

# Люминесцентные и фотохимические процессы в кристаллах $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$

© С.С. Новосад, И.С. Новосад, Б.М. Каливошка

Львовский национальный университет им. Ивана Франко,  
Львов, Украина

E-mail: novosadss@rambler.ru

(Поступила в Редакцию 12 января 2011 г.)

Представлены результаты исследования оптико-люминесцентных свойств фотохромных кристаллов  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$ , выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера. Показано, что при рентгеновском, оптическом и  $\text{N}_2$ -лазерном возбуждениях полученных кристаллов кроме свечения центров, характерных для  $\text{CdBr}_2$  наблюдается излучение, связанное с примесью  $\text{Ag}^+$ . Протекание фотостимулированных химических реакций в  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  приводит к ослаблению, а также к изменению спектрального состава люминесценции. Предложены модели светочувствительных центров и центров фотохимической окраски. Рассматриваются механизмы фотохромного эффекта. Обсуждается природа центров свечения и захвата.

## 1. Введение

Бромистый кадмий относится к слоистым соединениям с ионно-ковалентными силами связи внутри пакетов-сэндвичей и слабой связью типа ван-дер-ваальсовской, действующей между слоевыми пакетами [1]. Слоистые кристаллы, для которых характерна анизотропия механических, оптических и электрических свойств, являются интересными объектами для фундаментальных исследований в физике твердого тела [1–5]. Исследования излучательных и безызлучательных процессов, фотолиза и перестройки сложных дефектов при облучении таких соединений светом позволяют получить важную информацию о взаимодействии электромагнитного излучения с люминесцентными и запоминающими детекторными материалами [4–8]. Особое значение в связи с этим приобретают исследования люминесцентных и фотохимических процессов в светочувствительных кристаллах на основе  $\text{CdBr}_2$ .

Неактивированные кристаллы бромистого кадмия характеризуются высоким выходом люминесценции при низких температурах. Они являются фотоэлектретами и обладают фоточувствительностью в ультрафиолетовой, видимой и близкой инфракрасной областях спектра [1]. Спектральный состав свечения  $\text{CdBr}_2$  существенно зависит от энергии возбуждающих квантов и температуры [1]. В [9] показано, что спектр рентгенолюминесценции (РЛ)  $\text{CdBr}_2$  при 80 К представлен слабой полосой с максимумом в области 380–390 нм и интенсивной широкой неэлементарной полосой 560–565 нм. Сделано предположение, что излучение в длинноволновой полосе обусловлено в основном тремя центрами различной природы. При возбуждении кристаллов излучением азотного лазера ( $\text{N}_2$ -лазера) ЛГИ-21 с энергией квантов 3.68 eV (337.1 нм) положение максимума свечения и форма длинноволновой полосы фотолюминесценции (ФЛ) существенно зависят от условий их получения и

концентрации неконтролируемой примеси иода [9]. С помощью метода временного разделения при возбуждении кристалла  $\text{CdBr}_2$  излучением YAG-лазера с энергией квантов 3.49 eV (354 нм) авторами [10] выявлено, что при температуре 60 К полоса люминесценции 552 нм состоит из трех индивидуальных полос с максимумами около 502, 554 и 636 нм.

Легирование  $\text{CdBr}_2$  медью и серебром позволило модифицировать оптические и фотоэлектрические свойства материала и получить фотохромные системы [7,8,11–13]. В случае рентгеновского возбуждения слаболегированного кристалла  $\text{CdBr}_2 : 0.02 \text{ mol.}\% \text{ AgCl}$  при 85 К кроме свечения матрицы обнаруживается слабая активаторная люминесценция в области 425–430 нм [11]. Согласно данным [12,14], люминесценция, связанная с примесью серебра, эффективно наблюдается в интервале температур 85–100 К при оптическом возбуждении  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в области края собственного поглощения. Протекание фотохимических превращений в процессе облучения образцов фотохромного материала фотоактивным светом при комнатной температуре приводит к изменению спектральных характеристик низкотемпературной люминесценции. В работе [11] сделано предположение, что фотохромный эффект в  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  связан с фотолизом матрицы и наличием примеси.

Люминесцентные и фотохимические процессы в кристаллах бромистого кадмия с примесью  $\text{AgCl}$  мало исследованы. Основные проблемы, касающиеся образования и релаксации электронных возбуждений в  $\text{CdBr}_2 : \text{Ag}^+$ , остаются еще не решенными. Природа центров свечения и захвата, структура светочувствительных центров и типы фотохимических реакций (ФХР) окончательно не установлены. В этой связи в настоящей работе с целью уточнения моделей люминесцентных и светочувствительных центров, установления типов ФХР, механизмов их влияния на рекомбинационные процессы обобщены ранее опубликованные [11] и полученные новые результаты исследования влияния концентрации

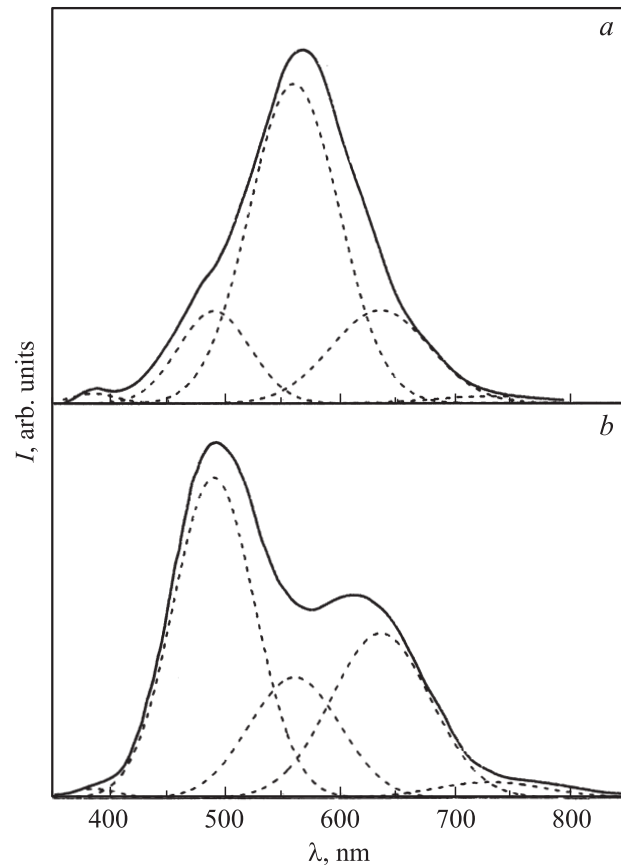
примеси, температуры, облучения и типа возбуждения на оптико-люминесцентные свойства фотохромного материала  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$ . Для сравнения при интерпретации полученных результатов в работе рассматриваются также спектральные характеристики низкотемпературной люминесценции кристаллов  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdBr}_2 : \text{CdI}_2$ . Спектральный состав свечения исследованных материалов проанализирован с помощью метода разложения спектральных полос на гауссовы составляющие [15].

## 2. Методика эксперимента

Эксперименты проводили на кристаллах  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CdBr}_2 : 1.0 \text{ mol.} \% \text{ CdI}_2$ ,  $\text{CdBr}_2 : 0.02 \text{ mol.} \% \text{ AgCl}$  (тип I) и  $\text{CdBr}_2 : 0.5 \text{ mol.} \% \text{ AgCl}$  (тип II), выращенных методом Бриджмена–Стокбаргера из соли квалификации чда, дополнительно очищенной комплексным методом [1]. Образцы в виде пластин размером  $\sim 15 \times 15 \times 1 \text{ mm}$  были вырезаны из кристаллического слитка и сколоты вдоль слоев лезвием бритвы. Спектры поглощения измеряли на спектрофотометре „Specord M-40“. Окраску кристаллов проводили при комнатной температуре (295 K) в процессе облучения ультрафиолетовым (УФ) светом ксеноновой лампы ДКсЭл-1000 через светофильтр УФС-2 или излучением  $\text{N}_2$ -лазера ЛГИ-21. Исследования люминесцентных свойств кристаллов при рентгеновском, оптическом и  $\text{N}_2$ -лазерном возбуждениях проводили в металлическом криостате в условиях вакуума  $\sim 10^{-4}$  Торг. Спектры люминесценции исследовали с помощью монохроматора СФ-4А с фотоэлектронным умножителем ФЭУ-51, сигнал из которого усиливался усилителем постоянного тока и подавался на двухкоординатный регистрирующий прибор ПДА-1. Для рентгенизации кристаллов использовали аппарат УРС-55А (трубка БСВ2-Сu,  $U = 45 \text{ kV}$ ,  $I = 12 \text{ mA}$ ). Облучение кристаллов рентгеновскими квантами осуществляли через бериллиевое окно криостата. При исследовании кривых термостимулированной люминесценции (ТСЛ) нагревание образцов проводили со скоростью  $\sim 0.15 \text{ K/s}$ . Температуру кристаллов контролировали дифференциальной медь-константановой термопарой, размещенной на кристаллодержателе около образца. Термоэдс термопары измеряли с помощью вольтметра В7-21А. При разложении интегральных спектров люминесценции на компоненты нами учитывались результаты ранее проведенных исследований спектральных характеристик люминесценции  $\text{CdBr}_2$  [9,10]. Индивидуальные полосы люминесценции (гауссовы компоненты) на представленных в работе рисунках показаны штриховыми линиями.

## 3. Результаты

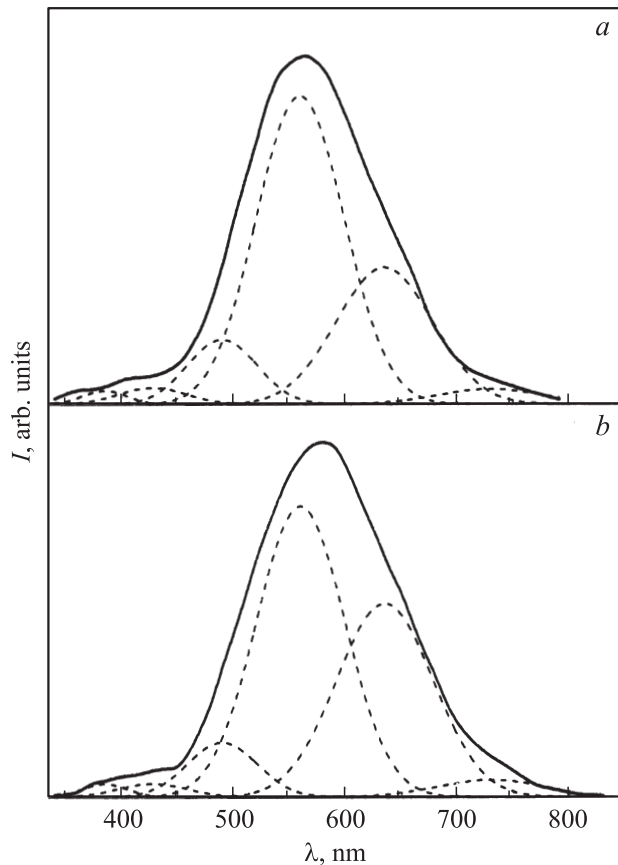
Спектр поглощения слабелегированного кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (I) при комнатной температуре [11] подобен спектру поглощения неактивированного  $\text{CdBr}_2$  [1]



**Рис. 1.** Спектры ФЛ кристаллов  $\text{CdBr}_2$  (a) и  $\text{CdBr}_2 : \text{CdI}_2$  (b) при 85 K. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — результаты аппроксимации.

и характеризуется длинноволновым краем собственного поглощения в области 280–290 nm. В процессе облучения УФ-светом материал приобретает слабую окраску, обусловленную сплошным фотоиндуцированным поглощением в области 300–800 nm, на фоне которого проявляется полоса с максимумом в области 515–520 nm. Увеличение концентрации примеси в  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  до 0.5 mol.% приводит к возрастанию оптической плотности в максимуме полосы фотоиндуцированного поглощения приблизительно в 2.5 раза.

В случае возбуждения излучением  $\text{N}_2$ -лазера спектр ФЛ неактивированного бромистого кадмия при температуре 85 K представлен широкой интенсивной полосой с максимумом около 565 nm и слабой полосой в области 380–390 nm (рис. 1, a). Основываясь на результатах исследования спектров низкотемпературной люминесценции кристаллов  $\text{CdBr}_2$  [9,10], мы провели разложение полученного спектра ФЛ на индивидуальные полосы гауссовой формы с максимумами около 385, 490, 560, 635 и 730 nm. Преднамеренное легирование материала примесью  $\text{CdI}_2$  не приводит к появлению новых индивидуальных полос излучения, однако отмечается перераспределение интенсивности в пользу свечения с максимумом при 490 nm (рис. 1, b). Установлено, что спектры



**Рис. 2.** Спектры РЛ кристаллов  $\text{CdBr}_2 : 0.02 \text{ mol.}\% \text{ AgCl}$  (*a*) и  $\text{CdBr}_2 : 0.5 \text{ mol.}\% \text{ AgCl}$  (*b*) при 85 К. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — результаты аппроксимации.

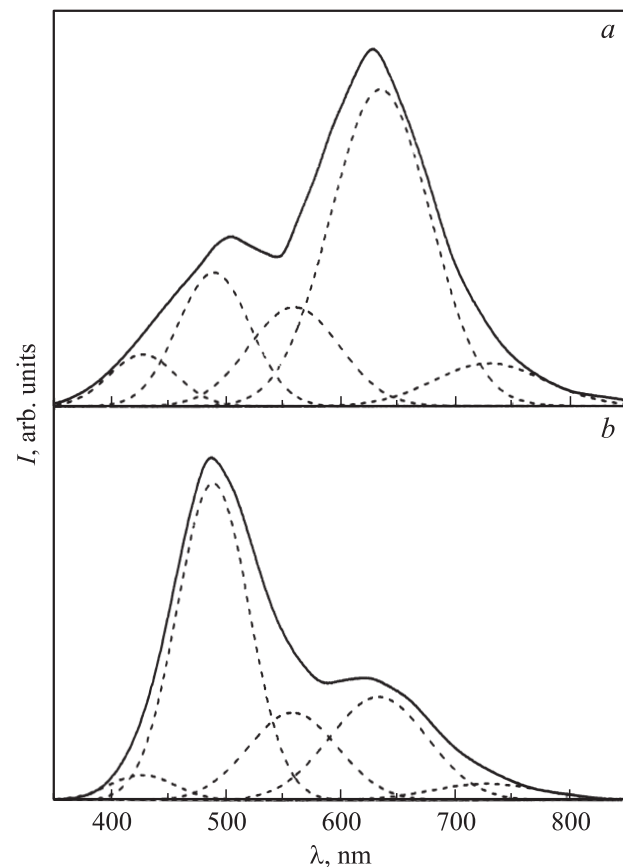
РЛ кристаллов  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdBr}_2 : \text{CdI}_2$  при температуре 85 К также хорошо аппроксимируются аналогичными индивидуальными полосами гауссовой формы.

После разложения спектра РЛ  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (I) (рис. 2, *a*) на гауссовы компоненты кроме индивидуальных полос, характерных для матрицы, выделена активаторная полоса с максимумом около 428 нм. Увеличение содержания примеси в кристалле до 0.5 mol.% практически не приводит к усилению активаторной полосы, однако обнаруживается смещение максимума РЛ от 565 до 580 нм (рис. 2, *b*). Из результатов аппроксимации спектров, представленных на рис. 2, следует, что изменение спектрального состава РЛ материала при увеличении концентрации примеси в основном обусловлено незначительным ослаблением полосы 490 нм и усилением полосы 635 нм.

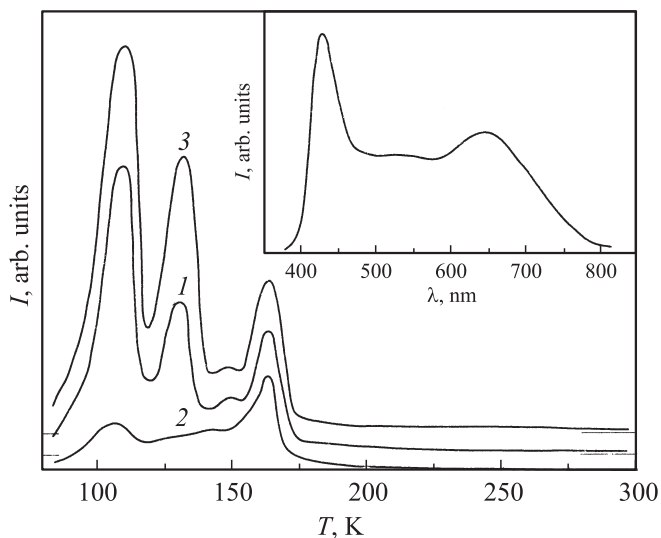
С повышением температуры кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (II) до 195 К наблюдается уменьшение выхода РЛ и перераспределение интенсивности в пользу полосы 635 нм. При температуре 265 К кристалл характеризуется слабым свечением с максимумами около 490 и 645 нм. Люминесценция фотохромного материала при температуре 295 К практически не обнаруживается.

При лазерном возбуждении в спектральном составе ФЛ при температуре 85 К неокрашенного кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (I) кроме относительно интенсивной полосы с максимумом вблизи 630 нм наблюдается полоса меньшей интенсивности 505 нм (рис. 3, *a*). После окраски образца в спектре аналогичной ФЛ доминирует максимум при 490 нм (рис. 3, *b*). Эти спектры также хорошо аппроксимируются индивидуальными полосами с максимумами около 490, 560, 635 и 730 нм, характерными для матрицы, и слабой активаторной полосой 428 нм. В случае лазерного возбуждения сильнолегированного кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (II) при 85 К обнаружено дополнительное интенсивное излучение в узкой полосе при 450 нм.

В процессе исследования люминесцентных свойств кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (II) при оптическом возбуждении по методике аналогичной описанной в [14] выявлено, что при 85 К свечение в полосах 428, 490, 560 и 635 нм характеризуется разными спектрами возбуждения. Так, например, установлено, что спектр возбуждения активаторной люминесценции представлен максимумом 260–265 нм. При возбуждении кристалла светом из этой области полоса 428 нм достаточно хорошо



**Рис. 3.** Спектры ФЛ кристалла  $\text{CdBr}_2 : 0.02 \text{ mol.}\% \text{ AgCl}$  при 85 К до (*a*) и после (*b*) окраски лазером ЛГИ-21 на протяжении 5 min при 295 К. Сплошные линии — экспериментальные данные, штриховые — результаты аппроксимации.



**Рис. 4.** Кривые ТСЛ кристалла  $\text{CdBr}_2 : 0.02 \text{ mol.} \% \text{ AgCl}$  до окраски (1), после окраски (2) при 295 К и после термического обесцвечивания (3) образца. На вставке — спектр ФЛ кристалла  $\text{CdBr}_2 : 0.5 \text{ mol.} \% \text{ AgCl}$  при 85 К ( $\lambda_{\text{exc}} = 262 \text{ nm}$ ).

выражена и доминирует в спектре ФЛ (см. вставку к рис. 4).

Кривая ТСЛ после рентгеновского облучения образца  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (1) при 85 К представлена интенсивными пиками при 108–112, 132 К и пиками меньшей интенсивности около 152 и 165 К (рис. 4, кривая 1). Окраска образца при комнатной температуре приводит к ослаблению в основном низкотемпературных пиков ТСЛ (рис. 4, кривая 2). Термическое обесцвечивание облученного кристалла приводит к восстановлению контура кривой и усилению пиков ТСЛ (ср. кривые 1 и 3 на рис. 4).

Протекание ФХР в процессе освещения кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  при комнатной температуре приводит к ослаблению и изменению спектрального состава низкотемпературной РЛ [11]. Восстановление оптико-люминесцентных свойств  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  происходит с помощью прогрева окрашенных образцов до 590–600 К. Обнаружено, что исходные спектральные характеристики фотохромного материала восстанавливаются также оптически при комнатной температуре в результате облучения образцов светом лампы накаливания через оптический фильтр ОС-5 (спектральная область пропускания 480–2800 нм).

#### 4. Обсуждение результатов

Полученные спектры оптического поглощения  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  значительно отличаются от аналогичных спектров кристалла  $\text{CdCl}_2 : \text{AgCl}$  [16]. Так, в спектре слаболегированного  $\text{CdCl}_2 : \text{AgCl}$  в области длинноволнового края собственного поглощения обнаруживается активаторная полоса 227 нм. Облучение образцов  $\gamma$ -кван-

тами или нейтронным лучом приводит к ослаблению полосы 227 нм и появлению полос 397 и 515 нм. При оптическом обесцвечивании материала светом 350 нм эти полосы ослабевают, а полоса 227 нм восстанавливается. Авторами [16] методом ЭПР установлено, что полоса поглощения 397 нм соответствует парамагнитному центру  $\text{Ag}^{2+}$ . Полосу поглощения 227 нм приписывают внутрицентровым переходам  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5p$  в ионах  $\text{Ag}^+$ . Природа полосы с максимумом близко 515 нм связывается с коллоидными центрами серебра  $\text{Ag}^0$ .

Аналогичные спектральные особенности и фотохимические процессы присущи фотохромным кристаллам  $\text{CdBr}_2 : \text{CuCl}$  и  $\text{CdBr}_2 : \text{CuBr}$  [7,8]. При облучении образцов этих материалов УФ-светом из области фоточувствительности в результате фотоиндуцированного распада светочувствительных центров  $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Cu}_i^+\}$ , образованных ионами  $\text{Cu}^+$  в позиции  $\text{Cd}^{2+}$  (однозарядными акцепторами  $(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+)^-$  и междоузельными донорами  $\text{Cu}_i^+$ , обнаруживается ослабление активаторной полосы поглощения 303–305 нм. При этом возникают кластерные центры  $(\text{Cu}^{2+}\text{Br}_6^-)^{4-}$  и коллоидные частицы (ассоциаты доноров)  $n\text{Cu}^0$ , ответственные за фотоиндуцированные полосы поглощения 395 и 605–625 нм соответственно [8]. Восстановление исходных оптико-люминесцентных свойств фоточувствительных материалов  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$  происходит с помощью прогрева окрашенных образцов до 590–600 К. Согласно данным [6], существенное изменение оптических свойств в результате протекания ФХР также наблюдается при освещении кристаллов  $\text{CdS} : \text{Cu}$ .

Учитывая результаты работ [7,8,16], мы полагаем, что при активации  $\text{CdBr}_2$  из расплава примесью  $\text{AgCl}$  в процессе замещения  $\text{Cd}^{2+}$  примесным ионом  $\text{Ag}^+$  в узлах катионной подрешетки соединения формируются однозарядные акцепторные центры  $(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^-$ . В спектрах оптического поглощения  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  при 295 К активаторные полосы, связанные с переходами  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5s$  (или  $4d^{10} \rightarrow 4d^9 5p$ ) в ионах  $\text{Ag}^+$ , нами и авторами [12,14] не обнаружены. Это вызвано тем, что при комнатной температуре возбужденные состояния примеси находятся в зоне проводимости матрицы [1]. С учетом результатов работ [8,16] полосу с максимумом в области 515–520 нм, наблюдаемую в спектре поглощения после оптического облучения образцов  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$ , можно приписать коллоидным частицам  $n\text{Ag}^0$ . Фоновое поглощение в основном обусловлено рассеянием света на неоднородностях кристалла, которые возникают в результате фотолиза матрицы [1,8,9].

Полученные результаты исследования низкотемпературной люминесценции  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  согласуются с ранее проведенными исследованиями излучательных процессов в нелегированных и легированных кристаллах бромистого кадмия [1,11–14]. Люминесценция  $\text{CdBr}_2$  в коротковолновой полосе 380–390 нм в [9] приписана синглетным двухгалоидным автолокализованным экситонам. С помощью разложения спектральных полос на

гауссовы составляющие показано, что излучение исследованных кристаллов в длинноволновой неэлементарной полосе обусловлено четырьмя центрами люминесценции. Излучение  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в индивидуальной полосе с максимумом около 560 nm, которое характерно для матрицы, можно интерпретировать как собственное и отнести к триплетным двухгалоидным автолокализованным экситонам со структурой  $(\text{Br}_2^- e^-)^*$  [9].

Ионы  $\text{I}^-$  с меньшей электроотрицательностью, чем ионы  $\text{Br}^-$  [17] в решетке бромистого кадмия, являются эффективными акцепторами [9]. При захвате неравновесных дырок они образуют гетероядерные центры  $V_K$ -типа —  $\text{I}^0\text{Br}^-$ -центры [17]. Свечение  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в полосе 490 nm, связанное с неконтролируемой примесью иода [18,19], обусловлено гетероядерными экситонами  $(\text{I}^0\text{Br}^- e^-)^*$ . В пользу этого заключения свидетельствует тот факт, что люминесценция в полосе 490 nm усиливается при легировании соединений  $\text{CdBr}_2$  и  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  примесью  $\text{CdI}_2$  [20].

Люминесценция исследованных кристаллов с максимумом 635 nm может быть интерпретирована как  $\alpha$ -люминесценция [21]. Свечение в этой спектральной области обусловлено излучательной аннигиляцией анионных экситонов, локализованных на вакансиях брома  $V_{\text{Br}}$  [9,19]. Аналогичная люминесценция, связанная с  $\alpha$ -центрами, ранее обнаружена в кристаллах  $\text{CdI}_2 : \text{AgCl}$  [22]. Легирование бромистого кадмия примесью серебра приводит к существенному усилению свечения 635 nm. Это может быть вызвано увеличением концентрации вакансий  $V_{\text{Br}}$  для компенсации заряда примесных ионов  $\text{Ag}^+$  при образовании светочувствительных донорно-акцепторных (ДА) пар  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - V_{\text{Br}}^+\}$ . В случае лазерного возбуждения кристалла свечение с максимумом 635 nm, вероятно, возникает в результате реализации следующего механизма. В процессе фотовозбуждения светочувствительного материала образуются дырочные центры в виде  $\text{Br}_2^-$  локализируются на  $(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^-$ -центрах, а электроны захватываются вакансиями  $V_{\text{Br}}^+$ . Туннельная термически активированная рекомбинация носителей заряда приводит к излучению экситонов  $(\text{Br}_2^- e^-)^*$ , локализованных на анионных вакансиях. Ослабление свечения в полосе 635 nm после окраски фотохромного материала при комнатной температуре обусловлено уменьшением концентрации центров свечения в результате фотодиссоциации ДА-пар  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - V_{\text{Br}}^+\}$  и образования других комплексов с участием  $V_{\text{Br}}^+$ . Поэтому при 85 К электронные возбуждения в освещенном кристалле  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в большей мере локализируются на примесных ионах  $\text{I}^-$ , что приводит к перераспределению свечения в пользу полосы 490 nm.

За слабую полосу с максимумом около 730 nm, вероятно, ответственны ассоциаты собственных и примесных дефектов [1]. Излучение с максимумом около 428 nm характерно для иод- и серебросодержащих материалов  $\text{Ag}_2\text{CdI}_4$  [23] и  $\text{K}_2\text{AgI}_3$  [24]. На этом основании можно заключить, что полоса 428 nm, наблюдаемая в спектрах

люминесценции  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$ , связана с электронными переходами  $4d^9 5s \rightarrow 4d^{10}$  в ионах  $\text{Ag}^+$  и обусловлена комплексными центрами, которые образуются при взаимодействии активатора с неконтролируемой примесью иода. По этой причине при рентгеновском возбуждении образцов наблюдается слабая зависимость интенсивности этого свечения от уровня легирования фотохромного материала. Обнаруженное дополнительное излучение в узкой активаторной полосе при 450 nm в случае лазерного возбуждения сильнолегированного кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (II) при 85 К можно предположительно связать с рассеянием свободных экситонов на экситонно-примесных комплексах, образованных  $\text{Cd}^{2+}$  в микрофазе соединения  $\text{AgBr}$  [25].

Из рассмотренных результатов следует, что примесь серебра не формирует в  $\text{CdBr}_2$  активаторных центров захвата, ответственных за ТСЛ в области температур 85–295 К, а в основном влияет на относительное заселение носителями заряда уровней с разной глубиной залегания, которые характерны для матрицы. Природа пиков ТСЛ, которые наблюдались на кривых ТСЛ кристаллов  $\text{CdBr}_2$ , обсуждалась в работах [9,19]. Учитывая данные этих работ, можно полагать, что пик ТСЛ при 109 К, наблюдаемый для кристаллов  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$ , также связан с неконтролируемой примесью кислорода. Наличие интенсивного пика 132 К, по-видимому, обусловлено присутствием примеси хлора в фотохромном материале. Относительно слабое проявление пика около 165 К на кривых ТСЛ фотохромного кристалла, который связан с термоделокализацией дырок из гетероядерных  $V_K$ -центров  $\text{I}^0\text{Br}^-$  [9], свидетельствует в пользу гипотезы о взаимодействии  $\text{Ag}^+$  с  $\text{I}^-$ . Ослабление интегрального выхода рекомбинационной люминесценции  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в процессе протекания ФХР вызвано поглощением и рассеиванием света на коллоидных частицах и безызлучательной рекомбинацией фотоносителей на продуктах фотолиза. Перераспределение интенсивности между пиками ТСЛ после протекания ФХР может быть частично вызвано изменением спектрального состава ТСЛ.

С учетом данных исследований [26–28] и полученных результатов можно полагать, что в фотохромном материале  $\text{CdBr}_2 : \text{Ag}^+$  эффективный отрицательный заряд центров  $(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^-$  может также компенсироваться и междоузельными ионами  $\text{Cd}_i^+$  и  $\text{Ag}_i^+$ . При этом с участием примеси кроме ассоциатов  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - V_{\text{Br}}^+\}$  могут образоваться фоточувствительные ассоциированные ДА-пары типа  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Cd}_i^+\}$  и  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Ag}_i^+\}$ . В случае фотостимулированного разрушения таких ассоциатов фотодырки локализируются на ионах галоидаazole центров  $(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^-$ , а фотоэлектроны захватываются центрами  $\text{Cd}_i^+$  и  $\text{Ag}_i^+$  с образованием коллоидных частиц  $n\text{Cd}^0$  и  $n\text{Ag}^0$ . ФХР, связанные с фотостимулированным разрушением аналогичных светочувствительных центров  $\{(\text{Cu}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Cu}_i^+\}$ ,  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Cd}_i^+\}$  и  $\{(\text{Au}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{Cd}_i^+\}$  в кристаллах  $\text{CdBr}_2 : \text{Cu}^+$ ,  $\text{CdI}_2 : \text{Cu}^+$ ,  $\text{CdI}_2 : \text{Ag}^+$  и  $\text{CdI}_2 : \text{Au}^+$ , ранее нами рассматривались

в работах [8,26–28]. Механизмы разрушения ДА-пар и образования ассоциатов мелких доноров при освещении кристаллов  $\text{CdS} : \text{Cu}$  описаны в [6].

Полученные данные о влиянии ФХР на спектры ФЛ кристалла  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  (I) дают основание заключить, что в слаболегированном фотохромном материале доминируют светочувствительные центры  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ , ответственные за полосу люминесценции 635 nm. Фотостимулированная диссоциация этих ДА-пар в исследованном фотохромном материале  $\text{CdBr}_2 : \text{Ag}^+$ , вероятно, как и в  $\text{CdI}_2 : \text{Ag}^+$  [26], протекает по механизму возбуждения примесных центров  $(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^-$  с переходом  $\text{Ag}^+$  через возбужденное состояние в междоузлие. Это приводит к образованию после захвата электронов, делокализованных с ионов  $\text{Br}^-$ , в приповерхностной части образца коллоидных частиц  $n\text{Ag}^0$ . При этом локализация ассоциатов доноров происходит вблизи дислокаций и других макродефектов кристалла, являющихся центрами коагуляции. В свою очередь фотодырки  $\text{Br}^0$  под действием поля Дембера мигрируют в глубину кристалла и локализуются на  $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ , которые ассоциированы с  $\text{V}_{\text{Br}}^+$ . Пространственное распределение продуктов ФХР донорного и акцепторного типа приводит к образованию внутреннего электрического поля. При этом в образцах, как и при освещении  $\text{CdI}_2 : \text{Cu}$  [26], формируется электростатическое состояние.

Термическое обесцвечивание  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  в основном происходит за счет миграции дырок, термоделокализованных с комплексов  $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Br}^0)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ , к металлическим коллоидным частицам. В результате миграции и рекомбинации носителей тока восстанавливаются ионы  $\text{Br}^-$  и доноры  $\text{Ag}_i^+$ . Отрыву  $\text{Ag}^+$  от коллоидных частиц и диффузионному переходу их по междоузельному механизму с приповерхностной части в объем кристалла способствуют электростатические поля центров  $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Br}^0)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ , образованных в процессе термоактивационного распада комплексов  $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Br}^0)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ . Локализация  $\text{Ag}^+$  в позиции вакансии кадмия приводит к восстановлению изначальных светочувствительных ДА-пар  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$  и соответственно спектральных характеристик материала.

Оптическое обесцвечивание  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  происходит вследствие фототермической ионизации частиц серебра [21,29]. Возникшие при этом фотоэлектроны рекомбинируют с дырочными центрами  $\text{Br}^0$ , находящимися в составе комплексов  $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Br}^0)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ . В результате протекания этого процесса восстанавливаются ионы  $\text{Br}^-$  и образуются центры  $\{(\text{V}_{\text{Cd}}^{2-} - \text{Br}^0)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$  с эффективным отрицательным зарядом. Следующая стадия оптического обесцвечивания заключается в отрыве ионов  $\text{Ag}^+$  от коллоидных частиц, перемещении их в объемную область кристалла и встраивании в позиции  $\text{V}_{\text{Cd}}^{2-}$ , ассоциированные с  $\text{V}_{\text{Br}}^+$ . В результате восстанавливаются исходные светочувствительные центры  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$ .

## 5. Заключение

Показано, что спектры низкотемпературной ФЛ  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  при лазерном возбуждении хорошо аппроксимируются индивидуальными полосами (гауссовыми компонентами) с максимумами около 490, 560, 635 и 730 nm, характерными для матрицы, и активаторной полосой 428 nm. В спектрах РЛ материала при 85 К дополнительно обнаруживается слабое свечение с максимумом 385 nm. Излучение в полосах 385 и 560 nm рассматривается как собственное и приписывается синглетным и триплетным автолокализованным двухгалоидным экситонам соответственно. Полоса излучения 490 nm обусловлена гетероядерными экситонами  $(I^0\text{Br}^-e^-)^*$ , образованными с участием неконтролируемой примеси иода. Люминесценция с максимумом 635 nm возникает при излучательной аннигиляции двухгалоидных экситонов, локализованных на  $\text{V}_{\text{Br}}$ . Фотохимические превращения в этих кристаллах в основном обусловлены изменением зарядового состояния активаторных центров. Протекание ФХР сопровождается изменением спектральных характеристик низкотемпературной люминесценции. Активаторное свечение в полосе 428 nm связывается с электронными переходами  $4d^95s \rightarrow 4d^{10}$  в ионах  $\text{Ag}^+$ , которые образуют комплексные центры с неконтролируемой примесью иода. Ионы серебра не формируют в  $\text{CdBr}_2$  активаторных центров захвата, ответственных за ТСЛ, а в основном влияют на относительное заселение носителями заряда уровней с разной глубиной залегания, которые характерны для матрицы. Возникновение фотоиндуцированного поглощения в кристаллах  $\text{CdBr}_2 : \text{AgCl}$  вызвано фотолизом основного вещества и фотостимулированным распадом светочувствительных центров  $\{(\text{Ag}_{\text{Cd}}^+)^- - \text{V}_{\text{Br}}^+\}$  с образованием коллоидных частиц серебра. Обратимые ФХР являются результатом термо- и фотостимулированных распадов ассоциатов доноров  $n\text{Ag}^0$  и восстановления исходных светочувствительных центров.

## Список литературы

- [1] Широкозонные слоистые кристаллы и их физические свойства / Под ред. А.Б. Лысковича. Вища шк., Львов (1982). 148 с.
- [2] М.С. Бродин, И.В. Блонский. Экситонные процессы в слоистых кристаллах. Наук. думка, Киев (1986). 256 с.
- [3] Я.О. Довгий, І.В. Кітик. Електронна будова і оптика нелінійних кристалів. Світ, Львів (1996). 176 с.
- [4] Физические основы полупроводниковой электроники / Под общ. ред. О.В. Снитко. Наук. думка, Киев (1985). 304 с.
- [5] И.З. Индутный, М.Т. Костышин, О.П. Касярум, В.И. Минько, Е.В. Михайловская, П.Ф. Романенко. Фотостимулированные взаимодействия в структурах металл-полупроводник / Отв. ред. М.В. Курик. Наук. думка, Киев (1992). 240 с.
- [6] Физика соединений  $A^{II}B^{VI}$  / Под ред. А.Н. Георгобиани, М.К. Шейнкмана. Наука, М. (1986). 320 с.



- [7] О.Б. Лискович, С.С. Новосад, О.Я. Кравчук, Р.О. Ковалюк, Р.Е. Дузінський. УФЖ **40**, 1001 (1995).
- [8] С.С. Новосад, І.С. Новосад. Фіз. і хім. тверд. тіла **8**, 759 (2007).
- [9] С.С. Новосад. УФЖ **46**, 56 (2001).
- [10] S. Kawabata, H. Nakagawa. J. Lumin. **112**, 58 (2005).
- [11] А.Б. Лыскович, С.Д. Мартынив, С.С. Новосад, Б.М. Костюк. Неорган. материалы **34**, 974 (1998).
- [12] С.Д. Мартинів, О.Б. Лискович, В.Г. Антонюк, Н.В. Мартинів. Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. **31**, 64 (1998).
- [13] S.S. Novosad, V.M. Kostyuk. Funct. Mater. **5**, 171 (1998).
- [14] Н.К. Глосковська, Л.І. Ярицька, Н.В. Семен. Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. **2**, 30 (1990).
- [15] А.Н. Матвеев. Оптика. Высш. шк., М. (1985). 351 с.
- [16] K. Kanno, T. Miyanaga, S. Naoue, H. Matsumoto. Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. **47**, 14 (1969).
- [17] Э.Д. Алукер, Д.Ю. Лусис, С.А. Чернов. Электронные возбуждения и радиоломинесценция щелочно-галогидных кристаллов. Зинатне, Рига (1979). 252 с.
- [18] О.Б. Лискович, С.К. Жеребецький, З.П. Чорній, Г.М. Пенцак. УФЖ **15**, 604 (1970).
- [19] S.S. Novosad. Funct. Mater. **7**, 56 (2000).
- [20] С.С. Новосад, Б.М. Костюк. УФЖ **43**, 87 (1998).
- [21] И.А. Парфианович, Э.Э. Пензина. Электронные центры окраски в ионных кристаллах. Вост.-Сиб. кн. изд-во, Иркутск (1977). 208 с.
- [22] S.S. Novosad, A.V. Lyscovich, Ya.A. Pastyrski, V.M. Kostyuk. Funct. Mater. **7**, 62 (2000).
- [23] І.М. Болеста, В.І. Коваліско, О.В. Футей. Вісник Львів. ун-ту. Сер. фіз. **2**, 94 (1990).
- [24] И.В. Недзвецкая. Опт. и спектр. **36**, 145 (1974).
- [25] М.С. Бродин, А.О. Гуца, В.В. Тищенко. Тез. докл. XXX Совещ. по люминесценции (неорганические кристаллы). Ровно (1984). С. 91.
- [26] С.С. Новосад, Б.М. Каливошка. Фіз. і хім. тверд. тіла **8**, 753 (2007).
- [27] С.С. Новосад, Б.М. Каливошка. ФТТ **51**, 1072 (2009).
- [28] С.С. Новосад, Б.М. Каливошка. Фіз. і хім. тверд. тіла **10**, 279 (2009).
- [29] В.К. Милославский, О.Н. Юнакова, Л.А. Агеев, С.В. Вольвач. УФЖ **34**, 131 (1989).