

МНОГОКРАТНОЕ ОПТИЧЕСКОЕ РАЗРУШЕНИЕ И РАДИАЦИОННОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ F-ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

А. Н. Кравец, А. А. Жаксылыкова и Ф. С. Кравец

Исследуется кинетика многократного оптического разрушения и радиационного восстановления *F*-центров в кристаллах NaCl «х. ч.» и NaCl-Ca. Наблюдается явление усталости кристаллов, состоящее в уменьшении их светочувствительности при увеличении кратности процесса разрушение—восстановление *F*-центров. После 50- и 30-кратного повторения этого процесса для кристаллов NaCl и NaCl-Ca соответственно кинетические кривые оптического разрушения *F*-центров и спектры обесцвеченных в течение постоянного времени кристаллов остаются неизменными, что объясняется достижением равновесной концентрации сложных электронных центров.

Щелочно-галоидные кристаллы являются удобным светочувствительным материалом для голографии [1, 2] и для создания компактных оптических ячеек памяти с плотностью информации до 10^8 бит см^{-2} , которая может быть просто связана с наличием или отсутствием центров окраски и соответствующих им полос поглощения или люминесценции [3-8]. Кристаллы NaCl при комнатной температуре обладают более высокой по сравнению с другими щелочно-галоидными кристаллами радиационной и оптической чувствительностью, которая может быть существенно повышена путем легирования их кальцием [8, 9], причем оптимальная концентрация кальция составляет 0.2% [9]. Запись информации обычно осуществляется путем локального оптического обесцвечивания радиационно окрашенного кристалла, а стирание — путем повторного радиационного окрашивания, однако в работе [2] наблюдалось явление усталости кристалла NaCl при многократном повторении цикла запись—стирание. В настоящей работе указанное явление исследуется путем анализа кинетики оптического разрушения *F*-центров в «химически чистых» кристаллах NaCl и содержащих 0.17 % Ca. Использовались свежесколонные пластинки из монокристаллов, выращенных из расплава и отожженных в течение 48 час. Содержание Ca определялось с помощью пламенного фотометра «Перкин—Эльмер». Кристаллы окрашивались рентгеновским излучением (трубка БХВ-7-Сц, 25 кв, 50 ма) в темноте до одинаковой исходной оптической плотности в максимуме *F*-полосы поглощения (465 нм), соответствующей концентрации *F*-центров порядка 10^{18} см^{-3} , определяемой по спектрам поглощения. Оптическое обесцвечивание в *F*-полосе осуществлялось монохроматическим излучением (монохроматор СФ-4) при 23°C и одинаковой освещенности (22.5 мквт см^{-2}), измеряемой компенсационным теплоприемником [10] из 60 термодисков.

После оптического обесцвечивания кристалл вновь окрашивался рентгеновским излучением до исходной оптической плотности в максимуме *F*-полосы и снова обесцвечивался.

На рис. 1 приведены кинетические кривые оптического разрушения *F*-центров в кристаллах NaCl (кривые 1, 2) и NaCl-Ca (кривые 3, 4). Кривые 2 и 4 соответствуют однократному оптическому обесцвечиванию *F*-полосы, кривая 1 — 50- и 100-кратному, кривая 3 — 30- и 100-кратному

оптическому обесцвечиванию. Таким образом, наиболее заметно проявляется явление усталости кристалла NaCl: его светочувствительность непрерывно уменьшается при увеличении кратности процесса оптического разрушение—радиационное восстановление F -центров, однако после 50-кратного повторения процесса кинетические кривые оптического разрушения F -центров остаются практически неизменными (кривая 1). В кристалле NaCl-Ca кинетические кривые оптического разрушения F -центров остаются неизменными уже после 30-кратного повторения процесса (кривая 3).

Так как термообесцвечивание кристалла при 23°C ничтожно мало, то процесс оптического разрушения F -центров можно рассмотреть как диссоциацию оптически возбужденного F -центра (F^*) на анионную вакансию (v_a^+) и электрон (e) с последующей локализацией их на других дефектах или рекомбинацией с ними: $F^* \rightleftharpoons v_a^+ + e$; $F + v_a^+ \rightarrow M^+$; $M^+ + e \rightarrow M$ [11]; $M + v^+ \rightarrow R^+$; $R^+ + e \rightarrow R$; $F + e \rightarrow F'$; $F' + v_a^+ \rightarrow M$ [12]; $F' + v_a^+ \rightarrow 2F$ [13], где F' , M , R — соответствующие центры. Приведенные реакции объясняют оптическое обесцвечивание F -полосы вследствие коагуляции F -центров в сложные электронные центры, но основным фактором является рекомбинация анионной вакансии и электрона, освобождаемых при оптической ионизации F -центра с дырочными и примесными центрами. Именно поэтому светочувствительность кристаллов, аддитивно окрашенных в парах щелочного металла и не содержащих дырочных центров, ничтожно мала по сравнению с радиационно окрашенными кристаллами, светочувствительность которых существенно возрастает при легировании их кальцием [8, 9], служащего акцептором дырок и, следовательно, центром рекомбинации для « F -фотоэлектронов». Основными дырочными центрами в щелочно-галоидных кристаллах при комнатной температуре являются V_2^- и V_3^- центры, модели которых точно не уста-

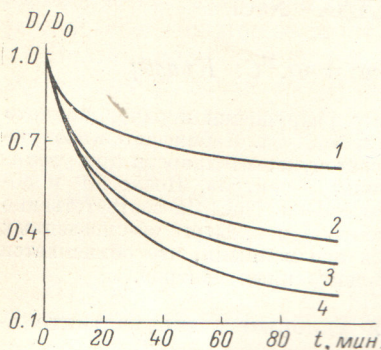


Рис. 1. Относительное изменение оптической плотности в максимуме F -полосы поглощения со временем оптического обесцвечивания радиационно окрашенных кристаллов NaCl (х. ч.) (1, 2) и NaCl-Ca (3, 4) при различных кратностях процесса разрушение—восстановление F -центров: 2, 4 — однократном, 1, 3 — стократном.

новлены, но обычно связываются с молекулярными ионами галоида. Возможны различные пути взаимодействия анионных вакансий и электронов, освобождаемых при оптической ионизации F -центров с различными дефектами решетки, но можно ввести усредненные параметры, характеризующие процесс оптического разрушения F -центров: вероятность ионизации (a) и восстановления F -центров (b) в единицу времени и среднюю вероятность рекомбинации анионной вакансии с различными дефектами в кристалле в единицу времени (c). Введение этих параметров оправдано тем, что время полужизни анионных вакансий, освобождаемых при оптической ионизации F -центров в кристалле NaCl при 20°C , составляет 13 мин. [13], поэтому процесс оптического разрушения F -центров можно описать системой уравнений

$$\frac{dn}{dt} = -an + bm; \quad \frac{dm}{dt} = an - (b + c)m \quad (1)$$

с начальным условием: при $t=0$, $n=n_0$, $m=0$, где n и m — соответственно концентрации F -центров и одиночных анионных вакансий.

Решение системы (1) дает

$$n = n_0 (Ae^{-\alpha t} + Be^{-\beta t}), \quad (2)$$

где $A = (\alpha - b - c)/(\alpha - \beta)$; $B = (b + c - \beta)/(\alpha - \beta)$; $a + b + c = \alpha + \beta$; $ac = \alpha\beta$.

№ кривой	$A \cdot 10$	$B \cdot 10$	$\alpha \cdot 10^2, \text{мин.}^{-1}$	$\beta \cdot 10^2, \text{мин.}^{-1}$	$a \cdot 10^2, \text{мин.}^{-1}$	$b \cdot 10^2, \text{мин.}^{-1}$	$c \cdot 10^2, \text{мин.}^{-1}$
1	2.030	7.970	2.254	0.275	4.976	16.73	1.293
2	3.696	6.304	1.372	0.544	5.413	7.469	1.379
3	4.473	5.529	0.995	0.647	4.843	4.459	1.335
4	4.825	5.175	0.857	1.105	4.708	2.957	2.012

В таблице приведены значения этих параметров, определенные методом наименьших квадратов с помощью ЭВМ по 14 экспериментальным точкам на каждой из кинетических кривых, представленных на рис. 1.

Значение параметра a , характеризующего вероятность ионизации F -центра, определяется типом кристалла, его температурой и освещенностью, поэтому остается почти неизменным, в то время как параметр b , характеризующий вероятность восстановления F -центра, изменяется в несколько раз. Так как параметр c , характеризующий среднюю вероятность рекомбинации анионных вакансий с другими дефектами (дырочными или примесными центрами), изменяется значительно меньше, то изменение оптической стабильности F -центров можно объяснить главным образом изменением условий рекомбинации « F -фотоэлектронов» с локализованными дырками или же изменением условий локализации их на

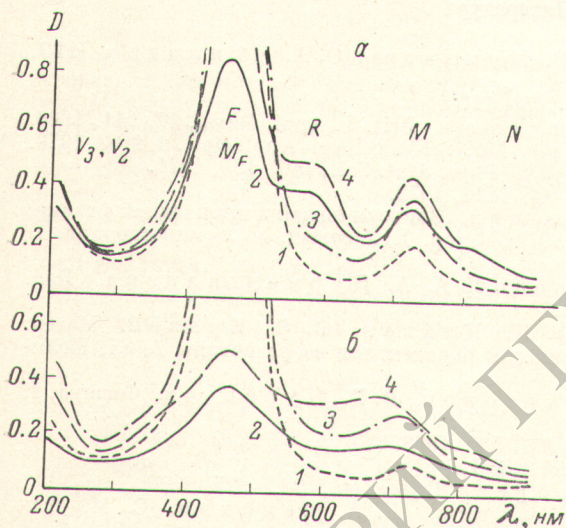


Рис. 2. Спектры поглощения кристаллов NaCl «х. ч.» (а) и NaCl-Ca (б) до (1) и после (2) однократного оптического разрушения F -центров, до (3) и после (4) стократного разрушения.

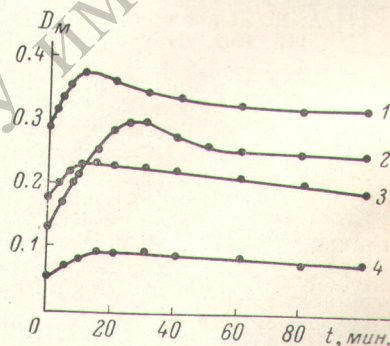


Рис. 3. Зависимость приведенной оптической плотности в максимуме M -полосы поглощения от времени оптического разрушения F -центров для кристаллов NaCl «х. ч.» (1, 2) и NaCl-Ca (3, 4) при однократном (2, 4) и стократном (1, 3) разрушении F -центров.

других электронных центрах. Действительно, в NaCl-Ca вероятность восстановления оптически ионизованного F -центра в три с лишним раза меньше, чем в NaCl «х. ч.». В то же время явление усталости кристалла NaCl-Ca проявляется значительно меньше, чем кристалла NaCl «х. ч.». На рис. 2 приведены спектры оптического поглощения этих кристаллов перед однократным (1) обесцвечиванием, после однократного (2) обесцвечивания, перед стократным (3) и после стократного (4) обесцвечивания F -полосы в течение 100 мин. С увеличением кратности процесса обесцвечивания — восстановление возрастает концентрация сложных электронных центров (M , R , N), причем в кристалле NaCl (рис. 2, а) значительно сильнее, чем в NaCl-Ca (рис. 2, б). При радиационном восстановлении F -центров концентрация сложных электронных центров уменьшается, вероятно, вследствие разрушения их дырками (подвижные V_k -центры)

[14]. После 30- и 50-кратного оптического обесцвечивания кристаллов NaCl-Ca и NaCl соответственно спектры их оптического поглощения трансформируются, повторяя кривую 3 (рис. 2) при радиационном восстановлении F -центров и кривую 4 при их оптическом разрушении, т. е. при заданных условиях протекания этих процессов достигается равновесная концентрация сложных электронных центров. Так как наличие кальция в кристалле NaCl подавляет коагуляцию F -центров в сложные электронные центры, то указанное равновесие в кристалле NaCl-Ca достигается раньше, а явление усталости проявляется в нем значительно слабее, чем в кристалле NaCl «х. ч.». Подтверждением этому может служить представленная на рис. 3 зависимость приведенной оптической плотности в максимуме M -полосы поглощения от времени оптического разрушения F -центров для кристаллов NaCl «х. ч.» (1, 2) и NaCl-Ca (3, 4) при однократном (2, 4) и стократном (1, 3) оптическом разрушении F -центров.

Отмеченное выше явление необходимо учитывать при использовании кристалла как светочувствительного материала в голографии и в оптических ячейках памяти.

Литература

- [1] К. А. Гарибашвили, В. В. Мумладзе, О. А. Чикладзе. ПТЭ, 5, 190, 1968.
- [2] A. S. Mackin. Appl. Opt., 9, 1658, 1970.
- [3] R. G. Bessent, W. A. Runciman. Brit. J. Appl. Phys., 17, 911, 1966.
- [4] I. Schneider, M. Margone, M. N. Kabler. Appl. Opt., 9, 1163, 1970.
- [5] M. R. Tubbs, D. W. Wright. Phys. Stat. Sol., (a)7, 155, 1971.
- [6] I. Schneider. Appl. Opt., 11, 1426, 1972.
- [7] А. Н. Кравец, В. П. Кузнецов. Вопросы общей и прикладной физики, 113. Изд. «Наука», Алма-Ата, 1972; Матер. XIX совещ. по люминесценции, 1, 107. Рига, 1970.
- [8] А. Н. Кравец, В. П. Кузнецов, А. А. Курмангалиева. Изв. вузов, физика, X 3, 140, 1973.
- [9] А. А. Жаксманова, А. Н. Кравец, Ф. С. Кравец. Матер. Всес. конф. «Физика диэлектриков и перспективы ее развития», 1, 85, Политехн. инст., Т., 1973.
- [10] А. С. Шейнессон, И. Н. Антонов, В. Г. Муравьев. Физика, 1, 178, КазГУ, Алма-Ата, 1970.
- [11] C. J. Delbecq. Zs. Physik, 171, 560, 1963.
- [12] F. Luty. Zs. Physik, 165, 17, 1961.
- [13] F. Jaque, F. Agulló-Lopez. Phys. Rev., B2, 4225, 1970.
- [14] Д. И. Вайсбурд, А. Н. Кравец, Л. А. Меликян, С. М. Мишаев. ФТТ, 12, 2787, 1970.

Поступило в Редакцию 10 января 1974 г.