

УДК 548.4: 539.12.04: 535.343.2

© 1991

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ И ИОННО-ДЫРОЧНЫЕ ПРОЦЕССЫ В КРИСТАЛЛАХ NaCl

Б. А. Арапов, М. Ч. Осмонбаев, С. М. Камалов

Люминесцентными, оптическими и электрическими методами исследованы механизмы термического распада радиационно-наведенных электронных и дырочных центров окраски и возникновения термостимулированной люминесценции в кристаллах NaCl высокой чистоты и в кристаллах NaCl, легированных примесями Ag и Ca. Показано, что при термическом распаде электронных и дырочных центров и возникновении люминесценции важную роль играют протекающие в кристаллах ионно-дырочные процессы, обусловленные движением существующих в кристалле и образующихся в ходе термической релаксации подвижными дефектами кристаллической решетки.

1. Методика эксперимента

При облучении щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК) рентгеновскими лучами при 300 К возникает ряд электронных и дырочных центров окраски; в частности, в кристаллах высокой чистоты, создаются комплементарные F и V_2 -центры [1], а в кристаллах, легированных одновалентными и двухвалентными примесями Ag и Ca, наряду с F и V_2 -центрами образуются электронные F_A , F_x , Ag_c^0 , Ag_a^- и дырочные V_{2A} , V_{2x} , Ag_c^{2+} -центры окраски [2, 3]. В работах [4-6] установлено, что термический отжиг радиационно-созданных электронных F , Ag_c^0 , Ag_a^- и дырочных V_2 и Ag_c^{2+} -центров в кристаллах KCl—Ag происходит в трех температурных интервалах. В низкотемпературной стадии распада электронных и дырочных центров окраски определенную роль играют ионно-дырочные процессы. Роль ионных процессов при термическом отжиге F -центров окраски в ЩГК рассмотрена также в [7].

В работах [8, 9] рассмотрен термический отжиг F - и V_2 -центров окраски в кристаллах KCl высокой чистоты. Распад этих центров в интервале температур 380—460 К объяснен термической диссоциацией [8] и фотодиссоциацией [9] V_2 -центров на подвижные V_F - и H -центры.

Однако, несмотря на длительный период изучения термического отжига различных по типу электронных и дырочных центров окраски [2-4], до настоящего времени не определен конкретный механизм термического распада радиационных центров и возникновения термостимулированной люминесценции (ТСЛ) в кристаллах NaCl, легированных ионами Ag и Ca. Для определения механизма распада радиационных дефектов и возникновения ТСЛ необходимо изучать одновременно термический отжиг всех электронных и дырочных центров и изменение концентрации других дефектов (в частности, катионных вакансий (v_c^-), анионных вакансий (v_a^+), бивакансий ($v_a^+v_c^-$) и т. д.), существующих в кристалле.

В данной работе исследованы механизмы возникновения ТСЛ и термического распада F , F_A , F_x , Ag_a^- , Ag_c^0 , V_2 , V_{2A} , V_{2x} , Ag_c^{2+} центров окраски в кристаллах NaCl высокой чистоты и совершенства (ВЧС), NaCl XЧ, NaCl—Ag (0.50 моль %), NaCl—Ca (0.50 моль %) и NaCl—Ag (0.20 моль %) + Ca (0.50 моль %). Облучение исследуемых кристаллов осуществлялось рентгеновскими лучами при 300 К в течение 90 мин на установке УРС-55А,

($i=18$ мА, $V=50$ кВ, трубка БСВ-Сц). Спектры оптического поглощения измерялись на спектрофотометре Spesord UV-VIS. Термическое обесцвечивание (ТО) различных электронных и дырочных центров и ТСЛ кристалла были измерены на установке, собранной на базе монохроматоров СФ-4А, МС-80 и МУМ-2. Скорость нагрева кристалла 0.2 К/с. Для изучения термической релаксации подвижных v_c^- и комплексных микродефектов были измерены температурные зависимости относительной ионной проводимости (ИП) и тангенса угла диэлектрических потерь (ДП) в облученных и необлученных кристаллах.

2. Экспериментальные результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены кривые ТО F и V_2 (2) центров и ТСЛ (3) в кристаллах NaCl ВЧС (а), NaCl ХЧ (б), NaCl—Ca (в), NaCl—Ag (г) и NaCl—Ag + Ca (д). Основная доля F - и V_2 -центров окраски отжигается в следующих интервалах температур: NaCl ВЧС, 460—550 К; NaCl—Ca, 390—460 К; NaCl—Ag 330—390 К; в NaCl—Ag + Ca имеются температурные стадии 330—390 и 390—460 К, а в кристаллах NaCl ХЧ проявляются все три стадии отжига F -центров окраски. Этот результат показывает, что в кристаллах NaCl ХЧ имеются неконтролируемые одно- и двухвалент-

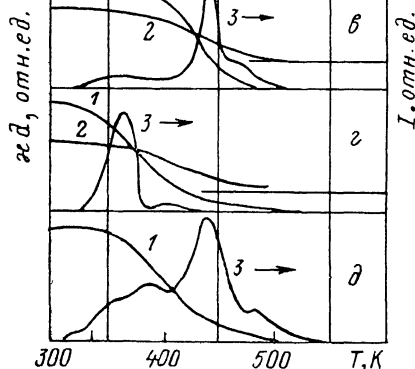


Рис. 1. Кривые термического обесцвечивания в спектральной области F (1), V_2 (2) полосы поглощения и ТСЛ (3) кристалла.

а — NaCl ВЧС, б — NaCl ХЧ, в — NaCl—Ca (0.50 моль %), г — NaCl—Ag (0.50 моль %), д — NaCl—Ag (0.50 моль %) + Ca (0.50 моль %).

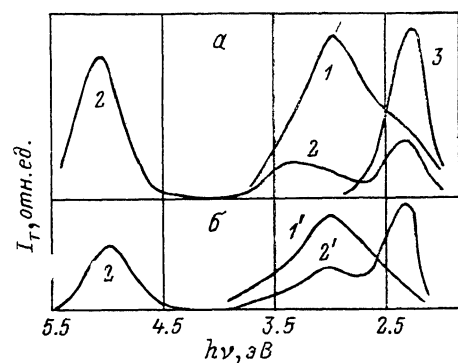


Рис. 2. Спектры термостимулированной люминесценции кристаллов: рентгенизованных при 300 (а) и 80 К (б).

1, 1' — NaCl ВЧС; 2, 2' — NaCl—Ag (0.50 моль %); 3 — NaCl—Ca (0.50 моль %).

ные примеси типа Ag и Ca. В этих же температурных интервалах выщелчивается основная доля ТСЛ (рис. 1, кривая 3).

На рис. 2 приведены спектры ТСЛ кристаллах NaCl ВЧС (1, 1'), NaCl—Ag (2, 2') и NaCl—Ca (3), зарегистрированные в области максимума полосы ТСЛ и рентгенизованных при 300 (а) и 80 К (б). Как видно из этих данных, спектр ТСЛ кристалла NaCl ВЧС имеет максимум 3.00 эВ, а в NaCl—Ca — в области 2.30 эВ. Спектр ТСЛ кристалла NaCl—Ag наиболее сложный, он имеет максимумы в спектральной области 2.30, 3.00, 3.30, 5.10 эВ. Из сравнения кривых 1, 2 и 1', 2' видно, что максимумы спектров ТСЛ рентгенизованных при 300 К кристаллов совпадают со спектрами ТСЛ в температурной области, возникающей при прыжковой диффузии V_F -центров.

Для выяснения возможных механизмов термического распада электронных и дырочных центров окраски и возникновения ТСЛ в указанных кристаллах были изучены также температурные зависимости ИП и ДП кристаллов и сопоставлены с экспериментальными результатами, полученными методом ТО и ТСЛ (рис. 3). Как видно из этих данных, в интервале 330—390 К в кристаллах NaCl—Ag распадается основная доля электронных и дырочных центров окраски (кривые 1—4), возникает ТСЛ (кривая 5), имеющая сложный спектральный состав с максимумами 2.30, 3.00, 3.30 и 5.10 эВ, уменьшается концентрация подвижных одиночных v_c^- (кривая 6) и увеличивается концентрация $v_c^+v_a^-$ (кривая 7).

Вычисление энергии термической активации соответствующих процессов показало, что она находится в пределах 0.78—0.92 эВ для термического отжига электронных F , F_A , F_2 , Ag_c^0 , Ag_a^- и дырочных V_2 , V_{2A} , V_{2s} и Ag_c^{2+} -центров, в пределах 0.80—0.90 эВ для уменьшения концентрации одиночных подвижных катионных вакансий. Сопоставление этих значений энергии с энергией активации миграции v_c^- , равной 0.90 эВ [1, 10], показывает, что значения трех различных энергий близки друг другу.

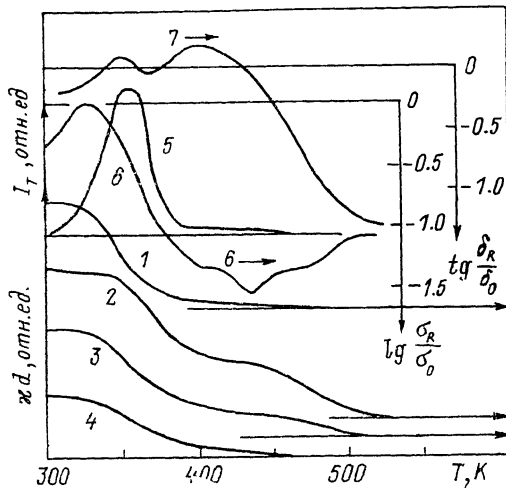


Рис. 3. Неизотермические релаксационные процессы в NaCl—Ag (1.00 моль %): ТО F , F_A , F_2 (1), Ag_c^0 (2), Ag_c^{2+} (3), V_2 и V_{2A} (4) центров, ТСЛ кристалла (5). Температурная зависимость относительной ИП (6) и относительных ДП (7), измеренных на частоте внешнего поля 0.1 кГц.

Аналогичное совпадение энергии термической активации соответствующих процессов для кристалла KCl—Ag отмечено в работах [6, 7].

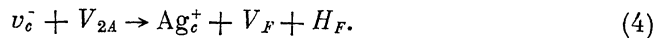
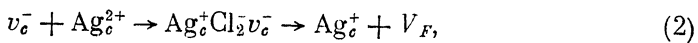
Таким образом, из анализа совокупности экспериментальных данных следует, что термический распад электронных F , F_A , F_2 , Ag_c^0 , Ag_a^- и дырочных V_2 , V_{2A} , V_{2s} , Ag_c^{2+} центров, изменение концентрации вакансионных дефектов (v_c^- , $v_a^+v_c^-$) и возникновение ТСЛ в кристаллах NaCl ВЧС, NaCl ХЧ и NaCl—Ag, NaCl—Ca и NaCl—Ag+Ca происходит в трех интервалах температур (1—330—390, 11—390—460 и 111—460—550 К). Совпадение температурных интервалов различных процессов и их энергии термической активации показывает взаимосвязанность этих процессов. Необходимо определить механизмы этих процессов на каждом температурном интервале в указанных кристаллах.

Рассмотрим механизмы указанных процессов в первом интервале температур в кристаллах NaCl—Ag и NaCl—Ag+Ca. Как известно, Ag_a^- -центр представляет собой отрицательно заряженный ион серебра в анионном узле [11, 12]. Образование Ag_a^- -центра при облучении рентгеновскими лучами происходит в результате смещения иона серебра из катионного узла решетки в анионный узел. Таким образом, в каждом акте создания Ag_a^- -центра вместе с ним образуется и катионная вакансия, т. е. образуется комплекс $Ag_a^- \dots v_c^-$ [13, 14]. В ходе нагрева кристалла v_c^- отщепляются от Ag_a^-

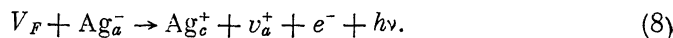
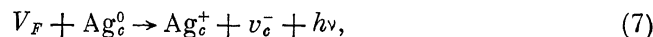
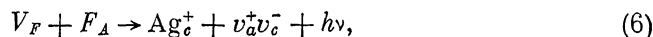


Катионные вакансии, отщепленные от $Ag_a^- \dots v_c^-$, играют существенную роль при диссоциации дырочных центров в интервале температур 330—390 К. Из полученных экспериментальных результатов следует, что

уменьшение концентраций v_c^- , (рис. 3, кривая 6) и дырочных центров на первой стадии ТО (рис. 3, кривые 3, 4) обусловлено взаимодействием v_c^- с дырочными Ag_c^{2+} , V_2 , V_{2A} -центрами и образованием подвижных V_F и H_F -центров [6, 7]



Такое взаимодействие v_c^- с Ag_c^{2+} -центрами и образование в ходе термической релаксации дырочных центров типа $Ag_c^+ Cl_2^- v_c^-$ установлено методом ЭПР для кристалла $KCl-Ag$ [6]. Образующиеся в ходе термической релаксации V_F и H_F -центры в дальнейшем приводят к распаду электронных F , F_A , Ag_c^0 , Ag_a^- -центров (рис. 3, кривые 1, 2), возникновению ТСЛ в спектральной области 2.30, 3.00, 3.30 эВ (рис. 2, кривые 2, 3) и возрастанию концентрации диполей типа $v_a^+ v_c^-$ (рис. 3, кривая 7) по следующим реакциям:



Образование свободных электронов происходит в результате взаимодействия дырочных V -центров с двухэлектронными Ag_a^- -центрами [6, 7]. Рекомбинация свободных электронов с активаторными Ag_c^{2+} -центрами приводит к свечению кристалла $NaCl-Ag$ в спектральной области 5.10 эВ (рис. 2, кривые 2 и 2'). Вычисление концентрации Ag_a^- -центров по спектрам поглощения показало, что она в $NaCl-Ag$ и $NaCl-Ag+Ca$ примерно одинакова. В кристаллах $NaCl-Ag+Ca$ катионные вакансии, образованные в ходе рентгеновского облучения и входящие в состав $Ag_a^- \dots v_c^-$, могут захватиться на дефектах, связанных с примесными ионами Ca^{2+} . Поэтому в кристаллах $NaCl-Ag+Ca$ доля распада электронных и дырочных центров окраски, распадающихся на первой стадии, уменьшается, а доля центров, распадающихся на второй стадии, увеличивается.

Таким образом, в интервалах температур 330—390 К к началу релаксационных процессов определенную роль играют v_c^- , являясь катализаторами или начальными реагентами при диссоциации дырочных Ag_c^{2+} , V_2 и V_{2A} -центров на подвижные V_F , H_F и H -центры. Образующиеся подвижные центры приводят к распаду электронных F , F_A , Ag_c^0 , Ag_a^- -центров окраски и свечению кристалла в спектральной области 2.30, 3.00, 3.30 и 5.10 эВ.

Для выяснения роли одиночных анионных вакансий (v_a^+) в процессе термического распада электронных и дырочных центров окраски в кристаллах $NaCl-Ag$ и $NaCl-Ag+Ca$, происходящих в интервале температур 330—390 К, нами был применен высокочувствительный люминесцентный метод, предложенной в [15]. За меру числа v_a^+ в кристаллах была принята интенсивность α -люминесценции при 77 К (3.05 эВ) [1, 16] при возбуждении в α -полосе (7.2 эВ). Облучение кристалла $NaCl-Ag$ при 77 К увеличивает интенсивность α -люминесценции. Это указывает на создание анионной вакансии. Однако облучение рентгеновскими лучами этого же кристалла при 300 К, а также прогрев облученного кристалла до 400 К не привели к увеличению интенсивности α -люминесценции. Отсюда следует, что облучение кристалла $NaCl-Ag$ при 300 К не создает одиночные v_a^+ , так как созданные в ходе облучения F , F_A и Ag_a^- -центры блокируют образование одиночных v_a^+ . При распаде Ag_a^- -центра ион серебра из анионной подрешетки переходит обратно в катионную, т. е. образуется v_a^+ . Далее образованная v_a^+ рекомбинирует с подвижными H

или H_F -центрами [17], возникающими при распаде V_2 и V_{2A} -центров, образуя при этом подвижные V_K или V_F -центры. Поэтому нагрев рентгенизованного кристалла до температуры полного распада Ag_a^- -центров также не приводит к увеличению интенсивности α -люминесценции кристалла.

В кристаллах $NaCl-Ca^{2+}$ основная доля ТО F_x и V_{2x} -центров (рис. 1, кривые 1, 2), возникновение ТСЛ с максимумом спектра 2.30 эВ (рис. 2, кривая 3) и уменьшение концентрации v_c^- и диполей типа $Ca^{2+}v_c^-$ происходит в интервале 390—460 К. В ходе нагрева кристалла примесно-вакансионные диполи типа $Ca^{2+}v_c^-$ диссоциируют [1]. В дальнейшем диссоциированные v_c^- , взаимодействуя с V_2 и V_{2x} -центрами, приводят их к распаду и образованию V_F и H -центров. В свою очередь они приводят к распаду F_x -центров и возникновению свечения кристалла в спектральной области 2.30 эВ.

В кристаллах $NaCl$ ВЧС в интервале 470—550 К, так же как и в KCl ВЧС [8], распад дырочных V_2 -центров обусловлен его диссоциацией на V_F и H -центры. В дальнейшем они приводят к распаду F -центров и возникновению ТСЛ в спектральной области 3.00 эВ.

В заключение следует отметить, что в термическом распаде электронных и дырочных центров и возникновении рекомбинационной люминесценции важную роль играют ионно-дырочные и ионно-электронные процессы в кристаллах, обусловленные движением существующих в кристалле и образующихся в ходе термической релаксации подвижных дефектов кристаллической решетки.

Авторы выражают признательность академику АН Эстонии Ч. Б. Луцику за проявленный интерес к данной работе.

Список литературы

- [1] Луцик Ч. Б., Луцик А. Ч. Распад электронных возбуждений образованием дефектов в твердых телах. М.: Наука, 1989. 298 с.
- [2] Луцик Ч. Б., Зайтов Ф. Н. // Тр. ИФА АН ЭССР. 1956. № 4. С. 53—80.
- [3] Муралов С. М., Эланго М. А. // ФТТ. 1968. Т. 10. С. 3218—3222; 1969. Т. 11. С. 3149—3153.
- [4] Зайтов Ф. Н., Арапов Б. А., Исмаилов Ш. И. // Химия твердого тела. Свердловск, 1978. В. 2. С. 114—116.
- [5] Зайтов Ф. Н., Сидлиренко В. И., Исмаилов Ш. И. // Изв. вузов, физика. 1984. № 9. С. 8—12.
- [6] Зайтов Ф. Н., Исмаилов Ш. И. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1982. № 52. С. 139—142.
- [7] Zigaris V. // Phys. Stat. Sol. 1983. V. 119. P. 49—59.
- [8] Гиндина Р. И., Зайтов Ф. Н., Исмаилов Ш. И., Луцик Ч. Б., Плом П. А. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1980. № 51. С. 125—143.
- [9] Луцик А. Ч. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1979. № 49. С. 23—44; 1980. № 51. С. 39—56.
- [10] Powell D. K., Sangster M. L. h. // J. Phys. C: Solid State Phys. 1981. V. 14. N 21. P. 2009—2021.
- [11] Tora V. // Rev. Roum. Phys. 1967. V. 12. P. 781—786.
- [12] Kleemann V. // Z. Phys. 1968. V. 124. P. 285—293.
- [13] Мельников Н. И., Житников Р. А., Баранов П. Г. // ФТТ. 1972. Т. 14. № 3. С. 884—888.
- [14] Парфианович И. А., Пензина Э. Э. // Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Иркутск, 1972. 205 с.
- [15] Васильченко Е. А., Луцик А. Ч., Луцик Н. Е., Луцик Ч. Б., Соовик Х. А., Тайров М. М. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 1. С. 481—487.
- [16] Луцик А. Ч., Колк Ю. В., Луцик Н. Е., Фропп А. Г. // Тр. ИФ АН ЭССР. 1986. № 58. С. 25—46.
- [17] Оловянишникова М. А., Аненков Ю. М. // Изв. вузов, физика. 1990. № 3. С. 100—103.

Опшский государственный педагогический институт

Поступило в Редакцию
22 марта 1990 г.

В окончательной редакции
15 апреля 1991 г.