

Кидибаев М.М., Денисов Г.С., Касымалиев М.Е.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСИ Тl НА ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ NaF

M.M. Kidibaev, G.S. Denisov, M.E. Kasymaliev

INFLUENCE OF IMPURITY Tl ON THE OPTICAL PROPERTIES OF CRYSTALS NaF

УДК 535.34; 546.131 (04)

Изучено влияние закалки на спектры поглощения кристаллов NaF-Tl. Показано, что полосу поглощения при 196 нм можно приписать поглощению ионов O²⁻. Поглощение в области 220-230 нм связано с агрегатами примесно-вакансионных диполей.

The influence quenching on spectra of absorption of crystals NaF-Tl is investigated. It is shown, that the strip of absorption at 196 nm can be attributed to absorption of ions O²⁻. The absorption in the field of 220-230 nm is connected to units impurity-vacancy dipole.

В щелочно-галлоидных кристаллах с ртуте подобными примесями отжиг может приводить к агрегации примесных центров [1,2]. Агрегатные центры наблюдались также в кристаллах с большой концентрацией примеси. Проведенное исследование кристаллов NaF-Tl показало, что в них при термообработке также изменяется состояние примесных центров. Для исследования использовались образцы с одинаковым содержанием примеси - с одинаковой интенсивностью А-полосы поглощения таллия после закалки от 900°C, когда вся примесь в кристалле находится в виде ионов Tl⁺, изоморфно замещающих ионы щелочного металла. При исследовании влияния отжига закаленные образцы нагревались до нужной температуры (в интервале от 100 до 900°C) и выдерживались в течение 10-20 мин, а затем охлаждались до комнатной температуры со скоростью не менее 30 град/с. Исследование показало, что уже кратковременный отжиг приводит к заметному изменению спектра поглощения Tl⁺-центров. Экспериментальные результаты представлены на рис. 1.

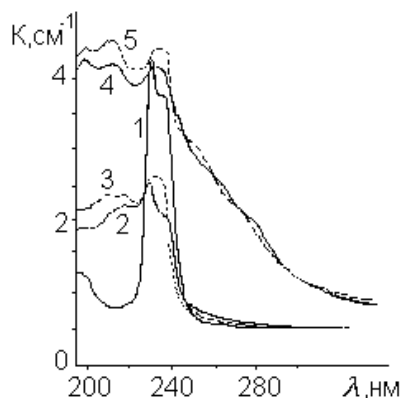


Рис.1. Изменение спектра поглощения NaF-Tl при отжиге. 1 - закалка от 900°C; 2 и 3 - отжиг 10 мин при 200 °C; 4 и 5 - отжиг 20 мин при 500°C. Спектры 1, 2 и 4 T=300 К, спектры 3 и 5 – T=80 К.

Как показывает сравнение кривых 1 и 2, существенное ослабление А-полосы поглощения Tl⁺-центров в результате 10-минутного отжига при 200°C сопровождается появлением довольно интенсивной полосы в области 205-225 нм; при температуре жидкого азота ясно различаются два максимума этой полосы - при 210 и 220 нм (кривая 3). При повышении температуры отжига интенсивность этих двух новых полос поглощения перераспределяется в пользу полосы при 210 нм, так что после 20 минут отжига при 500°C в этой области спектра присутствует практически только эта коротковолновая полоса (кр. 4). Охлаждение до температуры жидкого азота также не выявляет максимума при 220 нм (кр. 5). Следует отметить также заметный рост поглощения на длинноволновом спаде А-полосы. Поглощение в этой области обусловлено, по-видимому, несколькими типами центров - при температуре жидкого азота здесь заметны по крайней мере два перегиба на кривой поглощения (около 250-260 нм и 270-280 нм). При возбуждении светом, соответствующим полосам поглощения, появляющимся в результате отжига кристаллов, наблюдается слабое свечение с максимумами полос около 310 и 370 нм.

Сопоставление с литературными данными, полученными при исследовании других щелочно-галлоидных кристаллов с примесью таллия, а также с другими ртутеподобными примесями, в частности, со свинцом, позволяет заключить, что длинноволновые полосы поглощения обусловлены агрегатными центрами таллия. Так в кристаллах CsI(Tl) пики поглощения также находились в более длинноволновой области. [3]. Полосы поглощения, приписанные парным и более крупным агрегатам ионов Tl⁺, наблюдались на длинноволновом спаде А-полосы поглощения в спектрах кристаллов хлористого калия и йодистого цезия примесью таллия [4]. Длинноволновую полосу поглощения давали и парные центры Tl₂ в кристалле KI-Tl [4], а также в стеклах. Такие же закономерности расположения полос поглощения агрегатных центров наблюдались для щелочно-галлоидных кристаллов, легированных свинцом [5].

Полосу поглощения при 196 нм можно приписать поглощению ионов O²⁻. Согласно принципу электронейтральности, при вхождении в кристалл ионов O²⁻ должно образоваться равное количество анионных вакансий v_a⁺, компенсирующих избыточный заряд ионов кислорода, поэтому можно полагать, что в случае большой концентрации примеси кислорода часть примеси может находиться

в виде изолированных ионов O^{2-} , а часть будет ассоциирована в примесно-вакансионные диполи $O^{2-}v_a^+$. Поглощение в области 220-230 нм может быть связано с агрегатами примесно-вакансионных диполей $O^{2-}v_a^+$.

Исследованные кристаллы с примесью таллия выращивались в аргоне, но термообработка их проводилась на воздухе, что, в принципе, могло привести к вхождению в них кислорода, так как ионные радиусы O^{2-} и F^- близки (0,136 и 0,133 нм соответственно). Однако, дополнительные эксперименты подтвердили бесспорную связь полос поглощения в области 210-220 нм с примесью таллия: была произведена аналогичная термообработка беспримесных кристаллов, выращенных в атмосфере аргона; измерения показали, что в спектрах этих кристаллов поглощение в области 210-220 нм отсутствует.

Сведения о коротковолновых полосах поглощения в спектрах других щелочно-галогидных кристаллов с примесью таллия в литературе отсутствуют. Кристаллы с примесью свинца после термообработки дают новые полосы поглощения, расположенные с коротковолновой стороны от А-полосы, но в разных работах они интерпретируются по-разному. Так, авторы [5] считают, что появление новой коротковолновой полосы может быть связано с образованием нового химического соединения, возможно $PbCl_4$ или $PbCl_6$. Иного мнения придерживается автор работы [6] - он считает, что полоса поглощения, появляющаяся с коротковолновой стороны от А-полосы свинца в результате термообработки кристалла $KCl-Pb^{2+}$, представляет собой С-полосу ионов свинца, находящихся в агрегатных формациях. С учетом полученных нами данных это последнее заключение кажется предпочтительным. Дополнительным аргументом в пользу такой интерпретации новых коротковолновых полос является то, что они регистрируются раньше, чем новые длинноволновые полосы. Как известно, С-полосы поглощения ртути подобных ионов являются наиболее интенсивными из всех полос, так как соответствующий им электронный переход $^1S_0 \rightarrow ^1P_1$ разрешен всеми правилами отбора [7].

Нагрев до температур выше $500^\circ C$ приводит к постепенному ослаблению новых полос поглощения, расположенных как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны от А-полосы Tl^+ -центров, вплоть до полного их исчезновения, при этом А-полоса постепенно усиливается и после нагрева выше $\sim 800^\circ C$ достигает первоначальной величины. Такое поведение полос в спектре поглощения также согласуется с отнесением как коротковолновых, так и длинноволновых полос к агрегатным центрам - при высоких температурах происходит диссоциация агрегатов на изолированные ионы Tl^+ , а использованная в экспериментах довольно высокая скорость охлаждения приближает процесс к закалке,

в результате которой фиксируется достигнутое при высокой температуре распределение примеси.

Появление слабого свечения у кристаллов, не подвергавшихся после выращивания отжигу, можно объяснить тем, что остывание кристалла от температуры роста до комнатной температуры происходит в течение 1-2 часов, что, по-видимому, достаточно для образования некоторого количества сложных примесных центров. На это указывают и результаты сопоставления спектров поглощения одного и того же образца после выращивания и после закалки от $900^\circ C$ (рис.2).

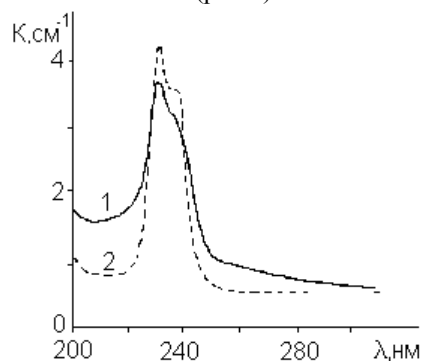


Рис. 2. Изменение спектра поглощения NaF-Tl при закалке: 1 - сразу после выращивания; 2 - после прогрева 15 мин при $900^\circ C$ и закалки. $T_{изм} = 300 K$.

В результате закалки увеличивается поглощение в А-полосе таллия и уменьшается поглощение в областях спектра, прилегающих к этой полосе как с коротковолновой, так и с длинноволновой стороны.

У кристаллов, подвергнутых отжигу, при возбуждении в полосах поглощения агрегатных центров наблюдается слабое свечение с максимумами полос около 310 и 370 нм. Положения максимумов в спектре возбуждения этих полос свечения у кристалла, не подвергнувшегося отжигу, практически совпадают с положениями полос поглощения агрегатных центров. Закалка образцов от $850-900^\circ C$ приводит к исчезновению полос поглощения агрегатных центров и к ослаблению свечения в области 310 и 370 нм практически до уровня шумов измерительной системы.

Таким образом, полосы свечения при 310 и 370 нм обусловлены сложными таллиевыми центрами. Полосы 220-230 нм связаны с агрегатами примесно-вакансионных диполей $O^{2-}v_a^+$.

Литература.

1. Мелик-Гайказян И.Я., Завадовская Е.К., Трескина М.Н. Влияние отжига на спектры поглощения и электропроводность кристаллофосфоров NaCl-Pb, KCl-Pb. // Опт. и спектр. 1960. Т.9, вып. 1. С.83-85.
2. Tsuboi T, Jacobs P.W.M. Aggregate centers in lead-doped alkali halides. // Phys. stat. sol. (b). 1974. Vol. 621, N 1. P. K59-K62.

3. Алексеев В.Д., Трефилова Л.Н., Яковлев В.Ю. Люминесцентные свойства активатор-вакансионных диполей и активаторных димеров в сцинтилляционных кристаллах CsI(Tl). Известия ВУЗов, №1/2, ФИЗИКА 2011, 12-19
4. Золовкина И.С. Структура и природа А-полос люминесценции кристаллофосфоров KI-Tl –типа. – Автореф. Дисс.канд. физ.-мат. Наук, Рига, 1976.
5. Marculescu L., Ghita C. On the luminescence of KCl:Pb and KBr:Pb crystals. // Phys. Stat. sol. (b). 1976. Vol. 75, N 1. P. 375-379
6. Marculescu L. Optical spectra of aggregate centers in KCl:Pb crystals. // Phys. Stat. sol. (b). 1976. Vol. 77, N 1. P. 353-357.
7. Мелешко А.А. Время-разрешенная оптическая спектроскопия сцинтилляционных кристаллов. Дисс.... канд. физ.-мат. наук. Томск – 2009.

Рецензент: к.ф.-м.н. Хайдаров К.Х.