

07

Воздействие импульсных магнитных полей на люминесцентные свойства монокристаллов хлорида серебра

© Т.В. Волошина, М.Н. Левин, М.А. Дронов, Т.В. Кавецкая

Воронежский государственный университет

E-mail: levin@phys.vsu.ru

Поступило в Редакцию 26 июля 2005 г.

Впервые обнаружен эффект долговременного (десятки часов) повышения интенсивности фотолюминесценции монокристаллов хлорида серебра в результате кратковременного (десятки секунд) воздействия слабого (~ 4 kOe) импульсного магнитного поля. Эффект предположительно связан с распадом исходных вакансионных дефектных комплексов в кристалле под воздействием магнитного поля по магнетонному механизму.

PACS: 85.30.Tv

Известно, что воздействие относительно слабых (< 10 kOe) магнитных полей на немагнитные материалы может приводить к существенному изменению их свойств. Так, в результате воздействия магнитных полей наблюдались изменения пластичности щелочно-галогенидных кристаллов [1], сорбционной способности поверхности полупроводников [2], однородности твердых растворов [3], температурной зависимости проводимости высокотемпературной керамики [4] и т.п. Магнитоиндуцированные эффекты в немагнитных кристаллах предположительно связываются с инициацией магнитным полем дефектных реакций по механизму реакции радикальных пар [1] или по магнетонному механизму [5]. Необходимым этапом выяснения природы этих эффектов представляется проведение исследований влияния магнитных полей на дефектную подсистему немагнитных кристаллов прецизионными спектроскопическими методами.

В данной работе исследуется влияние импульсного магнитного поля (ИМП) на спектры фотолюминесценции монокристаллов AgCl. Актуальность такого исследования обусловлена тем, что недавно было обнаружено влияние относительно слабых магнитных полей на свойства фотоматериалов, формируемых на основе микрокристаллов AgCl [6,7].

Объектом исследования явились монокристаллы AgCl, полученные способом Бриджмена. Образцы представляли собой прямоугольные параллелепипеды $5 \times 8 \times 1$ mm. Перед исследованием образцы AgCl обрабатывались раствором тиосульфата натрия Na_2SO_3 для очистки поверхности, промывались дистиллированной водой и высушивались. Исследовались пары идентичных образцов, вырезанных из единого монокристалла, один из которых подвергался воздействию ИМП, а второй (не подвергавшийся обработке ИМП) использовался в качестве контрольного образца.

Обработка кристаллов AgCl ИМП осуществлялась серией симметричных треугольных импульсов магнитного поля с амплитудой $H = 4$ кОе, длительностью $\tau = 4 \cdot 10^{-5}$ s и частотой следования $f = 50$ Hz в течение $t = 40$ s. Импульсы магнитного поля формировались разрядами батареи конденсаторов через низкоиндуктивный соленоид.

Для измерения спектров люминесценции исследуемый и контрольный образцы на едином держателе помещались в сосуд Дьюара из оптически прозрачного кварца, который заполнялся жидким азотом. Люминесценция возбуждалась азотным лазером ЛГИ-21 с длиной волны излучения $\lambda = 337$ nm. Стационарные спектры люминесценции измерялись на экспериментальном автоматизированном комплексе с монохроматором ИСП-51 и фотоумножителем ФЭУ-79, работающем в режиме „счета фотонов“, в интервале длин волн 375–850 nm, при температуре 77 К. Измерения при каждой длине волны проводились попеременно на исследуемом и контрольном образцах. Погрешность измерения интенсивности люминесценции не превышала $\pm 2.5\%$ во всем спектральном диапазоне.

Измерения спектров люминесценции проводились до обработки ИМП и через определенные интервалы времени после. В промежутках между измерениями образцы вынимались из сосуда Дьюара, высушивались и хранились при комнатной температуре.

Стационарные спектры фотолюминесценции кристалла AgCl, измеренные до и после воздействия ИМП, представлены на рис. 1. Спектры имеют основную коротковолновую полосу в интервале 450–550 nm с максимумом при $\lambda_{\text{max}} = 490$ nm и менее интенсивную широкую длинноволновую полосу в интервале 600–800 nm.

В результате воздействия ИМП происходит существенное повышение интенсивности люминесценции коротковолновой полосы. С течением времени интенсивность люминесценции этой полосы спадает до

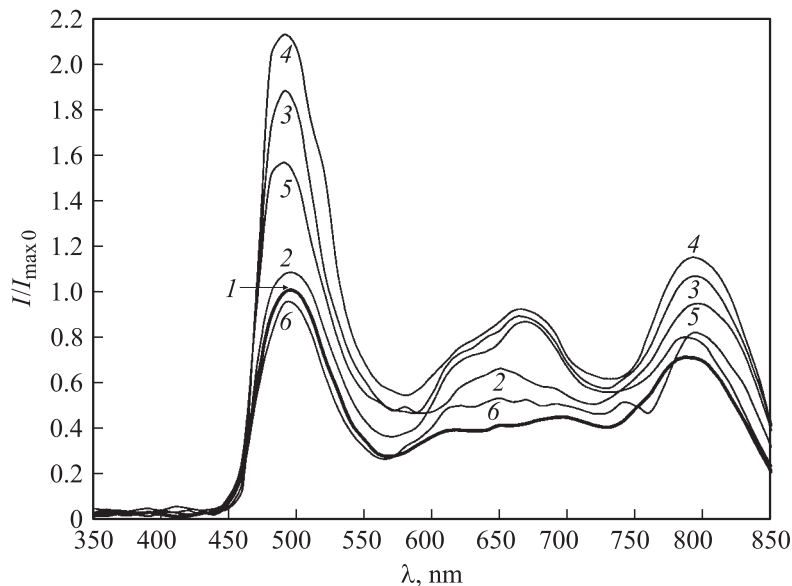


Рис. 1. Спектры стационарной люминесценции монокристалла AgCl, подвергнутого воздействию ИМП: 1 — до обработки ИМП; 2, 3, 4, 5, 6 — через 24, 48, 72, 98 и 168 h после воздействия ИМП соответственно. Кривые нормированы на максимальное значение исходной интенсивности $I_{\max 0}$ при $\lambda_{\max} = 490$ nm.

уровня несколько ниже исходной интенсивности. При этом положение максимума основной полосы не меняется. Интенсивность люминесценции в широкой длинноволновой полосе в результате воздействия ИМП также сначала возрастает, а затем спадает, однако в этой полосе воздействие ИМП проявляется слабее, чем в основной. Интенсивность стационарной люминесценции контрольного образца, не подвергавшегося воздействию ИМП, не менялась со временем хранения образца.

Зависимости интенсивности люминесценции от времени после воздействия ИМП образца, обработанного магнитным полем, и интенсивности люминесценции спутникового образца, не подвергавшегося воздействию, представлены на рис. 2.

Обнаруженный эффект состоит в том, что кратковременное воздействие ИМП вызывает долговременное немонотонное изменение

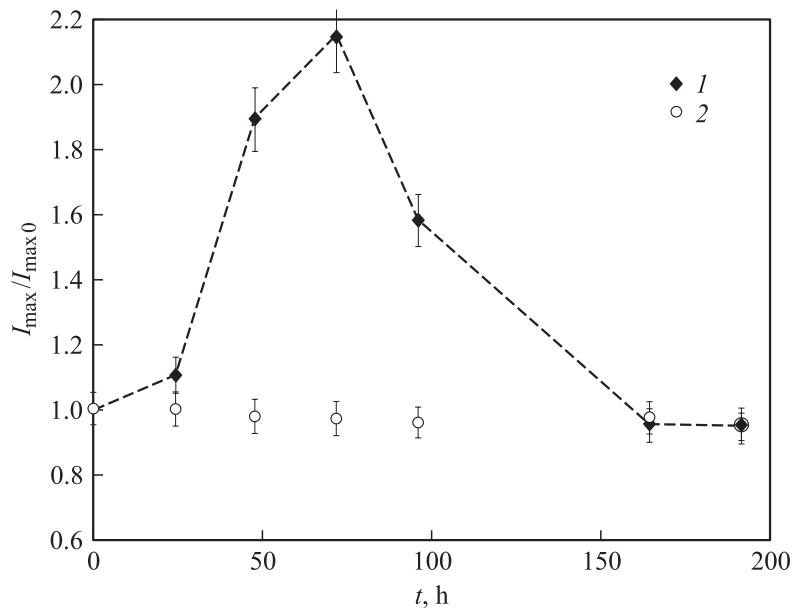


Рис. 2. Зависимость максимального значения интенсивности основной полосы люминесценции при $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ от времени после воздействия ИМП: 1 — образец, обработанный ИМП; 2 — контрольный образец, не подвергавшийся воздействию ИМП. Данные нормированы на максимальное значение исходной интенсивности $I_{\max 0}$.

интенсивности люминесценции кристалла AgCl , и может быть интерпретирован следующим образом.

Известно, что основная коротковолновая полоса люминесценции с максимумом интенсивности при $\lambda_{\max} = 490 \text{ nm}$ при 77 К связана с наличием в объеме монокристалла AgCl точечных дефектов — вакансий серебра Ag_V^+ [8] и обусловлена рекомбинацией фотоэлектронов с локализованными на катионных вакансиях дырками по механизму Шёна–Клазенса [9]. Изменение интенсивности люминесценции основной полосы в результате воздействия ИМП происходит без изменения положения ее максимума, что свидетельствует о том, что природа центров люминесценции не меняется, а меняется только их концентрация.

Можно предположить, что стехиометрия исходного кристалла AgCl нарушена из-за некоторой потери летучего компонента — хлора, а вакансии хлора могут образовывать дефектные комплексы в объеме исходного кристалла. Эти дефектные комплексы могут разрушаться под воздействием ИМП по магнотному механизму, предложенному в [5], с образованием подвижных вакансий хлора. Движение вакансий хлора может сопровождаться занятием части из них атомами серебра с образованием антиструктурных дефектов (атомы Ag в узлах Cl) и вакансий серебра Ag_V^+ . Повышение концентрации последних дефектов и объясняет повышение интенсивности основной полосы люминесценции после воздействия ИМП.

Подобным образом, а именно ИМП-индуцированным распадом дефектных комплексов, содержащих вакансии летучего компонента (мышьяка), объяснялся и обнаруженный ранее эффект долговременного перераспределения компонентов в твердых растворах бинарной системы Sb–As в результате кратковременного воздействия ИМП [3]. При этом на начальном этапе после магнитного воздействия поверхность кристалла SbAs обогащалась металлическим элементом — сурьмой за счет ухода части атомов мышьяка по вакансиям в глубь кристалла и образованием градиента концентрации элементов в приповерхностном слое, выравнивание которого в дальнейшем приводило к восстановлению стехиометрического состава поверхности.

Нарушение стехиометрии поверхностного слоя AgCl с обогащением его серебром может привести к образованию на поверхности дополнительных комплексов типа $(Ag_2S)_n$, ответственных за повышение интенсивности люминесценции в длинноволновой полосе 600–800 nm, а восстановление стехиометрии приповерхностного слоя со снижением его дефектности — к последующему понижению интенсивности люминесценции во всем спектральном диапазоне.

Значение данной работы в том, что в ней воздействие ИМП на дефектную подсистему немагнитного кристалла наблюдалось не косвенным образом, по изменению какого-либо макроскопического свойства (пластичности, сорбционной способности, электропроводности и т.п.), а непосредственно по изменению концентрации дефектов с известной микроскопической структурой. Это открывает возможность выяснения природы ИМП-индуцированных эффектов на модельных объектах — кристаллах галогенидов серебра, дефектная подсистема которых хорошо изучена и надежно контролируется спектральными люминесцентными методами.

Список литературы

- [1] Головин Ю.И. // ФТТ. 2004. Т. 46. В. 5. С. 769–803.
- [2] Левин М.Н., Татаринцев В.А., Косцова О.А. и др. // ЖТФ. 2003. Т. 73. В. 10. С. 85–87.
- [3] Левин М.Н., Семенова Г.В., Сушкова Т.П. и др. // ФТТ. 2003. Т. 45. В. 4. С. 609–612.
- [4] Levin M.N., Belyavsky V.I., Postnikov V.K. et al. // *Ferroelectrics*. 2004. V. 307. P. 161–166.
- [5] Belyavsky V.I., Levin M.N. // *Phys. Rev.* 2004. V. 70. P. 104101(8).
- [6] Волошина Т.В., Дронов М.А., Ефимова М.А. и др. // *Химия высоких энергий*. 2005. Т. 39. В. 3. С. 213–217.
- [7] Yan Jun, Cui Hai-ping, Huang Peng-bo et al. // *Photogr. Sci. Photochem.* 2002. V. 20. N 5. P. 358–362.
- [8] Kanzaki H., Sacuragi S. // *J. Phys. Soc. Jap.* 1969. V. 27. P. 109–125.
- [9] Wiegand D. // *Phys. Rev.* 1959. V. 113. N 1. P. 52–62.