

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ НЕАКТИВИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛОВ NaCl

М. И. Моченов, В. П. Авдонин и Б. Т. Плаченов

Исследована люминесценция неактивированных кристаллов NaCl, выращенных из сырья, подвергнутого различной очистке. Обнаружено, что свечение, обусловленное самой основой NaCl, проявляется лишь при низких температурах в области температур выше 100°K доминирует свечение, обусловленное примесями, обычно присутствующими в NaCl. Показано, что свечение неактивированных кристаллов NaCl в области 310 нм связано с рекомбинацией электронов на ClBr^- -центрах. Сделано предположение о механизме температурного тушения радиolumинесценции в этой спектральной области.

Несмотря на то что рекомбинационные процессы в неактивированных щелочногалогенидных кристаллах изучаются уже много лет, исследователи часто получают противоречивые результаты, что связано с влиянием неконтролируемых примесей [1-3].

В данной работе сделана попытка выяснить природу основных центров рекомбинационной люминесценции в неактивированных кристаллах NaCl различной степени чистоты и определить роль этих центров в рекомбинационных процессах.

Для исследований были использованы монокристаллы NaCl фирмы ЛОМО, выращенные по методу Кириулоса в воздушной атмосфере; кристаллы, выращенные по методу Стокбаргера в вакууме из сырья, подвергнутого очистке от тяжелых металлов на активных углях [4] (содержание примесей отдельных элементов после очистки не превышало 10^{-6} вес. %), и кристаллы, выращенные по методу Стокбаргера в вакууме из сырья, очищенного как от тяжелых металлов, так и гомологических анионов. Очистка от анионов проводилась барботированием Cl_2 через кипящий водный раствор NaCl [5] (содержание J и Br в NaCl после очистки не превышало 10^{-4} вес. %).

Во всех кристаллах были исследованы спектры радиolumинесценции и абсолютные энергетические выходы радиolumинесценции в основных полосах спектра в области температур $80 \div 500^\circ\text{K}$ (рис. 1).¹

Из полученных данных ясно, что в хорошо очищенных кристаллах NaCl при температурах выше 120°K рекомбинационный процесс идет практически безызлучательно (рис. 1, в). Действительно, суммарный энергетический выход радиolumинесценции (по всему спектру от 200 до 700 нм) в этом интервале температур не превышает сотых долей процента. Спектр этой люминесценции состоит из нескольких перекрывающихся полос в видимой области. Основная часть их, по-видимому, связана с примесями, так как выход в этих полосах уменьшается по мере очистки сырья. Что касается низкотемпературной люминесценции в спектральной области $365 \div 370$ нм (рис. 1, кривые I), то наши результаты подтверждают мнение ряда авторов [6, 7], что она вызывается рекомбинацией электронов на V_k -центрах. Относительно высокий энергетический выход этого свечения (1.2% при 77°K) и слабая зависимость его от чистоты кристалла указывает на то, что рекомбинация не связана с неконтролируемыми примесями, а обуславливается решеткой кристалла.

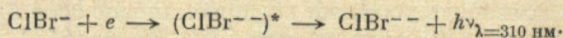
¹ Возбуждение кристаллов производилось источником бета-частиц $\text{Sr}^{90}-\text{Y}^{90}$.

Интенсивность радиoluminesценции в спектральной области 310 нм не изменяется после очистки от тяжелых металлов (рис. 1, кривые 2) и резко уменьшается после очистки его от примесей тяжелых гомологических анионов. В связи с этим логично предположить, что это свечение связано с наличием примеси Br или J, содержание которых в кристаллах NaCl, не подвергавшихся специальной очистке, составляет $\sim 10^{-2}$ и $\sim 10^{-3}$ вес. % соответственно.

Люминесценция в области 310 нм с аналогичной температурной зависимостью наблюдалась в кристаллах NaCl с небольшими добавками NaBr [8]. Поэтому можно полагать, что наблюдаемый ими центр свечения связан с наличием примеси Br в NaCl.

Методом ЭПР было установлено, что в кристаллах NaCl-Ag при температурах ниже 250° К могут образовываться дырочные ClBr⁻-центры [9, 10]. Однако термическое разрушение ClBr⁻-центров происходит в области более высоких температур по сравнению с высокотемпературным спадом радиoluminesценции в полосе с $\lambda_{\max} = 310$ нм, изучавшейся нами.

В общем случае температурная зависимость выхода радиoluminesценции может не отражать устойчивости дырочных центров, на которых идет рекомбинационный процесс. С другой стороны, известно, что исследование вспышки радиoluminesценции может дать информацию об устойчивости дырочных центров [11]. В связи с этим была исследована зависимость интенсивности вспышки радиoluminesценции от температуры частичного отжига на кристаллах NaCl различной степени чистоты. Оказалось, что после отжига до $T = 180 \div 250^\circ \text{K}$ предварительно возбужденных при 120° К и последующем введении источника β -частиц при 120° К в кристаллах, не подвергавшихся специальной очистке от гомологических анионов, наблюдается вспышка в области 310 нм. Появление вспышки радиoluminesценции в этой спектральной области при отжиге образцов до $150 \div 170^\circ \text{K}$ следует связать с пересадкой дырок с V_k -центров на центры, излучающие в области 310 нм. Высокотемпературный спад вспышки в области 220—270° К характеризует термическую стабильность этого центра, которая коррелирует с термической устойчивостью ClBr⁻-центров. Таким образом, мы полагаем, что свечение кристаллов NaCl в спектральной области 310 нм связано со следующим процессом:



Аналогичные процессы рекомбинации электронов на V_k -центрах в NaCl и NaBr приводят к излучению в спектральной области 370 и 270 нм соответственно [7]. Промежуточное положение исследованного свечения при 310 нм является дополнительным аргументом в пользу того, что оно связано с ClBr⁻-центром.

Различный ход кривых *a* и *b* на рис. 2 в области высокотемпературного спада можно объяснить или тем, что ClBr⁻-центры не образуются при непосредственном возбуждении кристаллов β -частицами при $220 \div 270^\circ \text{K}$,

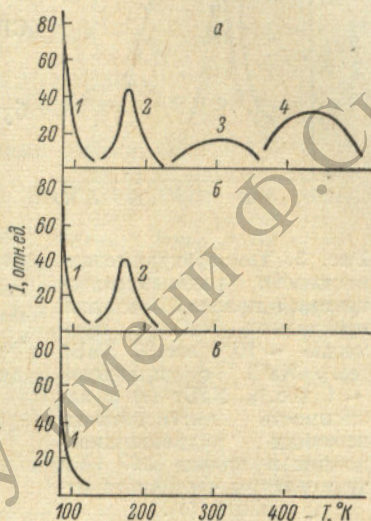


Рис. 1. Температурные зависимости радиoluminesценции для кристаллов NaCl.

a — выращены из сырья «х. ч.»; *b* — из сырья, очищенного от примесей тяжелых металлов; *a* — из сырья, очищенного от тяжелых металлов и гомологических анионов; 1 — в полосах с $\lambda_{\max} = 365 \div 370$ нм, 2 — с $\lambda_{\max} = 310$ нм, 3 — с $\lambda_{\max} = 354 \div 360$ нм, 4 — с $\lambda_{\max} = 460 \div 490$ нм.

или тушением свечения на ClBr^- -центрах в этой же области температур [12]. Однако при возбуждении образцов в интервале температур 220—270° К с последующим охлаждением до 120° К и вторичном возбуждении при этой же температуре наблюдается вспышка радиoluminesценции в области 310 нм. Таким образом, отсутствие свечения на ClBr^- -центрах при радиoluminesценции кристаллов NaCl в области температур 220—270° К связано с температурным тушением. Мы попытались выяснить механизм температурного тушения свечения на ClBr^- -центрах в NaCl , которое может быть обусловлено следующими процессами.

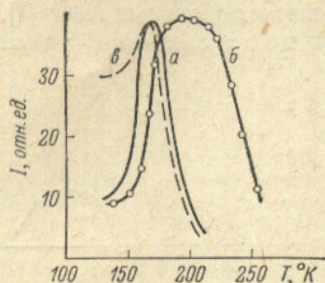


Рис. 2. Температурные зависимости радиoluminesценции в полосе 310 нм для кристаллов NaCl с примесью $\sim 10^{-2}$ вес. % NaBr (а), NaCl с примесью ~ 1 вес. % NaBr (б) и зависимость интенсивности вспышки радиoluminesценции в полосе 310 нм температуры частичного отжига (в).

происходит разрушение одного ClBr^- -центра, т. е. во всей температурной области устойчивости ClBr^- -центров

$$\frac{N_1}{\Delta n_1}(T_1) = \frac{N_2}{\Delta n_2}(T_2),$$

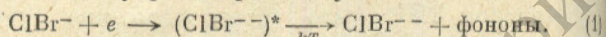
где N_1 и N_2 — число квантов высвеченных в полосе 310 нм, Δn_1 и Δn_2 — уменьшение при этом числа дырочных ClBr^- -центров, T_1 и T_2 — температуры, при которых производится высвечивание.

При осуществлении 1-го или 2-го механизмов соотношение $N/\Delta n$ должно быть меньше в области температур, где наблюдается тушение радиoluminesценции.

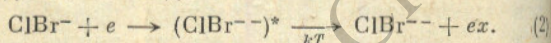
Для того чтобы выяснить, зависит ли это соотношение от температуры, были проделаны следующие эксперименты. Кристалл, предварительно облученный при 120° К и отожженный до 220° К, высвечивался F -светом при двух температурах: 120 и 220° К. В обоих случаях фиксировалась светосумма, высвеченная в полосе 310 нм, которая пропорциональна N . Перед началом F -подсветки и после нее при температуре 120° К измерялась интенсивность вспышки радиoluminesценции в области 310 нм, которая пропорциональна концентрации ClBr^- -центров [11]. Условия эксперимента были таковы, что изменение интенсивности вспышки радиoluminesценции до и после F -подсветки при 120 и 220° К оставалось одинаковым. Оказалось, что соотношение $N/n\Delta$ при температурах 220 и 120° К различается. Таким образом, тушение люминесценции на ClBr^- -центрах не может идти по третьему механизму.

Выбор между двумя оставшимися предположениями был осуществлен путем сравнения температурных зависимостей радиoluminesценции в полосе 310 нм для кристаллов NaCl с различными концентрациями NaBr .

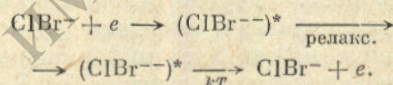
1. Внутривентровое тушение



2. Термически стимулированное снятие возбуждения в виде экситона



3. Согласно расчетам Вуда [13], после захвата центром типа X_5^- электрона происходит релаксация уровней. В результате возбужденный уровень, на который захвачен электрон, приближается к зоне проводимости. При достаточно высокой температуре это может привести к ионизации галоида



При тушении люминесценции по последнему механизму на каждый высвеченный квант

Из-за увеличения вероятности повторного захвата экситона (2-й механизм) по мере увеличения содержания NaBr в NaCl должен был бы наблюдаться сдвиг температурной зависимости интенсивности радиolumинесценции с $\lambda_{\max} = 310$ нм в область более высоких температур. Отсутствие такого сдвига говорит о том, что доминирующим процессом, обуславливающим отсутствие свечения на ClBr^- -центрах при температурах выше 220°K является внутрицентровое тушение.

В заключение отметим, что процессы рекомбинации электронов на Cl_2^- - и Br_2^- -центрах протекают, по-видимому, аналогично.

Литература

- [1] M. Ueta, S. Wakita. J. Phys. Soc. Japan, 19, 924, 1964.
- [2] W. E. Spicer. Phys. Rev., 106, 726, 1957.
- [3] J. Dolejsi, A. Bohun. Zs. Naturforsch., 16A, 891, 1961.
- [4] И. А. Кузин, В. П. Таушканов, А. Н. Миронов, С. Ф. Андрианов. ЖПХ, 42, 2015, 1969.
- [5] Р. Бейтс. Определение pH. Теория и практика. Химия, М., 1966.
- [6] M. N. Kabler. Phys. Rev., 136, A1296, 1964.
- [7] M. Ikezawa, S. Wakita, M. Kojima, M. Ueta. J. Phys. Soc. Japan, 23, 138, 1967.
- [8] Я. А. Валбис. Канд. дисс. Латв. унив. им. П. Стучки, Рига, 1966.
- [9] А. А. Пунг. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1968, 1967.
- [10] А. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре. ФТТ, 8, 2427, 1966.
- [11] Б. Т. Плаченков, В. П. Авдонин, Г. А. Михальченко. Радиационная физика. V. Люминесценция и дефекты в ионных кристаллах, Зинатне, Рига, 1967.
- [12] Э. Д. Алукер. Радиационная физика V. Люминесценция и дефекты в ионных кристаллах, Зинатне, Рига, 1967.
- [13] R. F. Woods. Solid State Communs, 3, 39, 1965.

Поступило в Редакцию 6 февраля 1970 г.