

УДК 548.4

© 1992

## ОБЕСЦВЕЧИВАЮЩЕЕ ДЕЙСТВИЕ ЛАЗЕРНОЙ РАДИАЦИИ НА ОКРАШЕННЫЕ ЩЕЛОЧНЫЕ ГАЛОИДЫ

*В. Бичевин, Г. Альсеитов, Х. Кязмбре*

Экспериментально установлено, что при лазерном двухфотонном окрашивании щелочно-галлоидных кристаллов наряду с образованием центров окраски имеет место и их разрушение через дестабилизацию излучением  $V_2$ -центров. Это приводит к накоплению в объектах преимущественно оптически стойких дырочных центров окраски (связанного междузельного галоида). Поскольку этот процесс менее вероятен, чем образование только термически устойчивых образований, то и эффективность выхода фотохимической реакции, отнесенной к первичному акту создания одного экситона, в этом случае ниже по сравнению с другими видами ионизирующей радиации.

В случае нелинейных процессов при запасании светосуммы или радиационном окрашивании материалов наблюдается высвечивающее действие возбуждающей радиации, заключающееся в том, что ослабление активной радиации приводит к уменьшению светосуммы [1] или количества центров окраски (ЦО) [2]. Особенно отчетливо это проявляется в случае двухфотонного (многофотонного) создания ЦО в щелочно-галлоидных кристаллах (ЩГК) при прямом, однофотонном, разрушающем поглощении энергии образованными центрами [3].

В нашем предыдущем сообщении [3] методами экзоэмиссии, термолюминесценции и абсорбции были выявлены некоторые закономерности лазерного дефектообразования в ЩГК, но ряд существенных особенностей остался вне внимания, что мы пытаемся восполнить в настоящей работе.

### 1. Методика эксперимента и основные результаты

Эксперимент состоял в продолжительном облучении лазерной радиацией первоначально прозрачных или окрашенных (рентгеновской радиацией, аддитивно) объектов при периодических зондирующих измерениях поглощения. Источником окрашивающей радиации использовался хлор-ксеноновый импульсный эксимерный лазер ЭЛИ-1 с энергией в импульсах 20—60 мДж при их продолжительности 20 нс и частоте следования 10 Гц. Энергия фотонов этого лазера (4.02 эВ) находится в области прозрачности исследованных ЩГК; следовательно, все фотохимические реакции — результат двухфотонного поглощения. Для облучения кристаллов при различных интенсивностях лазерного потока (перекрывался промежуток плотности энергии от 1 до 50 МВт·см<sup>-2</sup>) пучок ступенчато ослаблялся стеклянными фильтрами. Излучение лазера фокусировалось на объект, причем сечение светового потока на поверхности и соответственно величина пятна окраски были не менее 1 × 2 мм. В центрах этих пятен, в безградиентных участках площадью ≈ 0.25 мм<sup>2</sup> определялась концентрация  $F$ -центров по оптической плотности в максимуме  $F$ -полосы поглощения.

В качестве объектов использовались монокристаллические пластинки (5 × 5 × 1 мм) KCl, KBr, KI и NaCl, выращенные методом Киропулоса из особо

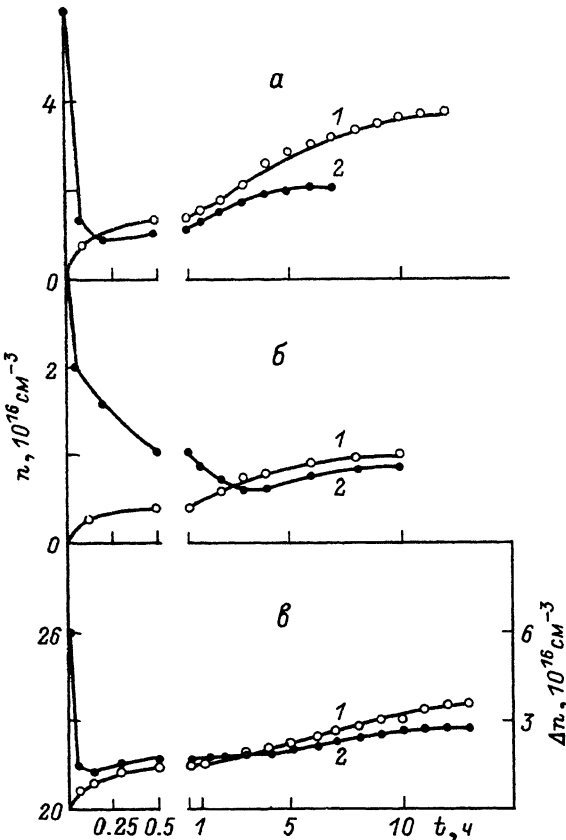


Рис. 1. Зависимость концентрации  $F$ -центров от времени лазерного облучения первоначально прозрачных (1) или окрашенных рентгеновской радиацией (2)  $KCl$  (а, б) и  $KCl:K$  (в) при плотностях энергии 22 (а), 8 (б) и 12  $MBt \cdot cm^{-2}$  (в).

Один час пульсирующего облучения на графике соответствует 7.2 мс непрерывной экспозиции.

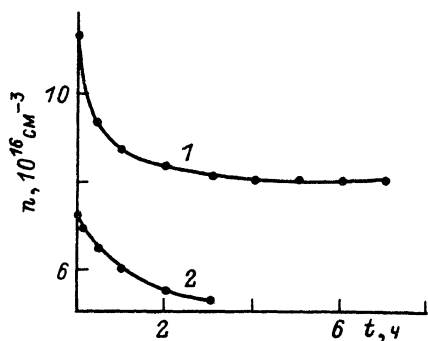


Рис. 2. Изменения предельной концентрации  $F$ -центров  $KBr$ , вызванные уменьшением плотности лазерной радиации от 18 до 6.4 (1) и от 9 до 3.2  $MBt \cdot cm^{-2}$  (2).

чистого сырья. Использовался также аддитивно окрашенный в парах калия  $KCl:K$  с концентрацией  $F$ -центров  $9.6 \cdot 10^{16} cm^{-3}$ .

Полученные нами зависимости концентрации  $F$ -центров  $n$  от времени  $t$  и интенсивности  $I$  оказались качественно сходными для всех исследованных объектов. На рис. 1 приведены зависимости  $n = f(t, I)$  для  $KCl$  (а, б) и  $KCl:K$  (в). Возрастающие кривые соответствуют первоначально прозрачным кристаллам, ниспадающие — предварительно окрашенным рентгеновской радиацией. Как видно из рис. 1, во всех случаях при продолжительном облучении устанавливается некоторая равновесная концентрация  $F$ -центров, зависящая от интенсивности света и пропорциональная ей. В рентгенизованных объектах с концентрацией ЦО выше равновесной для данной интенсивности света избыточные ЦО разрушаются. Этого не происходит со стабильными («аддитивными»)  $F$ -центрами  $KCl:K$ . Но радиационное создание—разрушение  $F$ -центров в этом объекте ни качественно, ни количественно не отличается от таковых для первоначально прозрачных кристаллов. Это особенно наглядно видно, если изменения концентраций радиационно созданных ЦО отложить на графике от уровня аддитивных  $F$ -центров, т. е. путем смещения начала отсчета.

	KCl	KBr	KI	NaCl
$C_1 (10^6 \text{ Вт}^{-2} \cdot \text{см} \cdot \text{с}^{-1})$	1.5	25	0.9	4
$C_2 (10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1})$	1	5	1.5	2
$k \cdot (10^9 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{см}^{-1})$	1.5	5	0.6	2

На рис. 2 представлены аналогичные зависимости для KBr. Но в этих экспериментах для создания избыточных ЦО использовалось лазерное излучение. Иначе говоря, кристалл окрашивался до насыщения при некоторой плотности энергии, затем плотность энергии снижалась, и эволюция концентрации ЦО с этого момента времени приведена на рисунке. Эти кривые в общих чертах аналогичны вышеприведенным; имеющиеся различия будут обсуждаться ниже.

Как было показано ранее [3], семейство кривых, приведенных на рисунках, может быть моделировано элементарным уравнением

$$dn = C_1 I^2 dt - C_2 n I dt, \quad (1)$$

где  $C_1$ ,  $C_2$  — коэффициенты, постоянные для данных условий эксперимента и объекта. Первый член правой части соответствует приросту концентрации  $n$  ЦО, второй — их разрушению. Прирост предполагается пропорциональным поглощенной энергии, т. е. в случае двухфотонного процесса  $\propto I^2$ , а разрушение — числу актов поглощения лазерной радиации созданными ЦО. Здесь не учитывается ослабление лазерного пучка при прохождении через кристалл, поскольку ослабление вследствие двухфотонного поглощения пренебрежимо мало, а коэффициент наведенного поглощения при  $h\nu = 4.02$  эВ не превышает нескольких  $\text{см}^{-1}$  и не вызывает заметных потерь при толщине объектов  $\approx 1$  мм. Решение уравнения (1)

$$n(t, I) = n_0 e^{-C_2 I t} + C_1 C_2^{-1} I (1 - e^{-C_2 I t}) \quad (2)$$

имеет предел при  $t \rightarrow \infty$

$$n(\infty, I) = C_1 C_2^{-1} I \equiv kI, \quad (3)$$

при котором  $n$  пропорциональна интенсивности  $I$ , что и было вскрыто в экспериментах. Приближенные численные значения констант равенств (1)—(3) для  $h\nu = 4.02$  эВ приведены в таблице.

По приведенным соотношениям и константам легко определяется предельное число ЦО  $N$ , создаваемых излучением в объекте. Для этого заменим в (3)  $I$  на  $\Phi/S$ , где  $\Phi$  — мощность светового потока, падающего на поверхность  $S$ . Тогда

$$n(\infty, I) S \equiv N/h = k\Phi, \quad (4)$$

где  $h$  — толщина кристалла, а  $k$  — константа из таблицы. Из (4) следует, что предельное число ЦО, возникающих в объектах под излучением, не зависит от интенсивности излучения, т. е. степени фокусировки, при условии, что все излучение попадает на объект.

## 2. Обсуждение результатов

Вышеприведенные экспериментальные данные свидетельствуют о существовании деструктивного механизма при накоплении ЦО. Опираясь на эти данные и твердо установленные факты, выясним, что это за процесс, отображением которого являются кривые рисунков.

Известно, что диссипация энергии анионного экситона, возникающего при рекомбинации электрона и дырки или в результате поглощения фотона, приводит в ЩГК к образованию  $F$ -центра и межузельного атома галоида, так называемого  $H$ -центра, или нестабильных  $\alpha$ - и  $I$ -центров (вакансия и межузельный анион).  $F$ -центр стабилен,  $H$ -центр подвижен и при сближении с первым аннигилирует. Стабильная пара  $F$ - и  $H$ -центров возникает после температурозависимой локализации галоида в межузлии при объединении атомов в молекулы или более сложные образования с участием анионов кристаллической решетки и (не исключено) дефектов последней [4, 5]. Некоторые авторы [5] предполагают, что межузельный галоид при  $T > 250$  К состоит из  $V_2$ -центров, ориентированных по осям [100].

Установлено, что аннигиляция  $F$ — $H$ -пар, приводящая к обесцвечиванию ЩГК, происходит туннельноподобно между близкими парами за непродолжительные времена после их образования в результате делокализации межузельного галоида при нагреве и при оптической ионизации  $F$ -центров. В последнем случае, очевидно, электрон  $F$ -центра, захваченный локализованным галоидом, образует подвижный анион, так называемый  $I$ -центр, рекомбинирующий с оставленной электроном вакансией. Кроме того, подвижная при  $T > 250$  К вакансия также способна продиффундировать до галоида [6, 7]. Дополнительно к этому, как мы полагаем, осуществляется и оптическая делокализация межузельного галоида ( $V_2$ -центров), актуальная только при лазерном создании ЦО.

Итак, при продолжительном изотермическом накоплении ЦО частичная их деструкция связана с дестабилизацией галоида электронами проводимости или оптически с учетом того, что электроны возникают как при двухфотонном поглощении, так и при ионизации  $F$ -центров. Очевидно, что число электронов проводимости, возникших при двухфотонных переходах, должно быть пропорционально поглощенной энергии или квадрату интенсивности света. Если бы эти электроны проводимости приводили к дестабилизации  $V_2$ -центров, то второй член правой части уравнения (1) должен бы содержать  $I^2$ . Но тогда в предельном случае (3)  $n(\infty, I)$  не зависела бы от  $I$ . Поэтому эту возможность следует оставить как несоответствующую эксперименту. Далее, если деструктивные процессы минимизируются числом фотоэлектронов с  $F$ -центров (числом оставленных электронами вакансий), то для случая  $KCl : K$  в уравнении (1) второй член правой части следовало бы записать в виде  $C_2(n + n_0) I dt$ , где  $n_0$  — концентрация  $F$ -центров, введенных аддитивным окрашиванием. Соответственно решение дополненного уравнения отличается от (3) и при  $t \rightarrow \infty$  дается равенством

$$n(\infty, I) = (C_1/C_2) I - n_0, \quad (5)$$

где  $n(\infty, I)$  — число радиационно созданных дефектов, не содержащее в себе  $n_0$ .

Поскольку  $n(\infty, I)$  не может быть меньше нуля, то в случае

$$(C_1/C_2) I - n_0 < 0 \quad (6)$$

или

$$I < n_0 (C_2/C_1) \quad (7)$$

при создании радиацией новых дефектов должен быть порог по интенсивности, определяемый равенством (7), ниже которого ЦО не создаются.

На самом деле, сравнивая рис. 1, а, б и в, замечаем, что довольно большое число стабильных (аддитивных)  $F$ -центров, почти на порядок превышающее вновь созданные, заметным образом на процесс создания новых ЦО не влияет.

Поскольку электроны проводимости, создаваемые как излучением при двухфотонных переходах, так и в результате ионизации  $F$ -центров, заметного вклада в деструкцию  $V_2$ -центров не вносят, то остается заключить, что имеет место преимущественно оптическая дестабилизация межузельного галоида. Число  $V_2$ -центров в  $KCl$  и  $KCl:K$  сравнимо, отсюда сравнимы и скорости разрушения ЦО. Следует также иметь в виду, что при  $h\nu = 4.02$  эВ коэффициент поглощения  $V_2$ -центров намного ( $\approx 10^2$  раз) превышает коэффициент поглощения  $F$ -центров (в находящихся в той же спектральной области  $L$ -полосах, соответствующих прямой фотоионизации  $F$ -центров). Теперь можно определить содержание величины  $n$  в выражении (1). Это число  $V_2$ -центров или количество межузельного галоида, пропорциональное числу радиационно созданных  $F$ -центров.

На экспериментальных кривых рис. 1 для рентгенизованных образцов наблюдаются минимумы концентрации  $F$ -центров. При лазерном облучении рентгенизованного КВг наблюдаются аналогичные минимумы [3]. Напрашивается вывод, что лазерное излучение эффективнее разрушает в чем-то менее стойкие ЦО, созданные рентгеновским излучением, чем восполняет их новыми, более стойкими. Но если избыточные ЦО созданы лазерным излучением, то минимумов в соответствии с уравнением (2) не наблюдается (рис. 2). В первом случае (рис. 2, кривая 1) кристалл облучался до насыщения при плотности энергии  $18$   $MВт \cdot см^{-2}$ , а в дальнейшем интенсивность снижалась до  $6.4$   $MВт \cdot см^{-2}$ . Во втором случае (кривая 2) предельной концентрации ЦО соответствовало  $9$   $MВт \cdot см^{-2}$ , а обесцвечивание производилось при  $3.2$   $MВт \cdot см^{-2}$ .

С целью выяснения природы различий была проверена одна из гипотез: не связаны ли они с поляризацией лазерного излучения через поляризацию или преимущественную ориентацию  $V_2$ -центров? При этом облученный до насыщения объект поворачивался на  $90^\circ$  и в дальнейшем обесцвечивался излучением меньшей интенсивности. Полученная кривая аналогично приведенным на рис. 2 минимумам не имела, т. е. эту гипотезу следует отбросить.

Дальнейших попыток инструментального выявления различий ЦО, созданных рентгеновским и лазерным излучениями, мы не предпринимали, хотя, несомненно, они должны в чем-то проявляться. Небольшие различия заметны в спектрах поглощения, наведенного облучением рентгеновской или лазерной радиацией [8, 9], но их информативность невелика. Более того, спектры поглощения, согласно вышесказанному, должны зависеть от времени облучения: спектр от первого импульса должен быть ближе к рентгеновскому, чем полученный при продолжительном облучении.

Лазерное дефектообразование в анионной подрешетке ЦГК происходит в результате многофотонных переходов в присутствии интенсивного светового поля. Оно определяет специфику этого частного случая радиолиза.

Динамическое равновесие в процессах создания—разрушения ЦО при лазерном окрашивании со стороны разрушения определяется дестабилизацией излучением связанного межузельного галоида. По этой причине в объектах накапливается преимущественно оптически стойкая (вдобавок, конечно, и термически стойкая) форма связи галоида в отличие от окраски другими видами ионизирующей радиации, где достаточна лишь термическая стабильность. В силу этого вероятность образования пары стабильных ЦО на экситон, созданный лазерным излучением при продолжительном облучении, намного ниже, чем в других случаях.

#### Список литературы

- [1] Антонов-Романовский В. В. Кинетика фотолуминесценции кристаллофосфоров. М., 1966. С. 206.  
 [2] Sonder E., Templeton L. C. // Phys. Rev. 1967. V. 164. N 3. P. 1106—1113.

- [3] Бичевин В., Альсеитов Г., Кязмбре Х. // Изв. АН СССР. Сер. физич. 1991. Т. 55. № 12. С. 2441—2444.
- [4] Itoh N. // Crystal Lattice Defects. 1972. V. 3. P. 115—143.
- [5] Лущик Ч. Б., Гиндина Р. И., Йыги Х. В. и др. // Труды ИФА АН ЭССР. 1975. № 43. С. 7—62.
- [6] Mathews I. W., Mallard W. C., Sibley W. A. // Phys. Rev. 1966. № 2. P. 611—614.
- [7] Härtel H., Lüty F. // Z. Phys. 1964. Bd 177. N 4. S. 369—384; 1964. Bd 182. N 1. S. 111—122.
- [8] Provoost I., Debergh P., Hoesbeek G. // Phys. Stat. Sol. (b). 1982. V. 113. N 2. P. 657—663.
- [9] Баймаханов А., Йыги Х. Р.-В., Лущик Ч. Б. // ФТТ. 1986. Т. 28. № 3. С. 684—691.

Институт физики АН Эстонии  
Тарту

Поступило в Редакцию  
27 января 1992 г.