

О СТРУКТУРНО-ЧУВСТВИТЕЛЬНОМ ХАРАКТЕРЕ ТУШЕНИЯ СВЕЧЕНИЯ НАВЕДЕННЫХ АКТИВАТОРНЫХ ЦЕНТРОВ ОКРАСКИ В КРИСТАЛЛОФОСФОРАХ NaCl-Ag¹

Ю. Л. Луканцевер и Б. А. Арапов

Изучен процесс температурного тушения свечения *B*- и *C*-центров окраски в рентгенизованных кристаллофосфорах NaCl-Ag. Температурное тушение свечения исследованных центров зависит от наличия примесей Ca (или Pb), от радиационной и термической обработки кристалла и поэтому является структурно-чувствительным. Обнаружена корреляция между тушением люминесценции *B*-центров и отжигом изменений ионной проводимости кристалла, вызванных облучением жесткой радиацией. Рассматривается гипотеза об ионном механизме активации структурно-чувствительного тушения свечения *B*- и *C*-центров окраски при температурах выше комнатной.

Введение

В ряде работ [1-3] показано, что в процессе рентгенолюминесценции и релаксационной неизотермической люминесценции щелочногалогидных кристаллофосфоров (ЩГК) участвуют как активаторные центры I и II рода, так и наведенные рентгеновскими лучами активаторные центры окраски. Основное внимание исследователей уделено изучению оптических свойств центров свечения I и II рода. Если исследованию температурного тушения свечения активаторных центров I и II рода в ЩГК посвящено немало работ [4-7], то тушение свечения наведенных центров окраски практически не изучено [8, 9]. В последнее время появилась работа [9], где описано тушение люминесценции *B*-центров в некоторых ЩГК при понижении температуры (в интервале температур 160—20° K). В данной работе *B*-центр моделируется как ион Ag⁻ в узле галоида. Детальный механизм процесса тушения свечения *B*-центров автором не обсуждается.

В настоящей работе было продолжено начатое нами ранее [10-12] исследование температурного тушения свечения *B*- и *C*-центров, наведенных рентгеновскими лучами в кристаллофосфорах NaCl-Ag, при действии различных физических факторов, нарушающих степень дефектности кристаллической решетки. В данной работе приводятся результаты изучения влияния дополнительных примесей в решетке основного вещества и радиационно-термической обработки кристаллов на характер температурного тушения свечения *B*- и *C*-центров окраски.

Методика эксперимента

Для исследования температурного тушения свечения *B*- и *C*-центров окраски, наведенных рентгеновским излучением, была собрана установка, позволяющая одновременно регистрировать зависимость от температуры интенсивности свечения при фотовозбуждении и ход изменения концентрации центров окраски методом термического обесцвечивания в про-

¹ Доложено на 17 Всесоюзном совещании по люминесценции, г. Иркутск, 30 августа 1968 г.

цессе нагрева кристалла. Так как в ходе нагрева происходит разрушение центров окраски, то доля поглощенной кристаллом возбуждающей энергии при различных температурах не остается постоянной. Для учета процесса разрушения центров (безотносительно к детальному механизму этого разрушения) при определении выхода свечения на различных этапах температурной релаксации осуществлялся контроль за степенью наведенного поглощения путем измерения термического обесцвечивания данных центров [13].

С учетом указанного контроля за изменением концентрации центров окраски квантовый выход свечения *B*- и *C*-центров рассчитывался по следующей формуле [14]:

$$\eta = \frac{I_{\lambda T}}{I_0 [1 - \exp(-2.3\lambda d)]},$$

где $I_{\lambda T}$ — квантовая интенсивность фотолуминесценции центров данного типа при определенной температуре; $1 - \exp(-2.3\lambda d)$ — доля поглощенной кристаллом возбуждающей световой энергии при той же температуре; I_0 — квантовая интенсивность падающего на кристалл возбуждающего света.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 и 2, *a* и *б* приведены температурные зависимости относительного выхода свечения *B*- и *C*-центров окраски кристалла NaCl-Ag без дополнительных примесей и с дополнительными примесями Ca или Pb, а также после радиационно-термической обработки кристаллов. Как видно из приведенных данных, после введения дополнительных примесей (Ca или Pb) и после радиационно-термической обработки кристалла характер температурного тушения свечения как *B*-центров, так и *C*-центров окраски резко меняется (ср. кривые 1, 2, 3 на рис. 1

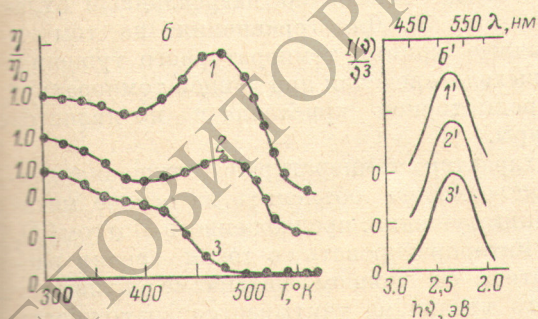


Рис. 1. Температурная зависимость относительного выхода свечения *C*-центров окраски (*б*) и их спектры излучения (*б'*) для различных кристаллофосфоров:

1 — NaCl-Ag (0.50 мол. %), 2 — NaCl-Ag (0.5 мол. %) + Ca (0.5 мол. %), 3 — NaCl-Ag (0.5 мол. %) + Pb (0.1 мол. %).

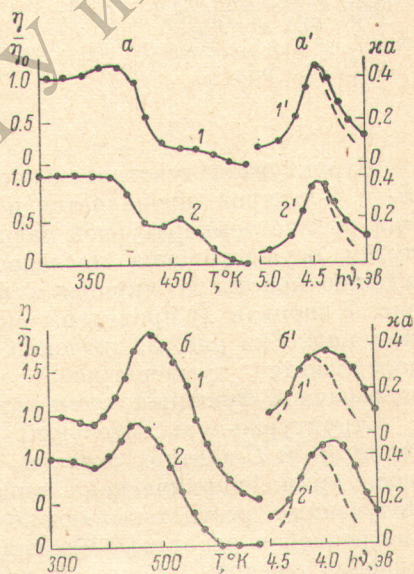


Рис. 2. Температурная зависимость относительного выхода свечения (*a* и *б*) и спектры поглощения (*a'* и *б'*) соответственно *B*- и *C*-центров окраски в кристаллофосфорах NaCl-Ag (0.25 мол. %).

1 — «свежий» образец, 2 — тот же образец после радиационно-термической обработки.

2). С чем же связано изменение характера внутрицентрового температурного тушения свечения наведенных центров окраски после действия указанных структурно-чувствительных факторов? Для ответа на этот вопрос нами

были исследованы спектральные характеристики *B*- и *C*-центров окраски. На рис. 1 и 2 (*a'* и *b'*) приведены спектры излучения и поглощения соответствующих центров окраски в тех же образцах. Видно, что введение дополнительных примесей и радиационно-термическая обработка кристаллов существенно не меняет спектрального положения полос излучения и поглощения. Этот факт наводит на мысль о том, что изменение характера внутрицентрового тушения свечения после введения дополнительных примесей и радиационно-термической обработки кристалла не связано с изменением структуры самих исследуемых центров окраски, а является структурно-чувствительным свойством кристаллической решетки в целом.

На основании полученных экспериментальных результатов были определены значения энергии активации тушения ε_t по спаду температурной зависимости квантового выхода свечения путем использования формулы Мотта [15]. Как видно из таблицы, при введении дополнительных примесей (*Ca* или *Pb*) энергия активации тушения ε_t принимает различные значения; различные значения принимает и предэкспоненциальный множитель в формуле Мотта.

Кристаллы	Низкотемпературный интервал тушения, $\Delta T^\circ \text{K}$	ε_{t1} , эВ	C_1	Высокотемпературный интервал тушения, $\Delta T^\circ \text{K}$	ε_{t2} , эВ	C_2
NaCl-Ag (0.5 мол.%)	340 ÷ 400	0.12	$3 \cdot 10^1$	470 ÷ 550	2.20	10^{22}
NaCl-Ag (0.5 мол.%) + + Pb (0.1 мол.%)	320 ÷ 380	0.60	$3 \cdot 10^8$	400 ÷ 500	1.23	$2 \cdot 10^{14}$
NaCl-Ag (0.5 мол.%) + + Ca (0.5 мол.%)	300 ÷ 390	0.40	$4 \cdot 10^{11}$	490 ÷ 550	2.00	$4 \cdot 10^{18}$

Структурная чувствительность тушения свечения фотовозбужденных *B*- и *C*-центров проявляется и в наличии своеобразного «гистерезиса» при съемке температурной зависимости относительного выхода свечения путем осуществления последовательных шагов по нагреванию и охлаждению кристалла (кривая 2 на рис. 3). Для сравнения на том же рис. 3 (кривая 1) приведены обычные кривые температурного тушения. Как видно из рис. 3, значение выхода свечения при данной температуре определяется температурной предысторией кристалла и не является однозначной функцией температуры.

Структурно-чувствительный характер температурного тушения свечения *B*- и *C*-центров окраски невозможно объяснить на основе механизма прямой термической активации тушения, предложенного Моттом [15]. Полученные результаты можно интерпретировать с точки зрения рассмотренной в работах [10-12] гипотезы об ионном механизме активации тушения свечения. В рамках этого механизма учитывается возможность взаимодействия различных подвижных микродефектов кристаллической решетки с возбужденными центрами свечения или возможность отхода их от возбужденных центров. Вследствие чего и происходит безызлучательное девозбуждение фотовозбужденных центров.

Для более прямого подтверждения роли ионных процессов в тушении свечения нами была сделана попытка исследования одновременно температурного тушения свечения *B*-центров и ионной проводимости кристаллов NaCl-Ag. Как видно из полученных результатов (рис. 4), полное температурное тушение свечения *B*-центров (кривая 1) происходит в той области температур, где осуществляется полный температурный отжиг радиационного уменьшения электропроводности кристалла ($\sim 540^\circ \text{K}$). Этот факт может свидетельствовать о наличии связи процессов, ведущих

к температурному тушению свечения и к термическому отжигу радиационного уменьшения электропроводности, который обусловлен ионными процессами. В настоящее время ведется дальнейшее сравнительное исследование температурного тушения свечения наведенных центров окраски и ионной проводимости кристалла в том же температурном интервале с целью выяснения природы обнаруженной взаимосвязи.

Авторы искренне благодарны Ф. Н. Зайтову за обсуждение результатов данной работы.

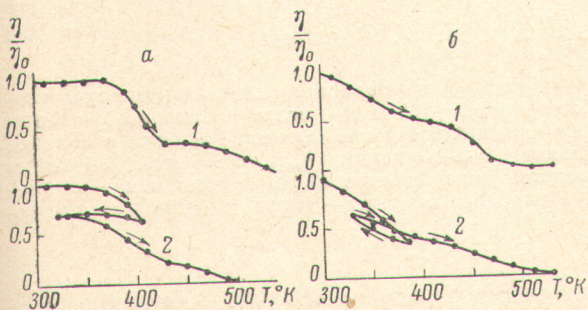


Рис. 3. Температурный гистерезис относительного выхода свечения B- (а) и C-центров (б) окраски.

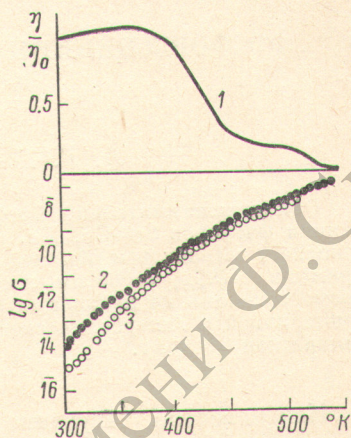


Рис. 4. Температурная зависимость относительного выхода свечения B-центров окраски (1) и ионной проводимости кристалла NaCl-Ag до рентгенизации (2) и после рентгенизации (3).

Литература

- [1] H. Etzel, I. Schulman, J. Chem. Phys., 22, 1549, 1954.
- [2] И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева, Э. Э. Пензина, В. Г. Кронгауз, В. В. Пологрудов. Preprints Intern. Conf. Luminescence. Budapest, C, 5, 2, p. 109, 1966.
- [3] В. П. Черненко, Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. Опт. и спектр., 15, 83, 1963; Изв. вузов, физика, в. 5, 145; в. 6, 43, 1965.
- [4] К. К. Шварц. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1960.
- [5] Ч. Б. Лущик, Н. Е. Лущик, К. К. Шварц. Тр. ИФА АН ЭССР, 8, 3, 1958.
- [6] К. К. Шварц. Матер. Совещ. по люминесц., 49, Тарту, 1960.
- [7] Л. А. Ребане. Автореф. канд. дисс., Тарту 1962; Тр. ИФА АН ЭССР, 11, 193, 1960; 12, 49, 1960.
- [8] W. Deglück, G. Jacobs. Phys. Stat. Sol., 22, 177, 1967.
- [9] W. Kleemann. Zs. f. Phys., 214, 285, 1968.
- [10] В. А. Арапов, Е. С. Дударев, Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. Тез. докл. Межвузовск. конференц. по вопр. радиац. физики, Томск, 1967.
- [11] Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. В. И. Сидляренко, Е. С. Дударев, В. А. Арапов. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 2046, 1967; Изв. вузов, физика, в. 2, 78, 1968.
- [12] В. А. Арапов, Ф. Н. Зайтов. Матер. 7 научн. конф. преподавателей Ошского пединститута, стр. 58, Ош, 1968.
- [13] Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА АН ЭССР, 3, 3, 1955.
- [14] Ч. Б. Лущик, Ф. Н. Зайтов. Тр. ИФА АН ЭССР, 6, 53, 1956.
- [15] Н. Мотт, Р. Герни. Электронные процессы в ионных кристаллах. ИЛ, М., 1950.

Поступило в Редакцию 14 февраля 1969 г.