

Фотолюминесценция концентрационного ряда фосфоров $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$, возбуждаемая ВУФ радиацией

© В.П. Денкс, М.П. Керикмяэ*, А.Л. Луст**, Т.И. Савихина

Институт физики Тартуского университета,
51014 Тарту, Эстония

* Технологический центр Тартуского университета,
51014 Тарту, Эстония

** Химико-физический институт Тартуского университета,
51014 Тарту, Эстония

E-mail: denks@fi.tartu.ee

(Поступила в Редакцию 15 июня 1999 г.)

Измерены люминесцентные характеристики ряда порошковых фосфоров $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ (от 0.01 до 2.47 вес.% Mn в шихте) при возбуждении ВУФ радиацией с энергией квантов до 14 eV при 293 К и 12 eV при 85 К. Обнаруженные узкие полосы возбуждения Mn^{2+} -центров при 7.9 и 8.6 eV (при 293 К) приписаны частично запрещенным переходам электронов из основного состояния 6S , расщепленного кристаллическим полем ($10Dq = 0.71$ eV по литературным данным) на два подуровня, на возбужденный уровень, соответствующий терму 6D свободного иона Mn^{2+} (переходы $3d^5 \rightarrow 3d^4 4s$). Широкая неэлементарная полоса возбуждения в области 9.1–10.3 eV интерпретирована как фотосоздание околоактиваторных D -возбуждений: разрешенные переходы электронов из уровней, отщепленных от потолка валентной зоны под влиянием примесного иона, на свободную $4s$ орбиталь иона Mn^{2+} . Проведен краткий анализ каналов транспорта энергии в системе $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$.

Данное исследование выполнено при финансовой поддержке европейской программы INCO-COPERNICUS (контракт ERBIC 15CT960721).

Кристаллофосфор $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ уже более 40 лет продолжает оставаться объектом разносторонних исследований. Основными причинами такой ситуации являются следующие. Во-первых, $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ (3%) в форме прессованных таблеток является одним из нескольких применяемых дозиметров ([1–3] и ссылки там; фирма Harshow выпускает под маркой TLD-400 [2]). Во-вторых, системы $\text{CaF}_2 : \text{Mn}, \text{RE}$ (где RE — редкоземельные элементы) являются модельными объектами для исследований механизмов сенсбилизационной передачи энергии в твердых телах, что важно для разработки люминофоров, лазерных материалов и т.д. (см., например, [3–5]). В-третьих, изотропные монокристаллы флюорита являются едва ли не единственными перспективными материалами для коротковолновой (при $h\nu > 6$ eV) лазерной оптики (см., например, [6,7]).

Исследованию люминесцентных процессов в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ при возбуждении в УФ области спектра посвящено большое количество как экспериментальных, так и теоретических работ (см., например, [3,5,8–10]). Подробно изучены низкоэнергетические возбужденные состояния центра люминесценции — ион Mn^{2+} (электронная оболочка $3d^5$) в катионном узле решетки, сдвиг и расщепление его энергетических уровней кристаллическим полем CaF_2 . С другой стороны, во всей известной нам литературе имеются лишь две работы — [11,12], в которых было начато изучение физических процессов в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ при возбуждении фотонами с энергией $h\nu > 6$ eV. Таким образом, проблемы высокоэнергетических возбужденных состояний примесных центров, а

также процессы экситонного и электронно-дырочного транспортов энергии к ним в случае "элементарных" возбуждений системы $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ остаются практически неизученными. Такая ситуация затрудняет выяснение ряда физических процессов в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$; в частности, механизм работы дозиметра на этой основе остается не выясненным до сих пор [2,3,13,14].

В настоящей работе начато исследование люминесцентных процессов в концентрированном ряду фосфоров $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$, возбуждаемых при разных температурах фотонами с энергией до 14 eV, т.е. в ВУФ области спектра. Предварительные результаты исследования одного из членов этого ряда опубликованы в [7].

1. Объекты и техника

Порошковые фосфоры $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ синтезировались по следующей методике, близкой к описанной в [15]. Для получения шихты использовали метод соосаждения из раствора в осадок примесных ионов и ионов, образующих матрицу. Соосаждение проводили в специальной аппаратуре из фторопласта с одновременным приливанием разбавленных растворов солей кальция, марганца и фтористоводородной кислоты. Все используемые реактивы были особой чистоты: в HF содержание тяжелых металлов менее $10^{-5}\%$, Ba и Sr — менее $10^{-3}\%$; в CaCl_2 содержание Al, Cu, Ag, Fe, Mn и Mg менее $10^{-5}\%$, Pb, W, Cr и Si — менее $10^{-4}\%$. Реакционный сосуд нагревали с помощью водяного пара, а скорость прибавления растворов регулировали перистальтически-

ми насосами. За осаждением следовало старение осадка в маточном растворе в течение 2–3 часов. Осадок отделяли, промывали, высушивали и прогревали на воздухе 2 часа при 400°C . Концентрацию марганца варьировали в исходном растворе так, что в шихте она изменялась от 0.01 до 2.47 вес.%. Высокотемпературное прокалывание проводили при 1150°C в течение 30 минут в атмосфере специально очищенного инертного газа (Ar).

Спектры излучения объектов измерялись в области 1.8–5.5 eV с помощью дифракционного монохроматора. В приводимые далее спектры поправки не вносились, так как исследование деталей внутрицентровых процессов не являлось нашей задачей. Спектры возбуждения измерялись по стандартной методике на установке, описанной в [7]: при температуре (T) 85 K в спектральной области до 12 eV, при $T = 295$ K — до 14 eV. Обычно при этом необходимая полоса свечения выделялась стеклянными светофильтрами. При измерении спектров возбуждения фосфоресценции за ее интенсивность принималась величина послесвечения через 2 s после окончания возбуждения.

Далее приводится описание части полученных нами экспериментальных результатов и их анализ, проведенный с учетом всех известных нам литературных данных и полученных результатов.

2. Результаты и их анализ

2.1. Основные центры свечения.

В нашем базовом (преднамеренно нелегированном) фосфоре в излучении наблюдается практически только одна полоса при 4.4 eV независимо от температуры и области фундаментального возбуждения (как и в работе [7]). В образце с минимальной концентрацией примеси 0.01% при экситонном возбуждении уже появляется слабая, но легко регистрируемая полоса при 2.5 eV (см. кривые 1a и 1b на рис. 1); ее интенсивность резко растет при возбуждении на краю фундаментального поглощения (см. кривые 2a и 2b на рис. 1). С ростом концентрации примеси интенсивность данной полосы быстро растет, причем особенно резко в случае межзонного возбуждения (см. кривые 2c и 3c на рис. 1). При этом никаких новых полос в спектрах излучения образцов не появляется. Эти же две полосы излучения доминируют и в спектрах рентгенолюминесценции $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ как по литературным данным (см. кривую 1c на рис. 1 [3], а также [13,16]), так и по нашим наблюдениям.

Природа центров свечения, ответственных за указанные полосы, надежно установлена ранее. Полоса при 4.4 eV обусловлена излучательным распадом автолокализованного экситона со структурой V_{ke}^- [17]; при комнатной температуре это свечение потушено примерно на 40% (см. [7] и ссылки там), поэтому легко наблюдается. Полоса при 2.5 eV — излучательный переход электрона между уровнями (термами) $^4G(^4T_{1g}) \rightarrow ^6S(A_{1g})$

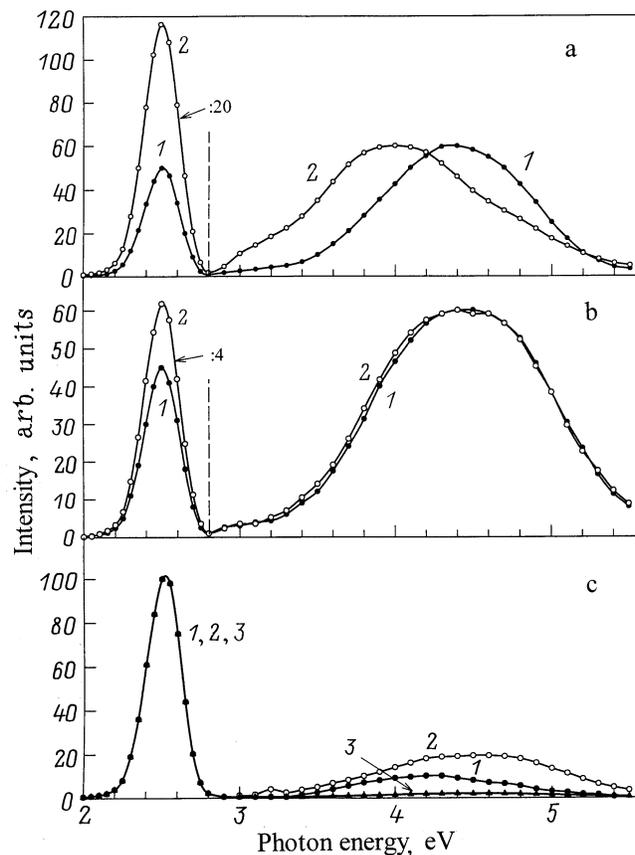


Рис. 1. Спектры фотолюминесценции (a, b, 2c и 3c) и рентгенолюминесценции (1c по [3]) $\text{CaF}_2:\text{Mn}$. Концентрации примеси в шихте: 0.01 вес.% (a, b), 0.5 мол.% (1c) и 0.82 вес.% (2c и 3c); температуры измерения 85 K (a) и 293 K (b, c): энергии возбуждающих фотонов в eV: 10.2 (2a), 10.7 (2b), 11.3 (1a, 1b и 2c) и 13 (3c).

иона Mn^{2+} , находящегося в катионном узле решетки флюорита (в центре куба из 8 ионов F^-) [9,16,18]. В использованном нами диапазоне температур интенсивность этого свечения от T не зависит [8].

Качество синтеза наших объектов исследования характеризует следующее наблюдение. В пределах чувствительности нашей аппаратуры мы не обнаружили свечения кислородных центров (2.6 eV по [19]), узких полос излучения примесей RE и Y (УФ и видимая область [3–5,20]), α -люминесценции (3.9 eV по [7]) и других возможных неконтролируемых примесей [16,20–24]. Лишь в базовом беспримесном образце регистрируется очень слабое свечение кислородных центров при условии возбуждения их в максимумах соответствующих полос (6.2, 8.4 и ~ 10 eV, по данным [19,22,24,25]).

При тщательном исследовании свечения образцов с Mn, возбуждаемых на краю фундаментального поглощения CaF_2 (область 10–10.6 eV), в [7] была обнаружена дополнительная полоса излучения при ~ 4.0 eV (см. кри-

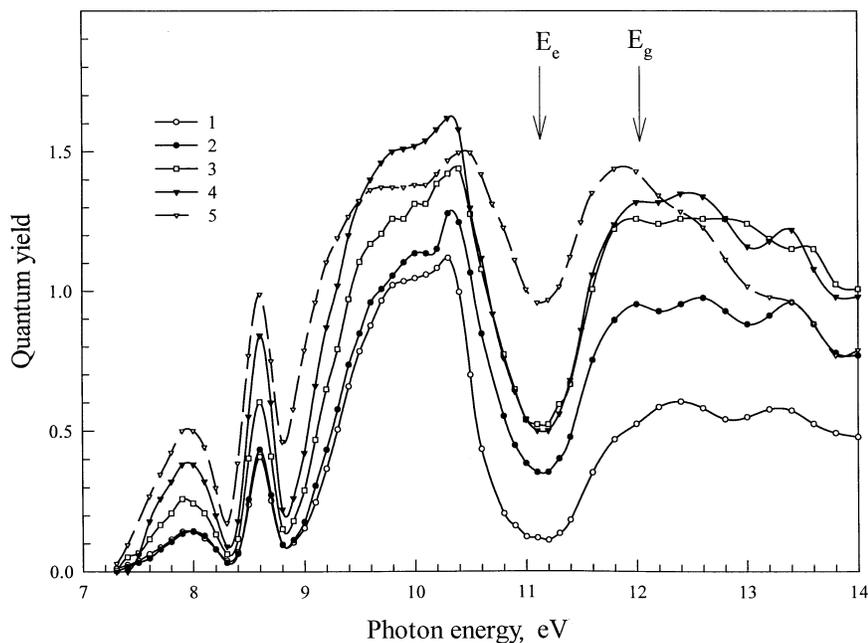


Рис. 2. Спектры возбуждения свечения Mn²⁺-центров в CaF₂:Mn при 293 К. Концентрация примеси (вес.% в шихте): 1 — 0.01, 2 — 0.05, 3 — 0.1, 4 — 0.82 и 5 — 2.47. На этом и всех последующих рисунках стрелками обозначены положения максимума экситонного поглощения (E_e) и запрещенной зоны (E_g) по [28].

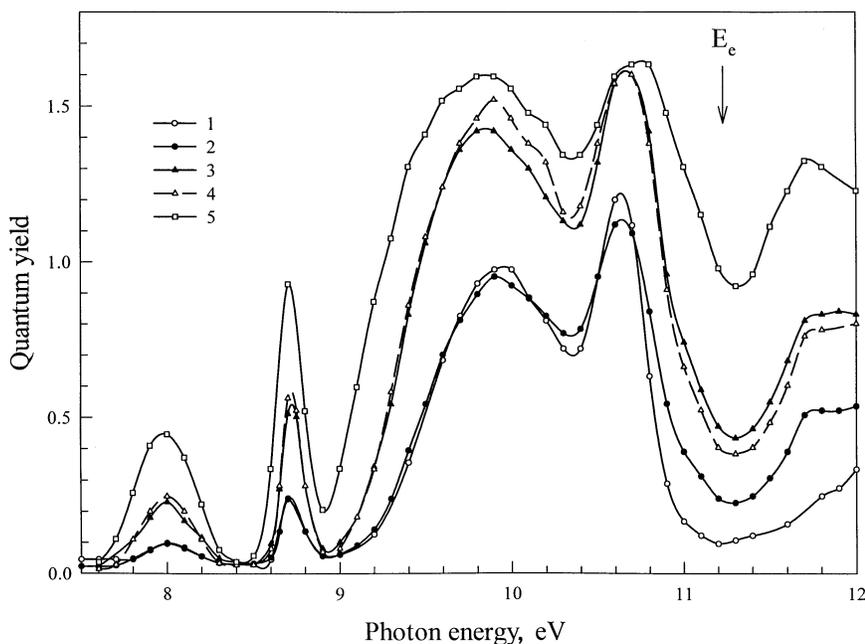


Рис. 3. Спектры возбуждения свечения Mn²⁺-центров в CaF₂:Mn при 85 К. Концентрации как на рис. 2.

вую 2а на рис. 1). Природа этого излучения, потушенного при комнатных температурах, кратко обсуждается далее, в п. 2.3 статьи.

2.2. Спектры возбуждения свечения Mn²⁺-центров. На рис. 2 (для $T = 295$ К) и 3 (для $T = 85$ К) представлены такие спектры для концентраци-

онного ряда фосфоров. На оси ординат этого и всех других рисунков со спектрами возбуждения стационарной люминесценции отложены значения выхода свечения, измеренного относительно выхода свечения эталонного фосфора — салицилата натрия (все необходимые для этого поправки внесены).

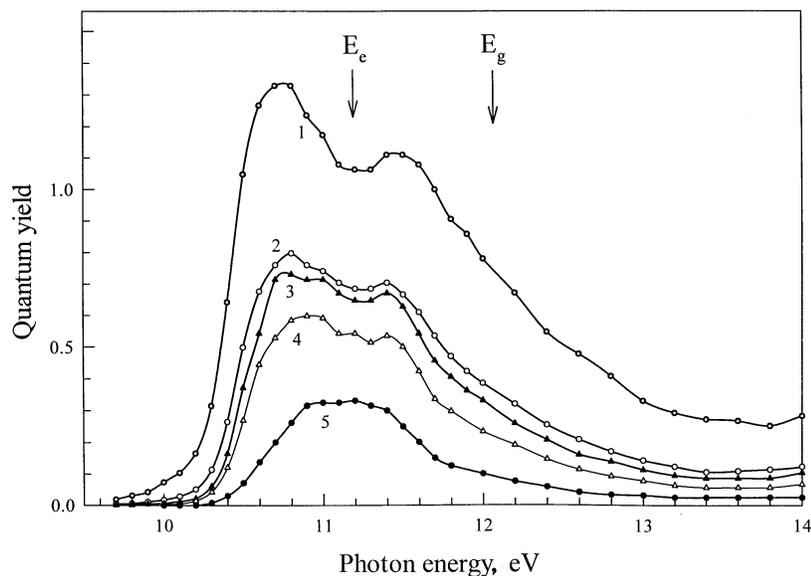


Рис. 4. Спектры возбуждения свечения автолокализованных экситонов в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ при 293 К. Концентрации как на рис. 2.

Из анализа всех полученных спектров возбуждения марганцевых центров можно заключить следующее.

1) Две узкие полосы возбуждения при 7.9 и 8.6 eV при понижении температуры примерно одинаково сдвигаются на 0.1 eV в высокоэнергетическую сторону; одновременно и также примерно одинаково происходит уменьшение их силы осциллятора, что характерно для (частично) запрещенных переходов. С ростом концентрации Mn интенсивность этих полос примерно одинаково и монотонно растет, что, очевидно, отражает рост эффективности выхода света из рассеивающего порошкового объекта по мере уменьшения глубины проникновения возбуждающего света. Таким образом, рассматриваемые полосы, судя по всему, обусловлены переходами внутри электронной оболочки ионов Mn^{2+} . Далее, в п. 2.5, будет рассмотрена возможная природа этих полос.

2) В области 9.1–10.3 eV находится широкая, явно неэлементарная полоса возбуждения, условный максимум которой расположен при 9.9 eV в случае азотных температур. Расщепление этой полосы на две будет показано далее, в п. 2.4. Поглощение в данной области обладает много большей силой осциллятора, чем у рассмотренных выше полос, и практически не зависит от температуры — признаки разрешенных переходов. С ростом концентрации (C) Mn их интенсивность медленно растет, а при высоких C Mn — насыщается. Расположение этих двух полос, обусловленных, очевидно, примесью марганца, вблизи края основного поглощения свидетельствует в пользу их интерпретации, как локализованных на примеси экситонов (D — возбуждения на языке физики щелочно-галогидных кристаллов; см., например, [26,27]). В п. 2.5 статьи их возможная природа будет рассмотрена более подробно.

3) В области 10.5–11.9 eV, очевидно, происходит возбуждение Mn^{2+} -центров подвижными экситонами (максимум экситонной полосы — при 11.2 eV при 80 К, по данным [28]). С ростом C (Mn) уменьшаются миграционные потери энергии: провал в спектре возбуждения при 11.2 eV, обусловленный частично приповерхностными потерями, постепенно ослабевает. Понижение температуры от 293 до 85 К практически не влияет на экситонную передачу энергии. Поскольку для флюорита неизвестна температура автолокализации (остановки) экситона со структурой $V_k e^-$, то, на основании наших данных, можно предположить, что она ниже 85 К. Действительно, из физики щелочных галогенидов мы знаем [29], что температура автолокализации экситона на 30–40 К ниже, чем температура автолокализации (остановки) дырки со структурой V_k -центра; в CaF_2 температура автолокализации V_k -центра находится, по различным данным [17.30], в диапазоне 90–130 К.

4) Ширина запрещенной зоны в CaF_2 равна 12.1 eV при 80 К [28]. Следовательно, в области 12–14 eV возбуждается рекомбинационная люминесценция Mn^{2+} -центров, причем с достаточно хорошим выходом. С ростом C (Mn) выход свечения резко растет (уменьшаются миграционные потери энергии).

2.3. Спектры возбуждения экситонного свечения. Эти спектры, измеренные для тех же самых фосфоров, представлены на рис. 4 ($T = 293$ К) и 5 ($T = 85$ К). Как и в случае других ионных кристаллов, наиболее эффективно свечение релаксированных экситонов $V_k e^-$ возбуждается в пределах экситонной полосы поглощения; в максимуме полосы наблюдается обычный провал (приповерхностные потери, интенсивное отражение кристаллом возбуждающего света). В случае межзонного возбуждения ($h\nu > 12$ eV) экс-

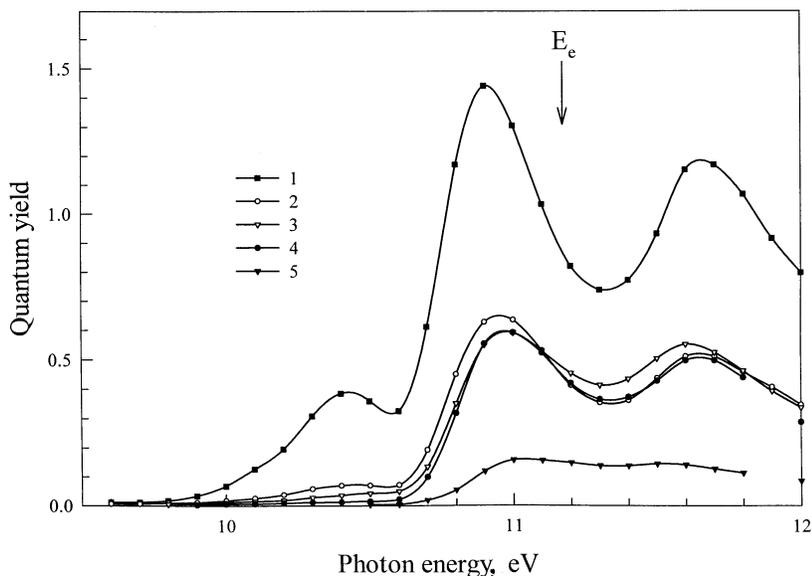


Рис. 5. Спектры возбуждения свечения автолокализованных экситонов в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ при 85 К. Концентрации как на рис. 2.

тонное свечение возникает при рекомбинации зонных электронов с малоподвижными релаксированными дырками — V_k -центрами. Рост концентрации примесных ионов приводит к переключению транспорта энергии на центры Mn^{2+} , интенсивность экситонного свечения падает, причем особенно сильно в случае межзонного возбуждения (рис. 4).

При регистрации спектров, представленных на рис. 4 и 5, использовался светофильтр УФС-1, пропускающий кроме экситонного свечения (4.4 eV) и дополнительную полосу излучения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ при ~ 40 eV (рис. 1). Это свечение отсутствует в безмарганцевых образцах, наиболее эффективно возбуждается в полосе с максимумом при 10.4 eV (см. кривые 1–3 на рис. 5), с ростом $C(\text{Mn})$ в шихте более 0.05% полоса возбуждения постепенно пропадает. В работе [7], где это свечение было описано впервые, авторы приписали его излучательному распаду экситона, локализованного в решетке флюорита вблизи иона Mn^{2+} . Для расшифровки данной полосы необходимы дальнейшие исследования.

2.4. Спектры возбуждения фосфоресценции. На беспримесных образцах CaF_2 не удалось обнаружить послесвечение в рабочем диапазоне температур. Однако в Mn-содержащих системах фосфоресценция легко возбуждалась, причем при 85 К ее интенсивность была примерно на два порядка выше, чем при 293 К. Поэтому при азотных температурах удалось даже измерить спектр возбуждения слабого послесвечения в УФ-полосе (4.4 eV), т.е. для излучательного распада релаксированных экситонов $V_k e^-$ (см. кривые 3 на рис. 6). На тех же образцах с различной концентрацией примеси (a — 0.05%, b — 2.47%) были измерены спектры возбуждения послесвечения центров Mn^{2+} при комнатной (кривые 1) и азотной (кривые 2) температурах.

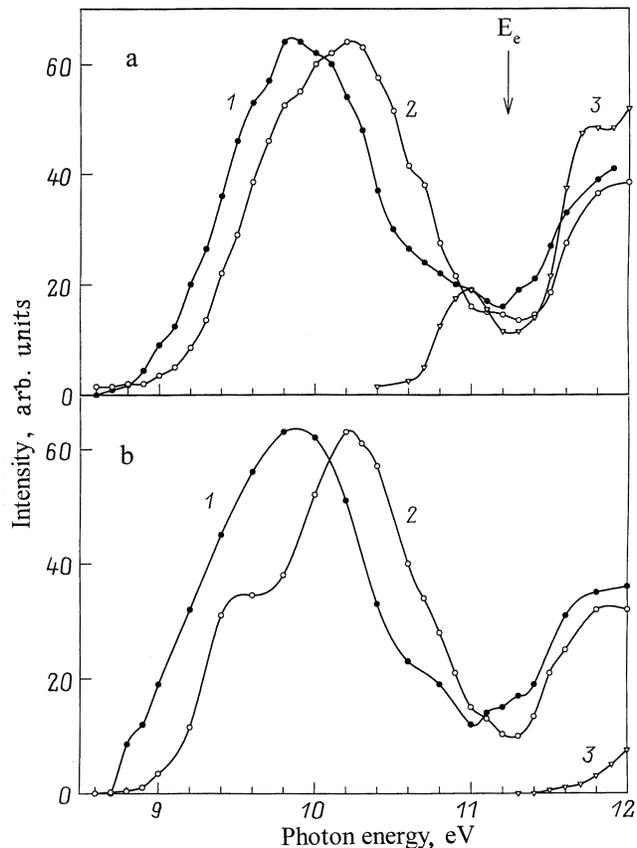


Рис. 6. Спектры возбуждения фосфоресценции в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$. Концентрации примеси (вес.% в шихте): a — 0.05, b — 2.47; температуры измерения: 1 — 293 К, 2 и 3 — 85 К; кривые 1 умножены на 100.

Анализ данных рис. 6 позволяет с учетом рассмотренного выше материала сделать следующие выводы.

1) Действительно, широкая полоса возбуждения свечения Mn^{2+} -центров в области 9.1–10.3 eV (см. п. 2.2) состоит из двух перекрывающихся полос, максимумы которых находятся примерно при 9.4 и 10.1 eV. Предполагая, что они соответствуют фотосозданию околопримесных экситонов, будем далее обозначать их символами D_1 (9.4 eV) и D_2 (10.1 eV).

2) Принято считать (см., например, [28,31]), что первая полоса фундаментального поглощения CaF_2 при 11.2 eV соответствует фотосозданию экситонов. Провалы во всех зарегистрированных нами спектрах возбуждения рекомбинационной люминесценции (фосфоресценции) строго согласуются с такими представлениями. Насколько нам известно, в литературе по флюориту отсутствуют сведения о спектрах возбуждения внутреннего фотоэффекта (фотопроводимости), создания пиков термостимулированной люминесценции и т.п. Следовательно, приведенные на рис. 6 спектры возбуждения фосфоресценции можно считать первым экспериментальным доказательством того, что при облучении CaF_2 в полосе при 11.2 eV в кристалле действительно создаются бестоковые электронные элементарные возбуждения — экситоны. С дальнейшим ростом энергии возбуждающих фотонов (в нашем опыте до 12 eV) интенсивность возбуждаемой рекомбинационной люминесценции (в обоих полосах излучения) закономерно растет, отражая факт постепенного перехода к межзонному возбуждению флюорита.

3) При $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ в D_1 - и D_2 -полосах поглощения в послесвечении проявляются только Mn^{2+} -центры (полоса при 2.5 eV). Следовательно, D -состояния в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ успевают за время своей жизни частично термоионизоваться, дырки остаются на своих центрах (вблизи или на ионах Mn^{2+}), а рекомбинационное свечение возникает при последующем возвращении электронов из каких-то мелких электронных ловушек. Поскольку этот процесс эффективно протекает при азотных температурах, то энергетические уровни как D -состояний, так и электронных центров захвата могут иметь глубину порядка 0.1 eV относительно дна зоны проводимости. Отметим здесь, что данными электронными ловушками не могут быть сами примесные ионы Mn^{2+} , так как, по данным [2,16,32], центры Mn^{2+} стабильны как минимум до температур 400 К.

4) При возбуждении в экситонной полосе поглощения возникающая слабая фосфоресценция $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ может быть обусловлена, как и в других ионных кристаллах, целым рядом физических причин: диссоциацией экситонов при столкновении с различными дефектами; автоионизацией в дефектном поверхностном слое, где встречаются участки с высокими электрическими полями; созданием при встрече с Mn^{2+} -центрами D -состояний с их последующей термоионизацией и т.д. В образце с малой концентрацией примеси часть созданных при этом

V_k -центров успеет дожидаться прихода электронов — возникает УФ фосфоресценция; в образце с много большей концентрацией марганца практически все дырки захватываются примесными ионами, и УФ фосфоресценция уже не наблюдается (ср. кривые 3а и 3б на рис. 6).

2.5. Возможная природа полос поглощения Mn^{2+} -центров в УФ области. Выше описаны две обнаруженные группы полос марганцевого поглощения в решетке CaF_2 : первая состоит из двух узких полос при 7.9 и 8.6 eV, вторая — из двух более широких и перекрывающихся полос с максимумами ориентировочно при 9.4 и 10.1 eV. На рис. 7 собраны вместе следующие актуальные данные (все для комнатных температур): энергетические термы свободных ионов Mn^{2+} для электронных конфигураций $3d^4 4s$ и $3d^4 4p$ (наверху рисунка) [33]; спектр возбуждения свечения Mn^{2+} -центров в $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ (0.82%) (кривая 1, взята из рис. 2); фрагмент спектра поглощения $\text{CaF}_2 : \text{Mn}$ из работы [11] (кривая 2); спектр фундаментального поглощения CaF_2 (кривая 3 по данным [31]).

Основное состояние 6S иона Mn^{2+} ($3d^5$) расщеплено кристаллическим полем решетки флюорита на верхний двукратно вырожденный подуровень e_g и нижний трехкратно вырожденный подуровень t_{2g} (см., например, [9,18]): расстояние между ними $10Dq$ равно, по последним данным, 0.71 eV [9]. Переходы из этих подуровней на возбужденный уровень 6D ($3d^4 4s$) (рис. 7), судя по всему, и ответственны за первую группу полос (при 7.9 и 8.6 eV) рассматриваемого поглощения. Кратко перечислим основные аргументы: 5 компонентов мультиплета 6D свободного иона Mn^{2+} расположены при энергиях от 7.42 до 7.85 eV [33], что крайне близко к положению первой полосы; расстояние между зарегистрированными полосами практически совпадает с величиной расщепления основного состояния; переходы ${}^6S \rightarrow {}^6D$ частично запрещены, что и объясняет описанную в п. 2.2 температурную зависимость интенсивности полос; интенсивность второй полосы (при 8.6 eV) примерно в 2 раза превышает интенсивность первой (при 7.9 eV), что качественно совпадает с соотношением степеней вырождения подуровней e_g и t_{2g} ; следующий по энергии уровень свободного иона Mn^{2+} (расположен в интервале от 8.85 до 8.95 eV [33]) соответствует терму 4D , т.е. переход на него будет иметь много меньшую силу осциллятора (дополнительный запрет из-за несохранения мультиплетности).

Рассмотрим теперь вторую группу полос, относительно которых мы предположили ранее, что они могут быть обусловлены фотосозданием околопримесных электронных возбуждений (D_1 при ~ 9.4 и D_2 при ~ 10.1 eV). Представление о D -возбуждениях в ионных кристаллах было сформулировано впервые в [26] на основе анализа спектров ртутеподобных примесей в щелочных галогенидах. В работе [34] были подведены итоги многолетних исследований таких спектров: из двух основных моделей — возбуждения (создание околопримесного экситона) и переноса (переход электрона из уровня,

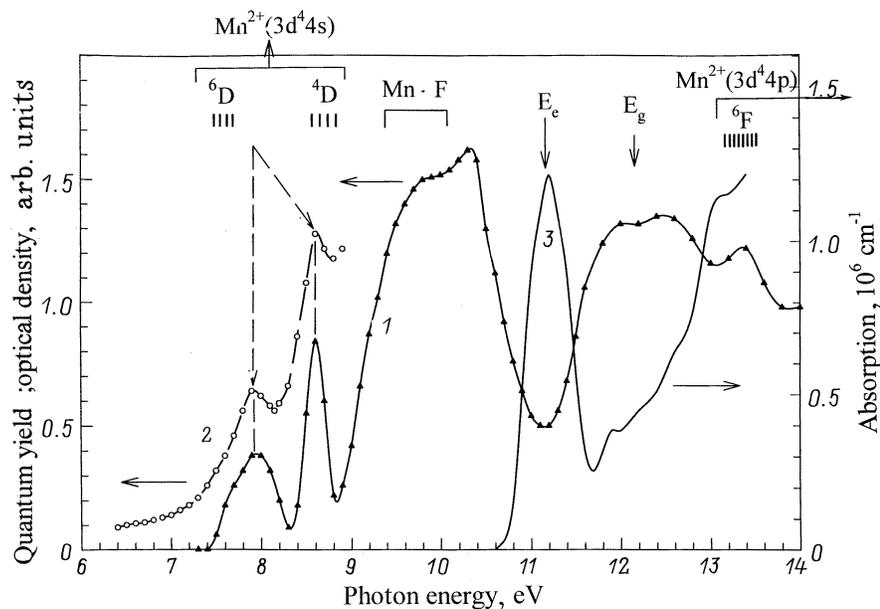


Рис. 7. Спектры возбуждения свечения Mn^{2+} -центров (кривая 1) в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (0.82 вес.% в шихте), поглощения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (2 по [11]) и поглощения CaF_2 (3 по [31]). Наверху представлены термы уровней и конфигурации свободного иона Mn^{2+} (по [33]); остальные обозначения в тексте.

отщепленного примесью от потолка валентной зоны, на пустой высокоэнергетический уровень примеси) — была выбрана вторая. Кратко перечислим основные аргументы в пользу того, что в случае $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ рассматриваемые полосы действительно являются D -возбуждениями и, скорее всего, описываются моделью фотопереноса заряда. 1) Они расположены непосредственно вблизи края фундаментального поглощения. 2) Величина их интенсивности и отсутствие явной зависимости от температуры указывают на разрешенный характер переходов. 3) Следующие по энергии уровни свободных ионов Mn^{2+} ($3d^4 4p$) находятся при энергиях выше 13.6 eV (рис. 7), т.е. слишком далеко от положения D_1 и D_2 . 4) По оценкам, приведенным в работах [12,35], у d -примесей в ионных кристаллах должны быть по две полосы фотопереноса заряда.

Вследствие конфигурационного взаимодействия энергетических уровней примеси и энергетических зон матрицы [26,36] в нижнее (невозбужденное) состояние D -возбуждения основной вклад вносит уровень, отщепленный от потолка валентной зоны, и дополнительный — уровень основного состояния примеси. Наоборот, в верхнее (возбужденное) состояние основной вклад вносит примесь и дополнительный — матрица. Тогда качественно, следуя идеологии работы [26], D -переход с переносом заряда в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ можно записать таким образом: $\text{F}(2p^6)\text{Mn}(3d^5) \rightarrow \text{Mn}(3d^5 4s)\text{F}(2p^5)$. На рис. 7 область поглощения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, интерпретированная нами как D -возбуждения, обозначена символом Mn-F .

В заключение данного пункта статьи кратко прокомментируем результаты двух известных нам работ [11,12]

по измерению поглощения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ в ВУФ области спектра. Ранее (см. кривую 2 на рис. 7) уже использовался фрагмент спектра поглощения, измеренный в [11]: здесь соответствие с нашими данными и результатами их анализа полное. В работе [12] поглощению Mn^{2+} -центров приписаны полосы при 6.2, 6.7 и 7.2 eV. Мы считаем интерпретацию неверной по следующим причинам: впервые удалось надежно измерить примесное поглощение в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ в работе [18] на образцах с концентрацией примеси, большей 10^4 ppm, и толщиной 5–7 см, образец в [12] имел $C(\text{Mn}) = 180$ ppm и толщину 1–2 мм; по нашим данным, в области 5.9–7.2 eV свечение Mn^{2+} -центров практически не возбуждается; по данным целого ряда работ (см., например, [19,22,24,25]), в рассматриваемой области эффективно поглощают кислородные центры, излучающие при 2.6 eV [19]; избавиться от встраивания кислорода в флюорит при синтезе кристаллов не в атмосфере HF крайне трудно (см., например, [37–39]), По последней причине мы считаем, что был также несколько искажен в области 9.3–10.2 eV спектр поглощения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$, измеренный и в работе [11]. По данным [19,24], именно здесь расположена одна из интенсивных полос кислородного поглощения.

2.6. О механизме транспорта энергии в системе $\text{CaF}_2:\text{Mn}$. Использование широкой концентрационной серии объектов и применение "элементарного" возбуждения, т.е. селективного создания в кристалле ВУФ радиацией либо только экситонов, либо электронно-дырочных пар позволяет в принципе получить ключевую информацию о транспорте энергии в кристалле. Это, в частности, необходимо для расшифровки

механизма работы дозиметра $\text{CaF}_2:\text{Mn}$. Результаты такого исследования мы планируем опубликовать отдельно, а здесь ограничимся только разделением (сортировкой) всех механизмов переноса энергии на две группы: мало- и высокоэффективные.

К первой группе относятся следующие.

1) Реабсорбционный механизм: эффективность низка вследствие малости величин силы осциллятора переходов ($10^{-6}-10^{-7}$) в ионах Mn^{2+} в спектральной области 2.8–5.3 eV [9,18].

2) Передача энергии при прямой встрече (столкновении) подвижного экситона с Mn^{2+} -центром. По данным [9], расстояние от иона Mn^{2+} до окружающих восьми ионов F^- уменьшено на 7% относительно расстояния $\text{Ca}^{2+}-\text{F}^-$ в регулярном кристалле. Соответствующее увеличение расстояния между ионами первой и второй фторных координационных сфер создает деформационный потенциал, подробно изученный в щелочных галогенидах ([29,40] и ссылки там). Такое искажение решетки вокруг малой нейтральной катионной примеси отталкивает диффундирующий экситон со структурой $V_k e^-$ (подробнее см. цитированные выше работы).

3) Электронный рекомбинационный процесс: сначала захват дырки нейтральным центром, затем рекомбинация электрона с образовавшимся кулоновским центром. Релаксированная дырка в CaF_2 , т.е. V_k -центр, имеет структуру квазимолекулы F_2^- , поэтому данный канал транспорта энергии мало эффективен по той же причине, что и в случае экситона $V_k e^-$.

Ко второй группе относятся следующие.

1) Сенсибилизационный механизм эффективен вследствие высокого перекрытия спектров поглощения Mn^{2+} -центров и излучения экситонов, а также вследствие высокой способности марганцевых центров к резонансному взаимодействию с различными возбужденными центрами (см., например, [2–6,20]).

2) Дырочный рекомбинационный процесс: сначала захват электрона нейтральным центром, затем рекомбинация дырки с образовавшимся кулоновским центром — судя по всему, наиболее эффективный канал транспорта энергии в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$. Энергии ионизации ионов Mn^+ и Ca^+ равны соответственно 15.64 и 11.87 eV [41]. Именно поэтому в случае любого межзонного возбуждения $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ при $T < 200$ K в семействе образующихся электронных центров доминируют Mn^+ -центры [2,16,32], стабильные как минимум до 400 K [2]. Мы полагаем, что при последующей встрече диффундирующей дырки с кулоновским центром Mn^+ в качестве промежуточного состояния возникает изученное нами (см. п. 2.5) D -состояние. В случае безызлучательного распада D -возбуждения происходит, как, например, в системах $\text{KCl}:\text{Na}$ [29,42] и $\text{KCl}:\text{Tl}$ [29,43], генерация пары френкелевских дефектов: уходит H -центр (атом фтора в нашем случае) и создается F_A -центр (в нашем случае F_A (Mn)-центр). Характеристики F_A (Mn)-центров в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ подробно изучены как экспериментально [13,16,32], так и теоретически [14].

В работе [7] мы начали систематическое исследование экситонного и электронно-дырочного процессов транспорта энергии при различных температурах в системах на основе CaF_2 (катионные примеси Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} и Mn^{2+}). В настоящей работе исследование было распространено на концентрационный ряд $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ (от 0.01 до 2.47 вес.% Mn в шихте). Измерялись спектры излучения, возбуждения стационарной люминесценции и фосфоресценции образцов, возбуждаемых монохроматической ВУФ радиацией с энергией квантов до 14 eV при 293 K и до 12 eV при 85 K.

Природа основных полос люминесценции наших объектов была установлена ранее: при 2.5 eV излучают Mn^{2+} -центры (переход ${}^4G \rightarrow {}^6S$ [8,9]), при 4.4 eV — релаксированные экситоны со структурой $V_k e^-$ [17]. При возбуждении матрицы рост концентрации примеси приводит к естественному перераспределению энергии в пользу Mn^{2+} -центров; в случае межзонного возбуждения скорость этого перераспределения намного выше, чем в случае фотосоздания экситонов.

Обнаруженные узкие полосы возбуждения свечения Mn^{2+} -центров при 7.9 и 8.6 eV приписаны частично запрещенным фотопереходам электронов из основного состояния 6S , расщепленного кристаллическим полем матрицы на два подуровня ($10Dq = 0.71$ eV по данным [9]), на высоко возбужденное состояние, соответствующее терму 6D свободного иона Mn^{2+} (переходы типа $3d^5 \rightarrow 4d^4 4s$).

В области 9.1–10.3 eV обнаружена широкая полоса возбуждения Mn^{2+} -центров, интерпретированная как фотосоздание околоактиваторных D -возбуждений. Оба компонента D -полосы, имеющие максимумы при ~ 9.4 eV (D_1) и ~ 10.1 eV (D_2), приписаны переходам с фотопереносом заряда. Используя идеологию работы [26], фотосоздание D -возбуждений можно качественно представить как переход $F(2p^6)\text{Mn}(3d^5) \rightarrow \text{Mn}(3d^5 4s)F(2p^5)$, т.е. как разрешенный переход электрона из уровней, отщепленных под влиянием примесного иона от потолка валентной зоны, на свободную орбиталь центра Mn^{2+} .

Из предварительного сопоставления каналов транспорта энергии в $\text{CaF}_2:\text{Mn}$ заключено, что наивысшей эффективностью обладает следующий рекомбинационный процесс: сначала ионы Mn^{2+} захватывают электроны (Mn^+ -центры подробно изучены в [2,16,32]), затем с образовавшимися кулоновскими центрами эффективно рекомбинируют дырки (V_k -центры в CaF_2 подвижны как минимум при $T > 130$ K [17]). Возникающие при этом D -состояния частично распадаются с излучением (люминесценция Mn^{2+} -центров), частично безызлучательно (генерация F_A (Mn)-центров, изученных в [13,14,16], и уход H -центров).

Авторы благодарят А.А. Эланго за обсуждение результатов работы.

Список литературы

- [1] M.D. Agrawal, K.V. Rao. Phys. Stat. Sol. **A3**, 1, 153 (1970).
- [2] D.W. McMaster, B. Jassemnejad, S.W.S. McKeever. J. Phys. D: Appl. Phys. **20**, 3, 1182 (1987).
- [3] B. Jassemnejad, R.J. Abbundi, M.D. Brown, S.W.S. McKeever. Phys. Stat. Sol. **A108**, 2, 753 (1988).
- [4] S.C. Sen, H.N. Bose. Z. Phys. **201**, 4, 368 (1967); J.L. Patel, B.C. Cavenett, J.J. Davies, W.E. Hagston. Phys. Rev. Lett. **33**, 27, 1300 (1974).
- [5] V.E. Bozhevolnov, L.N. Ivanov, V.K. Kozlov, V. Voronov, Yu.P. Timofeev, V.V. Karelin. Phys. Stat. Sol. **B78**, 2, 483 (1976).
- [6] M. Mizuguchi, H. Hosono, H. Kawazoe, T. Ogawa. J. Vac. Sci. Technol. **A16**, 5, 3052 (1998).
- [7] V. Denks, A. Maarooos, V. Nagirnyi, T. Savikhina, V. Vassiltzenko. J. Phys. C: Condens. Matt. **11**, 15, 3115 (1999).
- [8] P.J. Alonso, R. Alcala. J. Lumin. **22**, 2, 321 (1981).
- [9] A.C. Lewandowski, T.M. Wilson. Phys. Rev. **B50**, 5, 2780 (1994).
- [10] A. Lira, A. Mendez, L. Dagdug, H. Murrieta S., U. Caldino G. Phys. Stat. Sol. **B212**, 1, 199 (1999).
- [11] Н.Е. Лущик, Х.А. Соовик. В сб.: Спектроскопия кристаллов / Отв. ред. С.В. Грум-Гржимайло, Б.С. Скоробогатов, П.П. Феофилов, В.И. Черепанов. Наука, М. (1970). С. 258.
- [12] R.K. Bagai, A.V.R. Warriar. Phys. Stat. Sol. **B73**, 2, K123 (1976).
- [13] J.F. Rhodes, R.J. Abbundi, D.W. Cooke, V.K. Mathur, M.D. Brown. Phys. Rev. **B31**, 8, 5393 (1985).
- [14] A.C. Lewandowski, T.M. Wilson. Phys. Rev. **B52**, 1, 100 (1995).
- [15] R.C. Palmer, E.F. Blase. Patent USA N 3282855, 01.11.1966.
- [16] P.J. Alonso, R. Alcala. J. Lumin. **21**, 2, 147 (1980).
- [17] K.S. Song, R.T. Williams. Self-Trapped Excitons. Springer-Verlag, N. Y.–Berlin–Heidelberg (1993).
- [18] S.W.S. McKeever, B. Jassemnejad, J.F. Landreth. J. Appl. Phys. **60**, 3, 1124 (1986).
- [19] E. Radzhabov, P. Figura. Phys. Stat. Sol. **B136**, 1, K155 (1986); Е.А. Раджабов. Оптика и спектроскопия **65**, 3, 1091 (1988).
- [20] А.Н. Таращан. Люминесценция минералов. Наук. думка, Киев (1978). 296 с.
- [21] R. Rauch, R. Reiomann, G. Schwotzer. Phys. Stat. Sol. **A23**, 1, 69 (1974).
- [22] A. Bohun, L. Roscovcova, M. Svantner, I. Foldvari. Czech. J. Phys. **B28**, 7, 795 (1978).
- [23] В.А. Архангельская, Н.Е. Лущик, В.М. Рейтеров, Х.А. Соовик, Л.М. Трофимова. Оптика и спектроскопия **43**, 4, 708 (1979).
- [24] В.А. Архангельская, В.М. Рейтеров, Л.М. Трофимова. ЖПС **32**, 1, 103 (1980).
- [25] R. Rauch, E. Liebold. Phys. Stat. Sol. **A64**, 2, K165 (1981).
- [26] R.S. Knox. Phys. Rev. **115**, 5, 1095 (1959).
- [27] E. Vasilchenko, N. Lushchik, Ch. Lushchik. J. Lumin. **5**, 2, 117 (1972).
- [28] N.C. Amaral, B. Maffeo, D. Guenzburger. Phys. Stat. Sol. **B117**, 1, 141 (1983).
- [29] Ч.Б. Лущик, А.Ч. Лущик. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. Наука, М. (1989). 264 с.
- [30] P.J. Call, W. Hayes, J.P. Stott, A.E. Hughes. J. Phys. **C7**, 14, 2417 (1974).
- [31] T. Tomiki, T. Miyata. J. Phys. Soc. Jap. **27**, 3, 658 (1969).
- [32] R. Alcala, P.J. Alonso, G. Lalinde, A. Carretero. Phys. Stat. Sol. **B98**, 1, 315 (1980); P.J. Alonso, V.M. Orera, R. Alcala. Phys. Stat. Sol. **B99**, 2, 585 (1980).
- [33] Atomic Energy Levels / Ed. by Ch.E. Moore. Vol. 2. Nat. Bureau Standards, Washington (1952). P. 37.
- [34] T. Tsuboi, S. Sakoda. Phys. Rev. **B22**, 10, 4972 (1980).
- [35] Г.С. Завт, Н.Н. Кристофель. УФЖ **19**, 2, 203 (1974).
- [36] А.М. Стоунхэм. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. Мир, М. (1978). 357 с.
- [37] C.R.A. Catlow. J. Phys. Chem. Sol. **38**, 10, 1131 (1977).
- [38] H.J. Fuchs, W. Karthe, S. Borner. Phys. Stat. Sol. **B118**, 1, 211 (1983).
- [39] Б.П. Соболев, З.И. Жмурова, В.В. Карелин, Е.А. Кривандина, П.П. Федоров, Т.М. Туркина. В сб.: Рост кристаллов / Отв. ред. Х.С. Багдасаров, Э.Л. Лубе. Т. 16. Наука, М. (1988). С. 58.
- [40] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. Изв. вузов. Физика **11**, 94 (1996).
- [41] А.А. Раддиг, Б.М. Смирнов. Справочник по атомной и молекулярной физике. Атомиздат, М. (1980). 240 с.
- [42] Ч.Б. Лущик, Р.И. Гиндина, Н.Е. Лущик, М.М. Тайиров, К.Ш. Шункеев. Труды Ин-та физ. АН ЭССР **53**, 146 (1982).
- [43] Ч.Б. Лущик, Е.А. Васильченко, А.Ч. Лущик, Н.Е. Лущик, М.М. Тайиров. Труды Ин-та физ. АН ЭССР **54**, 5 (1983).