

ОСОБЕННОСТИ РАСПАДА РАДИАЦИОННО-НАВЕДЕННЫХ ДЕФЕКТОВ В АКТИВИРОВАННЫХ ГАЛОИДАХ АММОНИЯ

Л.М.Ким, Т.А.Кукетаев, К.У.Мухаммедрахимов

Карагандинский государственный университет, Караганда, Казахстан
(Поступило в Редакцию 2 февраля 1995 г.)

В неактивированных кристаллах NH_4Cl и NH_4Br после облучения рентгеновскими лучами в температурном диапазоне 80–300 К наблюдаются пики термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в областях 110–120 К и 180–190 К. Нами экспериментально установлено, что при введении примесей в хлорид или бромид аммония возникают дополнительные пики ТСЛ. Один из них имеет вид высокотемпературного плеча у пика свечения при 180–190 К. После термоотжига при 200–210 К облученных рентгеновскими лучами галоидов аммония удается выделить пик свечения, максимум которого приходится на температуру фазового перехода порядок–беспорядок. Данный эффект наблюдается при активации хлорида и бромида аммония ионами Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , In^{2+} , Ga^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Cd^{2+} , Eu^{2+} , Yb^{2+} , Nd^{2+} , Pr^{2+} и K^+ . Положение этого пика термостимулированного свечения и энергия его активации, определенная по методу Гарлика–Гиббсона в пределах 0.25–0.35 eV, не зависят от вида примеси. Перечисленный ряд использованных активаторов показывает, что данное явление не связано с распадом радиационно-наведенного примесного центра и не зависит от исходного зарядового состояния примесного иона и его электронной структуры.

Исследование свойств пика свечения с максимумом при температуре фазового перехода порядок–беспорядок, выделенного термоотжигом, в NH_4Cl и NH_4Br позволило установить, что, во-первых, для всех типов изученных активаторов кривая накопления светосуммы от экспозиционной дозы облучения имеет насыщение; во-вторых, в области насыщения накопленная светосумма линейно зависит от концентрации примесных ионов, за исключением активаторов с сильным концентрационным тушением (например, Cu^+); в-третьих, данное явление связано с наличием примесей в катионной подрешетке. Введение примесей в анионную подрешетку не дает подобного эффекта.

Из [1] известно, что при температуре 190 К для хлорида аммония (или 180 К для бромида) резко меняется динамика центров NH_3X (X-атом галоида). Ионы NH_3^+ меняют ориентацию. Особенностью этого дефекта является смещение атома азота от идеального кристаллического положения в сторону аниона, входящего в его состав. Этот анион также смещен в сторону ближайшего катиона. Точечная группа симметрии центра $\text{NH}_3\text{X}-\text{C}_{3v}$. Данная модель центра рассмотрена нами в кластерном приближении методами квантовой химии [2] и согласуется с результатами работы [1]. В упорядоченной структуре CsCl-типа в направлении (111) при переориентации комплекса NH_3^+ возникает структура N–X–N, где водород принадлежит соседнему с данным дефектом

катиону. Поскольку ион Cl^- смещен в сторону катиона, идет перекрытие электронных оболочек аниона и катиона NH_4^+ . Это приводит к резкому ослаблению химической связи в катионе NH_4^+ , по механизму типа диссоциативного захвата электрона [3]. Таким образом переориентация комплекса NH_3^+ приводит к депротонизации соседнего катиона. Образовавшийся протон может мигрировать по анионной подрешетке. Измерения термостимулированных токов облученных галоидов аммония, проведенные нами, показали наличие пика проводимости при температуре переориентации комплекса NH_3^+ . Образовавшиеся по соседству NH_3^+ , NH_3^0 и H^+ могут участвовать в различных процессах [4], итогом которых является исчезновение первичного дефекта NH_3X .

При введении примесей в катионную подрешетку, вероятно, происходит стабилизация центров NH_3X по отношению к переориентации. Поскольку расстояние между примесным ионом и собственным дефектом случайное, это объясняет наблюдаемое «плечо» с высокотемпературной стороны у пика свечения при 180–190 К. При проведении термоотжига сохраняются только близко расположенные пары. В этом случае в активированных кристаллах дефекты NH_3X рядом с примесным центром распадаются в результате переориентации самих катионов. Это имеет место при температуре фазового перехода порядок–беспорядок.

Известно [5], что часть дефектов NH_3X при нагревании преобразуется в гидразиноподобные ионы N_2H_4^+ , занимающие катионные узлы. При комнатной температуре эти центры регистрируются методом ЭПР в течение нескольких часов [5]. Наличие этих вторичных дефектов приводит к тому, что после повторного охлаждения до 80 К и облучения рентгеновскими лучами чистых галоидов аммония возникает такое же «плечо» на кривой ТСЛ, как и в активированных. «Память» о предыдущем облучении регистрируется на кривой ТСЛ при хранении образца при комнатной температуре в течение 5–6 часов, что согласуется с данными [5].

Предложенная модель объясняет не только роль примесей, наличие насыщения по светосумме и ее зависимость от концентрации активатора, но и привязку пика ТСЛ после термоотжига к температуре фазового перехода и независимость его энергии активации от вида примеси.

Список литературы

- [1] Patten F.W. Phys. Rev. **175**, 3, 1216 (1968).
- [2] Ким Л.М. Тез. докл. 1 Респ. конф. по физике твердого тела. Караганда (1986), С. 194.
- [3] Бактыбеков К.С., Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Пак О.Д., Юров В.М. ФТТ **31**, 6, 256 (1989).
- [4] Adams N.G., Smith D., Panson J.F. J. Chem. Phys. **72**, 1, 288 (1980).
- [5] Marquardt C.L. J. Chem. Phys. **53**, 8, 3248 (1970).