

ПАРНЫЕ ЦЕНТРЫ В АКТИВИРОВАННЫХ АММОНИЙНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛАХ

М.К. Мурзахметов

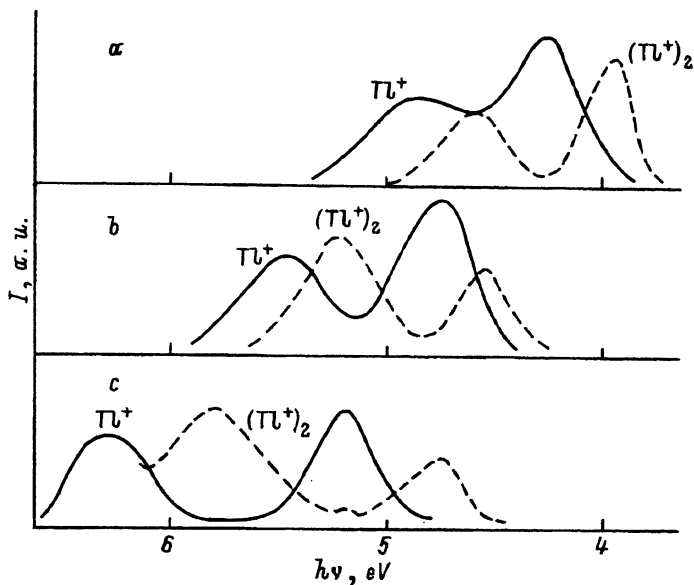
Лаборатория радиационной физики и спектроскопии
при государственном университете им. Абая, Алма-Ата
(Поступило в Редакцию 12 октября 1994 г.
В окончательной редакции 21 декабря 1994 г.)

Для спектров поглощения активированных ртутеподобными ионами аммонийно-галлоидных кристаллов характерны три полосы поглощения: А-, В- и С-полоса [1]. Оптические свойства ртутеподобных центров люминесценции в аммонийно-галлоидных кристаллах аналогичны таковым в щелочно-галлоидных кристаллах. С ростом концентрации примеси в спектрах люминесценции увеличивается вклад парных центров, состоящих из двух примесных ионов в соседних катионных узлах. Люминесценция этих центров проявляется уже при малых концентрациях примеси порядка 10^{-3} mol.% [2].

Нами были измерены спектры отражения поликристаллических образцов аммонийно-галлоидных кристаллов, активированных таллием, и в приближении Кубелки-Мунка [3] пересчитаны на спектры поглощения. В результате получены четыре полосы с максимумами 4.75, 5.25, 5.4, 5.6 eV. Полоса 5.25 eV является А-полосой одиночного центра Tl^+ и соответствует переходу $^1s_0 \rightarrow ^3p_1$. Полосы 5.4 и 5.6 eV растут с концентрацией таллия. При этом число центров, ответственных за полосы 5.4 и 5.6 eV, сравнимо с числом центров Tl^+ , тогда как число парных центров при концентрациях таллия около 0.1 mol.% имеет порядок 10^{-3} от числа одиночных центров Tl^+ . Таким образом, полосы 5.4 и 5.6 eV нельзя отнести к парным центрам. В то же время такой порядок (10^{-3}) по интенсивности имеет полоса 4.75 eV. Зависимость интеграла полосы поглощения 4.75 eV от концентрации таллия в кристалле хорошо аппроксимируется квадратичной параболой. Подобные полосы имеются и в спектрах возбуждения кристаллов хлорида, бромиды и йодида аммония, активированных таллием (см. рисунок). Длинноволновые полосы люминесценции принадлежат парным центрам $(Tl^+)_2$.

Таким образом, при достаточно больших концентрациях таллия (10^{-2} mol.% и выше) можно выделить две группы центров люминесценции. К первой мы относим одиночные ионы Tl^+ с симметрией окружения O_h и ионы Tl^+ с другой симметрией окружения, спектры излучения которых в пределах ошибок эксперимента совпадают, а интегралы полос поглощения одного порядка величины. Ко второй группе относятся центры люминесценции со сдвинутыми в длинноволновую сторону полосами возбуждения и излучения, интегралы полос поглощения которых значительно меньше, чем у одиночных центров.

Степень поляризации в полосах люминесценции парных центров в кристаллах NH_4Cl-Tl и NH_4I-Tl , измеренная по схеме «возбуждение перпендикулярно излучению» при возбуждении кристалла неполяризованным светом, оказалось в обоих случаях слабой ($\sim 4\%$ в направле-



Спектры возбуждения ΓL^+ - и $(\Gamma L^+)_2$ -центров в аммонийно-галогидных кристаллах. *a* — $\text{NH}_4\text{I}-\text{Tl}$, *b* — $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Tl}$, *c* — $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Tl}$.

нии $\langle 001 \rangle$ в $\text{NH}_4\text{I}-\text{Tl}$ и $\langle 111 \rangle$ в $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Tl}$). Таким образом, симметрией парного центра в йодиде аммония является D_{4h} , а в хлориде аммония — S_6 , т.е. в обоих случаях ось центра направлена через анион.

Исследование электрон-фононного взаимодействия по температурным уширениям полос люминесценции таллиевых центров дало возможность оценить эффективную массу парного центра. Известно, что эффективная частота осциллятора ω_{eff} связана с эффективной массой m_{eff} соотношением $\omega_{\text{eff}} = \sqrt{a/m_{\text{eff}}}$. В случае $\text{NH}_4\text{Cl}-\text{Tl}$ m_{eff} для полос парного центра приблизительно в 2 раза больше, чем m_{eff} для ΓL^+ . Для кристаллов $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Tl}$ и $\text{NH}_4\text{I}-\text{Tl}$ это соотношение равно 1.5. Таким образом, величина эффективной массы показывает, что парный центр имеет не более двух компонент.

Геометрический размер парного центра можно оценить по сечению захвата экситонов. При исследовании передачи энергии парным центрам при возбуждении кристалла $\text{NH}_4\text{Br}-\text{Tl}$ в экситонной области спектра было обнаружено, что сечение захвата экситонов парными центрами приблизительно в 8 раз превышало сечение захвата ΓL^+ -центрами. Это указывает на то, что геометрический размер парных центров в 2–3 раза превышает постоянную решетки, т.е. компоненты парного центра расположены в соседних катионных узлах.

Мы активировали кристаллы NH_4Cl в концентрациях 1 mol.% хлоридами различных металлов. Все эти кристаллы содержали TlCl в концентрации 0.01 mol.%. В спектрах возбуждения исследованных кристаллов исчезли полосы, соответствующие парным центрам, вследствие «закрепления» одиночных ионов ΓL^+ вблизи ионов соактиватора. В то же время центры, аналогичные парным, не проявились.

Таким образом, полученные данные позволяют сделать следующие выводы: 1) длинноволновые полосы в спектрах поглощения и возбу-

ждения аммонийно-галлоидных кристаллов, быстро растущие с ростом концентрации таллия, принадлежат парным центрам люминесценции; 2) расстояние между компонентами парного центра не превышает одну постоянную решетки, т.е. они находятся в ближайших катионных узлах.

Список литературы

- [1] Сильд О.И. Опт. и спектр. 15, 4, 478 (1963).
- [2] Yuster P.H., Delbecq B.J. J. Chem. Phys. 21, 5, 892 (1953).
- [3] Sharan V.B., Srivastwa D.N.S., Sen S.C. Phys. Stat. Sol. (a) 50, 323 (1978).

УДК 669.532.613.14

© Физика твердого тела, том 37, № 6, 1995
Solid State Physics, vol. 37, N 6, 1995

О КОАЛЕСЦЕНЦИИ СПЛАВОВ В ТВЕРДО-ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Е.С.Кучеренко

Днепропетровская государственная металлургическая академия
(Поступило в Редакцию 21 апреля 1994 г.
В окончательной редакции 10 января 1994 г.)

Теория коалесценции [1] развита для случая малой объемной доли выделений второй фазы. Большая часть данных, подтверждающих ее, получена на твердофазных системах [2-4]. Теоретически учет влияния объемной доли выделений новой фазы выполнен в [5,6]. Экспериментальные наблюдения кинетики коалесценции фазы с высокой ее относительной долей были проведены в [7]. В качестве этой фазы выступали первичные кристаллы, окруженные расплавом, в системе эвтектического типа.

Металлические сплавы в двухфазном твердо-жидком состоянии являются удобным объектом для исследования коалесценции и сопоставления полученных результатов с теорией. Быстрая поверхностная и объемная кинетика диффузионных процессов в таких системах позволяет изучать коалесценцию в широком интервале изменения размеров коалесцирующих частиц и наблюдать морфологические эффекты, соответствующие поздним стадиям коалесценции, которые не удается достичь в других типах двухфазных систем. Однако эвтектичность исследованной в [7] системы позволяла наблюдать только коалесценцию частиц твердой фазы и исключала возможность получения для сравнения данных о кинетике коалесценции в том же самом сплаве капелек жидкости, диспергированных в твердой матрице. Подобные исследования, представляя интерес с точки зрения теории коалесценции в системах с высокой объемной долей укрупняющейся фазы, имеют и самостоятельное значение.

В настоящей работе путем проведения предварительной термической обработки в сплаве одного и того же исходного состава формировались две различные системы коалесцирующих объектов: либо система кристаллических глобул, погруженных в расплав, либо система капелек жидкой фазы, диспергированных в твердой матрице. Изучены коалесцентные эффекты в таких системах.