

ИССЛЕДОВАНИЕ НЕИЗОТЕРМИЧЕСКОЙ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ КРИСТАЛЛОФОСФОРА NaCl-Ag¹

Ф. Н. Заитов и В. П. Черненко

Проведены спектрально-кинетические исследования неизомерической люминесценции NaCl-Ag и рассмотрены возможные механизмы возникновения отдельных полос свечения.

Спектр свечения фосфора NaCl-Ag при неизомерической релаксационной люминесценции и стационарной рентгенолюминесценции является довольно сложным [1-6].

Спектрально-кинетическое исследование люминесценции NaCl-Ag, проведенное нами в неизомерических условиях, позволило рассмотреть некоторые возможные механизмы возникновения отдельных полос свечения.

На рис. 1 приведена диаграмма максимальной интенсивности различных полос излучения кристаллофосфора NaCl-Ag в ходе равномерного нагрева его после облучения рентгеновскими лучами при 100° К. В области I пика термовысвечивания (ТВ) с $T_m = 150^\circ$ К имеются полосы свечения с $\lambda_m^J = 310, 330, 360, 435, 470, 535$ нм; полоса свечения 250 нм в этой области температур не возникает. Ранее нами было показано, что полосы свечения 435, 470, 535 нм возникают при излучательном захвате электрона в процессе образования B-, D-, C-центров окраски [3]. Поэтому возникновение указанных полос свечения в этом интервале температур свидетельствует о том, что в области I пика ТВ наряду с дырочными процессами [7-9] имеют место и электронные процессы. В области II пика ТВ с $T = 230^\circ$ К к отмеченным выше полосам свечения добавляется полоса 250 нм, соответствующая излучению ионов Ag⁺, а в области III пика ТВ с $T_m = 320^\circ$ К исчезает полоса свечения 535 нм. Следует отметить, что делокализация дырок заканчивается при температурах, предшествующих температурам II и III пиков ТВ [7-9], однако в спектре излучения в области этих пиков ТВ наблюдается полоса свечения с $\lambda_m^J = 360$ нм. Таким образом полоса свечения 360 нм возникает и на электронных стадиях релаксации.

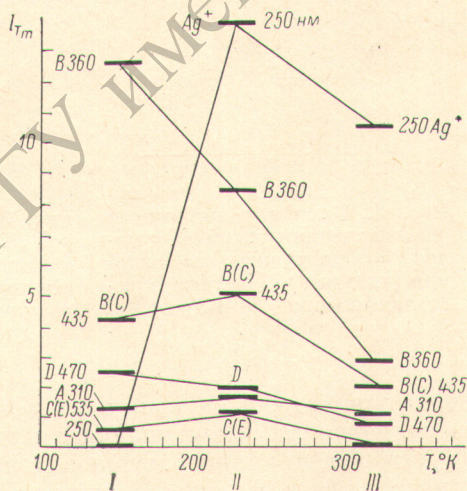


Рис. 1. Диаграмма температурной зависимости максимальной интенсивности излучения в различных полосах свечения (указаны на чертеже) кристаллофосфора NaCl-Ag 1.0 моль% в ходе неизомерической релаксации после возбуждения при 100° К рентгеновскими лучами.

¹ Доложено на XVII Всесоюзном Совецании по люминесценции (г. Иркутск, 28 августа 1968 г.).

Применение метода термического обесцвечивания (ТО) позволило нам установить, какие разрушаются центры окраски в температурных интервалах возникновения отдельных полос свечения. На рис. 2 приведены соответствующие кривые ТО, полученные в импульсном пилообразном режиме нагрева кристаллофосфора NaCl-Ag. Как видно из сравнения рис. 1 и 2, в области температур I пика ТВ разрушаются полосы поглощения с $\lambda_m^x = 250, 275, 310, 340, 410, 465, 620$ нм. E-полоса с $\lambda_m^x = 370$ нм в этой области температур не разрушается. В области II пика ТВ разрушаются полосы 340, 370, 410, 465, 620 нм, а концентрация A-, B-, C-центров при этом возрастает.

Для возникновения свечения, как известно, еще недостаточно

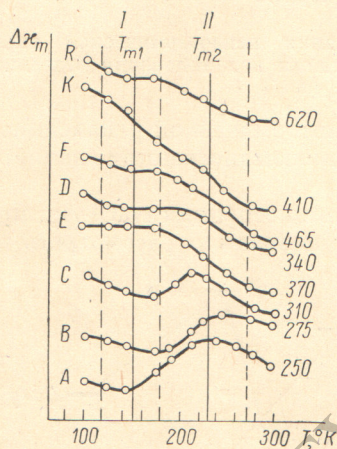


Рис. 2. Кривые термического обесцвечивания различных полос возбужденного поглощения (указаны на чертеже) кристаллофосфора NaCl-Ag 1.0 моль%.

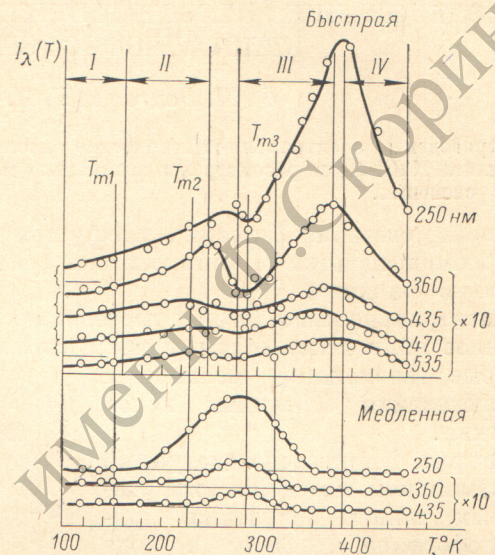
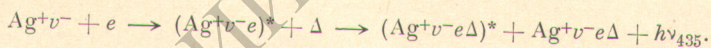
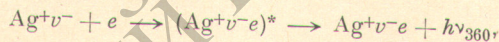


Рис. 3. Температурная зависимость быстрой и медленной интенсивности стационарной рентгенолюминесценции кристаллофосфора NaCl-Ag 1.0 моль% для различных полос свечения (указаны на чертеже).

разрушения центров окраски и освобождения носителей тока; еще необходимо наличие мест рекомбинации или излучательного захвата этих носителей. Для изучения температурной зависимости концентрации мест излучательного захвата и рекомбинации можно использовать следующую методику. При возбуждении люминесценции NaCl-Ag модулированным по интенсивности рентгеновским излучением возникает медленная и быстрая компоненты свечения [10, 11]. Очевидно, при электронно-дырочном механизме возбуждения свечения быстрая компонента будет соответствовать рекомбинации или излучательному захвату тех носителей тока, которые предварительно не испытали локализацию, либо испытали повторную локализацию только на мелких уровнях захвата. Поэтому температурная зависимость этой компоненты в определенной спектральной области будет характеризовать зависимость от температуры концентрации мест излучательного захвата или рекомбинации. На рис. 3 приведена измеренная указанным выше способом зависимость от температуры быстрой и медленной компонент стационарной рентгенолюминесценции различных полос свечения кристаллофосфора NaCl-Ag. Как видно, в температурной зависимости быстрой компоненты имеются четыре стадии с определенными энергиями активации, а медленной компоненты — три стадии для различных полос свечения, кроме полосы $\lambda_m^J = 250$ нм. На I стадии в области температур 100—150° K в медленной компоненте стационарного свечения полосы 250 нм нет, так же как и в области I пика ТВ в ходе не-

изотермической релаксационной люминесценции NaCl-Ag. Это еще раз свидетельствует о том, что для возникновения медленной компоненты полосы свечения с $\lambda_m^J = 250$ нм необходимы дырочные процессы. Что касается быстрой компоненты полосы свечения 250 нм, то в области температур автолокализации дырок происходит только частичное замораживание данного свечения (рис. 3). Это может свидетельствовать о том, что определенная часть быстрой компоненты этой полосы возбуждается без участия дырочных процессов. Быстрая компонента полос свечения 360, 435, 535 нм ведет себя так же, как и соответствующая компонента полосы 250 нм; однако медленная компонента этих полос ведет себя по-другому: они полностью не замораживаются и в области автолокализации дырок (рис. 3). Это обстоятельство позволяет считать, что полоса свечения 360 нм может быть обусловлена (как и полосы свечения 435 и 535 нм) излучательным захватом электрона на определенных центрах без участия дырочных процессов. Возможную природу таких центров рассмотрим на основе следующих соображений. Из спектрального положения полос поглощения ($\lambda_m^z = 275$ нм) и излучения ($\lambda_m^J = 435$ нм) *B*-центров в NaCl-Ag следует значение стоксова сдвига в 1.65 эв. Одноосцилляторное гармоническое приближение для этой величины дает 1.0 эв. Использование этого значения стоксова сдвига приводит к выводу, что полоса свечения *B*-центров должна иметь максимум при 360 нм. Поэтому наблюдавшаяся нами полоса свечения 360 нм может быть отнесена к *B*-центрам. Для объяснения возникновения другой полосы свечения с $\lambda_m^J = 435$ нм при возбуждении также *B*-центров необходимо допустить возможность превращения с определенной вероятностью возбужденных *B*-центров в другие центры с полосой свечения с $\lambda_m^J = 435$ нм. Это превращение может происходить как вследствие подхода к возбужденному *B*-центру или отхода от него определенных структурных дефектов кристалла. Если считать, что *B*-центры окраски образуются вследствие локализации электрона на *B*-центре захвата, то возникновение полос свечения с $\lambda_m^J = 360$ и 435 нм можно представить соответственно следующим образом:



Какую же структуру может иметь дефект Δ , взаимодействующий с возбужденным *B*-центром окраски $(\text{Ag}^+v^-)^*$? Если считать, что в NaCl-Ag стоксов сдвиг в 1.0 эв будет и для *C*-центров, то свечение с $\lambda_m^J = 435$ нм должно соответствовать *C*-центрам, для которых, как известно, максимум полосы поглощения $\lambda_m^z = 310$ нм. Отсюда следует, что дефект Δ должен дополнять *B*-центр до *C*-центра. При прямом фотовозбуждении *C*-центров возникает свечение с $\lambda_m^J = 535$ нм, что дает стоксов сдвиг 1.65 эв. Однако если для этого свечения также принять значение стоксова сдвига в 1.0 эв, то для полосы поглощения этих центров получаем значение $\lambda_m^z = 370$ нм, что близко к максимуму *E*-полосы того же кристалла. Отсюда следует, что при возбуждении *C*-центров возможно свечение *E*-центров с $\lambda_m^J = 535$ нм. Таким образом, при возбуждении в *B*-полосе поглощения может быть две полосы свечения со значениями стоксова сдвига в 1.0 и 1.65 эв. Одна из них может соответствовать излучению самих *B*-центров, а другая полоса — излучению *B*-центров после их превращения в возбужденном состоянии в другие центры, например в *C*-центры. Аналогично, возможно превращение возбужденных *C*-центров в *E*-центры.

Использование теоретического значения стоксова сдвига в 1.0 эв в кристаллофосфоре NaCl-Ag для различных полос свечения позволяет также объединить центры окраски и центры свечения в мультиплеты центров с постоянным значением сдвига максимума соответствующих полос поглощения и излучения, равным 0.60 эв внутри каждого мультиплета: центры Ag^+ выделяются в синглет, *A*-, *B*-, *C*-, *E*-центры образуют квар-

тет, D -, K -центры и F - и R -центры образуют два дублета. Эти закономерности могут отражать особенности структуры рассматриваемых центров.

Литература

- [1] И. К. Витол, Ч. Б. Лущик, И. В. Яэк. Тр. ИФА АН ЭССР, № 12, 175, 1960.
- [2] И. В. Яэк, М. Ф. Окк. Тр. ИФА АН ЭССР, № 21, 96, 1962.
- [3] В. П. Черненко, Ф. Н. Зайтов, Ю. Л. Луканцев. Опт. и спектр., 15, 83, 1963.
- [4] A. Halperin, H. Kristanpoller, A. Ben-Zvi. Phys. Rev., 116, 1081, 1959.
- [5] И. А. Парфианович, Е. И. Шуралева, Э. Э. Пензина, В. Г. Кронгауз. Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 581, 1966.
- [6] И. А. Парфианович, Э. Э. Пензина. Ж. прик. спектр., 5, 335, 1966.
- [7] Л. А. Пунг, Ю. Ю. Халдре. Изв. АН СССР, сер. физ., 30, 1443, 1966.
- [8] Ю. Ю. Халдре. Автореф. канд. дисс., Тарту, 1967.
- [9] Ю. Ю. Халдре. Изв. АН СССР, сер. физ., 31, 1970, 1967.
- [10] Р. М. Муминов, Ф. Н. Зайтов. Опт. и спектр., 25, 600, 1968.
- [11] Р. И. Гиндина, Ч. Б. Лущик. Тр. ИФА АН ЭССР, № 15, 81, 1961.

Поступило в Редакцию 4 августа 1969 г.

РЕПОЗИТОРИЙ ГГУ ИМЕНИ С. ЯКОБИНИ