

Л.М.Ким, Э.К.Мусенова

Карагандинский государственный университет им. Е.А.Букетова

**РЕКОМБИНАЦИОННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ
АММОНИЙНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ,
АКТИВИРОВАННЫХ ИОНАМИ ОЛОВА ИЛИ СВИНЦА**

Зерттеу нысаны — Sn^{2+} немесе Pb^{2+} иондарымен белсендірілген аммоний галоидінің кристалдары. Осы қоспалы иондарды енгізу сәйкесінше 140 немесе 130 К кезінде жаңа ТЛ шыңының пайда болуына алып келетіндігі анықталды. Бұл жарқырау V_{Kz} -центрлердің ыдырауымен байланысты Sn^{2+} және Pb^{2+} иондары электрондар үшін қақпан болатыны көрсетілген.

The objects of our research were ammonium halide crystals doped by ions Sn^{2+} or Pb^{2+} . It is established, that the presence of these impurities ions results a new TL peak at 140 K or 130 K in NH_4Cl or NH_4Br accordingly. The measurements of optical absorption curves and dependences of optical density for irradiated crystals have shown, that new TL peaks are connected to disintegration of the radiation induced impurities centres. It is established, that the ions Sn^{2+} and Pb^{2+} are traps for electrons. This impurities ions increase the thermal stability of V_{Kz} -centres. The luminescence at 130-140 K is connected to disintegration of the V_{Kz} -centres with Me^+ . The mechanism of recombination process is hole.

Аммонийно-галоидные кристаллы (АГК) по типу химической связи и строению кристаллической решетки являются ближайшими аналогами галоидам щелочных металлов. Наличие сложного катиона существенно изменяет процессы радиационного дефектообразования. Оно становится более сложным и разнообразным. В отличие от ЩГК в галоидах аммония при безызлучательной релаксации электронных возбуждений образование структурных дефектов происходит не только в анионной подрешетке, но и в катионной [1]. Рекомбинационные процессы в АГК изучены недостаточно. Это связано с тем, что в этих соединениях однозначно не установлена природа электронно-избыточных центров. В работе [2] методами квантовой химии показано, что в роли электронных центров могут выступать квазимолекулы типа $(\text{HCl})_{\text{a}}^0$. Установлено, что по анионной цепочке возможна термическая активация миграции протонов. При взаимодействии $(\text{HCl})_{\text{a}}^0$ с дефектами катионной подрешетки типа NH_3^0 или NH_3^+ происходит восстановление катионов NH_4^+ .

Рекомбинационные процессы в АГК усложняются при введении в них примесных ионов. В работе [3] показано, что ионы Tl^+ в этих соединениях образуют при воздействии ионизирующим излучением центры Tl^0 и Tl^{2+} . Наличие этих примесных ионов приводит к появлению на кривой термостимулированной люминесценции (ТСЛ) одного нового пика рекомбинационного свечения. В работе [3] показано появление нового пика ТСЛ в АГК, активированного ионами таллия, связано с распадом дырочных радиационно-наведенных примесных центров. Электронный примесный центр распадается в результате термической активации автолокализованных дырок матрицы.

Целью данной работы является изучение влияния на рекомбинационные процессы ионов Pb^{2+} и Sn^{2+} . Эти ионы относятся по своей электронной структуре к группе ртутеподобных. В отличие от ионов таллия в матрице галоидов аммония эти примесные ионы замещения являются гетеровалентными. Оптические свойства хлоридов и бромидов аммония, активированных двухвалентными ионами олова или свинца, были изучены в работах [4]. Установлено, что центры люминесценции представляют собой комплексы $\text{Me}^{2+}\text{V}_{\text{c}}^-$, т.е. реализуется механизм локальной компенсации избыточного заряда примесных ионов.

На рисунке 1 приведены типичные кривые ТСЛ для хлорида и бромида аммония, активированного ионами олова. Введение примесных ионов приводит в обоих случаях к появлению нового пика ТСЛ с максимумом при 140 К в хлориде аммония и при 130 К в бромиде. Приведенные результаты хорошо согласуются с полученными ранее [5]. Кроме того, у второго пика ТСЛ матрицы наблюдается искажение высокотемпературного крыла, которое аналогично приведенным ранее результатам измерений кривых ТСЛ АГК с примесью ионов таллия [3]. На рисунке 1b методом изотермического отжига при температуре 190 К предварительно облученного хлорида аммония, активированного ионами двухвалентного олова, выделен пик рекомбинационной люминесценции с максимумом при температуре в области температуры полиморфного фазового перехода типа порядок-беспорядок (кривая 2).

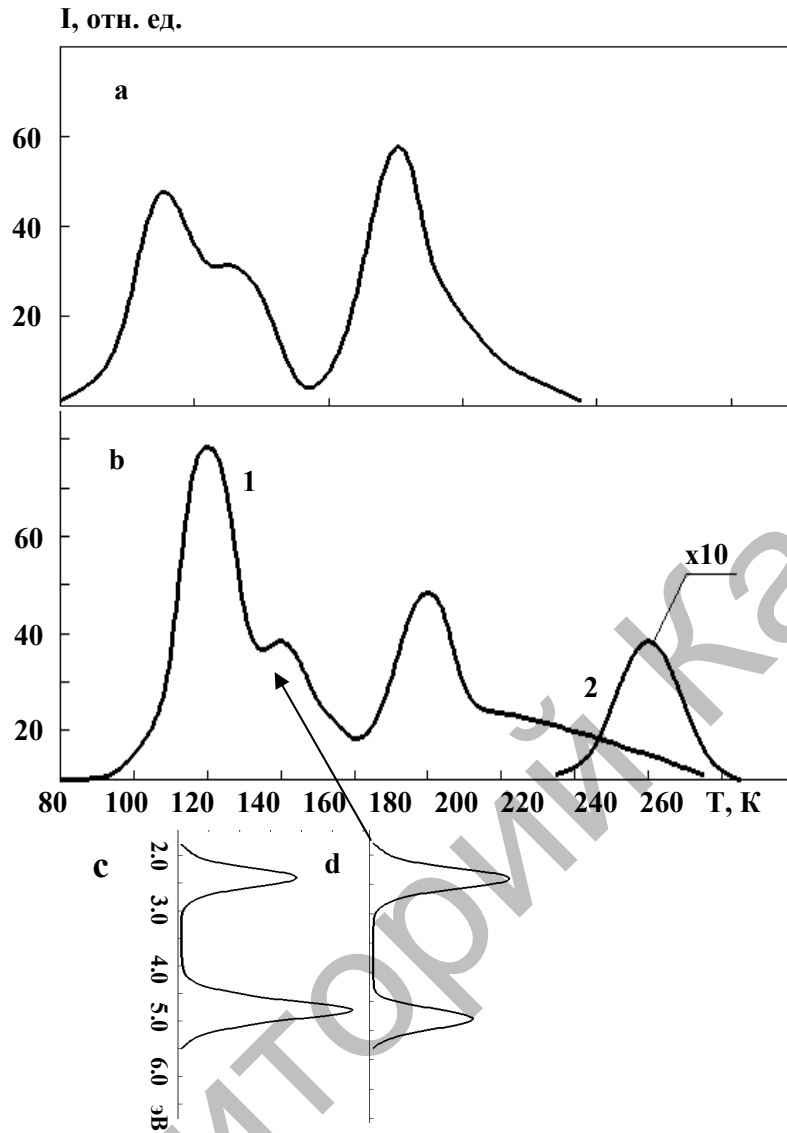


Рис. 1. *a* — кривая ТСЛ для кристалла $\text{NH}_4\text{Br-Sn}^{2+}$; *b* — кривая ТСЛ для кристалла $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$; *c* — спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 120 К; *d* — спектральный состав пика ТСЛ с максимумом при 140 К

Измерения выхода рекомбинационной люминесценции предварительно облученных рентгеновскими квантами хлорида и бромида аммония с примесью ионов свинца от температуры дают результат, аналогичный приведенному на рисунке 1. Таким образом, появление новых пиков ТСЛ при 140 К или 130 К в хлориде или в бромиде аммония, соответственно, не зависит от природы примесных ионов.

На рисунке 1 (*c* и *d*) приведены спектральные составы пиков ТСЛ с максимумами при 120 и 140 К. Последний получен после изотермического отжига предварительно облученного образца при температуре 120 К. В этом случае удается выделить пик свечения с максимумом при 140 К. Из рисунка видно, что спектральные составы этих пиков рекомбинационной люминесценции одинаковы и состоят из двух оптических полос излучения с максимумами при 2,4 и 4,8 эВ. Полоса излучения с максимумом при 2,4 эВ соответствует люминесценции ионов Sn^{2+} в матрице хлорида аммония при фотовозбуждении [4]. Полоса излучения с максимумом при 4,8 эВ является характерной для хлорида аммония. Она наблюдается, например, в пике ТСЛ при 120 К в кристалле $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}^+$ [3]. Это свечение связывается с экситонами.

Таким образом, введение двухвалентных ионов олова и свинца приводит к появлению нового пика ТСЛ с максимумом при 140 К. Температурное положение данного пика не зависит от природы двухвалентных ртутеподобных примесных ионов. Спектральный состав пиков ТСЛ с максимумами

при 120 К и 140 К одинаков и содержит полосы излучения, характерные для внутрицентральной люминесценции двухвалентных ионов олова или свинца и экситонов. Единственным различием является изменение интенсивности свечения в этих полосах излучения.

На рисунке 2 показано, что в результате облучения рентгеновскими квантами хлорида аммония при 80К оптическая плотность в полосах поглощения ионов Sn^{2+} уменьшается. Следовательно, воздействие ионизирующей радиации приводит к перезарядке примесных ионов.

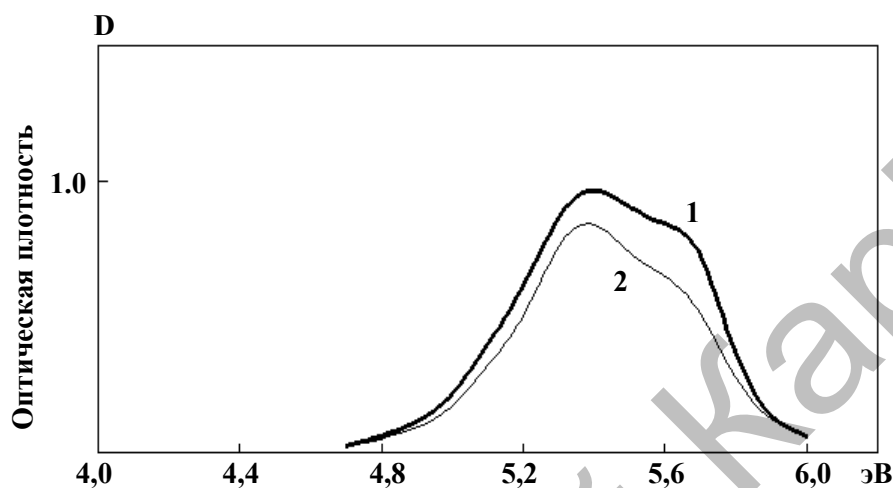


Рис. 2. Оптическая плотность в А-полосе поглощения ионов Sn^{2+} в хлориде аммония до (1) и после (2) облучения рентгеновскими квантами при 80 К

На рисунке 3 показано, что восстановление концентрации двухвалентных ионов олова в хлориде аммония происходит в области 115–125 К, т.е. в температурной области термической активации автолокализованных дырок. Данный результат был получен измерениями оптической плотности в примесной полосе поглощения у кристалла $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$ при 80 К, предварительно облученного рентгеновскими квантами. Перед измерением образец нагревался до определенной температуры и охлаждался до температуры жидкого азота и т.д. Видно, что никаких изменений в оптической плотности при нагревании кристалла до 140 К нет. Следовательно, появление пика ТСЛ при 140 К связано с наличием в образце двухвалентных примесных ионов. Однако распад радиационно-наведенных примесных центров происходит в области 120 К. Появление пика ТСЛ при 140 К не связано с изменением зарядового состояния ионов олова в результате воздействия ионизирующим излучением.

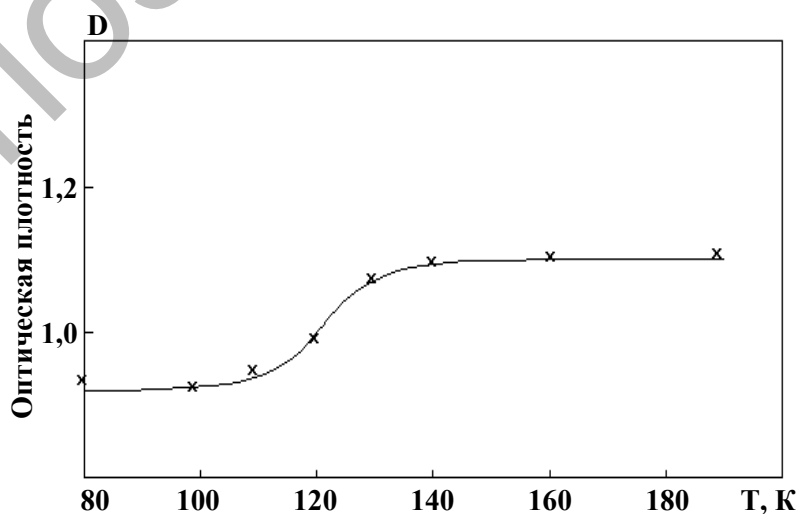


Рис. 3. Зависимость оптической плотности в А-полосе примесного поглощения для облученного кристалла $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$ от температуры нагрева

Появление пика ТСЛ с максимумом при 120 К обусловлено термической активацией миграции автолокализованных дырок [6]. В этой же температурной области происходит восстановление концентрации двухвалентных ртутеподобных ионов. Это позволяет утверждать, что двухвалентные ионы олова в кристаллах АГК играют роль ловушек для электронов. Аналогичные результаты были получены для АГК, активированных ионами свинца.

Таким образом, при облучении ионизирующей радиацией в АГК образуются радиационно-наведенные примесные центры Sn^+ или Pb^+ , которые являются центрами рекомбинации. Возникновение внутрицентральной люминесценции при 120 К обусловлено рекомбинацией мигрирующих V_k -центров с электронными примесными центрами типа Sn^+ или Pb^+ .

Спектральный состав нового пика ТСЛ при 140 К в кристалле $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$ приведен на рисунке 1d. Он также состоит из двух полос излучения и подобен тому, что наблюдается при 120 К. Однако в области 140 К никаких изменений в оптической плотности примесного поглощения не наблюдается. Появление внутрицентральной люминесценции объясняется процессами миграции и передачи примесным центрам люминесценции энергии. В АГК миграция энергии и ее передача примесным центрам люминесценции связывается с экситонами [7]. Исходя из этого пик ТСЛ с максимумом при 140 К можно связать с термической активацией V_{kz} -центров. Эти радиационные дефекты матрицы представляют собой V_k -центры, расположенные рядом с примесными ионами. Подобные дефекты матрицы обнаружены в ЦГК, активированных гетеровалентными примесными ионами [8]. Изменения уровней термической стабильности автолокализованных дырок, расположенных рядом с примесными ионами, связывают с искажениями в этой области кристаллической решетки [8].

Кристаллы АГК при облучении рентгеновскими квантами окрашиваются. В кристаллах хлорида аммония максимум радиационно-наведенной полосы поглощения при 80 К наблюдается при 380 нм. Известно [9], что данная полоса поглощения связана с V_k -центрами и NH_3^+ . На рисунке 4a (1) показано, что термообесцвечивание данной наведенной полосы поглощения происходит в области 120 К и 190 К. При этих температурах в хлориде аммония наблюдаются пики рекомбинационной люминесценции. Для сравнения приведена кривая термообесцвечивания радиационно-наведенной полосы поглощения с максимумом при 380 нм для кристалла $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}^+$ (рис. 4a, кривая 2). Видно, что ионы таллия повышают термическую стабильность дефектов NH_3^+ . С этим связано искажение высокотемпературного крыла пика ТСЛ с максимумом при 190 К в активированном кристалле.

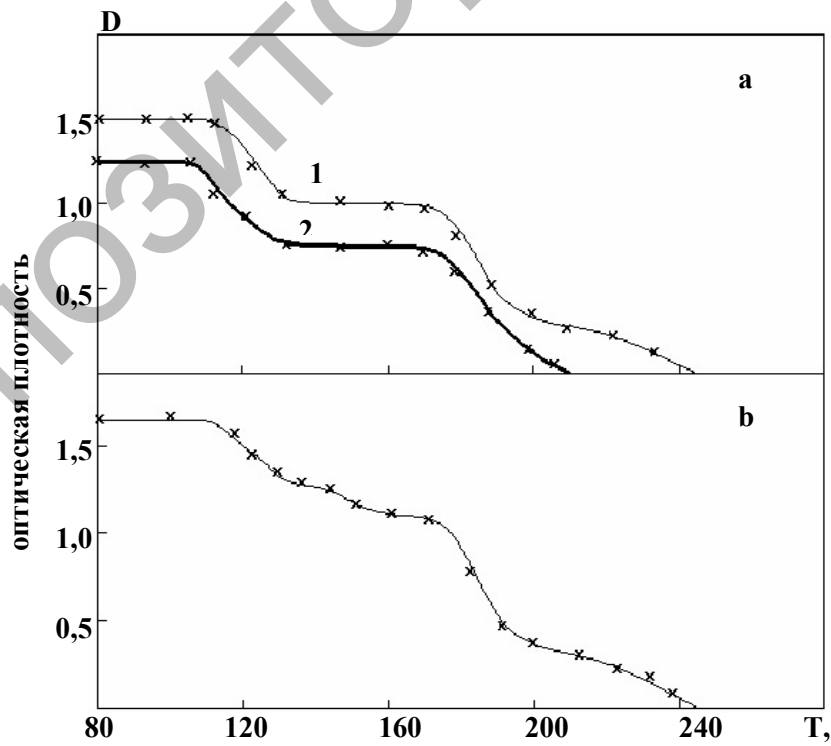


Рис. 4. Зависимость оптической плотности в полосе поглощения с максимумом 380 нм для облученных кристаллов NH_4Cl (1), $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}^+$ (2) и $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$ (b) от температуры нагревания

На рисунке 4b представлена кривая термообесцвечивания наведенной полосы поглощения для кристалла $\text{NH}_4\text{Cl-Sn}^{2+}$. Из рисунка видно, что эти примесные ионы повышают термическую стабильность дефектов матрицы NH_3^+ . Кроме того, ход этой кривой в области 130–140 К отличается от приведенных на рисунке 4a. Очевидно, что это не может быть связано с NH_3^+ . Следовательно, в отличие от ионов таллия двухвалентные примесные ионы олова стабилизируют часть V_k -центров. Данный результат однозначно показывает связь нового пика ТСЛ с V_{kz} -центрами.

Таким образом, показано, что двухвалентные ртутеподобные ионы в матрице АГК являются ловушками для электронов. Радиационно-наведенные примесные дефекты рекомбинируют с мигрирующими дырками. Кроме того, гетеровалентные примесные ионы повышают термическую стабильность V_k -центров.

Данная работа проведена при поддержке гранта Фонда фундаментальных исследований МОН РК.

Список литературы

1. Бактыбеков К.С., Ким Л.М. и др. Особенности распада экситонов на структурные дефекты в кристаллах галоидов аммония // ФТТ. — 1989. — Т. 31. — Вып. 6. — С. 256–258.
2. Ким Л.М., Мусенова Э.К. Моделирование миграции водорода в галоидах аммония // Вестник КарГУ. Сер. Физика. — 2005. — № 2(38). — С. 20–23.
3. Ким Л.М., Кукетаев Т.А., Мусенова Э.К. Радиационно-наведенные центры в кристаллах хлорида аммония, активированных ионами таллия // Вестн. КазНУ им. аль-Фараби. Сер. физ. — 2005. — № 2(20). — С. 112–118.
4. Кукетаев Т.А. Люминесценция и фазовые переходы в кристаллах галоидов аммония // ОиС: — 1985. — Т. 59. — Вып. 2. — С. 337–341.
5. Мухамедрахимов К.У. Радиационно-стимулированная люминесценция на фазовом переходе в кристаллах галоидов аммония: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Алматы, 1994. — 18 с.
6. Vannoti L., Zeller H.R., Bachmann K., Kanzig W. Farbzentren in Ammonium Halogeniden // Phys. Kondens. Materie. — 1967. — Bd.6. — № 1. — S. 51–94.
7. Кукетаев Т.А. Люминесценция и электронные возбуждения в активированных ионных кристаллах с различной модификацией: Автореф. дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Свердловск, 1988. — 45 с.
8. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. — М.: Мир, 1978 — Т. 2. — 355 с.
9. Patten F.W. Paramagnetic NH_3Cl and NH_3Br Color Centers in irradiated Ammonium Halides Single Crystals // Phys. Rev. — 1968. — Vol.175. — № 3. — P. 1216–1227.