

Вони свідчать про те, що за граничними напруженнями на згин зразки ZnSe матричного типу є гіршими від монокристалічних, але переважають за цим параметром полікристалічний ZnSe та кераміку КО-4.

Порівняння оптичних, теплофізичних і механічних властивостей зразків ZnSe, які отримані різними технологічними способами, свідчить про те, що селенід цинку матричного типу можна з успіхом використовувати як елемент прохідної оптики ІЧ-діапазону.

1. Glass A.J., Guenther A.H., Newman D. *Laser-induced damage in optical materials: eleventh ASTM Symposium // Appl Opt* 1980 19 v. 14. P. 2375-2397. 2. Karlov N.V., Sisakjan E.V. *Optical materials for a CO<sub>2</sub>-laser // Izv. AN SSSR, ser. fiz.* 1980. 44. № 8. P. 1631-1638. 3. Kosoboutski P.S., Kijak D.K., Bibikov R. *Investigation of the thermochemical reaction in ZnSe crystals from action by infrared light // Radiation Effects and Defects in Solids.* 1995. 137. P. 39-43. 4. Bunin V.W., Kirichenko N.A., Luk'janchuk D.S. *The thermochemical action of the lasers radiation // UFN (Russia).* 138. 1982. P. 145-194. 5. Білинський Ю.М., Калуш О.З., Лахоцький Т.В., Лозуш О.І., Юречко Р.Я. Керування розмірами зерен при осадженні селеніду цинку з газової фази. *Вісн. ДУ "Львівська політехніка" "Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки".* № 362. 1999. С. 115-117. 6. Водозазский П.В, Кияк Б.Р., Мацко М.Г. и др. О поверхностном характере допороговых термоструктурных измерений ZnSe под действием непрерывного излучения с  $\lambda = 10,6$  мкм // *Украинский физический журнал* 1983. Т. 28. № 4. С. 625-627.

УДК 535.343.2

С.І. Качан

Національний університет «Львівська політехніка»,  
кафедра техногенно-екологічної безпеки

## **R<sub>A</sub><sup>+</sup>-ЦЕНТРИ В КРИСТАЛАХ ФЛЮОРИТУ. МЕХАНІЗМ УТВОРЕННЯ**

© Качан С.І., 2001

**Запропоновано механізм утворення високотемпературних центрів забарвлення (R<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів) в кристалах CaF<sub>2</sub>-Me<sup>+</sup> внаслідок локалізації рухливих F-центрів біля ще стабільних при цих температурах M<sub>A</sub><sup>+</sup>-центрів забарвлення. Виявлено, що R<sub>A</sub><sup>+</sup>-центри утворюються в кристалах, легованих лужними домішками, іонний розмір яких менший від катіона основи.**

**In work offered mechanism of making the high-temperature colour center (R<sub>A</sub><sup>+</sup>-center) in CaF<sub>2</sub>-Me<sup>+</sup>. Crystals in consequence of localizations rolling F-center near else stable under these temperatures M<sub>A</sub><sup>+</sup> colour centres. Detemined, that R<sub>A</sub><sup>+</sup>-centres are formed in crystals, doped alkali admixtures, ion size which smaller from cation basis.**

Починаючи із робіт Смакули [1,2] і протягом останніх трьох десятиліть забарвлені кристали CaF<sub>2</sub> є об'єктом інтенсивних досліджень. Крім чисто наукового інтересу, важливим є практичний аспект їх застосування: забарвлені кристали флюориту є перспективними матеріалами для квантової електроніки [3,4].

## 1. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ

Структура генерованих радіацією центрів забарвлення в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$ , де  $\text{Me}^+$  – це іони лужних металів ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ) визначається температурою опромінення. При низькотемпературному опроміненні в легованих кристалах флюориту генеруються збуджені центри забарвлення (типу  $F_A$ ), а при високих температурах переважають агрегатні центри забарвлення.

Аналізуючи літературні і наші експериментальні дані [4-14], можна виділити три температурні ділянки забарвлення: низькотемпературну, ділянку проміжних температур і високотемпературну. Критерієм такого розділу є температура реорієнтації ( $T_r$ ) і дисоціації ( $T_d$ ) домішково-вакансійних диполів (ДВД), які утворюються внаслідок входження одновалентних домішок в ґратку кристала  $\text{CaF}_2$  на місце двовалентного іона  $\text{Ca}$  з утворенням фторної вакансії (див. модель  $F_A^+$ -центра (ДВД) на рис. 1) в околі домішкового іона.

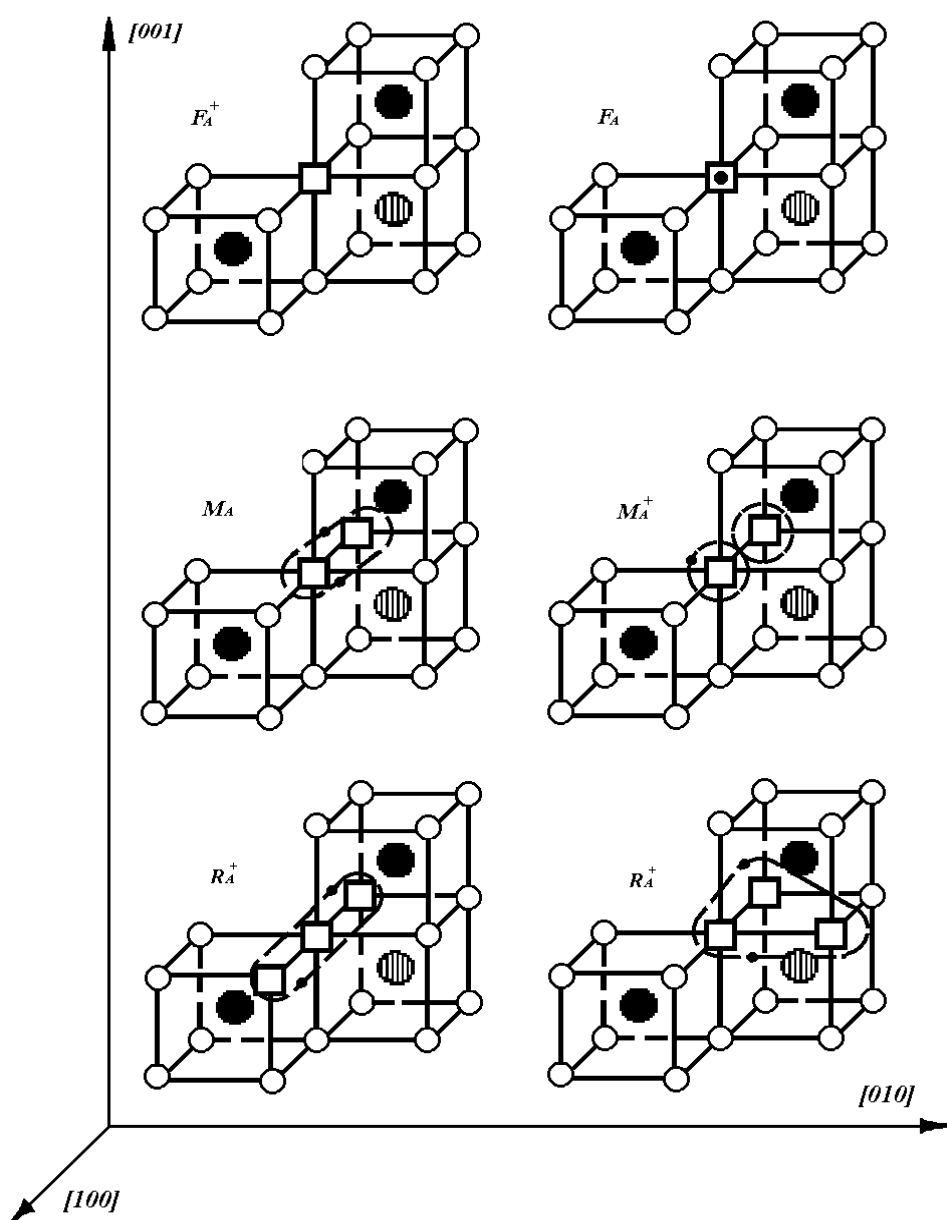


Рис. 1. Моделі електронних центрів забарвлення в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$

Низькотемпературна ділянка забарвлення – це ділянка температур  $T < T_2$ , проміжна ділянка містить температурний діапазон  $T_2 < T < T_d$  і високотемпературна – це ділянка  $T > T_d$ . В кожній із вказаних ділянок температур переважає один тип електронних центрів забарвлення.

У спектрах наведеного поглинання кристалів  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$ , опромінених при низьких температурах, спостерігаються дублетні смуги поглинання ( $F_{A1}$ - і  $F_{A2}$ -смуги), зумовлені  $F_A$ -центрами [5]. Короткохвильова  $F_{A2}$ -компонента представляє смугу поглинання, яка приблизно збігається за довжиною хвилі з поглинанням незбуреного F-центра (область 300 нм). Довгохвильова  $F_{A1}$ -компонента чутлива до виду домішкового іона (область 400-460 нм). Модель  $F_A$ -центру наведена на рис. 1.

Спектри поглинання кристалів, опромінених при  $T = 200 \div 350$  К, містять три основні смуги, що належать одному і тому ж  $M^+_A$ -центру забарвлення. Причому оптична густина довгохвильових  $M^+_{A1}$  компонент і площі під ними збігаються за величиною. Оптична густина УФ-компоненти (ділянка 300 – 340 нм) значно нижча і її значення суттєво залежить від типу домішки. Модель  $M^+_A$ -центру зображено на рис. 1.

Оптична густина в довгохвильовому поглинанні  $R^+_A$ -центрів значно вища, ніж в УФ-смугах поглинання. Ефективність утворення  $R^+_A$ -центрів залежить від типу домішкового іона, а саме:  $R^+_A$ -центри утворюються тільки в кристалах, легованих іонами  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  і вони відсутні в кристалах, легованих іонами, радіуси яких перевищують радіус катіона основи (тобто в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-K}^+$  і  $\text{CaF}_2\text{-Rb}^+$ ). Моделі  $R^+_A$ -центрів представлені на рис. 1.

Спектральне розміщення максимумів смуг поглинання електронних центрів забарвлення в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$  наведено в таблиці.

Спектральне розміщення максимумів смуг поглинання (в еВ)  
електронних центрів забарвлення ( $F_A$ ,  $M^+_A$ ) в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$   
і їх напівширина  $\Delta\epsilon$  (в еВ)

| Смуга \ Кристал |                  | $\text{CaF}_2\text{-Li}^+$ | $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ | $\text{CaF}_2\text{-K}^+$ | $\text{CaF}_2\text{-Rb}^+$ |
|-----------------|------------------|----------------------------|----------------------------|---------------------------|----------------------------|
| $F_{A1}$        | $\epsilon$       | 2,71                       | 2,85                       | 3,10                      | 2,70                       |
|                 | $\Delta\epsilon$ | 0,25                       | 0,28                       | -                         | 0,32                       |
| $F_{A2}$        | $\epsilon$       | 3,14                       | 3,18                       | 3,20                      | 3,18                       |
|                 | $\Delta\epsilon$ | 0,56                       | 0,58                       | -                         | 0,42                       |
| $M^+_{A1}$      | $\epsilon$       | 1,97                       | 2,03                       | 2,30                      | 2,38                       |
|                 | $\Delta\epsilon$ | 0,28                       | 0,23                       | 0,19                      | 0,36                       |
| $M^+_{A2}$      | $\epsilon$       | 3,18                       | 3,22                       | 2,74                      | 3,54                       |
|                 | $\Delta\epsilon$ | 0,31                       | 0,28                       | 0,19                      | 0,46                       |
| $M^+_{A3}$      | $\epsilon$       | 3,35                       | 3,76                       | 4,13                      | -                          |
|                 | $\Delta\epsilon$ | -                          | 0,22                       | 0,25                      | -                          |

Спектри поглинання  $R^+_A$ -центрів в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-Me}^+$  наведені на рис. 2.

Якщо опромінені при кімнатній температурі кристали, леговані іонами  $\text{Li}^+$  чи  $\text{Na}^+$ , прогріти до температур порядку 370К чи опромінювати при цих температурах, то в спектрах наведеного поглинання будуть домінувати дві смуги з максимумами в області 500 нм і 320 нм (рис. 2). Дослідження магнітного кругового дихроїзму в смугах поглинання даних центрів забарвлення вказують на те, що центр діаманітний, тобто має парну кіль-

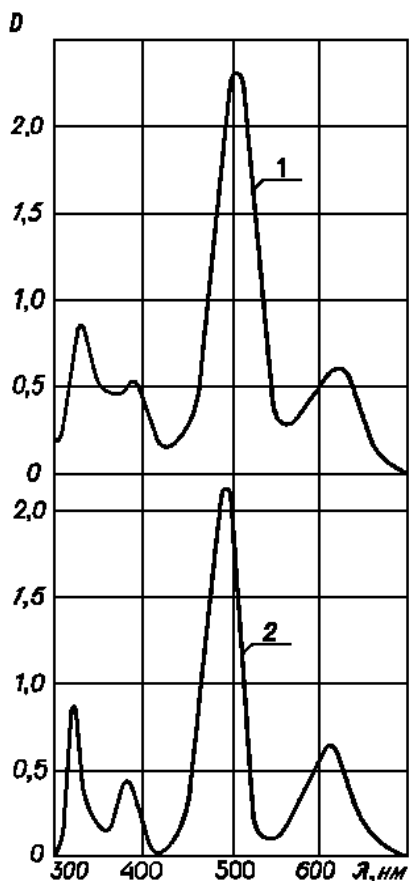


Рис. 2. Спектри поглинання  $R_A^+$ -центрів забарвлення у кристалах:  
1 –  $CaF_2-Li^+$ ; 2 –  $CaF_2-Na^+$

кість електронів [15]. Однак цих даних недостатньо для однозначної ідентифікації центрів забарвлення, що утворюються в фотохімічно забарвлених кристалах флюориту при високих температурах. В літературі пропонуються дві моделі центра:

– Раух [6] і Архангельська [7-9] на основі досліджень поляризованої люмінесценції пропонують як центри забарвлення, що відповідають за смуги поглинання в області 320 і 500 нм,  $R_A^+$ -центри (рис. 1);

– Дюланг та ін. [15], виходячи із діамантних властивостей центра, пропонують як модель  $M_A$ -центр (див. модель на рис. 1).

Оскільки в легованих кристалах флюориту  $M_A$  і  $R_A^+$ -центри являють собою відповідно дві і три поруч розміщені вздовж  $\langle 100 \rangle$ -кристалографічних напрямків вакансії фтору, що захопили два електрони, то магнітні чи оптичні поляризаційні дослідження не можуть бути критерієм правильності вибраної моделі.

Додаткові відомості про структуру високотемпературних центрів забарвлення можна отримати, досліджуючи кінетику їх утворення.

На рис. 3 і 4 наведені результати, що дають загальну картину термічних перетворень електронних

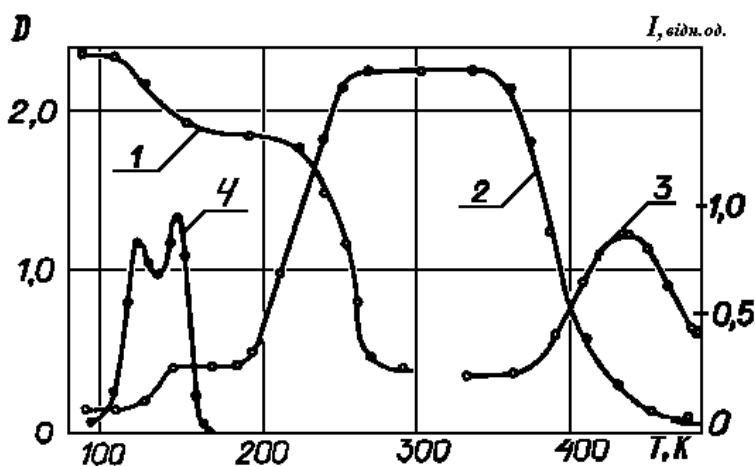


Рис. 3. Загальна картина термостимульованих процесів при прогріві опромінених при 80 К кристалів  $CaF_2-Li^+$ :  
1 – крива термознебарвлення  $F_A$ -центрів; 2 – крива наростання оптичної густини в  $M_A^+$ -смугі поглинання та її термознебарвлення;  
3 – крива наростання оптичної густини в  $R_A^+$ -смугі поглинання та її термознебарвлення; 4 – крива термовисвічування.

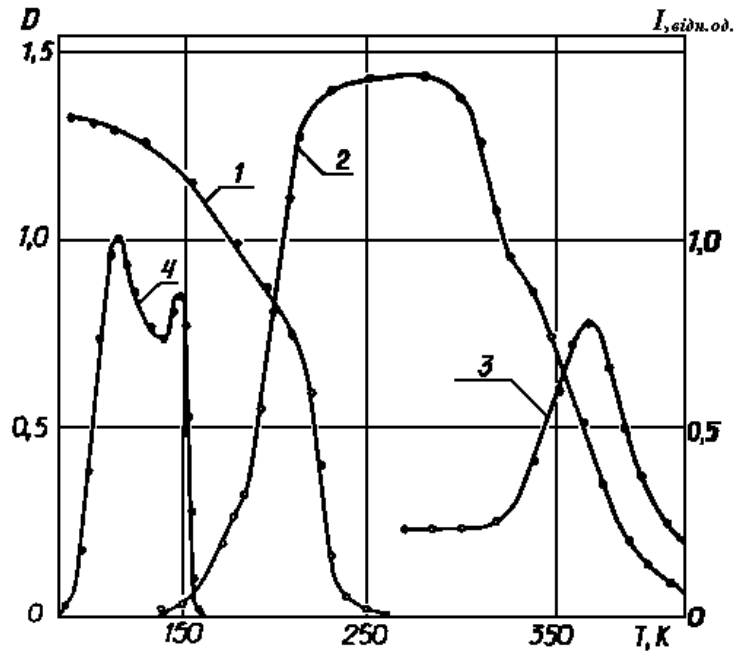


Рис. 4. Загальна картина термостимульованих процесів при прогріві опромінених при 80 К кристалів в  $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ :  
 1 — крива термознебарвлення  $F_A$ -центрів; 2 — крива наростання оптичної густини в  $M_A^+$ -смугі поглинання та її термознебарвлення;  
 3 — крива наростання оптичної густини в  $R_A^+$ -смугі поглинання та її термознебарвлення; 4 — крива термовисвічування.

центрів забарвлення у фотохімічно забарвлених кристалах флюориту. Температура опромінення зразків – 80 К, швидкість нагрівання  $\beta = 0,1$  К/с. За міру відносної концентрації центрів забарвлення приймаємо оптичні густини в смугах поглинання відповідних центрів:  $F_{A1}$  (кр. 1),  $M_A^+$  (кр. 2),  $R_A^+$  (кр. 3). Оскільки в процесі нагрівання опромінених кристалів відбувається часткове знебарвлення електронних центрів забарвлення внаслідок рекомбінаційних процесів, на рис. 3 і 4 (кр. 4) наведені криві термічного висвічування.

Оскільки  $F_A \rightarrow M_A^+$  перетворення детально досліджені у [11], знебарвлення  $M_A^+$ -центрів у [13], зупинимось на аналізі утворення високотемпературних центрів забарвлення ( $R_A^+$ -центрів).

Із результатів, наведених на рис. 3 і 4, констатуємо:

–  $R_A^+$ -центри утворюються в кристалах, легованих іонами  $\text{Li}^+$  і  $\text{Na}^+$  і відсутні в кристалах  $\text{CaF}_2\text{-K}^+$  і  $\text{CaF}_2\text{-Rb}^+$ , тобто вони утворюються у тому випадку, коли іонний радіус домішки менший за іонний радіус катіона основи.

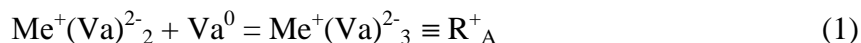
– криві наростання  $R_A^+$ -центрів лежать в температурному інтервалі термознебарвлення  $M_A^+$ -центрів.

– концентрація  $R_A^+$ -центрів зростає на фоні часткового знебарвлення кристалу, що є специфічним для фотохімічно забарвлених кристалів  $\text{CaF}_2$  (в адитивно забарвлених кристалах  $M_A^+ \rightarrow R_A^+$  перетворення відбуваються без зміни сумарної концентрації електронних центрів забарвлення).

## 2. ОБГОВОРЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Механізм утворення  $R^+_A$ -центрів вперше був запропонований Архангельською.

Згідно з [8,9],  $R^+_A$ -центр утворюється в результаті захоплення рухливої аніонної вакансії на  $M_A$ -центрі:



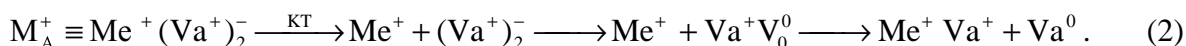
Енергія активації для реакції (1) згідно з [8,9] становить 0,4-0,5 еВ, що відповідає енергії міграції вільної вакансії фтору в кристалах  $CaF_2$ . Пропонований Архангельською механізм утворення  $R^+_A$ -центрів викликає певні заперечення:

– по-перше, вихідним центром забарвлення, на яких формуються  $R^+_A$ -центри, Архангельська вважає  $M_A$ -структуру, що протирічить результатам досліджень магнітного кругового дихроїзму [15] і виявленій лінійній залежності між концентраціями  $F_A$  і  $M^+_A$ -центрів [11];

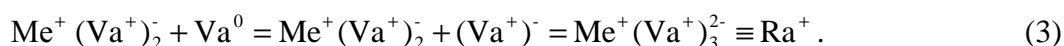
– по-друге, згідно з Архангельською, в утворенні  $R^+_A$ -центрів беруть участь неасоційовані з домішкою вакансії фтору (енергія активації 0,4 – 0,5 еВ), а за даними [11,13] енергія процесу утворення  $R^+_A$ -центрів становить 1,1-1,2 еВ, тобто відповідає енергії активації термічного руйнування домішково-вакансійних диполів  $Me^+Va^+$  [16] (1,0 – 1,1 еВ).

Із врахуванням отриманих експериментальних результатів, а також представлень, розвинутих в роботах [11,17], переважаючим є такий механізм утворення  $R^+_A$ -центрів.

В області температур  $T > 350$  К в кристалах  $CaF_2-Me^+$  розпадаються структурні дефекти, зв'язані з домішкою кулонівськими силами взаємодії [18,19] ( $M^+_A$ -центрів, домішково-вакансійних диполів та ін.):



Рухливі F-центри локалізуються на  $M^+_A$ -центрах, утворюючи  $R^+_A$ -центри:



Ефективність протікання реакції (3) залежить від її енергетичного виходу. Можна передбачити, що подібно до інших іонних сполук [20], агрегація електронних центрів забарвлення супроводжується зменшенням потенціальної енергії ґратки аристалу  $CaF_2$ . Не виключено, що суттєвий вплив на енергетику  $M^+_A \rightarrow R^+_A$  перетворення має розмір домішкового іона і подібно до того, як це має місце в лужно-галогідних кристалах, агрегація електронних центрів забарвлення відбувається лише біля тих домішок, іонний радіус яких менший за іонний радіус катіона основи [21], що дійсно і спостерігається на практиці.

Оскільки для квантової електроніки як активне середовище застосовують кристали  $CaF_2$ , що містять  $M^+_A$ -центри, то розкриття механізму  $M^+_A \rightarrow R^+_A$  перетворень відкриває шлях до створення стабільних  $M^+_A$ -центрів забарвлення.

1. Smakula A. *Color Center in Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals* // *Phys. Rev.* 1950. V. 77. № 4. P. 408-409. 2. Scouler W. J., Smakula A. *Coloration of Pure and Doped Calcium Fluoride crystals at 20 °C and 190 °C* // *Phys. Rev.* 1969. V. 120. № 4. P. 1154-1162.

3. Kaminski A.A., *Today and Tomorrow of Laser crystal physics // Phys. Stat. Sol. (a) 1995. V. 148. № 1. P. 9-79.*
4. Архангельская В. А. Центры окраски в ионных кристаллах. Итоги и перспективы практического использования // *Тр. ГОИ. 1983. № 52. С. 34-44.*
5. Лисицин В.М., Штанько В.Ф.  $F_A$ -центры в  $CaF_2-NaF$  // *Опт. И спектр. 1977. Т. 42. № 4. С. 760-761.*
6. Paux P. Фотолюминесценция центров окраски в кристаллах щелочноземельных фторидов // *Изв. АН СССР, сер. физика. 1973. Т. 37. № 3. С. 595-598.*
7. Архангельская В.А. Люминесценция, термо- и фотохимия возмущенных центров окраски в кристаллах типа флюорита со щелочными примесями // *Изв. АН СССР, сер. Физика. 1982. Т. 46. № 2. С. 295-299.*
8. Архангельская В.А., Щеулин А.С. Механизм термического разрушения  $M_A$ -центров окраски в кристаллах типа флюорита // *Опт. и спектр. 1981. Т. 50. в.6. С. 1142-1147.*
9. Архангельская В.А., Щеулин А.С. Структура и спектроскопические свойства возмущенных  $M_A$ -центров в кристаллах типа флюорита со щелочными катионами // *Опт. и спектр. 1984. Т. 57. Вып. 5. С. 847-852.*
10.  $F_A$ -центры в кристаллах  $CaF_2$ , легированных кислородом / С.П. Дубельт, С.И. Качан, Н.А. Цаль, З.П. Чорний // *Вест. Львовского ун-та, сер. физика. 1987. Вып. 21. С. 19-23.*
11. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Дубельт С.П.  $F_A \rightarrow M^+_A$ -перетворення у кристалах  $CaF_2-Me^+$  // *Вісн. ДУ «Львівська політехніка». Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. 2000. № 393. С. 25-28.*
12. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М. Фотоіндукований дихроїзм  $M^+_A$ -смуг поглинання в кристалах  $CaF_2-Me^+$  // *Вісн. ДУ «Львівська політехніка». Електроніка. 1998. С. 102-112.*
13. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М. Термічний відпал  $M^+_A$ -центрів у кристалах  $CaF_2-Me^+$  // *Вісн. ДУ «Львівська політехніка». Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки. 1998. № 362. С. 87-93.*
14. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Кульчицький А.Д. Термо- та фотоіндуковані перетворення центрів забарвлення у кристалах  $SrCl-Me^+$  // *Вісн. ДУ «Львівська політехніка». Електроніка. 2000. № 401. С. 73-78.*
15. Doulan J.L., Margerie J., Martin-brunetiere F. Magnetic circular dichroism of colour center in  $CaF_2:Na$  // *J. Phys. Let. 1983. V. 44. № 10. P. L375-L385.*
16. Ионные термотоки в кристаллах  $CaF_2-Me^+$  и  $CaF_2-O^2$  / З.П. Чорний, С.И. Качан, Г.А. Щур, С.П. Дубельт. Львов, 1987. Деп. в Укр. НИИНТИ 08.01.87, №283-87 Ук.
17. An experimental and Theoretical Study of Crystal Of Calcium Fluoride Doped with Alkali Metal Cations / P.W.M. Jakobs, S.H.Ong, A.V. Chadwik, V.M.Carr // *J. Sol. St. Chem. 1980. V. 33. № 2. P. 159-167.*
18. Rabi B. G., Ramasamy S. Status of Study of color centers in calcium fluoride // *Int. Journ. Mod. Phys. (B.) 1992. V. 6. № 17. P. 2809-2835.*
19. Den Hartog H. W. Defekt structure of cubic solid-solution of alkaline-earth and rare earth fluorides // *Rad. Eff. And def. In solids 1996. V. 139. № 2, h. 125-145.*
20. Compton W. D. and Schneider I. Optical and Thermal properties of F-and F-aggregate Center in Alkali Halide Crystals // *Sol. State Phys. 1964. V. 16. № 1. P. 121-126.*
21. Collins C. and Schneider I. Optical and Thermal properties of F-and F-aggregate Center in KF // *J. Phys. Chem. Sol. 1976. V.37. № 10. P. 917-924.*