

## ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ И РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КРИСТАЛЛОВ KJ-Ag

Э. Э. Пензина, И. А. Парфианович и Б. Д. Лобанов

Исследованы спектры возбужденного поглощения кристаллов KJ-Ag, рентгенизированных при 85° К. В коротковолновой части спектра обнаружены новые полосы поглощения, обусловленные, как следует из полученных экспериментальных данных, высокоэнергетическими переходами в атомах Ag<sup>0</sup>. Измерены спектры оптического поглощения, а также термо- и фотостимулированной люминесценции на различных стадиях неизотермической релаксации. Обсуждается механизм возникновения рекомбинационного свечения в процессе релаксации.

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал, свидетельствующий о том, что центры люминесценции в активированных щелочно-галлоидных кристаллах (ШГК) способны захватывать носители заряда обоих знаков. Это явление обуславливает возможность осуществления как электронного, так и дырочного механизмов рекомбинационного свечения в этих кристаллах.

Донорно-акцепторные свойства и рекомбинационная люминесценция примесных ионов детально исследованы в хлоридах и бромидов щелочных металлов, активированных серебром [1-11]. Иодиды с примесью серебра изучены в значительно меньшей степени [11-13]. Представляет интерес установление общности и особенностей радиационных явлений в этих системах. В настоящей работе исследуются спектры оптического поглощения и термо- и фотостимулированная люминесценция в активированных серебром кристаллах иодистого калия.

### Методика эксперимента

Монокристаллы KJ-Ag выращивались из химически чистых солей методами Киропулоса и Стокбаргера. В расплав вводилось 10<sup>-3</sup>, 10<sup>-1</sup>, 5·10<sup>-1</sup> и 1 мол.% AgJ. Необходимо отметить, что соли KJ марки «х. ч.» содержат примесь натрия [14, 15]. В наших образцах, по данным пламенной спектрофотометрии, концентрация натрия равнялась 10<sup>-2</sup> мол.%.

Перед проведением измерений кристаллы подвергались закалке от 450° С.

Источником ионизирующей радиации служила рентгеновская трубка БСВ2-В. Время облучения составляло 1—3 часа при токе 14 ма и напряжении 55 кв. Рентгенизация кристаллов производилась при 85° К через бериллиевое окно металлического криостата.

Спектры оптического поглощения измерялись при 85° К с помощью спектрофотометра СФД-2 в области 1.4—4.8 эв. На рисунках приведены спектры возбужденного поглощения в координатах  $\Delta\lambda d, h\nu$ . Стимулированная люминесценция изучалась на автоматической установке, состоящей из кварцевых монохроматоров и фотоэлектрического фотометра.

## Спектры возбужденного поглощения при 85° К. Неизотермическая релаксация

На рис. 1, а представлены спектры возбужденного поглощения кристаллов KJ-Ag с различным содержанием активатора, рентгенизированных при 85° К в течение 3 час. Кроме известных полос поглощения  $V_k$ -центров (3.08 и 1.55 эв [10]) и  $E$  ( $Ag^\circ$ )-центров (2.55 эв [11, 12]), обнаружена группа коротковолновых полос с максимумами 4.05, 4.18, 4.34 и 4.45 эв, интенсивность которых находится в прямой зависимости от концентрации активатора. Соотношение интенсивностей этих полос и  $E$ -полосы при фиксированной температуре не зависит от дозы облучения и концентрации активирующей примеси. На этом основании было предположено, что обнаруженные коротковолновые полосы принадлежат  $Ag^\circ$ -центрам.

В спектре поглощения KJ-Ag, возбужденного при низкой температуре, имеется еще одна коротковолновая активаторная полоса поглощения

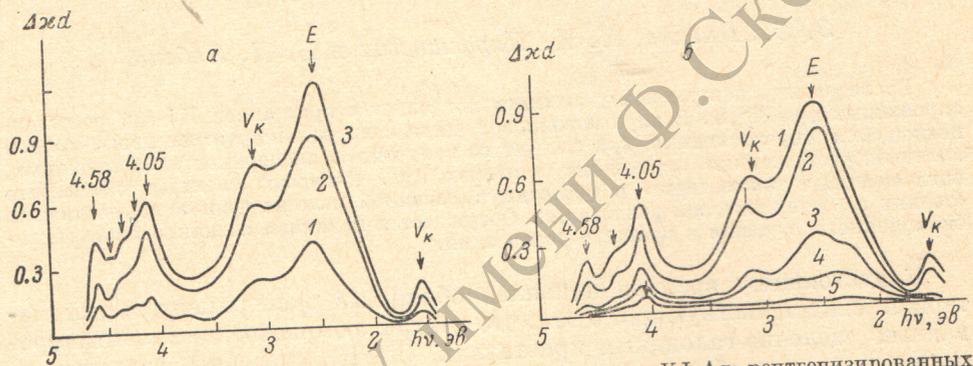


Рис. 1. Спектры возбужденного поглощения кристаллов KJ-Ag, рентгенизированных при 85° К в течение 3 час.

а — концентрация Ag в расплаве: 1 — 1.0, 2 — 0.5, 3 — 1 мол.%. б — кристаллы KJ-Ag (0.5 мол.%): 1 — исходный образец, подвергнутый кратковременному нагреванию до  $T$ , °К; 2 — 120, 3 — 170, 4 — 205, 5 — 285. Измерение проводилось при 85° К.

при 4.58 эв, которая не обнаруживает аналогичной связи с  $Ag^\circ$ -центрами. По всей вероятности, она имеет дырочную природу, поскольку высвечивается вследствие оптического разрушения электронных  $F$ - и  $E$ -центров.

В опытах по определению знака наведенных полос поглощения предположение о проявлении в спектрах высокоэнергетических состояний  $Ag^\circ$ -центра получило подтверждение. Оказалось, что влияние таких световых факторов, как  $E$ - и  $F$ -подсветки, сказывается на интенсивности коротковолновых полос противоположным образом: оптическое разрушение  $E$ -полосы при 85° К сопровождается пропорциональным уменьшением интенсивности коротковолновых полос, тогда как облучение кристалла  $F$ -светом<sup>1</sup> при этой температуре вызывает ее увеличение. Кроме того, облучение кристалла светом с энергией фотонов 4—4.5 эв приводит к уменьшению концентрации  $E$ -, а также  $V_k$ -центров.

В процессе неизотермической релаксации возбужденного кристалла, как и ожидалось, интенсивности полос поглощения, приписываемых  $Ag^\circ$ -центрам, изменяются симбатно.

На рис. 1, б приведены спектры возбужденного поглощения кристалла KJ-Ag (0.5 мол.%), рентгенизированного при 85° К (кривая 1) и затем подвергнутого кратковременному нагреванию (1—2 мин.) до 120, 170, 205 и 285° К (кривые 2—5). Указанные температуры соответствуют высвечиванию пиков термостимулированной люминесценции (ТСЛ) данного фосфора; последнее служило критерием разделения релаксационного процесса на элементарные стадии.

<sup>1</sup> Для создания достаточно большой концентрации  $F$ -центров в данном случае рентгенизация производилась при 140° К.

Нагревание до  $120^\circ\text{K}$  приводит к освобождению и миграции автолокализованных дырок [16]. Некоторая их часть рекомбинирует с нейтральными атомами серебра, о чем свидетельствует понижение всех полос поглощения  $E$ -центров (кривая 2). Большая же часть  $V_k$ -центров локализуется на каких-то других дефектах кристаллической решетки, природа которых будет обсуждаться ниже. Эти центры имеют полосу поглощения с максимумом при 3.15 эв.

Дефектные дырочные центры разрушаются в результате нагревания кристалла до  $170^\circ\text{K}$ , при этом интенсивность полос  $\text{Ag}^\circ$ -центров резко понижается, и в спектре появляются новые полосы с максимумами 3.45, 3.12, 2.25 эв (кривая 3). Вновь имеет место «нижняя» ионизация нейтральных атомов серебра и закрепление дырок около каких-то дефектов, по всей вероятности, на ионах  $\text{Ag}^+$  с образованием  $\text{Ag}^{++}$ -центров [11].

Повышение температуры до  $205^\circ\text{K}$  сопровождается резким уменьшением концентрации  $E$ -центров, в то время как дырочные активаторные полосы еще отчетливо наблюдаются (кривая 4). После нагрева до  $285^\circ\text{K}$  (кривая 5)  $E$ -центры практически не обнаруживаются. Очевидно, в данном температурном интервале происходит термическая ионизация последних, и релаксация имеет электронный знак. О наличии электронного процесса свидетельствует также образование в результате нагревания  $B$ -центров ( $\text{Ag}^-$  [17]). Их поглощение обнаруживается в коротковолновой части спектра при 4.05 эв.

### Р е к о м б и н а ц и о н н а я л ю м и н е с ц е н ц и я

В фотолюминесценции рентгенизированного кристалла  $\text{KJ-Ag}$  активаторным центрам принадлежит излучение 3.03 и 2.29 эв, возбуждаемое в полосах поглощения 4.46, 4.77 и 5.21 эв [13]. В рентгенолюминесценции в кристаллах с небольшой концентрацией примеси активаторное свечение удобно наблюдать при температурах, превышающих температуру делокализации автолокализованных дырок, рекомбинационное излучение которых (3.31 эв) является доминирующим при  $85^\circ\text{K}$ .

В длинноволновой части спектра рентгенолюминесценции при низкой температуре обнаруживается слабая полоса свечения, максимум которой (2.21 эв) не совпадает с максимумом излучения основных активаторных центров (2.29 эв). После прекращения рентгенизации при  $85^\circ\text{K}$  наблюдается быстро затухающая фосфоресценция основного вещества (3.31 эв) и длительное зеленое послесвечение (2.21 эв), затухание которого не следует простому экспоненциальному закону. После полного загухания фосфоресценции видимое свечение не обнаруживается в спектре стимулированной в  $F$ -полосе люминесценции (ФСЛ). Одако послесвечение вновь возникает при  $85^\circ\text{K}$ , после нагрева кристалла до температуры делокализации  $V_k$ -центров. Все эти факты говорят о туннельно-рекомбинационном характере зеленого послесвечения возбужденного при низкой температуре кристалла  $\text{KJ-Ag}$ . По аналогии с другими серебряными фосфорами [8, 9] можно полагать, что оно возникает при туннельных рекомбинациях в парах центров  $V_k$  и  $\text{Ag}^\circ$ .

При нагревании кристалла  $\text{KJ-Ag}$  кривая термического высвечивания (ТВ) обнаруживает два интенсивных максимума  $T_1=105^\circ\text{K}$  и  $T_2=160^\circ\text{K}$  (рис. 2, кривая 1), в которых доминирующим является свечение, полностью совпадающее по спектральному составу с длительным послесвечением (кривые 2—4).

Характер изменения спектров поглощения в результате нагревания кристалла выше  $T_1$  и  $T_2$  (рис. 1, б, кривые 2, 3), совпадение спектров ТСЛ и видимой фосфоресценции, дырочная природа этих пиков ТВ (они не наводятся  $F$ -светом) свидетельствуют о том, что наблюдаемое при 2.21 эв излучение является дырочной рекомбинационной люминесценцией и возникает вследствие миграции  $V_k$ -центров к нейтральным атомам серебра. О туннельном его характере говорит тот факт, что при быстром охлаждении кристалла от  $T_1$  и  $T_2$  до  $85^\circ\text{K}$  интенсивность зеленого све-

чения не падает до нуля. Таким образом, низкотемпературные пики ТВ кристалла КJ-Ag связаны с образованием пар дырочных центров и  $\text{Ag}^\circ$ .

Возникает вопрос о природе дефектных  $V_k$ -центров, разрушение которых ведет к появлению свечения при  $T_2$  в ТСЛ.

Локализация дырок возможна в общем случае на гомологических катионах и анионах, а также на катионных вакансиях. Образование дефектных  $V_k$ -центров после делокализации автолокализованных дырок отмечалось методом ЭПР в кристаллах KCl-Ag, NaCl-Ag и KBr-Ag [8, 11]. Спектр ЭПР этих центров отличается от спектра  $V_k$ -центров лишь несколько большей шириной линий. Предполагается, что в этих кристаллах после делокализации дырки стабилизируются преимущественно на катионных вакансиях, образуя  $V_F$ -центры.

Нам представляется, что полоса поглощения 3.15 эв в KJ-Ag, возникающая после нагрева выше  $T_1$ , обусловлена  $V_{kA}$ -центрами, и свечение во

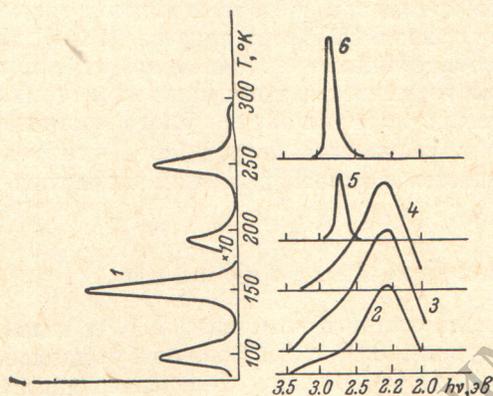


Рис. 2. Термостимулированная люминесценция KJ-Ag.

1 — интегральная кривая термовысвечивания, 3—6 — спектры свечения при 105, 155, 190 и 250° К соответственно; 2 — спектр послесвечения при 85° К.

втором пике ТСЛ возникает вследствие отхода дырки от иона натрия и ее миграции к  $\text{Ag}^\circ$ . Этот вывод делается на основании следующих фактов: 1) присутствие в кристаллах KJ примеси натрия; 2) совпадение спектра электронной ФСЛ в кристалле KJ-Ag, нагретом выше  $T_1$ , со спектром излучения локализованного на  $\text{Na}^+$  экситона в кристаллах KJ-Na [14]; 3) увеличение интенсивности второго пика ТВ в кристаллах KJ-Ag, намеренно активированных натрием (то же самое для KJ-Na [18]).

Натриевое свечение в KJ-Na испытывает гашение при 170° К [14]. Можно предположить, что тушение обусловлено отходом дырки от  $V_{kA}$ -центра. С этим согласуется характер изменения интенсивности элект-

ронной ФСЛ  $V_{kA}$ -центров в процессе «ступенчатого» высвечивания второго пика ТСЛ. В начале пика ФСЛ максимальна, затем уменьшается пропорционально величине высвеченной светосуммы и полностью исчезает в конце пика. Напомним, что ФСЛ измерялась при 85° К, и внутрицентровое гашение не могло влиять на ее интенсивность. В низкотемпературных максимумах в спектре ТСЛ на коротковолновом спаде зеленой полосы обнаруживается также слабое синее свечение, максимум которого определить из-за сильного перекрытия полос не представляется возможным (рис. 2, кривые 3, 4). Его природа не установлена. Не исключено, что оно обусловлено активаторными дырочными центрами и возникает во вторичном электронном процессе за счет реабсорбции интенсивного туннельно-рекомбинационного свечения  $\text{Ag}^\circ$ -центрами, как было предположено в аналогичном случае для кристаллов NaCl-Ag и KCl-Ag [8].

Выше 170° К в кривой ТВ имеется несколько менее интенсивных максимумов: 190, 250 и 285° К (рис. 2, кривая 1). Знак релаксации в этом температурном интервале электронный: все указанные пики наводятся F-светом при 85° К в кристаллах, рентгенизированных при комнатной температуре.

В высокотемпературных пиках ТВ преобладает свечение с максимумом 2.61 эв (кривые 5, 6). Спектр его полностью идентичен спектру фотолюминесценции  $\text{Ag}^\circ$ -центров [13]. Излучение 2.61 эв в рекомбинационном свечении возникает в процессе формирования  $\text{Ag}^\circ$ -центров. В работе [19] мы пришли к заключению, что B-центры в ЩГК, активированных серебром, могут образовываться вследствие миграции анионной вакансии к  $\text{Ag}^\circ$ -цент-

рам.<sup>2</sup> При рекомбинации электронов с комплексами, включающими нейтральные атомы серебра и анионные вакансии, и возникает ТСЛ и ФСЛ Ag<sup>-</sup>-центров.

Активаторное свечение, обусловленное рекомбинацией электронов с Ag<sup>++</sup>-центрами, в кристаллах KJ-Ag наблюдать в ТСЛ трудно, поскольку выше 200° К оно сильно потушено [20]. В электронной ФСЛ после нагрева кристалла до  $T > T_2$  также преобладает излучение Ag<sup>-</sup>-центров (2.61 эв).

### Обсуждение результатов

Делбек с сотрудниками [1] предположил, что  $E$ -полоса в KCl-Ag обусловлена переходом  $4d^{10}5s, {}^2S \rightarrow 4d^{10}5p, {}^2P$  в Ag<sup>0</sup>. Результаты исследования магнито-оптических явлений в ЩГК с серебром [21] подтвердили правильность этого предположения. Более высокоэнергетические переходы в Ag<sup>0</sup>-центрах впервые наблюдались также авторами работы [1]. В кристаллах KCl-Ag была обнаружена полоса поглощения при 6.26 эв и экспериментально доказана ее принадлежность нейтральным атомам серебра. Позднее Сейдо с сотрудниками [22] обнаружили аналогичную полосу в KBr-Ag при 5.7 эв. Упомянутые полосы поглощения имеют большую силу осциллятора  $f$  ( $\sim 80\%$  от  $f E$ -полосы), причем, как показано в [22], их сила осциллятора не зависит от температуры в пределах  $4 \div 80^\circ \text{K}$ . В кристаллах KCl-Ag и KBr-Ag были обнаружены также очень слабые полосы поглощения Ag<sup>0</sup>-центров в области 4.11—5.4 эв, сила осциллятора которых (порядка 3—7% от  $f E$ -полосы) зависит от температуры, и интерпретированные на этом основании как запрещенные переходы в атоме серебра [22].

Нами высокоэнергетические состояния Ag<sup>0</sup>-центров обнаружены в KJ-Ag. Соответствующие полосы поглощения имеют достаточно большую силу осциллятора ( $\sim 30\%$  от  $f E$ -полосы). Можно предположить, что они обусловлены разрешенными дипольными переходами в Ag<sup>0</sup>-центрах. В свободном атоме серебра имеется два возбужденных состояния ( $4d^{10}6p, {}^2P$  и  $4d^{10}7p, {}^2P$ ), переходы из основного состояния в которые являются разрешенными дипольными переходами (частоты соответственно 48 000 и 54 000 см<sup>-1</sup>). Точная интерпретация высокоэнергетических переходов требует определения температурной зависимости силы осциллятора коротковолновых полос и исследования магнито-оптических явлений.

Таким образом, кристаллы KJ-Ag являются удобными объектами для исследования высокоэнергетических переходов в Ag<sup>0</sup>-центрах. Соответствующие полосы поглощения лежат в близкой УФ области и обладают достаточно большой силой осциллятора.

Электронно-дырочные процессы, происходящие в KJ-Ag, во многом сходны с теми, которые имеют место в других ЩГК, активированных серебром. Приведенный экспериментальный материал показывает существование в исследуемых кристаллах дырочной рекомбинационной люминесценции на низкотемпературных стадиях неизотермической релаксации и электронной рекомбинационной люминесценции при более высоких температурах. Особенностью данных кристаллов является наличие интенсивного рекомбинационного свечения Ag<sup>-</sup>-центров в электронных стадиях неизотермической релаксации. Излучение наведенных активаторных центров ( $B$  и  $C$ ), наблюдаемое в ТСЛ других ЩГК, активированных серебром, относительно менее интенсивно [23].

Судя по знаку ТСЛ в высокотемпературных пиках, термическая ионизация электронных центров в KJ-Ag имеет место в области 190 и 250° К. Согласно [11], Ag<sup>0</sup>-центры разрушаются при 233° К. Интересно, что в ряду KCl  $\rightarrow$  KBr  $\rightarrow$  KJ ( $T_m$ : 370, 265 и 233° К соответственно) наблюдается уменьшение глубины активаторных ловушек. Аналогичная зависимость от аниона основания для данного ряда кристаллов существует также в случае  $F^-$ ,  $M^-$  и  $Tl^-$ -центров [24].

<sup>2</sup> Позднее центры, в состав которых входит нейтральный атом серебра и анионная вакансия, были обнаружены методом ЭПР в KCl-Ag.

В заключение хотелось бы указать на необходимость тщательного контроля в исследуемых кристаллах гомологических примесей, которые могут оказывать существенное влияние на характер протекания различных радиационных явлений. В работах [25, 26] показано, что ионы Na в KBr эффективно захватывают  $H$ -центры. Из приведенных выше результатов следует, что натрий обладает большим сечением захвата  $V_k$ -центров в кристаллах иодистого калия.

#### Литература

- [1] C. J. Delbecq, W. Hayes, M. O'Brien, P. H. Yuster. Proc. Roy. Soc., 271A, 243, 1963.
- [2] Ч. Б. Лущик, Г. К. Золотарев. Тр. ИФА АН ЭССР, № 23, 244, 1963.
- [3] Г. К. Золотарев. Тр. ИФА АН ЭССР, № 26, 121, 1964; № 30, 42, 1964.
- [4] Г. К. Золотарев, Ч. Б. Лущик, Т. А. Соовик, И. В. Яэк, М. А. Эланго. Изв. АН СССР, сер. физ., 29, 36, 1965.
- [5] C. J. Delbecq, A. K. Ghosh, P. H. Yuster. Intern. Symp. on Color Cent. in Al. Hal., Urbana, Thesis, № 39, 1965.
- [6] P. G. Баранов, R. A. Zhitnikov, N. I. Melnikov. Phys. Stat. Sol., 33, 463, 1969.
- [7] Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре. Тр. ИФА АН ЭССР, № 31, 133, 1966.
- [8] Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре. Тр. ИФА АН ЭССР, № 38, 50, 1970.
- [9] Я. Р. Боган. Автореф. канд. дисс. Рига, 1969.
- [10] C. J. Delbecq, W. Hayes, P. H. Yuster. Phys. Rev., 121, 1043, 1961.
- [11] Н. И. Мельников, Р. А. Житников, П. Г. Баранов. ФТТ, 13, 1337, 1971.
- [12] E. Krätzig, T. Timusk, W. Martienssen. Phys. Stat. Sol., 10, 709, 1965.
- [13] Б. Д. Лобанов. Изв. вузов, физика, № 9, 132, 1969.
- [14] Я. А. Валбис. Опт. и спектр., 21, 181, 1966.
- [15] Ю. Н. Ярославская, Б. Я. Берзинь. Изв. АН ЛатвССР, сер. физ. и техн. наук, № 3, 50, 1970.
- [16] R. V. Murga, S. J. Keller. Phys. Rev., 153, 993, 1967.
- [17] W. Kleemann. Zs. Physik, 214, 285, 1968.
- [18] Я. А. Валбис. Автореф. канд. дисс. Рига, 1966.
- [19] Б. Д. Лобанов, Э. Э. Пензина, Е. И. Шуралева, И. А. Парфианович. Изв. АН СССР, сер. физ., 35, 1391, 1971.
- [20] Б. Д. Лобанов. Автореф. канд. дисс. Иркутск, 1971.
- [21] F. C. Brown, B. C. Cavenett, W. Hayes. Proc. Roy. Soc., A300, 78, 1967.
- [22] M. Saidoh, N. Itoh, M. Ikeya. J. Phys. Soc. Japan, 25, 1197, 1968.
- [23] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина, Ж. прикл. спектр., 5, 335, 1966.
- [24] Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 3, 1955.
- [25] M. Saidoh, N. Itoh. J. Phys. Soc. Japan, 29, 156, 1970.
- [26] G. Giuliani. Phys. Rev., B2, 464, 1970.

Поступило в Редакцию 18 октября 1971 г.