

УДК 535.37

М.К. МЫРЗАХМЕТ, К.С. БАКТЫБЕКОВ

АГРЕГАЦИЯ ПРИМЕСНЫХ ЦЕНТРОВ В ИОННЫХ КРИСТАЛЛАХ

Приведены результаты моделирования процесса агрегации сложных центров в ионных кристаллах. Получены концентрационные зависимости числа парных центров. Обсуждается природа парных центров люминесценции.

Введение

Активированные щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) стали наиболее типичными фосфорами благодаря тому, что их можно вырастить с большой степенью чистоты и с контролируруемыми количествами необходимых примесей. Начиная с простейшей атомной модели Зейтца [1], было предложено много различных моделей одиночных центров люминесценции в ЩГК [2]. Многочисленные экспериментальные и теоретические достижения привели к удовлетворительному объяснению наблюдаемых явлений [3]. Электронные системы, связанные с ртутеподобными центрами (Tl^+ , In^+ , Ga^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Ag^- , Au^- и др.), представляют собой особое слияние спин-орбитальной связи, электрон-фононного взаимодействия и ян-тэллеровского эффекта. Фактически такое слияние и отвечает за сложное поведение поглощения и люминесценции в этих системах.

При малых концентрациях активатора наличие ртутеподобных ионов, имеющих внешнюю S -оболочку, приводит к четырем полосам поглощения, названным в порядке роста энергии A -, B -, C - и D -полосами. В модели Зейтца A -полоса приписана переходу $^1A_{1g} - ^3T_{1u}$, C -полоса – переходу $^1A_{1g} - ^1T_{1u}$ и B -полоса связана с переходами на уровни 3E_u , $^3T_{2u}$. Последние разрешены благодаря связи этих уровней с неполносимметричными решеточными колебаниями, в результате чего сила осциллятора этого перехода зависит от температуры [4]. D -полоса связана с электронными переходами в околоактиваторных анионах и наблюдалась во многих ЩГК с ртутеподобными ионами с тех пор, как Юстер и Делбек [5] впервые обнаружили эту полосу в $KI-Tl^+$.

С увеличением концентрации таллия от низкой (10^{-4} мол. %) до высокой (10^{-1} мол. %) возникают и сравнительно быстро растут длинноволновые полосы, интенсивности которых квадратично зависят от концентрации таллия в кристалле. Это позволило предположить, что они обусловлены парными центрами люминесценции (два иона таллия, занимающие ближайшие узлы). Симметрия окружения одиночного иона таллия кубическая. Симметрия окружения таллия, находящегося рядом с другим ионом таллия, понижается до C_{2v} -симметрии, которая снимает все вырождения и расщепляет уровни иона таллия.

Для парных центров удовлетворительной модели пока не существует. Юстер и Делбек [5] рассмотрели происхождение полос поглощения в $KI-Tl$ в рамках расширенной модели Зейтца. Дополнительные полосы поглощения они объяснили сдвигом и расщеплением уровней Tl^+ в кристаллическом поле симметрии C_{2v} парного центра, компоненты которого находятся в положениях ближайших соседей. Основным признаком парных центров является квадратичная зависимость интегралов полос поглощения от концентрации активатора в кристалле. Многие исследователи воспользовались этим методом с тех пор, как были впервые обнаружены парные центры в $KI-Tl$ [5] и $NaCl-Ag$ [6].

1. Эксперимент

Для спектров поглощения активированных ртутеподобными ионами аммонийно-галогидных кристаллов также характерны три полосы поглощения: A -, B - и C -полосы [7]. На рис. 1 показаны спектры люминесценции NH_4Cl-Tl для всех типов центров, наблюдаемых в кристаллах с большими концентрациями примеси [8]. Обращает на себя внимание подобие спектров сложных центров I, II и III одиночных центров. Отличие заключается в том, что в сложных центрах I и II C -полосы интенсивнее A -полос (полосы сложных центров помечены апострофом), тогда как A -полоса интенсивнее C -полосы. Кроме того, все полосы сложных центров, по-видимому, не являются элементарными.

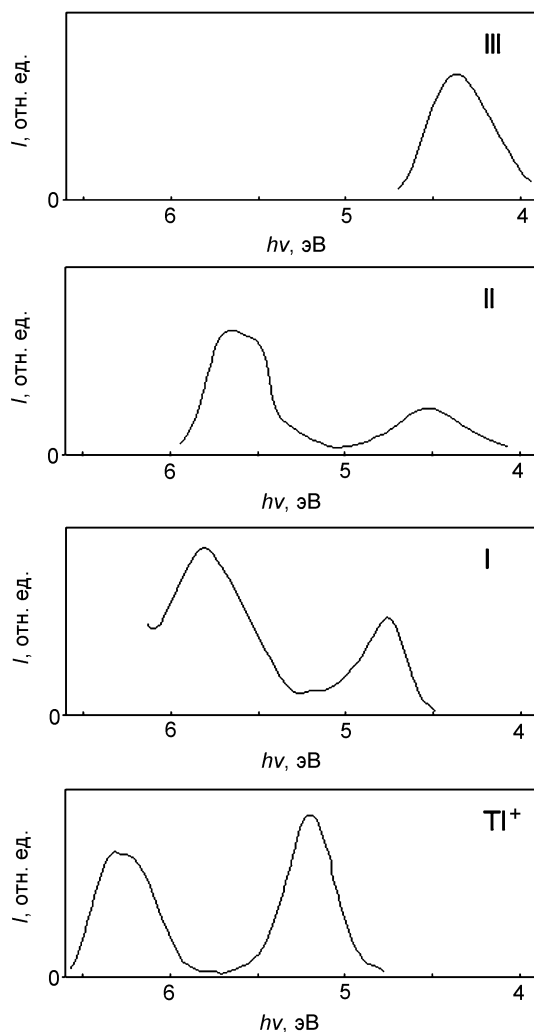


Рис. 1. Спектры возбуждения таллиевых центров люминесценции в $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}$

Количество типов образующихся с ростом концентрации таллия центров люминесценции уменьшается в ряду Cl-Br-I в аммонийно-галогидных кристаллах, исследованных в [8].

Были также измерены спектры отражения порошков NH_4Cl , активированных таллием в различных концентрациях (0,16, 0,32, 0,64, 1,28 и 2,56 мол. %). Концентрационные зависимости интегралов полосы 4,75 эВ спектров поглощения, полученных из спектров отражения в приближении Кубелки – Мунка, показали квадратичный рост (рис. 2).

2. Моделирование

Промоделирован процесс агрегации примеси таллия в кубическом кристалле. Моделирование произведено с помощью программного пакета MatLab. Цель моделирования – получить концентрационные зависимости интенсивности люминесценции и сравнить с экспериментальными данными.

В качестве объекта рассматривалась простая кубическая решетка. Узел, занятый примесью, определяли с помощью генератора случайных чисел. Центр считается

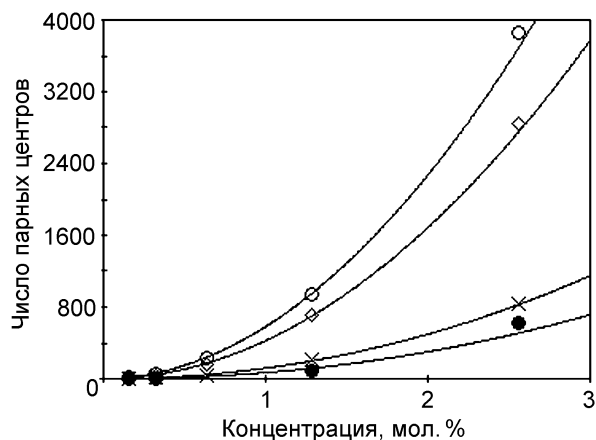


Рис. 2. Концентрационные зависимости числа парных центров для симметрии C_4 (\times), C_3 (\diamond), C_2 (\circ) и интеграла полосы 4,75 эВ спектра поглощения, полученного из спектра отражения $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}$ при комнатной температуре в приближении Кубелки – Мунка (\bullet)

парным, если примесь занимает два соседних узла. В простой кубической решетке существует три типа парных центров в зависимости от того, какой узел занимает соседняя примесь: соседний узел вдоль ребра куба (симметрия C_4), соседний узел вдоль диагонали грани (C_2), соседний узел вдоль главной диагонали куба (C_3). Перебор узлов осуществляли последовательно вдоль ряда узлов по направлению ребра кубического кристалла с длиной ребра в 100 узлов с последовательным перебором граней. Программа содержала два модуля: в первом – с помощью генератора случайных чисел получалась трехмерная матрица примесных узлов, во втором – производился сам подсчет парных центров.

В качестве экспериментальных данных использованы концентрационные зависимости интенсивности люминесценции для кристаллов $\text{NH}_4\text{Cl-Tl}$ с концентрациями таллия в диапазоне 0,16–2,56 мол. %.

Параметры регрессионного анализа по степенной зависимости $y = a \cdot x^b$

Параметр	C_4	C_2	C_3	Эксперимент
Стандартное отклонение	10	46	87	64
R^2	0,998	0,999	0,999	0,993
a	119	426	582	69
b	2,07	1,99	1,97	2,13

3. Обсуждение

Число парных центров в кристалле зависит от геометрической структуры центра. До сих пор предложено два типа структуры для $(\text{Tl}^+)^2$ в кристаллах NaCl -типа. В одной структуре ионы Tl^+ занимают узлы ближайших катионов и парный центр имеет симметрию D_{2h} . В другой – ионы Tl^+ занимают положения, следующие за ближайшими (вторых соседей) с ионом галоида между собой, и центр имеет симметрию D_{4h} . В предположении, что ионы Tl^+ случайным образом распределены по узлам положительных ионов в решетке, можно записать следующие выражения для плотности парных центров:

$$N_d = \frac{6N^2}{N_0} \left(1 - \frac{N}{N_0}\right)^{18} \approx \frac{6N^2}{N_0} \quad \text{для } D_{2h}\text{-модели,}$$

$$N_d = \frac{3N^2}{N_0} \left(1 - \frac{N}{N_0}\right)^{20} \approx \frac{3N^2}{N_0} \quad \text{для } D_{4h}\text{-модели,}$$

где N – плотность Tl^+ -ионов; N_0 – плотность ионов щелочного металла. В обеих моделях количество парных центров изменяется пропорционально квадрату числа введенных ионов Tl^+ [9, 10].

С целью выяснения роли второго компонента были исследованы спектры люминесценции системы $\text{NH}_4\text{Cl} + 1$ мол. % $\text{KCl} + 0,005$ мол. % TlCl . В спектрах люминесценции новые полосы не обнаружены, т.е. систему типа Tl^+-K^+ можно отнести к одиночным центрам вследствие пренебрежимо малого влияния близкорасположенного иона K^+ на люминесценцию Tl^+ .

Действительно, известно, что уже ионы второй координационной сферы слабо влияют на спектральные свойства катионной примеси, основное влияние оказывают окружающие примесь анионы. В [11] показано, что интегралы перекрытия неспаренных ионов Ga^+ в релаксированном возбужденном состоянии с волновыми функциями катионов второй координационной сферы меньше 5%.

Следует ожидать такой же результат и для иона Tl^+ , имеющего сходную электронную структуру. По-видимому, пассивный соседний ион не может служить для активного иона таллия «возмущением», достаточным для образования парного центра, переходить в возбужденное состояние должны обе компоненты парного центра одновременно. Взаимодействие между возбужденными компонентами парного центра приводит к наблюдаемому сдвигу полос поглощения.

Следовательно, в аммонийно-галоидных кристаллах, активированных достаточно большими концентрациями таллия (10^{-2} мол. %) и выше) имеются две группы центров люминесценции. К

первой относятся одиночные ионы Tl^+ с симметрией окружения O_h и ионы Tl^+ с другой симметрией окружения, спектры излучения которых в пределах ошибки эксперимента совпадают, а интегралы полос поглощения одного порядка величины. Ко второй группе относятся центры люминесценции со сдвинутыми в длинноволновую сторону полосами возбуждения и излучения, интегралы полос поглощения которых значительно меньше, чем соответствующие интегралы одиночных центров. Последние и являются парными центрами [8].

Ранее поляризационные исследования показали [12], что компоненты парного центра в аммонийно-галлоидных кристаллах расположены через анион. В случае решетки NaCl-типа – это симметрия D_{4h} , а в случае решетки CsCl-типа – симметрия S_6 .

Результаты простого моделирования без учета анионной подрешетки противоречат этим данным (NH_4Cl при комнатной температуре имеет структуру CsCl-типа). Учет влияния анионной подрешетки и взаимодействия между компонентами парного центра может дать более реальное представление о процессе агрегации примеси в этих кристаллах.

Спектры люминесценции парных центров подобны во всех аммонийно-галлоидных кристаллах, активированных таллием. Интересно отметить, что в ряду Cl–Br–I уменьшается отношение интенсивностей C' -полос к A' -полосам этих центров. Уменьшается также количество типов экспериментально наблюдаемых центров люминесценции. Это говорит о том, что ион галлоида играет существенную роль во взаимодействии между компонентами парного центра.

Если роль второй компоненты в парном центре сводится к возмущению электронных состояний первой компоненты, которые в основном сохраняют свойства электронных состояний одиночного иона, то эту роль в принципе мог бы сыграть какой-либо отличный от Tl^+ , но аналогичный ему по свойствам ион. С целью получить центр, аналогичный по свойствам парному центру, но со второй компонентой иного типа, кристаллы NH_4Cl были активированы в концентрациях 1 мол. % следующими веществами: KCl, BaCl₂, YCl₂, TbCl₂, GdCl₂, SnCl₂, MnCl₂, SrCl₂, MgCl₂, NH_4Br , NH_4I , $(NH_4)_2CrO_4$. Все эти кристаллы содержали TlCl в концентрации 0,01 мол. % [12]. В спектрах возбуждения во всех кристаллах исчезли полосы, соответствующие парным центрам, вследствие «закрепления» одиночных ионов Tl^+ вблизи ионов соактиватора. В то же время центры, аналогичные парным, не обнаружены.

Таким образом, экспериментальные данные подтверждают, что: 1) ион таллия является центром малого радиуса и локализован в области, не превышающей одну постоянную решетки; 2) компоненты парного центра находятся в соседних катионных узлах; 3) вторая компонента парного центра играет важную роль в процессе возбуждения центра.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Seitz F. // J. Chem. Phys. – 1938. – V. 6. – P. 150.
2. Fowler W. B. // Physics of Color Center. – N.Y. and London: Academic Press, 1968. – P. 54–181.
3. Ranfagni A. et al. // Advanced Physics. – 1983. – V. 32. – P. 823.
4. Forro M. // Z. Phys. – 1929. – V. 56. – P. 534.
5. Yuster P. H. and Delbecq C. J. // J. Chem. Phys. – 1953. – V. 21. – P. 892.
6. Etzeil H. W. et al. // Phys. Rev. – 1952. – V. 85. – P. 1063.
7. Сильд О. И. // Опт. и спектр. – 1963. – Т. 15. – С. 478.
8. Мурзахметов М. К. и Кукетаев Т. А. // Опт. и спектр. – 1995. – Т. 79. – С. 267.
9. Tsuboi T. // J. Phys. Soc. Jpn. – 1970. – V. 29. – P. 1303.
10. Van Sciver W. J. // Phys. Letters. – 1964. – V. 9. – P. 97.
11. Паэ А. Я. // Труды ИФА АН ЭССР. – 1960. – Т. 2. – С. 49.
12. Мурзахметов М. К. // ФТТ. – 1995. – Т. 37. – С. 1894.