

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ АЗИДА СЕРЕБРА ПРИ ИМПУЛЬСНОМ ВОЗБУЖДЕНИИ

Э. Д. Алукер, Б. П. Адуев, А. Г. Кречетов, Д. Р. Нурмухаметов,
А. С. Пашпекин, Е. В. Тупицин, В. Н. Швайко

Кемеровский государственный университет, 650043 Кемерово, lira@kemsu.ru

Проведено экспериментальное исследование люминесценции азидов серебра при возбуждении импульсами лазера и электронного ускорителя в допороговом (без взрыва) и надпороговом (взрывном) режимах. Наблюдаемые полосы свечения (≈ 1.3 ; 1.65 ; 1.87 эВ) связываются с излучательным захватом электронов на дивакансию (≈ 1.3 эВ) и излучательной рекомбинацией дырок с электронами, захваченными на дивакансиях различной ориентации (1.65 и 1.87 эВ).

Ключевые слова: азид серебра, импульсное возбуждение, люминесценция, дивакансионная модель.

ВВЕДЕНИЕ

В работе [1] предложена дивакансионная модель инициирования азидов серебра. Согласно этой модели активными центрами, на которых происходит размножение носителей заряда, обеспечивающее развитие цепной реакции взрывного разложения, являются дивакансии, т. е. расположенные рядом катионная и анионная вакансии (V_c^- , V_a^+). Процесс инициирования при этом является двухстадийным. Первая стадия — захват электрона на дивакансию, т. е. перезарядка центра, приводящая к переходу нейтрального центра (V_c^- , V_a^+) в заряженный центр (V_c^-, V_a^+, e). В результате перезарядки сечение захвата дырки на активный центр возрастает на 2–3 порядка, что и обеспечивает эффективность второй стадии — захват дырки на дивакансию. При этом возможны два варианта:

— локализация дырки вблизи катионной вакансии, приводящая согласно [2, 3] к реконструкции центра и появлению горячей дырки с энергией, достаточной для ударной ионизации, что и обеспечивает развитие цепи (рабочий канал);

— рекомбинация дырки с электроном, локализованным на дивакансии, приводящая к «обратной» перезарядке, т. е. восстановлению нейтральной дивакансии (конкурирующий канал).

Некоторые из рассмотренных выше процессов могут сопровождаться люминесценцией. Это, прежде всего, захват электрона на дива-

кансию (так называемая «захватная» люминесценция, наблюдавшаяся на щелочно-галогидных кристаллах (С. Г. Зазубович, см. обзор [4])) и рекомбинация дырки с электроном, локализованным на дивакансии (хорошо известная дырочная рекомбинационная люминесценция [5]).

Согласно модели [1] такая люминесценция должна наблюдаться как при допороговом возбуждении, т. е. без инициирования взрыва, так и при взрывном разложении кристалла.

Следовательно, экспериментальное обнаружение указанной люминесценции при различных уровнях возбуждения могло бы послужить серьезным доводом в пользу модели [1] и позволить в дальнейшем использовать ее в качестве «люминесцентного зонда» для выяснения деталей процесса инициирования.

Вышеизложенное и послужило стимулом настоящей работы.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА

Исследовались нитевидные кристаллы азидов серебра с характерными поперечными размерами 100×100 мкм и длиной $1 \div 2$ мм.

Возбуждение образцов осуществлялось импульсом YAG : Nd³⁺-лазера (1064 нм, 30 пс, $5 \div 150$ мДж/см²) или электронных ускорителей ($3 \div 40$ нс, 250 кэВ, $0.2 \div 1$ кА/см² и 50 пс, 200 кэВ, 0.2 кА/см²).

Регистрация спектрально-кинетических характеристик люминесценции осуществлялась либо системой монохроматор, импульсный ФЭУ типа ЭЛУФ, скоростной осциллограф С7-19 (метод «спектр по точкам» [6], спек-

тральный диапазон измерений $350 \div 900$ нм, временное разрешение ≈ 2 нс), либо с помощью стрик-камеры ФЭР-7. В этом случае разрешенные во времени спектры люминесценции при надпороговом возбуждении, т. е. взрывном разложении, инициированном наносекундным импульсом электронов, регистрировались в спектральном диапазоне $500 \div 1000$ нм с единичного образца (метод «спектр за импульс» [7]). Временное разрешение в этом случае ограничивалось длительностью инициирующего импульса (≈ 40 нс).

При пикосекундном электронном возбуждении, а также в некоторых экспериментах при лазерном возбуждении кинетика люминесценции измерялась стрик-камерой «Взгляд-2А» с временным разрешением, определяемым длительностью импульса возбуждения (не хуже 50 пс).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

При температуре $T = 300$ К в случае допорогового возбуждения* как лазерным, так и электронными импульсами наблюдается слабое малоинерционное свечение, длительность которого практически определяется аппаратной функцией (рис. 1, *a, б*), а максимум в случае электронного возбуждения расположен в районе ≈ 1.3 эВ (рис. 1, *в*).

Предварительное облучение образца (радиационная обработка) приводит к падению интенсивности этой люминесценции (2 на рис. 1, *в*).

При возбуждении в надпороговом режиме отчетливо выделяются три стадии свечения (рис. 2, *a*): начальный пик, длительность которого незначительно превышает аппаратную функцию установки; нарастающая и затем выходящая на плато люминесценция, подробно исследованная в [2, 3]; свечение продуктов взрыва.

Существенно, что с учетом начального пика предвзрывная люминесценция наблюдается в течение всего индукционного периода, начиная непосредственно с момента инициирования (рис. 2, *в*).

При достаточно больших энергиях инициирующего импульса спектральный состав свечения в начальном пике и на более поздних ста-

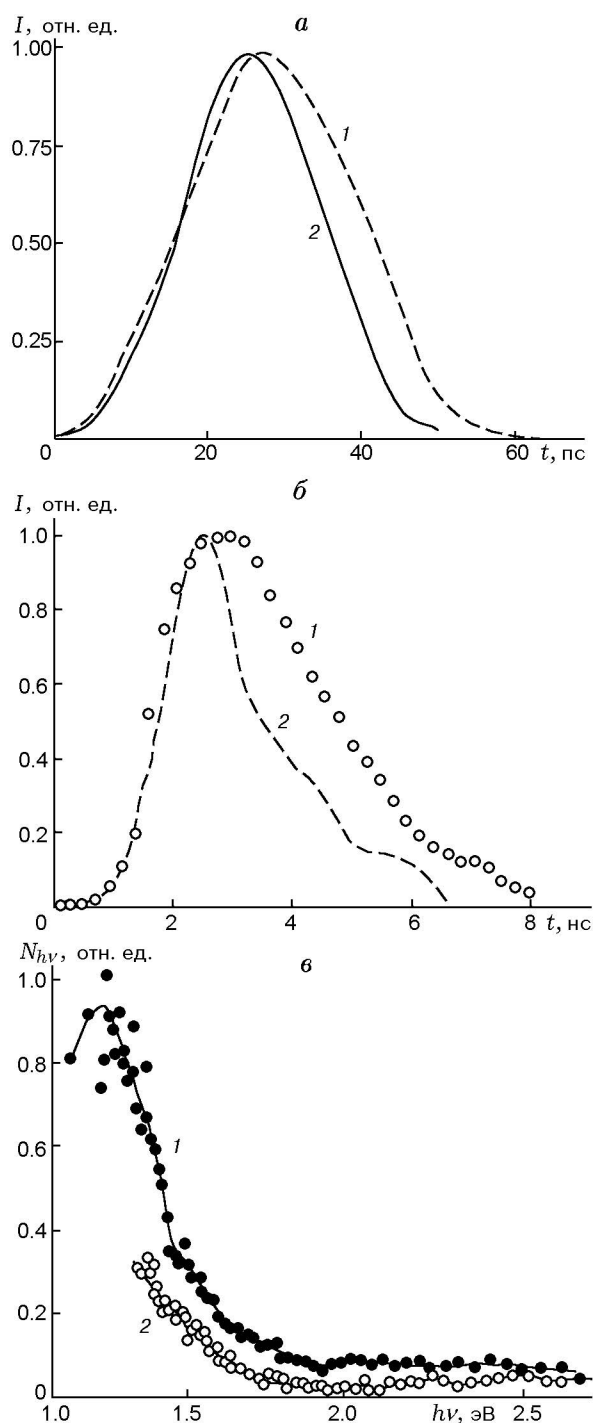


Рис. 1. Люминесценция AgN_3 при $T = 300$ К при допороговом возбуждении:

a — кинетика люминесценции (1) при лазерном возбуждении, регистрация стрик-камерой «Взгляд-2А», 2 — аппаратная функция установки; *б* — кинетика люминесценции (1) при возбуждении импульсом электронов, регистрация с помощью фотоумножителя ЭЛУФ-М, 2 — аппаратная функция установки; *в* — спектры люминесценции исходного образца (1) и предварительно облученного (60 Гр) образца (2) при возбуждении импульсом электронов, регистрация с помощью фотоумножителя ЭЛУФ-М

*Люминесценция при допороговом возбуждении наблюдалась в [8, 9].

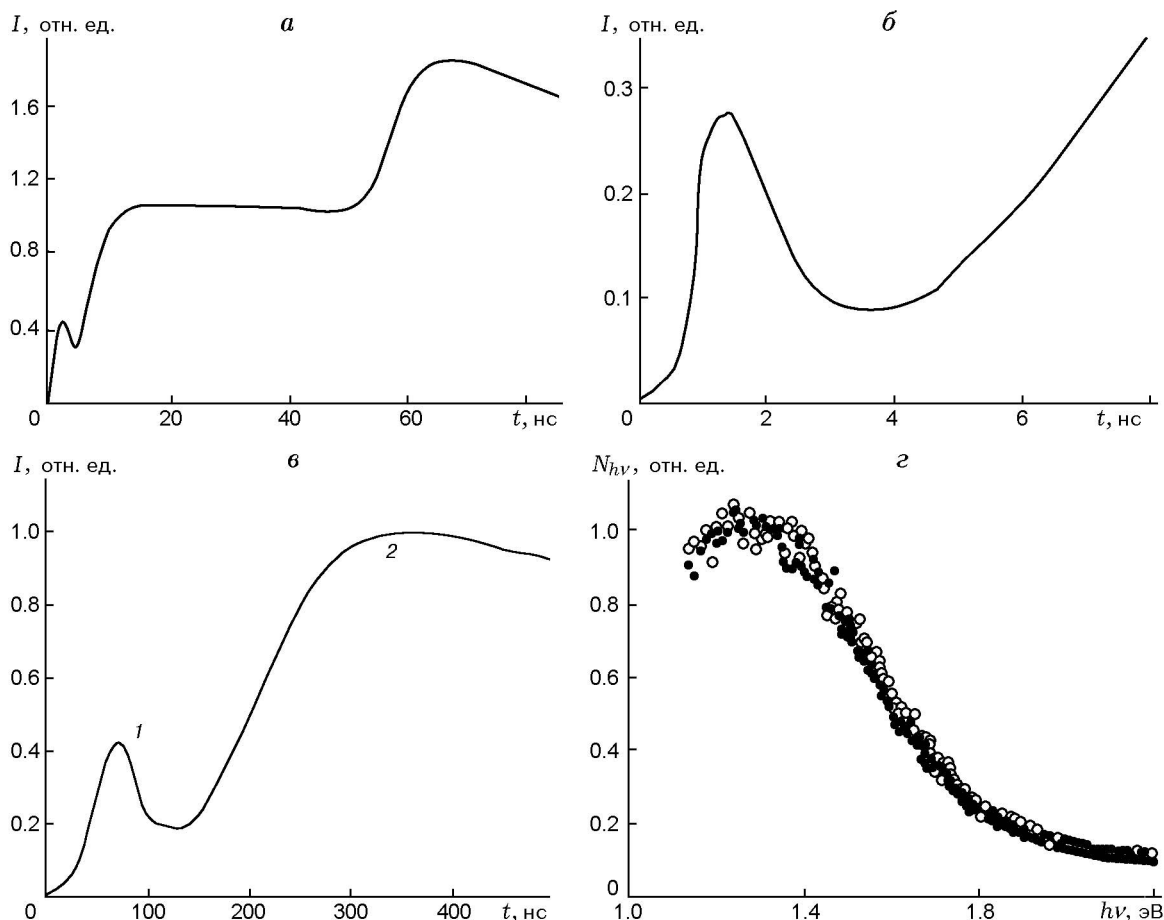


Рис. 2. Люминесценция AgN_3 при $T = 300$ К (взрывное разложение):

a — кинетика люминесценции при лазерном инициировании, $H \approx 100$ мДж/см², регистрация с помощью фотоумножителя ЭЛУФ-М; *б* — начальный участок рис. 2, *а*; *в* — кинетика люминесценции при инициировании импульсом электронов; *г* — спектры люминесценции при инициировании импульсом электронов в различные моменты времени, регистрация стрик-камерой ФЭР-7: о — спектр в начальном пике (1 на рис. 2, *в*), • — на плато (2 на рис. 2, *в*)

дях предвзрывной люминесценции практически одинаков (рис. 2, *г*).

При $T = 80$ К возбуждение импульсом электронного ускорителя приводит к возникновению интенсивной полосы люминесценции с максимумом 1.65 эВ (рис. 3, *а*). После импульса возбуждения люминесценция затухает по экспоненциальному закону (рис. 3, *б*) с постоянной времени $\tau = (5.2 \pm 0.2)$ нс. На фоне этой интенсивной полосы не удается надежно выделить слабую полосу ≈ 1.3 эВ, наблюдаемую при $T = 300$ К. Предварительное облучение вызывает рост интенсивности полосы 1.65 эВ (2 на рис. 3, *а*). Отжиг предварительно облученного образца до $T = 300$ К и последующее охлаждение до $T = 80$ К приводит к трансформации спектра люминесценции: в нем начинает доми-

нировать полоса с максимумом 1.87 эВ и временем затухания $\tau = (3.3 \pm 0.2)$ нс (рис. 3, *в*, *г*).

Характер влияния предварительного облучения при этом сохраняется: предварительное облучение при $T = 80$ К увеличивает интенсивность полосы — 1.87 эВ. Предварительное облучение при $T = 300$ К с последующим охлаждением до 80 К приводит к тем же эффектам: доминирование полосы 1.87 эВ при $T = 80$ К и рост ее интенсивности с увеличением дозы предварительного облучения при $T = 300$ К.

Температурные зависимости интенсивности и времени затухания полос люминесценции 1.65 и 1.87 эВ приведены на рис. 4. Видно, что для полосы 1.65 эВ (рис. 4, *а*) обе зависимости хорошо описываются формулами Мотта [5]

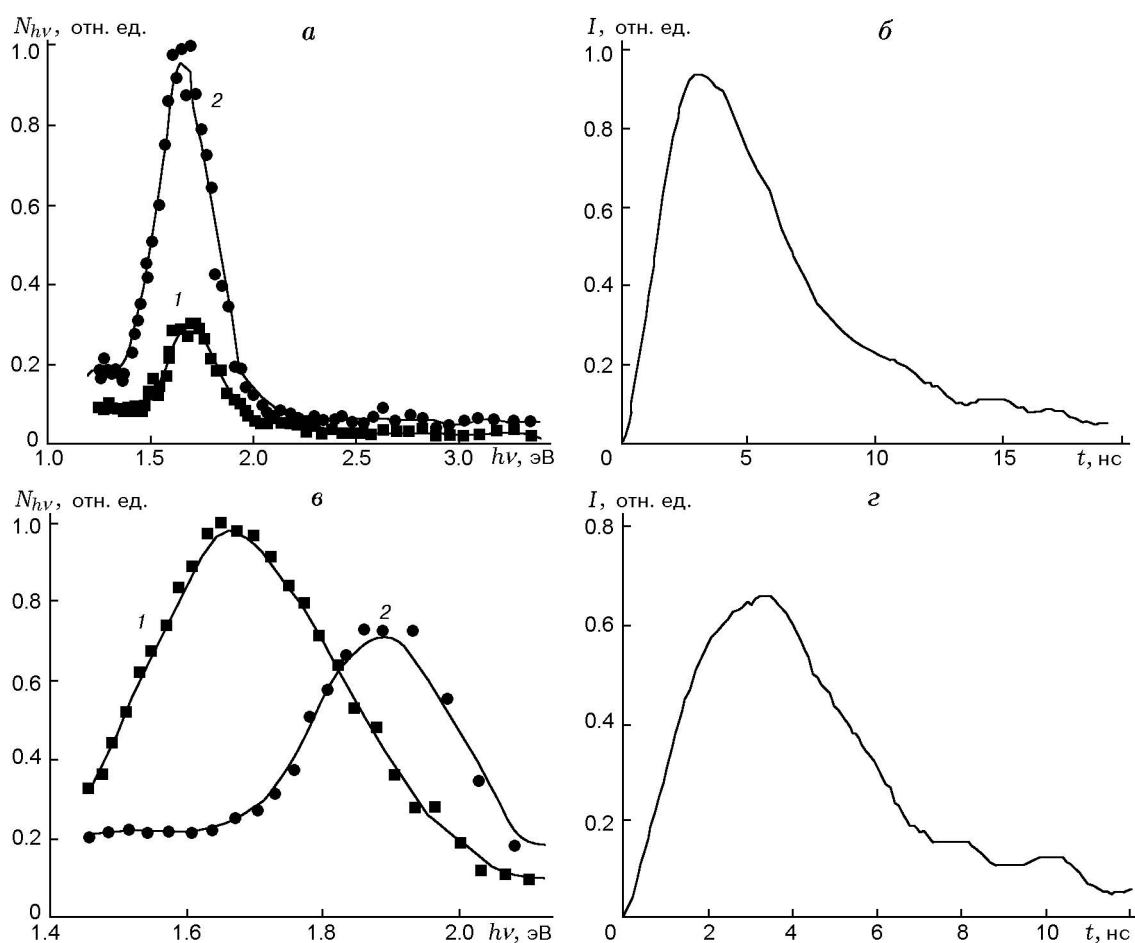


Рис. 3. Люминесценция AgN_3 при $T = 80$ К при допороговом электронном возбуждении (регистрация с помощью фотоумножителя ЭЛЛУФ-М):

a — спектры люминесценции исходного (1) и предварительно облученного при $T = 80$ К (2) образцов; *б, в* — кинетика люминесценции для полос 1.65 и 1.87 эВ соответственно; *в* — трансформация спектра люминесценции: 1 — предварительно облученный при $T = 80$ К образец, 2 — после отжига при $T = 300$ К

$$I = \frac{I_0}{1 + C \exp(-E/kT)}, \quad \tau = \frac{\tau_0}{1 + C \exp(-E/kT)},$$

для полосы 1.65 эВ энергия активации $E = (0.13 \pm 0.02)$ эВ, для полосы 1.87 эВ — $E = (0.03 \pm 0.01)$ эВ, что свидетельствует о внутрицентровом характере температурного тушения этой полосы. Для полосы 1.87 эВ (рис. 4, б) падение интенсивности не сопровождается падением времени затухания, что указывает на более сложный механизм тушения [5].

При надпороговом возбуждении, т. е. при инициировании взрыва, на начальном участке предвзрывной люминесценции, как и при $T = 300$ К, выделяется пик люминесценции — начальный пик (рис. 5), появляющийся одновременно с инициирующим импульсом. Амплитуда и спектральный состав люминесценции

в начальном пике сильно зависят от режима предварительной радиационной обработки (см. рис. 5). Предварительное облучение образца увеличивает амплитуду пика, при этом интенсивность начального пика может значительно превысить интенсивности предвзрывной люминесценции на последующих стадиях. Если радиационная обработка проводилась при $T = 80$ К, то в спектре начального пика доминирует полоса 1.65 эВ, если же при $T = 300$ К — то полоса 1.87 эВ (рис. 5, б и 5, в соответственно). Амплитуда начального пика сильно растет с увеличением энергии инициирующего импульса, в то время как интенсивность предвзрывной люминесценции на плато при этом практически не меняется. Кроме того, разброс амплитуд начального пика от образца к образцу значи-

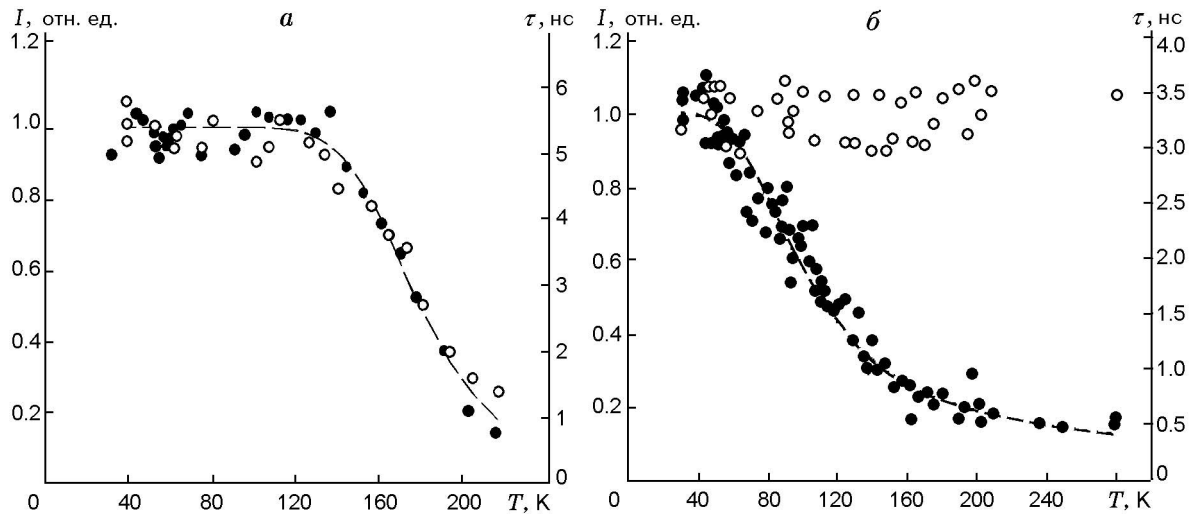


Рис. 4. Температурная зависимость интенсивности и времени релаксации люминесценции AgN_3 при допороговом электронном возбуждении (регистрация стрик-камерой «Взгляд-2А»): *a* — данные для полосы 1.65 эВ, *б* — данные для полосы 1.87 эВ; \circ — время релаксации, \bullet — интенсивность люминесценции, штриховая линия — аппроксимация данных формулой Мотта [5]

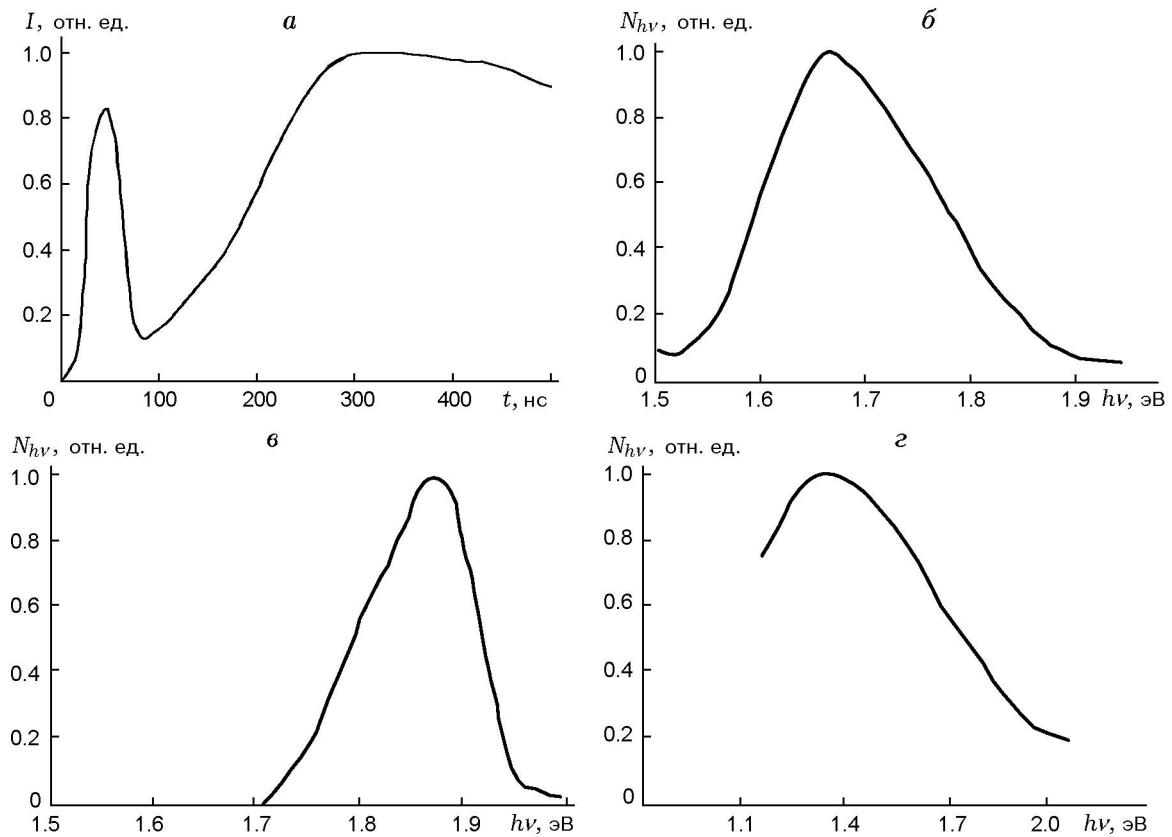


Рис. 5. Люминесценция AgN_3 при электронном инициировании взрыва при $T = 80$ К (регистрация стрик-камерой ФЭР-7): *a* — кинетика люминесценции, *б* — спектр люминесценции в начальном пике для образца, предварительно облученного при $T = 80$ К, *в* — для образца, предварительно облученного при $T = 80$ К и затем отожженного при $T = 300$ К, *г* — спектр люминесценции на плато

тельно превышает разброс интенсивностей на плато.

ОБСУЖДЕНИЕ

Основной вопрос, который обсуждается ниже, — это возможность сопоставления наблюдаемой люминесценции (см. рис. 1, в, 3, а, 3, в) с излучательными переходами, которые можно ожидать в рамках модели [1]: излучательный захват электрона на дивакансию (захватная люминесценция) и излучательная рекомбинация дырки с электроном, захваченным на дивакансии (дырочная рекомбинационная люминесценция).

Прежде всего, следует обратить внимание на следующее обстоятельство. В рамках модели [1] радиационная обработка должна оказывать противоположное влияние на интенсивности захватной и дырочной люминесценции. Действительно, радиационная обработка должна увеличивать число дивакансий, захвативших электрон, и соответственно уменьшать число свободных дивакансий. Уменьшение числа свободных дивакансий должно приводить к уменьшению скорости захвата на них электрона, т. е. к падению выхода захватной люминесценции. Именно так влияет предварительное облучение на полосу ≈ 1.3 эВ (см. рис. 1, в).

Увеличение числа дивакансий, захвативших электрон, должно приводить к увеличению скорости рекомбинации на них дырок, т. е. к росту выхода дырочной рекомбинационной люминесценции (именно так влияет предварительное облучение на полосы 1.65 и 1.87 эВ — см. рис. 3, а).

Таким образом, влияние предварительного облучения на интенсивности полос ≈ 1.3 , 1.65 и 1.87 эВ (см. рис. 1, в, 3, а) позволяет предположить, что полоса ≈ 1.5 эВ связана с захватной, а полосы 1.65 и 1.87 — с дырочной рекомбинационной люминесценцией.

Немедленно возникает вопрос, с чем может быть связано наличие двух полос дырочной рекомбинационной люминесценции (1.65 и 1.87 эВ). Дело, по-видимому, заключается в следующем. В решетке азидов серебра существуют две возможные ориентации дивакансий, соответствующие межсионным расстояниям $2.56 \cdot 10^{-10}$ и $2.79 \cdot 10^{-10}$ м [10]. Такое различие межсионных расстояний и может обеспечить появление полос люминесценции 1.65 и 1.87 эВ, если приписать эти полосы излучательной рекомбинации дырок на дивакансиях

различной ориентации. В этом случае высокоэнергетическая полоса 1.87 эВ должна соответствовать случаю большего межсионного расстояния ($2.79 \cdot 10^{-10}$ м), а низкоэнергетическая полоса 1.65 эВ — меньшего ($2.56 \cdot 10^{-10}$ м) [11]. Таким образом, наличие двух полос (1.65 и 1.87 эВ) можно рассматривать как дополнительный довод в пользу предлагаемой интерпретации люминесценции.

Проанализируем с этой точки зрения данные по влиянию температуры облучения и отжига (см. рис. 3, в) на появление полос 1.65 и 1.87 эВ. В исходном образце должна реализовываться термодинамически выгодная ситуация — большинство дивакансий имеет ориентацию, соответствующую минимальному межсионному расстоянию ($2.56 \cdot 10^{-10}$ м) [11], т. е. в люминесценции должна проявляться полоса 1.65 эВ, что и наблюдается при облучении при $T = 80$ К (см. рис. 3, а). Следует, однако, обратить внимание на то, что при захвате электрона на дивакансию энергия связи ее компонентов (в основном, энергия кулоновского взаимодействия) уменьшается [11]. Это может привести к тому, что при достаточно высоких температурах ($T = 300$ К в нашем случае) становится возможной термически активированная реориентация, приводящая к росту заселенности ориентации, соответствующей межсионному расстоянию $2.75 \cdot 10^{-10}$ м. Это, в свою очередь, должно приводить к падению интенсивности полосы 1.65 эВ и росту полосы 1.87 эВ. Именно такая картина и наблюдается в серии экспериментов с отжигом и облучением до $T = 300$ К (см. рис. 3, в).

Таким образом, полученные данные находят достаточно логичное объяснение в рамках предложенной интерпретации наблюдаемых полос люминесценции. Это, естественно, не является прямым доказательством данной интерпретации, но может служить весомым доводом в ее пользу.

Следует обратить внимание еще на одно обстоятельство. Согласно предложенной интерпретации сумма энергий излучательных переходов захватной (≈ 1.5 эВ) и дырочной (1.65 или 1.87 эВ) люминесценций превышает термическую картину запрещенной зоны (≈ 1.5 эВ [12]). Причиной этого может быть известный эффект смещения уровня дефекта при его перезарядке [11], который, по-видимому, достигает очень больших значений в азидовых тяжелых металлах [13]. Поэтому сопоставление просто-

го суммирования энергий переходов с шириной запрещенной зоны без учета данного эффекта некорректно.

ВЫВОДЫ

Полученные экспериментальные данные находят непротиворечивое объяснение в рамках следующей интерпретации обнаруженных полос люминесценции:

- ≈ 1.3 эВ — захватная люминесценция, т. е. излучательный захват электронов на дивакансии;
- 1.65 и 1.87 эВ — дырочная рекомбинационная люминесценция, т. е. излучательная рекомбинация дырок с электронами, захваченными на дивакансиях различной ориентации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Кречетов А. Г. Дивакансионная модель инициирования азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2004. Т. 40, № 2. С. 94–99.
2. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Взрывное разложение азидов тяжелых металлов // Журн. эксперим. и теор. физики. 1999. Т. 116, № 5(11). С. 1676–1693.
3. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Предвзрывные явления в азидов тяжелых металлов // Физика горения и взрыва. 2000. Т. 36, № 5. С. 78–89.
4. Алукер Э. Д., Лусис Д. Ю., Чернов С. А. Электронные возбуждения и радиолюминесценция щелочно-галлоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1979.
5. Антонов-Романовский В. В. Введение в кинетику фотолюминесценции кристаллофосфоров. М.: Наука, 1966.
6. Быстропротекающие радиационно-стимулированные процессы в щелочно-галлоидных кристаллах / Э. Д. Алукер, В. В. Гаврилов, Р. Г. Дейч, С. А. Чернов. Рига: Зинатне, 1987.
7. Предвзрывные явления в азидов тяжелых металлов / Ю. А. Захаров, Э. Д. Алукер, Б. П. Адуев, Г. М. Белокуров, А. Г. Кречетов. М.: ЦЭИ «Химмаш», 2002.
8. Адуев Б. П., Алукер Э. Д., Белокуров Г. М. и др. Предвзрывные явления в азидов тяжелых металлов при инициировании импульсными лазерным и электронным пучками // Труды VII Всерос. школы-семинара «Люминесценция и сопутствующие явления». Иркутск: Иркут. гос. ун-т, 2002. С. 4–10.
9. Корепанов В. И., Лисицын В. М., Олешко В. И., Ципилев В. П. Импульсная катодолюминесценция азидов тяжелых металлов // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28, вып. 24. С. 48–52.
10. Куракин С. И., Диамант Г. М., Пугачев В. М. Морфология кристаллов азидов серебра, выращенных из гидроксида аммония // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1990. Т. 26, № 11. С. 2301–230.
11. Фистуль В. И. Физика и химия твердого тела. М.: Металлургия, 1995.
12. Gordienko A. B., Zhuravlev Yu. N., Poplavnoi A. S. Electronic structure of metal azides // Physica Status Solidi (b). 1994. V. 198. P. 707–719.
13. Kuklja M. M., Aduiev B. P., Aluker E. D., et al. Role of electronic excitations in explosive decomposition of solids // J. Appl. Phys. 2001. V. 89, N 7. P. 4156–4166.

Поступила в редакцию 6/VII 2004 г.