

ВЛИЯНИЕ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ПРИМЕСЕЙ И ПЛАСТИЧЕСКОЙ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ PbF_2

© Н.В.Классен, В.М.Прокопенко, И.Б.Савченко,
В.В.Синицын, А.В.Соловьев, С.З.Шмурак

Институт физики твердого тела Российской академии наук,
142432 Черноголовка, Московская обл., Россия
(Поступила в Редакцию 29 марта 1995 г.
В окончательной редакции 3 августа 1995 г.)

Исследовано влияние редкоземельных примесей (Tb, Sm) на спектры возбуждения и свечения кубической и орторомбической модификаций PbF_2 . Обнаружена медленная эволюция спектральных характеристик образцов орторомбической фазы, легированных Tb и Sm. В спектрах люминесценции специально не легированных кристаллов кубической фазы, подвергнутых пластической деформации, найдена новая полоса свечения при $\lambda_{\text{max}} = 390 \text{ nm}$.

В работе [1] нами были исследованы спектры люминесценции и спектры возбуждения люминесценции кубической и орторомбической модификаций PbF_2 . Показано, что при температурах выше 150 K интенсивность фотолюминесценции (ФЛ) орторомбического PbF_2 на несколько порядков выше, чем у кубического PbF_2 . Обнаружено отсутствие эффективной передачи энергии электронно-дырочных пар при возбуждении кристалла светом с энергией кванта $h\nu \geq E_g$ к центрам свечения. ФЛ возбуждается только лишь при внутризонном возбуждении центров свечения. Малая интенсивность свечения кубического PbF_2 при $T \geq 150 \text{ K}$ свидетельствует либо о малой концентрации оптически активных центров, либо об эффективных безызлучательных процессах в этой модификации PbF_2 . Изучение спектров возбуждения люминесценции специально не легированных кристаллов PbF_2 , полученных из различного сырья, показало, что свечение определяется набором центров свечения, являющихся, скорее всего, собственными дефектами орторомбической фазы.

В этой связи представляло интерес исследование влияния различных примесей и внешних воздействий на возможность повышения эффективности передачи энергии электронно-дырочных пар центрам свечения в PbF_2 .

Целью настоящей работы было изучение спектров люминесценции орторомбической и кубической фаз PbF_2 , легированных редкоземельными ионами (Tb, Sm), а также влияния пластической деформации на спектральные характеристики монокристаллов кубической модификации.

В работе использовались кристаллы кубической модификации PbF_2 , выращенные из расплава и легированные одновалентными ионами Na, Li, Cu, Ag, трехвалентным Al, а также редкоземельными Tb и Sm. Концентрация примеси варьировалась в пределах 0.001–0.01 at.%. Орторомбическая модификация легированных образцов PbF_2 получалась переводом кубического PbF_2 в ортофазу гидростатическим давлением ~ 2.0 GPa при $T \simeq 450$ K. Структурный анализ образцов и методика спектральных исследований подробно описаны в [1,2].

Деформация кристаллов осуществлялась на испытательной машине «Инстрон» при температурах 300–450 K. При деформации использовались образцы размером $3 \times 4 \times 6$ mm с кристаллографическими ориентациями, позволяющими производить деформацию в направлениях [100], [110] и [111].

2. Экспериментальные результаты

1) Спектральные характеристики легированных кристаллов PbF_2 . Легирование кристаллов PbF_2 кубической модификации одновалентными примесями Na, Li, трехвалентным Al и одновременно одно- и трехвалентными катионами не приводит к заметному увеличению ФЛ и рентгенолюминесценции (РЛ). Примеси Cu и Ag хотя и приводили к увеличению интенсивности ФЛ, возбуждаемой азотным лазером, но слабо изменяли спектральную характеристику свечения по сравнению с нелегированным образцом.

Существенное изменение спектральных характеристик наблюдается при легировании PbF_2 редкоземельными ионами. Спектры ФЛ кубической модификации PbF_2 -Tb, возбуждаемой азотным лазером, содержат в спектральном диапазоне 350–650 nm по крайней мере десять линий (рис. 1), самые интенсивные из которых имеют $\lambda_{\text{max}} = 380, 415, 437, 490, 550, 580, 595, 615$ nm. Первые шесть линий обусловлены переходами $^5D_3 \rightarrow ^2F_6$, $^5D_3 \rightarrow ^3F_5$, $^5D_3 \rightarrow ^7F_4$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$, $^5D_4 \rightarrow ^2F_5$, $^5D_4 \rightarrow ^7F_4$ в ионе Tb^{3+} [3]. Спектральная характеристика ФЛ PbF_2 -Sm в этой же области длин волн содержит четыре линии (рис. 2).

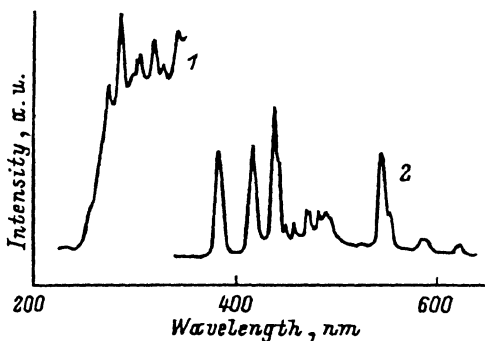


Рис. 1. Спектры возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2) кубического кристалла PbF_2 -Tb. $T = 300$ K.

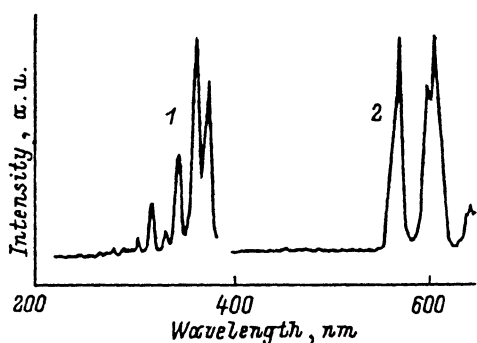


Рис. 2. Спектры возбуждения люминесценции (1) и спектры люминесценции (2) кубического кристалла PbF_2 -Sm. $T = 300$ K.

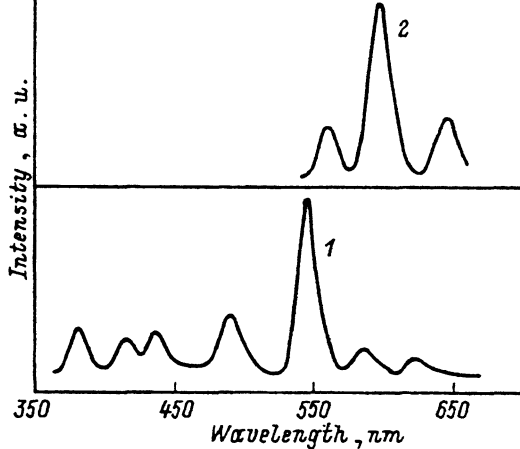


Рис. 3. Спектры РЛ кристаллов кубической модификации $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ (1) и $\text{PbF}_2\text{-Sm}$ (2).

Спектры РЛ кристаллов PbF_2 с примесями Tb и Sm близки к спектрам ФЛ, однако в РЛ наблюдается несколько другое распределение в этих полосах (рис. 3).

Интенсивность ФЛ, возбуждаемой азотным лазером при комнатной температуре в образцах, легированных Tb и Sm, в сотни раз превосходит интенсивность нелегированного кубического PbF_2 и сравнима с интенсивностью нелегированного орторомбического PbF_2 . Следует, однако, отметить, что изучение временных характеристик ФЛ кристаллов $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ (Sm) свидетельствует о том, что время высвечивания этих кристаллов значительно больше, чем в нелегированном орторомбическом PbF_2 , и составляет $\sim 10\text{--}20$ ns. В то же время оценки временных характеристик ФЛ PbF_2 показывают, что время высвечивания кубического и орторомбического PbF_2 меньше, чем 10 ns. Аналогичное время высвечивания для кубической модификации PbF_2 дали авторы [4].

Важными особенностями ФЛ легированных редкоземельными примесями кристаллов PbF_2 являются отсутствие, как и в нелегированных PbF_2 , эффективной передачи возбуждения на центры свечения при возбуждении кристаллов с энергиями, большими, чем E_g , и наличие резонансного возбуждения люминесценции при возбуждении кристаллов, легированных Tb и Sm в полосах поглощения активатора. Об этом свидетельствуют спектры возбуждения люминесценции в этих кристаллах (рис. 1,2), а также то обстоятельство, что величина запрещенной зоны в кубической и орторомбической фазах PbF_2 составляет $E_g = 5.17$ eV [1,5].

Обращает на себя внимание нестационарное поведение спектров возбуждения и люминесценции образцов $\text{PbF}_2\text{-Tb}$, Sm, переведенных путем гидростатического давления в ортофазу. Как видно из рис. 4, 5, в орторомбическом образце $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ наблюдается существенное изменение спектральных характеристик в зависимости от времени, прошедшего с момента перевода кристалла в ортофазу гидростатическим давлением.

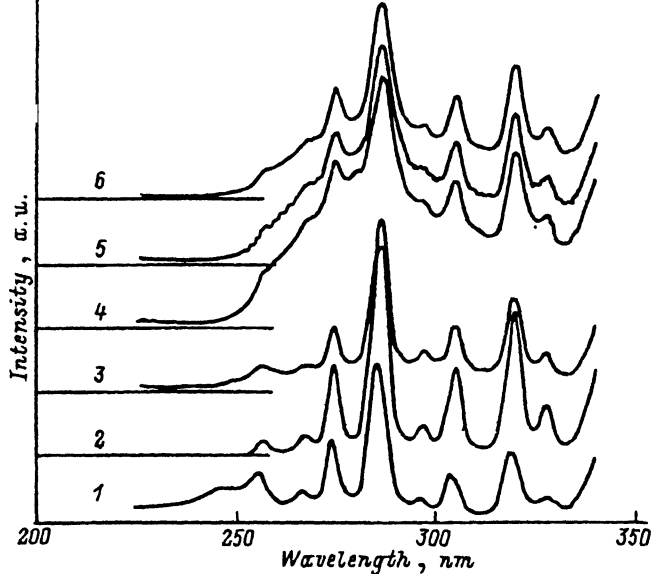


Рис. 4. Изменение спектров возбуждения в кристалле $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ после перевода в ортофазу.

1 — исходный образец кубической модификации, 2 — через 2 h после фазового перехода куб-орторомб, 3 — через 24 h, 4 — через 96 h, 5 — 192 h, 6 — через 240 h.

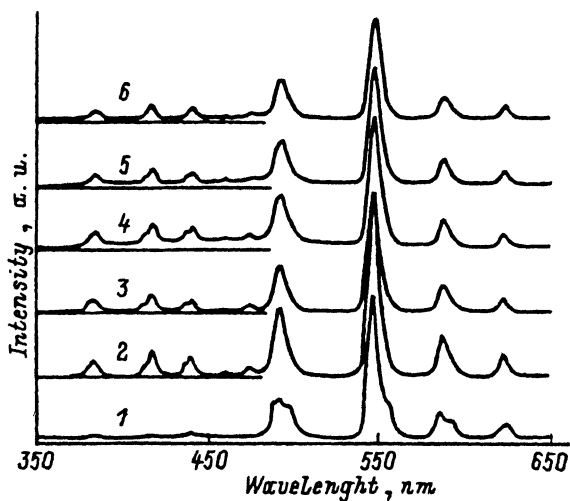


Рис. 5. Изменение спектров люминесценции в кристалле $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ после перевода в ортофазу.

Обозначения кривых те же, что и на рис. 4.

Так, если сразу после фазового перехода спектры возбуждения люминесценции кубической и орторомбической модификаций практически совпадают (может быть, только за исключением относительных интенсивностей отдельных линий), то на следующие сутки в спектре ортофазы уже заметно появление широкой полосы возбуждения, подобной той, которая наблюдается в специально не легированных образцах PbF_2 [1]. В течение последующих нескольких суток интенсивность этой полосы доходит до насыщения и в последующие несколько дней практически не увеличивается. По прошествии примерно двух недель наблюдается обратная тенденция — уменьшение интенсивности широкой полосы, которое имеет место и в не легированной ортофазе. Аналогичная эволюция спектра возбуждения имеет место и в ортофазе $\text{PbF}_2\text{-Sm}$.

Спектры люминесценции орторомбического и кубического $\text{PbF}_2\text{-Tb}$ обнаруживают некоторые различия (рис. 5). Так, если для кубической фазы наблюдается отчетливое расщепление линий при $\lambda = 490$ и 550 nm, а переходы, соответствующие полосам свечения при $\lambda = 580$ и 595 nm, хорошо разрешены, то в орторомбической фазе эти особенности не наблюдаются. Однако в ортомодификации более четко фиксируются полосы свечения иона Tb^{3+} в области $\lambda \leq 480$ nm, которые в кубической модификации значительно слабее. Эволюция спектров свечения орторомбического $\text{PbF}_2\text{-Tb}$, Sm проявляется менее ярко, чем спектров возбуждения (ср. рис. 4 и 5), тем не менее и здесь отчетливо видно появление широкой полосы на четвертые сутки после перевода образца в ортофазу. Отметим, что относительно слабая интенсивность широкой полосы в спектре связана с тем, что люминесценция в этих экспериментах возбуждалась лазерной линией $\lambda = 337.1$ nm, совпадающей с одной из полос редкоземельного активатора.

2) Влияние одноосной деформации на люминесценцию кристаллов PbF_2 . Пластическая деформация всех исследованных нами кристаллов PbF_2 кубической модификации приводит к значительному увеличению интенсивности ФЛ (рис. 6). В некоторых образцах после пластической деформации возни-

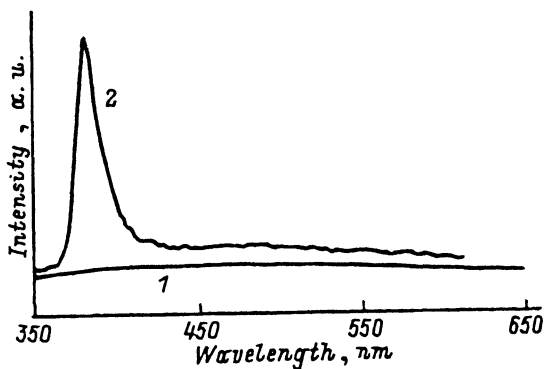


Рис. 6. Влияние пластической деформации на ФЛ кубического PbF_2 .
1 — исходный монокристаллический образец кубической модификации, 2 — образец продеформированный на 50%.

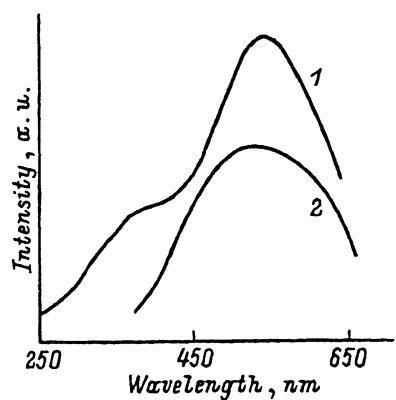


Рис. 7. Спектры РЛ.
1 — скомпактированный порошок ортофазы, 2 — орторомбический образец, полученный из монокристалла кубической фазы при высоком (~ 2.0 GPa) гидростатическом давлении.

кает новая интенсивная полоса люминесценции с $\lambda_{\max} \sim 390 \text{ nm}$ (рис. 6). Появление этой полосы, возможно, связано либо с наличием неконтролируемой примеси, либо со структурными дефектами, возникающими из-за отсутствия идентичности в условиях роста. Также возможно, что возникновение полосы 390 nm обусловлено неидентичностью условий деформирования для кристаллов, имеющих различный примесный состав и дефектную структуру. Действительно, в образцах, вырезанных из одного из слитков, эта полоса всегда возникала после пластической деформации. В то же время лишь отдельные образцы, вырезанные из других слитков, имели полосу 390 nm . Подобная полоса наблюдалась также и в некоторых образцах, полученных компактированием микроромбических фазы как в спектре ФЛ, так и РЛ (рис. 7).

3. Обсуждение

Как указывалось выше, при исследовании спектральных характеристик специально не легированного PbF_2 [1] было установлено, что отсутствует эффективная передача зона-зонных электронных возбуждений к центрам свечения при освещении кристалла кваптами света с энергией $h\nu > E_g$. ФЛ орторомбического PbF_2 возникала только лишь при внутризонном возбуждении центров свечения ($h\nu < E_g$). Свечение, по-видимому, определяется набором центров свечения, являющихся собственными дефектами орторомбической фазы. Малая интенсивность излучения кубического PbF_2 при $T \geq 150 \text{ K}$ свидетельствует о малой концентрации таких оптических активных центров либо об активной безызлучательной рекомбинации. В этой связи естественно было, используя различные примеси и внешние воздействия, попытаться повысить интенсивность свечения при комнатной температуре и эффективность передачи энергии к этим центрам при зона-зонном возбуждении.

В связи с этим нами были исследованы спектры кристаллов PbF_2 , легированных одновалентными, трехвалентными и одновременно одно- и трехвалентными катионами. Полученные результаты свидетельствуют о том, что легирование не приводит к принципиальным изменениям спектра возбуждения свечения орторомбических и кубических PbF_2 . Как и в специально не легированных образцах, люминесценция эффективно не возбуждается при $h\nu \geq E_g$. В образцах, легированных одновалентными примесями (Li, Na), спектры возбуждения и свечения близки к нелегированным кристаллам. При легировании Tb, Sm в спектрах возбуждения и свечения присутствуют полосы, характерные для этих примесей. Наблюдаемая при легировании этими редкоземельными катионами необычная временная эволюция спектров указывает на то, что эти примеси активно взаимодействуют с собственными центрами свечения. При этом возможно протекание разных процессов.

Например, можно предположить, что сразу после перевода образца в ортофазу собственные центры связаны с редкоземельными ионами, препятствующими возбуждению и излучению собственных центров люминесценции. Со временем в результате механической релаксации и/или диффузии эта связь нарушается, приводя к наблюдаемому изменению обоих спектров.

Обнаруженную задержку разгорания люминесценции можно объяснить и иначе, предположив, что в орторомбических кристаллах воз-

будудение собственных дефектов, ответственных за наблюдаемую люминесценцию, происходит не только путем прямого резонансного поглощения ими возбуждающих фотонов, но и посредством переноса к центрам свечения электронных возбуждений по пространственно разделенным каналам, образованным другими дефектами. Например, собственными центрами свечения могут быть какие-либо точки на дислокациях, а каналами, доставляющими к ним неравновесные электроны и дырки, — сами дислокации [6,7]. В таком случае легирующие примеси могут «оседать» на каналах переноса (например, дислокациях) и перехватывать мигрирующие по ним возбуждения. В процессе релаксации дефектной сверхструктуры, возникающей сразу после перевода кристалла в орторомбическую фазу, может происходить освобождение каналов переноса от примесных центров (и соответственно создание возможности доставки возбуждений к центрам свечения).

Отметим, что для окончательного установления механизма эволюции спектров необходимы дальнейшие исследования как локальной электронной структуры примесных ионов, так и реальной структуры всего кристалла. Однако нельзя не заметить, что в орторомбических образцах, выращенных при термодинамически равновесных условиях гидротермальным способом и поэтому содержащих меньшее число дислокаций, люминесценция значительно слабее, чем в орторомбических образцах, полученных обработкой гидростатическим давлением.

По влиянию пластической деформации на спектральные характеристики исходного, специально не легированного кубического PbF_2 можно выделить следующее: 1) возникновение широкой бесструктурной полосы на всех исследованных образцах; 2) появление у ряда образцов новой полосы свечения с $\lambda = 390 \text{ nm}$.

Первый факт является достаточно тривиальным и связан с возникновением ортофазы при деформации образца. Причем при малых степенях деформации и определенной ориентации образец остается прозрачным, хотя толщина такого слоя может доходить до $\sim 50 \mu\text{m}$. Данное обстоятельство обусловлено тем, что по некоторым кристаллографическим направлениям структуры кубической и орторомбической фаз могут образовывать когерентную границу [2]. Поэтому естественно было попытаться, используя одноосную деформацию, получить макроскопические образцы орторомбической модификации. Действительно, при повышении степени деформации объемное содержание ортофазы повышалось, однако образцы начинали мутнеть, что было вызвано разрывом когерентности границы из-за образования краевых дислокаций. Более детальный структурный анализ механизма фазового перехода кубический PbF_2 —орторомбический PbF_2 изложен в [2]. Отметим, что степень деформации, при которой начиналось помутнение, слабо зависела от температуры, при которой деформировался кристалл.

В [8] было показано, что полоса свечения с $\lambda \simeq 380 \text{ nm}$ в кристалле $\text{NaCl} : \text{Pb}$ обусловлена агрегатными состояниями ионов свинца. Это позволяет предположить, что и в PbF_2 полоса $\lambda = 390 \text{ nm}$ связана с дефектами в свинцовой подрешетке.

В заключение авторы хотели бы поблагодарить сотрудников Института кристаллографии РАН Б.П. Соболева, Е.А. Кривандину и И.И. Бушинскую за любезно предоставленные кристаллы, а также И.М. Шмытько за помощь в работе и плодотворное обсуждение.

Работа выполнена при финансовой поддержке Института физики высоких энергий (Швейцария, г. Цюрих), Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 91-02-04277-а) и Фонда INTAS-93-1239.

Список литературы

- [1] Классен Н.В., Негрий В.Д., Прокопенко В.М., Сеницын В.В., Соловьев А.В., Шмурак С.З. ФТТ **37**, *11*, 3314 (1995).
- [2] Шмытько И.М., Савченко И.Б., Классен Н.В., Багаудинов Б.Ш., Кулаков А.В., Сеницын В.В. ФТТ. В печати.
- [3] Савихина Т.И., Мерилоо И.А. Тр. ИФ АН ЭССР **51**, *1*, 87 (1980).
- [4] Бритвич Г.И., Бучинская И.И., Васильченко В.Г., Кобяши М., Козлов В.А., Кривандина Е.А., Литвинов М.И., Соболев Б.П. ПТЭ **6**, *1*, 89 (1992).
- [5] Лийдья Г.Г., Плеханов И.Г. Изв. АН СССР. Сер. физ. **38**, *7*, 1304 (1974).
- [6] Шмурак С.З. Изв. АН СССР. Сер. физ. **40**, *9*, 1886 (1976).
- [7] Molotskii M.I., Shmurak S.Z. Phys. Lett. **A166**, 286 (1992).
- [8] Capelletty R., Emiliani U., Garcia Sole J., Manfredi M. Sol. Stat. Commun. **46**, *7*, 531 (1983).