

УДК 535.343.2

С.І. Качан\*, І.Б. Пірко, В.М. Салапак, З.П. Чорній

\*Національний університет "Львівська політехніка",

кафедра техногенно-екологічної безпеки;

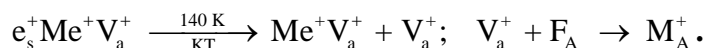
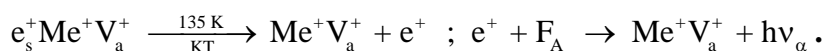
Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики

## ДІРКОВИЙ ТА ІОННИЙ МЕХАНІЗМИ РОЗПАДУ $V_{KD}$ -ЦЕНТРІВ В КРИСТАЛАХ $SrCl_2$ -К

© Качан С.І., Пірко І.Б., Салапак В.М., Чорній З.П., 2003

Досліджено термоіндуковані перетворення діркових та електронних центрів забарвлення в кристалах  $SrCl_2$ -К.

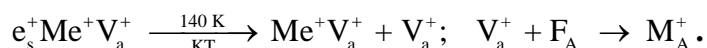
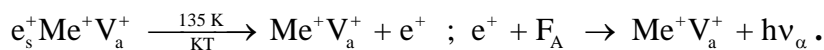
Вивчена роль  $V_{KD}$ -центрів ( $e_s^+Me^+V_a^+$ -центри) у таких процесах:



Перша реакція описує процес знебарвлення кристала, друга реакція зумовлює  $F_A \rightarrow M_A^+$ -перетворення.

Thermoinductive conversions of hole and electronic centres of colouring in  $SrCl_2$ -K-crystals are investigated.

The role of  $V_{KD}$ -centres ( $e_s^+Me^+V_a^+$ -centres) in given processes is studied:



The first reaction describes the process of decolouring of crystal, the second reaction causes  $F_A \rightarrow M_A^+$  conversions.

### Вступ

Поряд з лужногалоїдними кристалами (ЛГК) кристали флюоритів використовують як модельні об'єкти при дослідженні структури електронних і діркових центрів забарвлення і механізму їх генерації. На відміну від ЛГК стабільні центри в чистих кристалах флюоритів під дією радіації не утворюються [1]. Кристали флюоритів набувають радіаційної чутливості, якщо їх легувати домішками лужних металів. Лужні метали входять в ґратку кристалів флюоритів у вигляді домішково-вакансійних диполів (ДВД) типу  $Me^+V_a^+$  [2]. Структура електронних центрів забарвлення в легованих кристалах флюоритів залежить від температури, при якій опромінюється кристал. Якщо кристали опромінювати при низьких температурах, коли іонні процеси заморожені, утворюються  $F_A$ -центри. Якщо кристали опромінювати при наявності іонного переносу, то радіація генерує  $M_A^+$ -центри. Вважається, що утворення  $M_A^+$ -центрів є результатом захоплення  $F_A$ -центрами аніонних вакансій. Температура опромінення зразка визначає структуру діркових центрів забарвлення в кристалах флюоритів. Як показано в роботах [1–3], при нагріванні радіаційно забарвлених кристалів  $SrCl_2$ -К послідовно відбуваються термоіндуковані перетворення діркових центрів

забарвлення за схемою:  $V_K \rightarrow V_{KD} \rightarrow V_{KA}$ , що є результатом захоплення мобільних дірок домішково-вакансійними диполями та іонами лужних металів [3]. Отже, термоіндуковані перетворення електронних центрів забарвлення зумовлені іонними процесами, а діркових – захопленням мобільних дірок на ДВД та  $Me^+$ -іонах.

У цій роботі показано, що серед сукупності центрів забарвлення єдиними центрами забарвлення, що беруть участь як в іонних, так і в діркових процесах, є  $V_{KD}$ -центри.

### Вибір об'єктів та методика експерименту

Серед сукупності кристалів зі структурою флюориту як об'єкти досліджень нами вибрані кристали  $SrCl_2-K$ . Перевага цих об'єктів над іншими кристалами (зокрема фторидів лужних земель) полягає у відносній легкості синтезу кристалів  $SrCl_2$ , нижчій, порівняно з фторидами, енергії активації руху дірок та аніонних вакансій та наявності в спектрах наведеного поглинання потужних смуг поглинання  $V_K, V_{KD}, V_{KA}$ -центрів. Вимірні зразки являли собою монокристалічні пластинки розміром  $10 \times 10 \times 1$  мм<sup>3</sup>, викоті в площині сколу кристала. Досліджувалися результати синхронних вимірювань термостимульованої люмінесценції (ТСЛ) і термостимульованої провідності (ТСП), спектри наведеного поглинання (СНП), опромінені рентгенівськими променями кристали та їх зміна при імпульсному прогріванні зразків, синхронні вимірювання кривих ТСЛ і зміна оптичної густини в максимумах  $F_A$  і  $M_A^+$ -смуг поглинання.

Методика вимірювання вказаних фізичних величин описана в попередніх роботах [4–6].

### Експериментальні результати

На рис.1. наведено результати синхронних вимірювань кривих ТСП (рис. 1, крива 1) і ТСЛ (рис. 1, крива 2) кристалів  $SrCl_2-K$ .

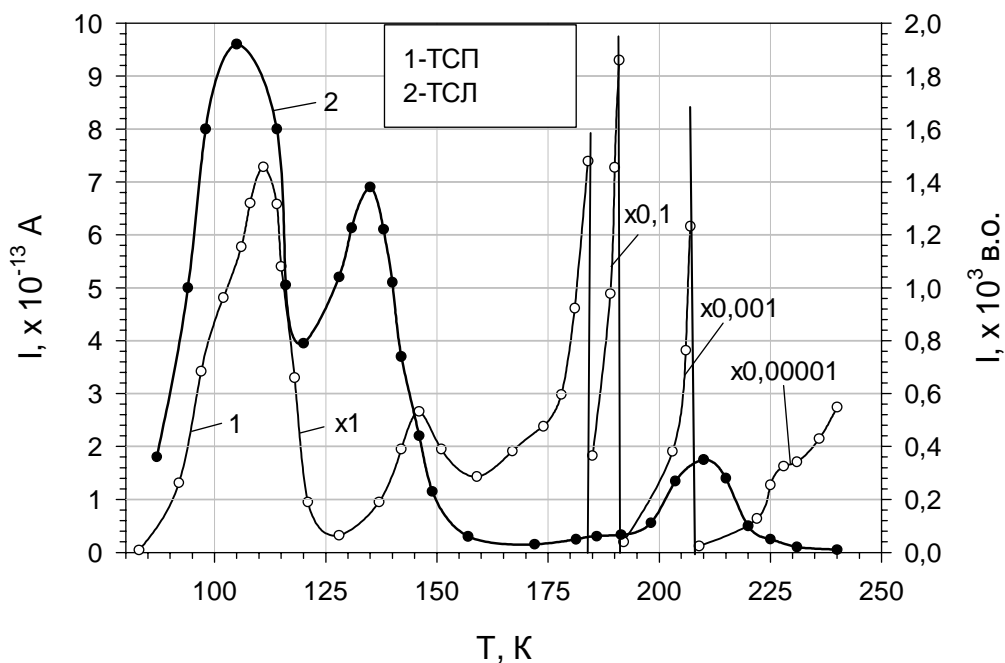


Рис. 1. Спектри ТСП (1) і ТСЛ (2) кристала  $SrCl_2-K$ , опроміненого рентгенівськими променями при  $T=80$  К, вимірювання ТСП і ТСЛ проведені синхронно

На кривих ТСЛ (рис. 1, крива 2) спостерігаються три основні максимуми: низькотемпературний в області 105 К, який обумовлений 90-ю міграцією  $V_K$ -центрів [3], максимуми при 135 К і 210 К, які відповідно обумовлені термоіндукованим розпадом  $V_{KD}$  і  $V_{KA}$ -центрів [3]. На термограмах ТСП (рис. 1, крива 1) в області першого піка ТСЛ чітко проявляються два максимуми провідності (110 і 112 К). Перший максимум зумовлений міграцією  $V_K$ -центрів, другий за температурою збігається з максимумом струмів дипольної релаксації ДВД; максимум ТСП при 145 К виникає в результаті термоіндукованого розпаду  $V_{KD}$ -центрів. Струми провідності вищі за 160 К мають іонну природу і пов'язані з утворенням у кристалі мобільних аніонних вакансій, що виникають у ґратці кристала внаслідок термоіндукованого розпаду ДВД.

Спектр наведеного поглинання електронних центрів забарвлення кристалів  $SrCl_2-K$ , опромінених рентгенівськими променями при температурі кипіння рідкого азоту, наведений на рис. 2.

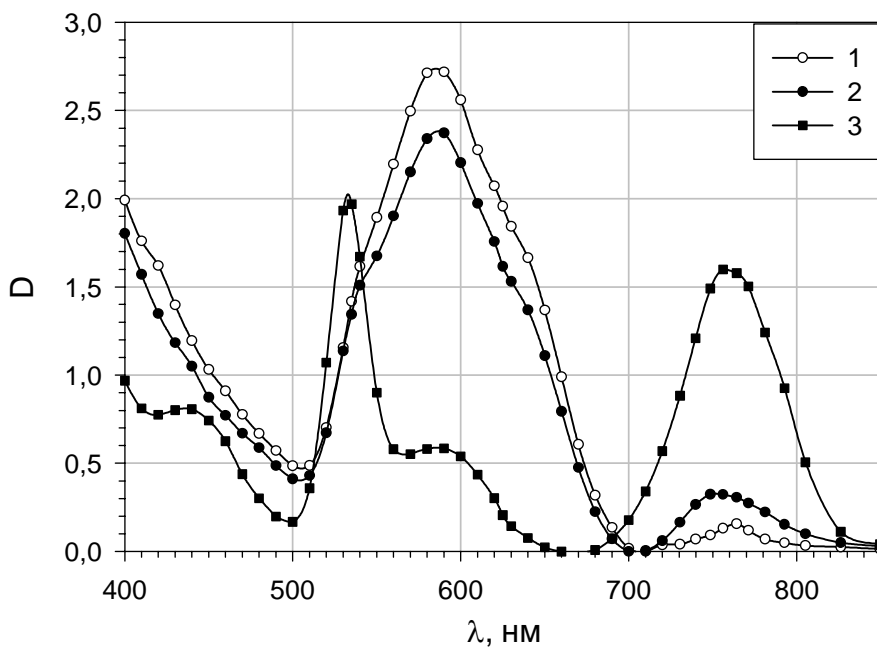


Рис. 2. Спектри наведеного поглинання кристала  $SrCl_2-K$ , опроміненого при  $T=80$  К:  
1) при  $T=80$  К; 2) після прогріву до  $T=120$  К; 3) після прогріву до  $T=155$  К

Основна дублетна смуга поглинання з максимумами при 585 нм і 640 нм обумовлена поглинанням  $F_A$ -центрів. Крім того, незначний вклад в сумарне поглинання дають  $M_A^+$ -центри (перегин в області 535 нм і слабка за інтенсивністю смуга поглинання в області 760 нм). Після імпульсного прогріву до 120 К (проходження першого максимуму ТСЛ) спектр поглинання кристала практично не змінюється: оптична густина  $F_A$ -смуґ поглинання спадає приблизно на 10–15 % і незначно зростає в області 760 нм ( $M_A^+$ -смуга поглинання). СНП зазнає суттєвих змін, якщо кристал імпульсно прогріти до температури порядку 155 К (крива 3): оптична густина в області  $F_A$ -смуґ поглинання (585 і 640 нм) зменшується, і відповідно синхронно зростає оптична густина в  $M_A^+$ -смуґах поглинання (535 і 760 нм). Ці результати ілюструють той факт, що в даному інтервалі температур мають місце  $F_A \rightarrow M_A^+$ -термоіндуковані перетворення.

Експериментальний факт, що  $F_A \rightarrow M_A^+$ -термоіндуковані перетворення відбуваються в тій області температур, в якій термічно руйнуються  $V_{KD}$ -центри, підтверджують дані, наведені на рис. 3, на якому наведені результати синхронного вимірювання кривих ТСЛ (крива 2) і наростання оптичної густини в  $M_A^+$ -смугі поглинання (760 нм) (крива 1).

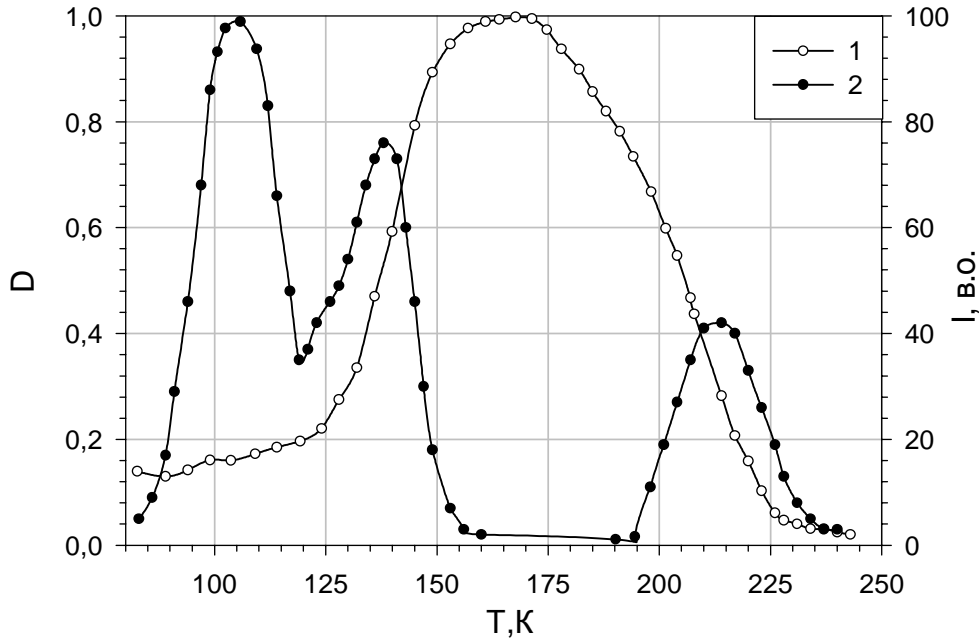
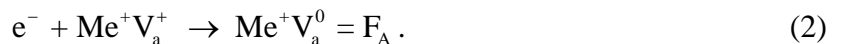


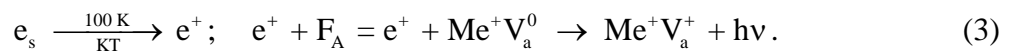
Рис. 3. Спектри ТСЛ (2) і наростання оптичної густини смуги 760 нм  $M_A^+$ -центрів забарвлення (1) кристала  $SrCl_2-K$ . Вимірювання ТСЛ і  $D(T)$  проведені синхронно

### Обговорення експериментальних результатів

Загальновідомо [7–9], що радіаційне забарвлення кристалів флюоритів, легованих лужними металами, відбувається за такою схемою:



При низьких температурах ( $T < 100$  К) дірки знаходяться в автолокалізованому стані (реакція 1), а електрони захоплюються на ДВД, утворюючи  $F_A$ -центри забарвлення (реакція 2). Моделі ДВД,  $F_A$ -центрів і автолокалізованих дірок ( $V_K$ -центрів) наведені на рис. 4 а, б, в. В області температур 100–105 К дірки стають рухливими. Частина мобільних дірок рекомбінує з  $F_A$ -центрами, зумовлюючи виникнення низькотемпературного максимуму ТСЛ:



Паралельно з реакцією (3), яка описує рекомбінаційні процеси, відбувається захоплення мобільних дірок на ДВД з утворенням  $V_{KD}$ -центрів забарвлення (реакція 4):



Модель  $V_{KD}$ -центра забарвлення наведена на рис. 4 г.

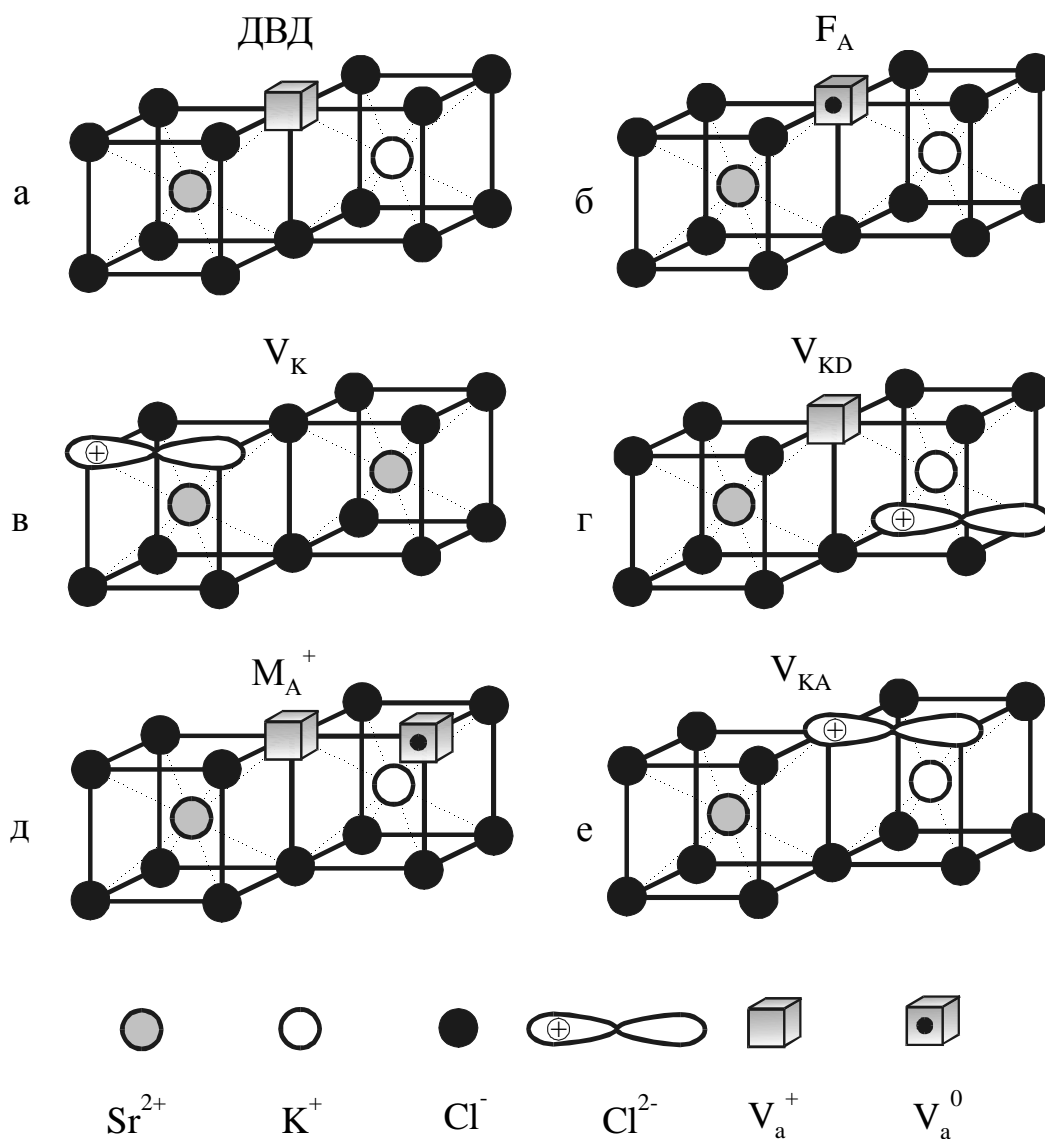
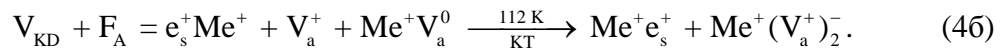
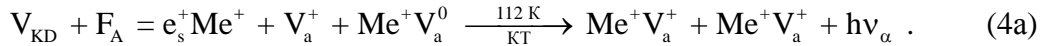


Рис. 4. Моделі центрів забарвлення кристала  $SrCl_2-K$

Як видно з цього рисунка, до складу  $V_{KD}$ -центра входять один негативно заряджений відносно ґратки дефект ( $K^+$ -іон) і два позитивно заряджені точкові дефекти (автолокалізована дірка та аніонна вакансія). Автолокалізовані дірки в кристалах  $SrCl_2$  мобільні (поворотна міграція  $V_K$ -центрів) при  $T > 100$  К з енергією активації 0,25 еВ [3]. Ротація вакансії в околі домішкового іона відбувається при 112 К з енергією активації 0,27 еВ [2]. Обидва процеси (міграція дірок і реорієнтація диполів) на кривих ТСП проявляють себе у вигляді двох максимумів, що перекриваються (рис 1, крива 1). На кривих ТСЛ (крива 2) спостерігається єдиний максимум ТСЛ в області 105 К, який, очевидно, є суперпозицією обидвох зазначених процесів.

Максимум ТСП при 112 К за температурою конфігурації кривої і енергії активації збігається з максимумом дипольної релаксації ДВД. Однак його інтенсивність у забарвлених кристалах залежно від вмісту домішки і дози опромінення в 3–5 разів вища порівняно з неопроміненим кристалом. Збільшення величини струмів ТСП в максимумі 112 К, очевидно, є результатом накладання ротаційного руху аніонних вакансій, що входять до складу  $\text{Me}^+\text{V}_a^+$  і  $\text{V}_{\text{KD}}$ -центрів.

При ротаційному русі вакансія (або дірка) здійснює перескоки за вісьма еквівалентними позиціями аніона, які оточують домішковий іон, не відходячи від самого іона. При такій ротації дірка може наблизитись до  $\text{F}_A$ -центра і тунелювати на ньому.



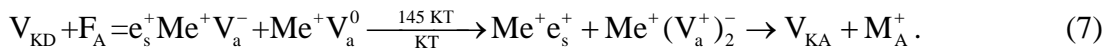
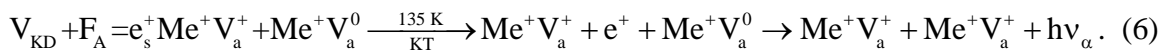
У результаті тунелювання дірки з  $\text{F}_A$ -центром (реакція 4 а) зникає пара  $\text{V}_{\text{KD}}$ - $\text{F}_A$ -центрів з відновленням пари ДВД, процес супроводжується  $\alpha$ -люмінесценцією. При тунелюванні аніонної вакансії відбувається  $(\text{V}_{\text{KD}}\text{-F}_A) \rightarrow (\text{V}_{\text{KA}}\text{-M}_A^+)$ -перетворення – перехід електрично заряджених центрів до центрів забарвлення з електронейтральною відносно ґратки кристала структурою. Результатом реакції (4) є зникнення близько розташованих  $\text{V}_{\text{KD}}$  і  $\text{F}_A$ -центрів. Якщо  $\text{V}_{\text{KD}}$  і  $\text{F}_A$ -центри просторово розділені, то для їх термічного знебарвлення необхідна просторова міграція заряджених дефектів. Цей процес вимагає енергії активації ( $E_d$  – енергія термодисоціації центра, яка більша за енергію його реорієнтації  $E_r$ ).

Виходячи зі структури  $\text{V}_{\text{KD}}$ -центра (рис.4,в), енергія його термодисоціації становить:

$$E_d = E_r + \frac{1}{4} E_{\text{зв}}, \quad (5)$$

де  $E_{\text{зв}}$  – енергія кулонівської взаємодії між домішковим іоном і зарядженим дефектом.

Оскільки енергія реорієнтації  $\text{V}_{\text{KD}}$ -центра нижча за енергію реорієнтації ДВД ( $\Delta E \approx 0,02$  eV), то можна очікувати, що відхід дірки від  $\text{V}_{\text{KD}}$ -центра передуює відщепленню від нього аніонної вакансії:



Реакція (6) відображає процес знебарвлення кристала, що зумовлює виникнення максимуму ТСП при 135 К, реакція (7) описує процес перетворення електрично заряджених центрів в електронейтральні центри забарвлення шляхом обміну аніонною вакансією між дірковим та електронним центром забарвлення. Цей процес зумовлює виникнення максимуму ТСП при 145 К.

Новоутворені  $\text{V}_{\text{KA}}$  і  $\text{M}_A^+$ - центри забарвлення термічно стабільні до температури приблизно 200 К, де вони руйнуються внаслідок термоіндукованого розриву кулонівських сил взаємодії між домішковим іоном і мобільним зарядженим дефектом. Їх руйнування зумовлює виникнення максимумів ТСП і ТСП (рис. 1) і повне знебарвлення кристала.

1. Чорний З.П., Панасюк М.Р., Крочук А.С., Максимович Х.К., Щур Г.А. Влияние фотохимической окраски на термостимулированные токи деполяризации в кристаллах  $\text{SrCl}_2\text{-K}^+$  // УФЖ. – 1982. – Т. 27, № 8. – С. 1219–1223. 2. Чорний З.П. Реорієнтація та термодисоціація домішково-вакансійних комплексів у кристалах  $\text{SrCl}_2\text{-Me}^+$  // Журнал

фізичних досліджень. – 1999. – Т. 3, № 4. – С. 513–518. 3. Говор Н.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Термоиндуцированные дырочные процессы в кристаллах  $SrCl_2-Me^+$  // ФТТ. – 1993. – Т. 35, № 12. – С. 3308–3310. 4. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М., Кульчицький А.Д. Термо- і фотоіндуковані перетворення центрів забарвлення в кристалах  $SrCl_2-Me^+$  // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. – 2000. № 401. – С. 73–78. 5. Чорний З.П.  $F_A'$ -центри в кристалах  $VaCl_2$  // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 357. – С. 113–118. 6. Чорний З.П., Качан С.І., Щур Г.О., Салапак В.М. Термічний відпал  $M_A^+$ -центрів у кристалах  $CaF_2-Me^+$  // Вісник ДУ “Львівська політехніка”. – 1998. – № 362. – С. 87–93. 7. Чорний З.П. Іонні процеси в радіаційно забарвлених кристалах галогенідів двовалентних металів: Дис. ... д-ра фіз.-мат. наук, 2000 р. 8. Говор М.В., Крочук А.С., Чорний З.П., Щур Г.О. Про силу осциляторів електронних центрів забарвлення у кристалах зі структурою флюориту // УФЖ. – 1994. – Т. 39, № 9–10. – С. 966–969. 9. Говор М.В., Крочук А.С., Чорний З.П. Тунельний механізм рекомбінації центрів забарвлення в кристалах  $SrCl_2-Me^+$  // УФЖ. – 1993. – 38, № 9. – С.1315–1320.

УДК 535.36

О.І. Аксіментьєва, О.В. Конопельник, М.Я. Гриців,  
П.Й. Стахіра, В.В. Черпак, О.Б. Дорош

Львівський національний університет імені Івана Франка,  
Національний університет “Львівська політехніка”,  
кафедра електронних приладів

## ОПТИЧНІ ЕЛЕМЕНТИ З ЕЛЕКТРОХРОМНИМ ПОЛІМЕРНИМ ШАРОМ

© Аксіментьєва О.І., Конопельник О.В., Гриців М.Я.,  
Стахіра П.Й., Черпак В.В., Дорош О.Б., 2003

Перспективним методом одержання невиспромінювальних дисплеїв є застосування електрохромних органічних плівок на прозорих поверхнях, що також дає можливість створювати оптоелектронні пристрої з тривалою оптичною пам'яттю [1–3]. Запропоновано конструкції для електрохромних дисплеїв з шаром  $WO_3$  у протонному електроліті, здатні до зміни кольору від безбарвного до синього під дією прикладеного потенціалу. Великий інтерес як електрохромні матеріали викликають електропровідні полімери, зокрема, поліанілін і його похідні.

Perspective method for non-emissive display production is the application of electrochromic organic films on transparent surfaces, which also gives a possibility to create optoelectronic devices with long memory storage. A number of constructions are proposed for electrochromic display based on  $WO_3$  layer with color change from white to blue following to applied potential. It's known that electrochromic displays on the base of organic dyes harmonize with the background and are soft for human eyes, but their erasing-rewriting rate is slow.