

## ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ФОСФОРОВ НА ОСНОВЕ КJ

*Л. П. Смольская, И. А. Парфианович и Е. И. Шуралева*

Исследовалась термостимулированная люминесценция кристаллов КJ с примесями  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Tl}^+$ , облученных рентгеновскими лучами при 90—270° К. Установлен знак пиков термолюминесценции и проведено сопоставление максимумов термо-высвечивания с разрушением соответствующих электронных или дырочных центров захвата основного вещества или примесных ионов.

Несмотря на то что метод термо-высвечивания давно используется для исследования электронных и дырочных ловушек в ЩГК, термостимулированная люминесценция фосфоров на основе КJ изучена явно недостаточно. Так, в работах [1, 2] приводятся данные о запасании светосуммы «чистыми» КJ, облученными рентгеновскими лучами при 77° К. Авторами [2] сделана попытка различить пики термолюминесценции, обусловленные освобождением электронов и дырок с уровней захвата. Природа уровней захвата в этих работах не обсуждается. Наиболее подробно изучена термостимулированная люминесценция фосфора КJ-Tl [3, 4].

Целью настоящей работы являлось установление природы пиков термолюминесценции (ТЛ) и выяснение знака и механизма рекомбинационных процессов в кристаллах КJ с различными примесями в интервале температур 90—400° К.

Исследовались «чистые» кристаллы КJ и с добавками  $\text{Na}^+$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cu}^+$  и  $\text{Tl}^+$ , выращенные из расплава по методу Стокбаргера (Стокб.) и по методу Киропулоса (Кироп.). Анализы образцов показали, что они содержат некоторое количество чужеродных примесей; эти данные для неактивированных кристаллов суммированы в табл. 1.

Таблица 1

| Кристалл                       | Примесь                   |                          |                             |                        |                                                                                 |                                                                                    |
|--------------------------------|---------------------------|--------------------------|-----------------------------|------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|
|                                | $\text{Na}^+$ ,<br>мол. % | $\text{OH}^-$ , мол. %   | $\text{CO}_3^{2-}$ , мол. % | $\text{Cu}^+$ , мол. % | $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Rb}^+$ ,<br>$\text{Cs}^+$ , $\text{Tl}^+$ ,<br>мол. % | $\text{NO}_3^-$ , $\lambda$ , $\text{мм}^{-1}$<br>полосы<br>$1380 \text{ см}^{-1}$ |
| КJ (Стокб.,<br>Иркутск)        | $(1-5) \cdot 10^{-2}$     | Не обнаружено            | Не обнаружено               | $< 5 \cdot 10^{-4}$    | $< 1 \cdot 10^{-4}$                                                             | 0—0.010                                                                            |
| КJ (Зонная<br>плавка,<br>Рига) | $< 5 \cdot 10^{-3}$       | $\sim 7 \cdot 10^{-3}$   | Не обнаружено               | $< 1 \cdot 10^{-4}$    | $< 1 \cdot 10^{-4}$                                                             | Не обнаружено                                                                      |
| КJ (Кироп.,<br>Рига)           | $\sim 1 \cdot 10^{-2}$    | $\sim 1.5 \cdot 10^{-2}$ | $\sim 1 \cdot 10^{-4}$      | Не известно            | Не известно                                                                     | 0.029                                                                              |

Количество натрия в кристаллах определялось методом пламенной спектрофотометрии, таллия — полярографическим методом, ионов  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$  — методом абсорбционной спектроскопии. Для определе-



Таблица 2

| Кристалл                                                  | Положение максимумов ТЛ, °К |                |      |      |      |                |                              |      |                    |                   | T, °К рентгенизации |
|-----------------------------------------------------------|-----------------------------|----------------|------|------|------|----------------|------------------------------|------|--------------------|-------------------|---------------------|
|                                                           | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               |                     |
| КJ (Стокб.)                                               | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ (Кироп.)                                               | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ-Na (0.13 мол.% Na <sup>+</sup> , Стокб.)               | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90, 130             |
| КJ-Na (1 мол.% Na <sup>+</sup> , Кироп.)                  | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ (зонная плавка)                                        | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ-ROH (1 вес.% KOH, Кироп.)                              | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ-Cu (4·10 <sup>-3</sup> мол.% Cu <sup>+</sup> , Стокб.) | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ-Tl (0.06 мол.% Tl <sup>+</sup> , Кироп.)               | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90                  |
| КJ-Tl (0.01 мол.% Tl <sup>+</sup> , Стокб.)               | 115                         | 154            | 190  | 205  | 230  | 240            | 260                          | 295  | 310                | 317               | 90, 130, 270        |
| Энергия активации, эВ                                     | 0.25                        | 0.285          | 0.27 | 0.35 | 0.31 | 0.39           | 0.53                         | 0.98 | 0.98               | 0.77              | 90, 130, 270        |
| Знак и природа пиков                                      | —                           | v <sub>k</sub> | —    | F'   | Tl°  | V <sub>1</sub> | Tl <sub>2</sub> <sup>+</sup> | —    | A <sup>2+</sup> +F | V <sub>2</sub> +F | 90, 130, 270        |

ния концентрации кислородосодержащих анионов использовалась формула [5]

$$C, \text{ мол. \%} = \frac{kx \text{ см}^{-1}}{a^3 \text{ \AA}},$$

где  $x$  — коэффициент поглощения в максимуме полосы поглощения и  $a$  — постоянная решетки. Коэффициент  $k$  равен 10 для ионов OH<sup>-</sup> (3600 см<sup>-1</sup>) и 0.09 для ионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (1430 см<sup>-1</sup>) [5]. Поскольку величина  $k$  для ионов NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (1380 см<sup>-1</sup>) нам не известна, в табл. 1 приведено лишь значение  $x$  в максимуме полосы поглощения 1380 см<sup>-1</sup>.

Возбуждение производилось рентгеновскими лучами при 90—270° К (50 кв, 20 ма, W-антикатод, расстояние от образца до антикатада 7 см). В процессе равномерного нагрева кристаллов со скоростью  $\beta=0.15$  град./сек. автоматически записывались интенсивность интегральной ТЛ и ее спектральный состав. Температуры максимумов ТЛ исследуемых кристаллов приведены в табл. 2.

Спектры ТЛ в области низких температур в кристаллах КJ, КJ-OH и КJ-Na состоят в основном из двух полос с  $\lambda_m=375$  нм и  $\lambda_m=430$  нм, причем в пике ТЛ при 98° К преобладает ультрафиолетовое излучение, а в пиках ТЛ при 115 и 154° К — синее. Появление этих полос свечения обусловлено рекомбинацией освобожденных из ловушек электронов с автолокализованными дырками — $v_k$ - и  $v_{ka}$ -центрами. Помимо указанных полос в спектрах рентгенолюминесценции (РЛ) присутствует более слабая  $\alpha$ -люминесценция с  $\lambda_m=540$  нм [6]. Спектры ТЛ и РЛ кристаллов КJ-Cu и КJ-Tl с малым содержанием активатора при 90—170° К подобны спектру «чистого» КJ. В образцах с содержанием таллия более  $2 \cdot 10^{-2}$  мол. % преобла-



дает активаторная люминесценция. Выше  $170^\circ\text{K}$ , когда излучение решетки и излучение, обусловленное примесью натрия, термически погашены, в спектрах ТЛ и РЛ кристаллов наблюдается  $\alpha$ -люминесценция в КJ, КJ-Na и КJ-ОН и активаторная вместе с  $\alpha$ -люминесценцией в КJ-Tl и КJ-Cu.

Было обнаружено, что увеличение добавок КОН в КJ от 0.01 до 0.5 вес. % приводит к усилению инфракрасных полос поглощения ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ , концентрация  $\text{OH}^-$  при этом колеблется около  $3 \cdot 10^{-3}$  мол. %. Поскольку пик ТЛ при  $98^\circ\text{K}$  наблюдается только в кристаллах, выращенных на воздухе, естественно приписать его присутствию кислородосодержащих анионов. Действительно, с увеличением интенсивности инфракрасных полос поглощения ионов  $\text{NO}_3^-$  и особенно  $\text{CO}_3^{2-}$  его интенсивность растет. Неглубокие электронные ловушки, ответственные за этот пик, быстро заполняются: увеличение времени облучения сверх 5—10 мин. уже не приводит к дальнейшему запасанию светосуммы на этих уровнях. Подобным образом ведет себя электронный пик ТЛ при  $115^\circ\text{K}$ , связываемый нами [7] с присутствием ионов натрия.

В области низких температур следует ожидать появления дырочных пиков ТЛ, обусловленных термическим разрушением  $v_k^-$ ,  $v_{ka}^-$  и, возможно,  $V_1$ -центров. Так, в КJ-Tl  $v_k$ -пик имеет  $T_m = 110^\circ\text{K}$  [3]; его интенсивность со временем облучения увеличивается, поэтому электронные пики ТЛ при 98 и  $115^\circ\text{K}$  в КJ-Tl (Кироп.) наблюдаются только при малых дозах облучения ( $t < 10$  мин.). Активаторная люминесценция ( $\lambda_m = 430$  нм) возникает в результате рекомбинации подвижных дырок с  $\text{Tl}^0$ -центрами. В фосфоре КJ-Cu (Стокб.), который плохо окрашивается рентгеновскими лучами при  $90^\circ\text{K}$ ,  $v_k$ -пик ТЛ имеет небольшую интенсивность.

В кристаллах КJ (Кироп.) в отличие от КJ (Стокб.) при  $90^\circ\text{K}$  эффективно образуются  $F^-$ ,  $\alpha^-$ ,  $V_2^-$  и  $V_1$ -центры окраски. Концентрация  $v_k$ -центров после прекращения рентгенизации, по-видимому, невелика, так как по спектрам оптического поглощения они не могут быть обнаружены. Это обстоятельство и наличие в области низких температур электронных пиков ТЛ не позволило точно установить максимум ТЛ, обусловленный термическим разрушением  $v_k$ -центров. Однако появление в спектрах ТЛ  $\alpha$ -люминесценции в области  $90$ — $120^\circ\text{K}$  свидетельствует о протекании наряду с электронными и дырочными процессами: как известно [8], излучение  $\alpha$ -центров возникает в результате туннельной рекомбинации  $[v_k + F]$ -пар.

Максимум термовысвечивания при  $154^\circ\text{K}$  обусловлен термическим разрушением  $F'$ -центров [9] и рекомбинацией освобожденных электронов с  $v_{ka}$ -центрами и активаторными дырочными центрами. Примешивание к «синей» люминесценции, характерной для свечения ионов натрия, зеленого излучения в КJ, КJ-Na и КJ-ОН, очевидно, обязано туннельной рекомбинации пар  $[v_{ka} + F]$ , поскольку  $v_{ka}$ -центры термически подвижны в этой области температур. Заметим, что в фосфоре КJ-Ag ( $1 \cdot 10^{-2}$  мол. %  $\text{Ag}^+$ ) наблюдается дырочный пик ТЛ с  $T_m = 160^\circ\text{K}$ , в котором зеленая активаторная люминесценция появляется в результате туннельной рекомбинации пар  $[v_{ka} + \text{Ag}^0]$  [10].

Ранее нами было установлено, что после прогрева до  $190$ — $200^\circ\text{K}$  термически разрушаются  $V_1$ -центры [9]. Исчезновение  $V_1$ -центров сопровождается уменьшением концентрации  $F^-$  и  $\alpha$ -центров. Так как  $V_1$ -центр представляет собой междоузельный атом галоида, стабилизированный ионом натрия, очевидно, что рекомбинация его с  $F$ -центром приведет к восстановлению решетки. Рекомбинация междоузельного атома с  $\alpha$ -центром должна сопровождаться образованием  $v_k$ -центра, который в свою очередь может рекомбинировать с  $F$ -центром либо с атомарным активаторным центром. Действительно, в спектрах ТЛ кристаллов КJ, КJ-Na и КJ-ОН при температурах выше  $170^\circ\text{K}$  как и в спектрах РЛ, наблюдается  $\alpha$ -люминесценция. С термическим разрушением  $V_1$ -центров в этих кристаллах можно связать довольно слабый широкий пик ТЛ при  $190^\circ\text{K}$ , интенсивность которого растет при увеличении содержания натрия. После термического разрушения  $V_1$ -центров в фосфоре КJ-Cu наблюдается усиление



активаторной фотостимулированной люминесценции (ФСЛ), что подтверждает образование  $v_k$ -центров в результате рекомбинации  $V_1^-$  и  $\alpha$ -центров. Увеличение стимулированной  $F$ -светом люминесценции обусловлено ростом концентрации  $\text{Cu}^{2+}$ -ионов в результате делокализации  $v_k$ -центров на ионах меди.

С разрушением атомарных активаторных центров захвата связаны максимумы термовысвечивания при  $175^\circ\text{K}$  в КЖ-Тl [3] и при  $230^\circ\text{K}$  в КЖ-Сu [7]. Было обнаружено, что увеличение концентрации таллия приводит к появлению дополнительных электронных максимумов ТЛ при  $240$  и  $260^\circ\text{K}$ , причем интенсивность первого с увеличением содержания Тl<sup>+</sup> растет более чем линейно. Известно, что при высоких концентрациях таллия в кристаллах КЖ образуются парные активаторные центры [11],

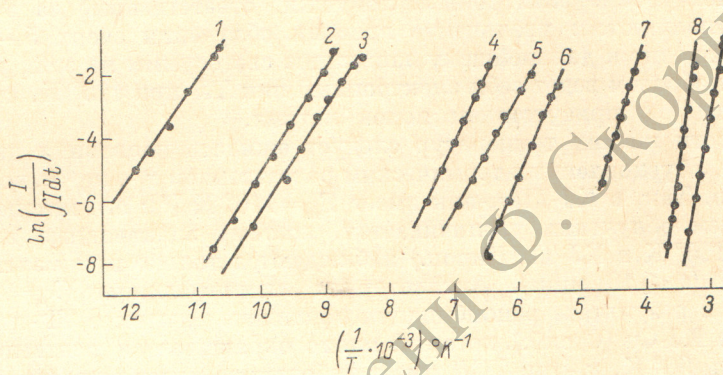


Рис. 1. Зависимость  $\ln(I/Jdt)$  от обратной температуры.

1 и 3 — пики ТЛ при  $98$  и  $145^\circ\text{K}$  в КЖ-КОН (1 вес. % КОН); 2, 5 и 7 — пики ТЛ  $110$ ,  $175$  и  $240^\circ\text{K}$  в КЖ-Тl (0.01 мол. % Тl<sup>+</sup>); 4 и 8 — пики ТЛ при  $154$  и  $310^\circ\text{K}$  в КЖ-Сu ( $4 \cdot 10^{-3}$  мол. % Сu<sup>+</sup>); 6 — пик ТЛ при  $190^\circ\text{K}$  в КЖ-Na (0.13 мол. % Na<sup>+</sup>); 9 — пик ТЛ при  $360^\circ\text{K}$  в КЖ (Харшау).

которые способны локализовать электроны [12]. На этом основании естественно пик ТЛ при  $240^\circ\text{K}$  связать с термическим разрушением Тl<sub>2</sub><sup>+</sup>-центров.

В нижней строке табл. 2 приводятся данные о знаке максимумов ТЛ и о связи их с термическим разрушением соответствующих центров окраски. В предпоследней строке указаны энергии активации пиков ТЛ, определенные по методу Антонова-Романовского [13]. Элементарность пиков достигалась различными способами: выдерживанием кристаллов при определенной температуре до полного затухания флуоресценции, прогревом до различных температур с последующим охлаждением, возбуждением образцов при высокой температуре и освещением  $F$ -светом при низкой, а также рентгенизацией кристалла при температуре на  $5-10$  градусов ниже соответствующего максимума ТЛ. В большинстве случаев в согласии с авторами [4] кинетика ТЛ получилась мономолекулярной (рис. 1).

Перейдем к обсуждению природы высокотемпературных максимумов ТЛ. Для получения достаточной интенсивности этих пиков исследуемые кристаллы облучались рентгеновскими лучами при  $130^\circ\text{K}$ , т. е. в области оптимального создания центров окраски.

В образце КЖ фирмы Харшау<sup>1</sup> наблюдается интенсивный пик ТЛ с  $T_m = 360^\circ\text{K}$ , излучение в котором имеет максимум при  $540$  нм. В активированных таллием и медью кристаллах КЖ к  $\alpha$ -люминесценции ( $540$  нм) в этом пике ТЛ примешивается активаторное свечение и зеленое излучение с  $\lambda_m = 510$  нм. Поскольку в данной области температур происходит термическое разрушение  $F$ - и  $V_2^-$ -центров, естественно предположить, что появление  $\alpha$ -люминесценции обусловлено рекомбинацией  $F$ - и  $V_2^-$ -центров. Меха-

<sup>1</sup> Низкотемпературная ТЛ КЖ (Харшау) на один—два порядка слабее по сравнению с другими «чистыми» КЖ.



низм появления активаторного излучения в области разрушения  $F$ - и  $V_2$ -центров не совсем понятен, поскольку дырочные активаторные центры термически разрушаются при более низкой температуре. Очевидно, что этот механизм одинаков с механизмом высокотемпературной РЛ, сущность которого в настоящее время не установлена.

Кроме того, в кристаллах КJ-Тl и КJ-Сu наблюдаются пики ТЛ при 295 и 310° К, причем с увеличением времени облучения первый подавляется максимумом ТЛ при 310° К. Определить знак ТЛ в этих пиках методом, применяемым к низкотемпературным пикам,<sup>2</sup> нельзя, поскольку при  $T > 270^\circ \text{K}$  происходит температурное тушение РЛ и ФСЛ, обусловленное отходом дырок от  $A^{2+}$ -центров (рис. 2, кривые 1 и 2). Появление пика ТЛ в области термического разрушения  $Tl^{2+}$ -центров в фосфоре КJ-Тl, по предположению Плявинь [14], обусловлено туннельной рекомбинацией парно расположенных  $F$ - и  $Tl^{2+}$ -центров. Отсутствие  $\alpha$ -люминесценции объясняется тем, что энергия рекомбинации передается на «свой»  $Tl^+$ -центр.

В спектрах ТЛ фосфоров КJ-Тl и КJ-Сu в области пика ТЛ при 310° К активаторная люминесценция преобладает. При высокой концентрации  $F$ -центров наряду с активаторной появляется  $\alpha$ -люминесценция. Мы полагаем, что действительно пик ТЛ при 310° К в указанных фосфорах обусловлен термическим разрушением  $A^{2+}$ -центров и туннельной рекомбинацией освобожденной дырки с  $F$ -центром. Образовавшийся экситон может аннигилировать, возбуждив  $\alpha$ -центр или соседний  $Tl^+$ -ион.

Для подтверждения высказанного предположения были исследованы кристаллы КJ-Тl и КJ-Сu, содержащие сложные активаторные центры, люминесцирующие в зеленой области спектра [15-17]. Оказалось, что для излучения с  $\lambda_m = 500-520 \text{ нм}$  ФСЛ затухает при более высоких температурах, чем для основных центров свечения и соответственно появляются дополнительные пики ТЛ при 340° К в КJ-Сu и 370° К в КJ-Тl. Эти данные для фосфора КJ-Сu представлены на рис. 2.

На основании изложенного материала можно сделать вывод, что рекомбинационная термостимулированная люминесценция в фосфорах на основе КJ обусловлена термическим разрушением примесных центров захвата электронов и дырок; исключение составляют пики ТЛ, связанные с термическим разрушением  $v_k$ -,  $F^I$ - и  $[F+V_2]$ -центров.

В заключение хочется отметить, что поскольку метод термовысвечивания относительно прост и обладает высокой чувствительностью, приведенные экспериментальные данные могут быть использованы для качественного анализа кристаллов КJ на содержание в них примесей кислородосодержащих анионов, натрия, меди, таллия.

#### Литература

- [1] A. B. Smaller, E. Avery. Phys. Rev., 92, 232, 1953.
- [2] A. A. Brauner, M. Israeli. Phys. Rev., 132, 2501, 1963.
- [3] H. Herish. J. Chem. Phys., 31, 909, 1959.
- [4] Р. А. Кинк, Г. Г. Лийдья. Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 142, 1966.

<sup>2</sup> Облучение  $F$ -светом кристалла при 90° К после предварительной рентгенизации при более высокой температуре.

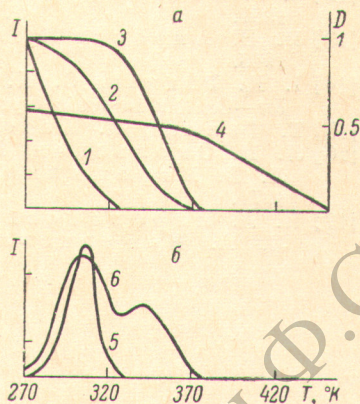


Рис. 2.

$a$  — кривые затухания ФСЛ для  $\lambda_{\text{св.}} = 400 \text{ нм}$  (1) и для  $\lambda_{\text{св.}} = 510 \text{ нм}$  (3) и РЛ для  $\lambda_{\text{св.}} = 400 \text{ нм}$  кристаллов КJ-Сu (Стокб.), (1, 2) и КJ-Тl (Кироп.) (3). 4 — термообесвечивание  $F$ -центров в КJ-Сu (Стокб.) после 3 час. рентгенизации при 270° К.  $b$  — кривые термовысвечивания КJ-Сu (Стокб.) для  $\lambda_{\text{св.}} = 400 \text{ нм}$  (5) и КJ-Тl (Кироп.) для  $\lambda_{\text{св.}} = 510 \text{ нм}$  (6). Кристаллы рентгенизировались в течение 1 часа при 270° К.



- [5] М. Р. Запис. Сб. «Проблемы чистоты и совершенства ионных кристаллов», 28. Тарту, 1969.
- [6] T. Timusk. Bull. Amer. Phys. Soc., 7, 38, 1962.
- [7] Л. П. Смольская. Изв. АН СССР, сер. физ., 33, 1029, 1969.
- [8] Я. Р. Боган. Автореф. канд. дисс., Рига, 1969.
- [9] Л. П. Смольская, Л. А. Макарова. Матер. VIII физ. научн. конф., 270. Хабаровск, 1971.
- [10] Б. Д. Лобанов, Э. Э. Пензина, И. А. Парффианович. Опт. и спектр., 34, 515, 1973.
- [11] P. H. Yuster, C. J. Delbecq. J. Chem. Phys., 21, 892, 1953.
- [12] C. J. Delbecq, A. K. Ghosh, P. H. Yuster. Phys. Rev., 154, 797, 1967.
- [13] В. В. Антонов-Романовский. Изв. АН СССР, сер. физ., 10, 477, 1946.
- [14] I. K. Plavin, G. K. Vale, L. E. Nagli, R. A. Kalnin. Color—Centers in ionic crystals. Internat. conf., England № 91, 1971.
- [15] T. Subai, R. Kato. J. Phys. Soc. Japan, 24, 427, 1968.
- [16] Л. П. Смольская, И. А. Парффианович, Е. И. Шуралева, Л. В. Морозникова. Матер. VIII физ. научн. конф., 263. Хабаровск, 1971.
- [17] И. А. Парффианович, Е. И. Шуралева, Л. П. Смольская, Л. А. Коженкова. Изв. вузов, физика, 4, 151, 1968.

Поступило в Редакцию 20 июля 1971 г.