **141**, 391 (1987).  
 [5] В. А. Архангельская, А. С. Шеулин, Опт. спектроскоп. **70**, 1242 (1991).  
 [6] З. П. Чорний, Г. А. Шур, С. И. Качан, С. П. Дубельт, Изв. вузов: сер. физ. **6**, 116 (1988).  
 [7] З. П. Чорний, Журн. фіз. досл. **3**, 513 (1999).  
 [8] Z. P. Chornij, Phys. Status Solidi **223(b)**, 757 (2001).  
 [9] З. П. Чорний, С. И. Качан. Физ. тверд. тела **48**, 239 (2006).  
 [10] Z. P. Chornij, I. B. Pirko, V. M. Salapak, Func. Mater. **18**, 206 (2011).  
 [11] З. П. Чорний, І. Б. Пірко, В. М. Салапак, М. В. Дячук, Наук. вісн. УкрДЛТУ **15.1**, 170 (2005).  
 [12] З. П. Чорний, С. І. Качан, І. Б. Пірко, В. М. Салапак, Вісн. НУ "Львівська політехніка": Електроніка **532**, 90 (2005).  
 [13] З. П. Чорний, В. М. Салапак, І. Б. Пірко, С. І. Качан, Т. М. Кушнір, Вісн. НУ "Львівська політехніка": Електроніка **482**, 135 (2003).

### *F<sub>D</sub>*-CENTERS IN FLUORITE CRYSTALS DOPED WITH ALKALI METALS

Z. P. Chornij<sup>1</sup>, I. B. Pirko<sup>2</sup>, V. M. Salapak<sup>1</sup>, M. R. Panasyuk<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Physics, National Forestry University of Ukraine, 103 Gen. Chuprynky St., Lviv, UA-79057, Ukraine*

<sup>2</sup>*Department of Computer Engineering and Modeling Processes, National Forestry University of Ukraine, 103, Gen. Chuprynky St., Lviv, UA-79057, Ukraine*

<sup>3</sup>*Scientific-Technical and Education Centre of Low Temperature Studies, Ivan Franko National University of Lviv, 50, Drahomanov St., Lviv, UA-79005, Ukraine*

In fluorite crystals doped with alkali metals a new electronic *F<sub>D</sub>*-center colouring has been discovered. This center is an *F*-center located in the vicinity of the impurity vacancy dipole. The *F<sub>D</sub>*-center occurs in the repeated exposure of optically discoloured crystals in *M<sub>A</sub><sup>+</sup>*-lines of absorption and is formed due to the localization of zone electrons in the band of two vacancy complexes:  $e^- + V_a^\bullet Me'V_a^\bullet \rightarrow V_a^0 Me'V_a^\bullet$  where  $e^-$  is a band electron;  $V_a^\bullet$  is an anion vacancy;  $Me'$  is an alkali metal ion;  $V_a^0$  is an *F*-center;  $V_a^0 Me'V_a^\bullet$  is an *F<sub>D</sub>*-center.

*F<sub>D</sub>*-centers are thermally stable at the temperatures of  $T < T_r$  ( $T_r$  is the temperature rotation IVD). At  $T > T_r$  *F<sub>D</sub>*-centers are transformed into *M<sub>A</sub><sup>+</sup>*-centers:  $V_a^0 Me'V_a^\bullet \xrightarrow[T \approx T_r]{KT} Me'V_a^\bullet V_a^0 = M_A^+$ .