

НАТРИЕВЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛАХ
БРОМИДА КАЛИЯ

В. П. Авдонин, А. Ф. Нечаев и Б. Т. Плаченов

Исследованы центры окраски в монокристаллах KBr-Na, возникающие при облучении этих кристаллов ионизирующим излучением. Эти центры интерпретированы как V_1 , V_{KA} , V_{4A} и Na (e). Рекомбинация носителей тока на V_{KA} - и Na (e)- и V_{4A} -центрах обуславливает свечение, спектры которого имеют максимум при 445 и 400 нм соответственно. Предлагается механизм образования и распада V_{4A} -центра.

Примесь натрия в кристаллах галогенидов калия играет важную роль в процессах создания центров окраски [1-4] и при рекомбинационной люминесценции [5]. Настоящая работа посвящена исследованию центров окраски, возникающих при возбуждении бета-частицами монокристаллов KBr с различным содержанием натрия.

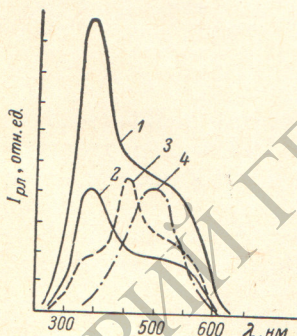


Рис. 1. Спектры радиолюминесценции кристалла KBr-Na при 295 (1), 340 (2), 195° К (3) и кристалла KBr при 300° К (4).

Использованные для исследования монокристаллы выращены из специально очищенного сырья. Содержание в них посторонних примесей не превышало 10^{-5} — 10^{-6} %.

В спектре радиолюминесценции кристаллов KBr с примесью натрия присутствуют полосы, связанные с собственным излучением основы: 280 нм, обусловленная рекомбинацией электронов на V_K -центрах и излучательным распадом экситонов [6], и 495 нм, приписываемая альфа-люминесценции [7]. Наряду с этим в спектре наблюдаются дополнительные полосы с максимумами 400 и 445 нм (рис. 1 и 2, а). Интенсивность последних пропорциональна концентрации натрия. Выход света в этих полосах превышает величину 0.1 кв. на одну рекомбинацию.

Кривая термолуминесценции кристалла KBr-Na имеет 7 четко выраженных максимумов (рис. 2, в). Проведенное нами изучение спектров термолуминесценции, влияния оптической подсветки и вспышки радиолюминесценции показало, что центры, разрушающиеся в области 117, 176, 230, 345° К, — дырочные, а при 145, 278 и 380° К — электронные. Свойства большинства из этих центров хорошо совпадают с моделями, предложенными в литературе. Методом ЭПР установлено, что в области 117° К разрушается V_1 -центр [11]. В работах [3, 8] показано, что в области 145° К происходит ионизация F' -центра. Разрушение V_K -центра, как было установлено [8], происходит в области 176° К, и, наконец, в работах [5, 8] указывается, что в области 230° К разрушается V_{KA} -центр. Что касается центров, вызывающих термолуминесценцию в области 278, 345° К, то на них мы остановимся подробнее далее.

Разгорание люминесценции с $\lambda_{\max} = 280$ и 445 нм в низкотемпературной области происходит синхронно, однако энергии активации тушения этих

полос различны и составляют 0.01 ± 0.003 и 0.02 ± 0.003 эв соответственно. Повторное облучение при температуре 78°K кристаллов, подвергнутых частичному отжигу, вызывает вспышку люминесценции в полосе 445 нм , что указывает [9] на дырочную природу центров свечения, ответственных за эту люминесценцию.

Изучение зависимости интенсивности вспышки радиoluminesценции от температуры частичного отжига облученного кристалла (рис. 2, б) показало, что вспышка в этой полосе возникает при термическом разрушении V_K -центров (176°K [5, 8]) и исчезает при температуре разрушения V_{KA} -центров (230°K [5, 8]).¹ Таким образом, возникновение вспышки связано с диффузией дырок к ионам натрия и созданием V_{KA} -центров. Все вышесказанное подтверждает вывод, сделанный Валбисом с сотрудниками [5] о том, что люминесценция в низкотемпературной области с максимумом 445 нм обусловлена рекомбинацией электронов на V_{KA} -центрах.

Что касается люминесценции с $\lambda_{\text{max}} = 445 \text{ нм}$, разгорающейся в области $\sim 280^\circ \text{K}$, то эта люминесценция, по видимому, связана с дырочно-электронным рекомбинационным механизмом. В пользу сделанного предположения

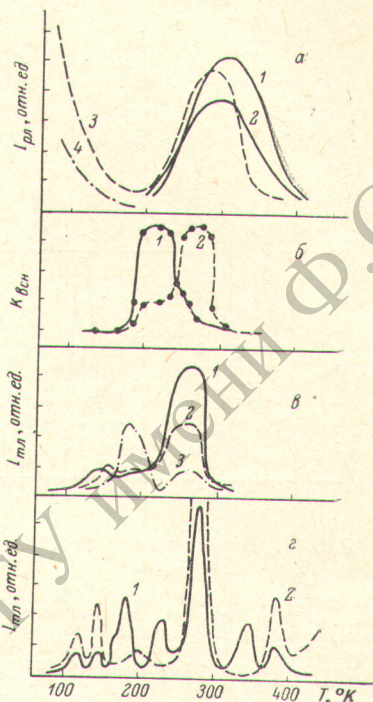


Рис. 2.

а — температурная зависимость выходов радиoluminesценции в KBr-Na в полосах с максимумами при 400 (1), 495 (2), 445 (3) и 280 (4); б — зависимость коэффициента низкотемпературной вспышки радиoluminesценции в области 445 (1) и 400 (2) от температуры отжига; в — интенсивность термoluminesценции при разрушении V_1 - (1), F' - (2) и V_K (3)-центров от температуры отжига кристаллов (кристалл облучался при 77°K — нагревался до T_1 — охлаждался до 77°K — нагревался до T_2 и т. д.; $T_1 < T_2 < T_3$ и т. д. Время 1-го облучения 30 мин., последующих 30 сек.); г — термoluminesценция (1) и термостимулированная концентрационная ЭДС (2) кристалла KBr-Na .

говорит, во-первых, то обстоятельство, что эта люминесценция возникает при термическом разрушении дырочных центров окраски в облученных кристаллах KBr-Na ; во-вторых, наблюдается пересадка электронов на эти центры люминесценции с F -центров при разрушении последних светом. В пользу этого говорит также тот факт, что в области высокотемпературного тушения люминесценции (278°K) наблюдается разрушение электронного центра окраски (рис. 2, г), что приводит к появлению максимума на кривой термостимулированной концентрационной ЭДС (ТСКЭДС) [10]. Возможно, что центром люминесценции в этом случае является электронный центр захвата по соседству с натрием (центр $\text{Na}_{\lambda=445}$).

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что два разных рекомбинационных процесса вызывают люминесценцию в одной и той же области спектра. При этом дырочная рекомбинационная люминесценция эффективна в области температур, при которых наблюдается внутрицентровое тушение электронной рекомбинационной люминесценции (рис. 2, а). Если совпадение спектров этих процессов не является случайным, и люминесценция в обоих случаях обусловлена одними и теми же переходами, то необходимо предположить, что низкотемпературная люми-

¹ Поскольку люминесценция, вызванная рекомбинацией электронов на V_{KA} -центрах, тушится уже при 140°K , а разрушение V_{KA} -центра происходит при 230°K .

несценция в области 445 нм связана, по-видимому, с возбуждением ближайших к натрию ионов брома, которое может возникать как при рекомбинации электронов на V_{KA} -центрах, так и при рекомбинации дырок на $Na_{\lambda=445}$.

Радиолюминесценция в полосе 400 нм (центр $Na_{\lambda=400}$) наблюдается в области температур $240 \div 345^\circ \text{K}$ (рис. 2, а). Высокотемпературному тушению этой полосы соответствует максимум термосвечения (345°K) со спектральным составом, соответствующим максимум альфа-люминесценции. При низких температурах наблюдается вспышка радиолюминесценции в полосе 400 нм, возникающая при повторном облучении кристаллов, охлажденных до температуры разрушения V_{KA} -центров (рис. 2, б). Во время такой вспышки скорость генерации V_1 -, V_K -, V_{KA} - и F' -центров возрастает в несколько раз (рис. 2, в).

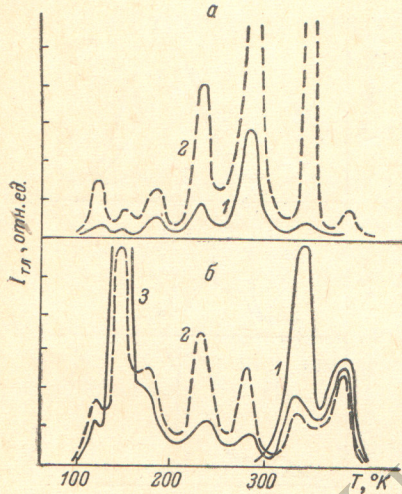


Рис. 33. Термолюминесценция $KBr-Na$.

Облученного 2 мин. при 77°K (1а, 2а, 2б); в случае 2а кристалл предварительно облучался 10 мин. при 77°K и нагревался до 240°K ; в случае 2б, кристалл предварительно облучался 10 мин. при 300°K . Облученного 10 мин. при 300°K (1, б, 3, б); в случае 3, б кристалл перед прогревом охлаждался до 77°K и высвечивался в F -полосе.

зывает, что вероятность возникновения $Na_{\lambda=400}$ -центра при разрушении V_{KA} -центра более 0.5. Кроме того, несомненно, что рекомбинация электронов при низкой температуре на $Na_{\lambda=400}$ -центрах приводит к генерации V_1 -, V_K -, V_{KA} - и F' -центров.

Оценка выходов продуктов рекомбинационного процесса на $Na_{\lambda=400}$ -центрах показывает, что почти при каждом распаде этого центра возникает V_{KA} - (или V_K)-центр. Определить выход центров V_1 , образующихся при рекомбинации электронов на $Na_{\lambda=400}$ -центрах, не представлялось возможным, однако наблюдаемое при этом увеличение выхода V_1 -центров в 5—10 раз по сравнению с рекомбинационным процессом при обычном низкотемпературном возбуждении кристалла бета-частицами свидетельствует о весьма высокой эффективности генерации V_1 -центров. Надо отметить, что аномально высокий выход натриевых дырочных центров (V_1 и V_{KA}) указывает, что дырочные центры должны генерироваться рядом с $Na_{\lambda=400}$ -центрами.

Если при рекомбинационном процессе рождаются дырочные центры, то из очевидных соображений баланса зарядов необходимо, чтобы при этом генерировались электроны. Поэтому естественно появление наряду с дырочными центрами электронных центров окраски. Однако наблюдаемое увеличение скорости генерации F' -центров по крайней мере вдвое выше, чем можно было ожидать при обычном захвате F -центрами электро-

нов из зоны проводимости. Такой высокий выход F' -центров может осуществляться либо при непосредственной генерации F' -центров (что мало вероятно), либо при генерации электронов рядом с F -центрами.

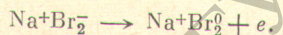
Таким образом, экспериментальные данные свидетельствуют в пользу того, что модель $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центра должна удовлетворять следующим условиям.

1. $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центр должен быть дырочным (но не V_1 и не V_{KA}), с большим сечением захвата электронов.
2. При возбуждении кристалла ионизирующим излучением центр должен возникать выше температуры разрушения V_{KA} -центров.
3. $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центр должен с вероятностью, близкой к единице, рождаться при термическом распаде V_{KA} -центра.
4. При рекомбинации электронов на $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центрах должны с большой вероятностью генерироваться люминесценция и V_1 -, V_K -, V_{KA} - и F -центры.
5. Для генерации V_1 -центров необходимо, чтобы в состав $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центра входил междоузельный бром или такой междоузельный бром возникал бы в момент рекомбинации.
6. Для генерации с достаточной эффективностью F' -центров необходимо, чтобы при рекомбинации возникал или готовый F' -центр, или электрон рядом с F -центром.

В связи с тем что вторичная ионизация Na^+ в рассматриваемом процессе энергетически невозможна, возникновение дырочного центра может быть связано только с процессами в ближайших к натрию ионах брома. При этом можно представить следующие простейшие реакции.

а. Уход дырки при разрушении V_{KA} -центра на другой натриевый центр. Анализ такого механизма показывает, что его осуществление весьма маловероятно, так как он требует одновременного (при этих же температурах) возникновения большой концентрации сложных натриевых центров захвата дырок.

б. Ионизация V_{KA} -центра.



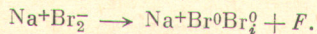
При осуществлении этого механизма в спектрах люминесценции должно появляться свечение, связанное с захватом электронов на V_{KA} - и $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центры, что противоречит эксперименту.

в. Переход одного атома брома в междоузлие



Эта реакция ведет к образованию V_1 -центра, распад которого, как показывает эксперимент, не приводит к образованию $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центра.

г. Переход одного атома брома в междоузлие с одновременным созданием F -центра.



Такую реакцию можно представить, если благодаря большому междоузельному пространству рядом с натрием в результате тепловых колебаний возможно смещение молекулы Br_2^- до такой степени, что становится энергетически выгодным переход одного из атомов брома в междоузельное пространство. При этом электрон остается в образующейся анионной вакансии, а два атома брома образуют молекулу Br_2^0 , занимающую один узел (или узел и междоузлие).² В пользу этого механизма свидетельствует тот факт, что образование молекулярного брома, занимающего один узел в регулярной решетке, наблюдалось при комнатной температуре в облученных неактивированных кристаллах KBr [1, 11]. Кроме того, образование по такой реакции центра с междоузельным атомом и F -центра облегчает возможность объяснения механизма образования V_1 - и F' -центров. Однако для устойчивости образовавшегося центра, по-видимому, необхо-

² Ранее высказывалось предположение о возможности конверсии $\text{Cl}_2^- \rightarrow \text{Cl}_3^- + e$ под действием фоновых колебаний решетки [11].

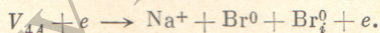
димо, чтобы F -центр отошел от него по крайней мере на несколько постоянных решеток. Это вызывает определенные трудности с точки зрения энергетики процесса, так как энергия, которая может выделяться при создании такого центра, подсчитанная из энергии его термического разрушения ($0.22 \div 0.05$ эв) и энергии связи, образующейся при термическом разрушении такого центра, молекулы Br_2^0 , не может превышать 2 эв. Поэтому для осуществления диффузии F -центра от образовавшегося $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центра необходима сфокусированная передача энергии. Надо при этом отметить, что рассмотрение других возможных реакций образования $\text{Na}_{\lambda=000}$ из $V_{\text{KЛ}}$ -центра вызывает с точки зрения энергетики еще большие трудности, так как при этих реакциях должны генерироваться не менее двух вакансий или двух F -центров.

Таким образом, из всех реакций образования $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центра из $V_{\text{KЛ}}$ -центра наибольшее согласие с экспериментом имеет реакция перехода атома брома в междоузлие с образованием F -центра. При этом модель центра $\text{Na}_{\lambda=400}$, которая следует из этой реакции ($\text{Na}^+\text{Br}^0\text{Br}_2^0$), аналогична рассмотренной в литературе модели решеточного центра Br_3 [11], которая отождествлена с V_4 -центром. Следуя этой терминологии, $\text{Na}_{\lambda=400}$ -центр является V_{4A} -центром.

Образование такого центра происходит не только во время отжига кристалла, облученного при низкой температуре, но и во время облучения при температурах выше 240°K .

В этом случае возникновение V_{4A} -центра, вероятно, происходит во время локализации дырки у иона натрия с последующим переходом атома брома в междоузлие и генерацией F -центра.

При рекомбинации электронов на V_{4A} -центре, кроме излучения света, по-видимому, происходит распад центра на осколки в виде дырки (Br^0), междоузельного атома и электрона



В этом случае при низкотемпературном рекомбинационном процессе будут образовываться V_1 -, V_{K} -, и $V_{\text{KЛ}}$ -центры. Кроме того, электрон будет с большей вероятностью захватываться F -центром, расположенным рядом, образуя F' -центр.

В заключение необходимо отметить, что примесь натрия или аналогичные по своему размеру и заряду примеси, по-видимому, могут служить центрами генерации междоузельных центров и F -центров. В частности, если выдвинутые предположения по поводу механизма образования V_{4A} -центров правильны, то для создания F -центров и междоузельных центров рядом с одновалентной примесью может оказаться достаточно энергии образования электронно-дырочной пары или экситона.

Литература

- [1] G. Giuliani. Phys. Rev., B2, 464, 1970.
- [2] G. Giuliani, A. Gustinetti, A. Stella. Phys. Rev., B4, 2054, 1971.
- [3] Э. С. Тийслер, Ч. Б. Лущик. ФТТ, 11, 3270, 1969.
- [4] Х. Р.-В. Йыги, Ч. Б. Лущик, А. Ф. Малышева. ФТТ, 14, 117, 1972.
- [5] А. Я. Валбис. Канд. дисс., Латв. гос. университет, Рига, 1966.
- [6] M. Ikezawa, T. Kojima. J. Phys. Soc. Japan., 27, 1551, 1969.
- [7] T. Timusk. J. Phys. Chem. Sol., 26, 849, 1965.
- [8] В. Э. Зирап, И. К. Витол. Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 676, 1966.
- [9] Б. Т. Плаченков, В. П. Авдонин, Г. А. Михальченко. Сб. «Радиационная физика», стр. 123, Рига, 1967.
- [10] В. А. Шибяев. Канд. дисс., ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1969.
- [11] J. H. Crawford. Advan. in Phys., 17, 93, 1968.

Поступило в Редакцию 20 июня 1972 г.