

02

Перенос заряда и центры F-типа в щелочно-земельных фторидах, активированных ионами Cd^{2+} или Zn^{2+}

© А.В. Егранов, Р.Ю. Шендрик, Т.Ю. Сизова

Институт геохимии им. А.П. Виноградова СО РАН,
664033 Иркутск, Россия

e-mail: alegra@igc.irk.ru

Поступила в редакцию 22.01.2020 г.

В окончательной редакции 13.03.2020 г.

Принята к публикации 20.05.2020 г.

Изучены спектры фотолюминесценции примесных центров, содержащих анионную вакансию $\text{Cd}^{+}v_a$ или $\text{Zn}^{+}v_a$ в щелочно-земельных фторидах. Сравнение со спектрами люминесценции фотохромных центров (PC), которые можно рассматривать как возмущенные F-центры, показывает, что свечение центров $\text{Cd}^{+}v_a$ или $\text{Zn}^{+}v_a$ похоже на люминесценцию F-центров и, следовательно, связано с переносом заряда с примесного иона на анионную вакансию.

Ключевые слова: люминесценция, щелочно-земельные фториды, центры окраски.

DOI: 10.21883/OS.2020.10.50015.11-20

1. Введение

Кристаллы щелочно-земельных фторидов, которые не были намеренно легированы примесями, гораздо менее подвержены радиационному окрашиванию при комнатной температуре, чем большинство щелочно-галогенидных кристаллов. Нелегированные кристаллы CaF_2 и SrF_2 могут окрашиваться рентгеновскими лучами гораздо легче при 77 К, чем при комнатной температуре, но эффективность окрашивания, особенно в случае CaF_2 , намного меньше, чем в большинстве щелочных галогенидов. При длительном рентгеновском облучении чистых кристаллов CaF_2 при 20 К наблюдался только слабый спектр автолокализованных дырок; но не обнаружено поглощения F-центров [1]. В щелочно-земельных фторидах радиационное дефектообразование происходит в анионной подрешетке.

Однако легирование кристаллов некоторыми ионами двухвалентных переходных металлов, такими как Cd^{2+} , Zn^{2+} [2–4], или некоторыми трехвалентными ионами редкоземельных катионов, такими как Y, La, Ce, Gd, Tb, Lu [5–8], приводит к образованию примесного дефекта, который содержит анионную вакансию. То есть легирование некоторыми катионами увеличивает эффективность образования радиационных дефектов в анионной подрешетке, и механизмы образования таких дефектов могут быть различными. Мы рассмотрели некоторые возможности такого радиационного дефектообразования ранее [2–8].

По-видимому, подобные процессы могут происходить в кристаллах, легированных одновалентными примесными ионами, но для них это не так однозначно, так как при вхождении этих ионов в кристаллы рядом с примесным ионом образуется анионная вакансия для компенсации избыточного заряда. Хорошо известно,

что кристаллы щелочно-земельных фторидов, легированные щелочными металлами или ионами кислорода с компенсирующими анионными вакансиями, эффективно радиационно окрашиваются и имеют ярко выраженные полосы поглощения [9,10]. Однако в некоторых случаях в кристаллах, легированных двухвалентными или трехвалентными катионными примесными ионами и не содержащими дополнительных анионных вакансий, эффективность окраски при облучении ничуть не хуже, чем в случае с компенсирующими анионными вакансиями.

В предыдущих работах [2,3,4,11] радиационно-индуцированные одновалентные Cd^{+} и Zn^{+} ионы были изучены в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Обнаружены три типа одновалентных центров Cd^{+} и Zn^{+} с различной симметрией ближайшего окружения. Для центров в кубической симметрии наблюдается одна полоса поглощения. Центры с точечной симметрией C_{3v} имеют две полосы поглощения с примерным соотношением интенсивностей 1:2. На основании измерений спектров поглощения и температурных зависимостей образования этих центров, а также данных ЭПР для $\text{BaF}_2\text{—Cd}$ [4] была предложена модель центра, в которой ион одновалентного кадмия или цинка находится вблизи анионной вакансии ($\text{Cd}^{+}v_a$ или $\text{Zn}^{+}v_a$). Центры с симметрией C_{2v} имеют три полосы возбуждения люминесценции с примерно равными интенсивностями и по нашему мнению также содержат анионные вакансии.

Ранее [5–7] было предложено, что образование фотохромных центров PC^{+} связано с конфигурационной нестабильностью основного d_1 -состояния двухвалентного редкоземельного иона, поскольку его основное состояние локализовано в зоне проводимости. То есть химическая нестабильность двухвалентных соединений для этих ионов приводит к образованию центров PC^{+} , которые можно представить в виде двухвалентного

иона вблизи анионной вакансии в щелочно-земельных фторидах. Перенос электрона с двухвалентного редкоземельного иона на анионную вакансию приводит к образованию центров PC (центр PC — F-центр вблизи трехвалентного редкоземельного иона).

В данной работе изучалось свечение примесных центров, в состав которых входит анионная вакансия. Из-за присутствия анионной вакансии можно ожидать, что эти примесные центры будут иметь свойства, подобные свойствам F- (электрон, захваченный анионной вакансией) и F-подобных центров.

2. Техника эксперимента

Кристаллы щелочно-земельных фторидов, легированные редкоземельными ионами (La, Lu) или ионами переходных металлов Cd^{2+} и Zn^{2+} , а также одновалентными ионами натрия, были выращены методом Бриджмена–Стокбаргера в графитовом тигле из расплава в инертной атмосфере. Так как примесь фтористого кадмия обычно используется при выращивании фторидных кристаллов для предотвращения образования кислородных примесей и при выращивании вылетает, то выращивание приходилось производить под затвором из собственного расплава для предотвращения улетучивания примеси кадмия, цинка или натрия из расплава.

Радиационную окраску проводили с использованием рентгеновской трубки с Pd-анодом при 30 mA, 40 kV и времени облучения не более 60 min. Спектры поглощения были получены с использованием спектрофотометра Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR.

Измерения фотолюминесценции (ФЛ) были проведены при возбуждении ксеноновой дуговой лампой высокого давления ДКШ-150 через монохроматор МДР-2 при 80 и 300 K в вакуумном криостате. Спектры люминесценции измерялись с использованием двойного монохроматора СДЛ-1 (ЛОМО) с решеткой 300 lines/mm, фотоумножителя ФЭУ-83 с фотокатодом Ag–O–Cs (фотокатод S1) и счетчика фотонов. Спектры люминесценции не корректировались на спектральную чувствительность канала детектирования и ФЭУ. Спектры возбуждения ФЛ корректировали путем деления необработанного люминесцентного сигнала от образцов на опорный сигнал возбуждающего света.

3. Результаты

На рис. 1,2 приведены спектры люминесценции и возбуждения центров Cd^{+v_a} и Zn^{+v_a} в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Спектры возбуждения хорошо совпадают со спектрами поглощения для этих центров (по крайней мере, для центров Cd^{+v_a}). В кристаллах со сравнимыми концентрациями центров Cd^{+v_a} и Zn^{+v_a} интенсивность люминесценции Cd^{+v_a} значительно превышает интенсивность люминесценции центров Zn^{+v_a} .

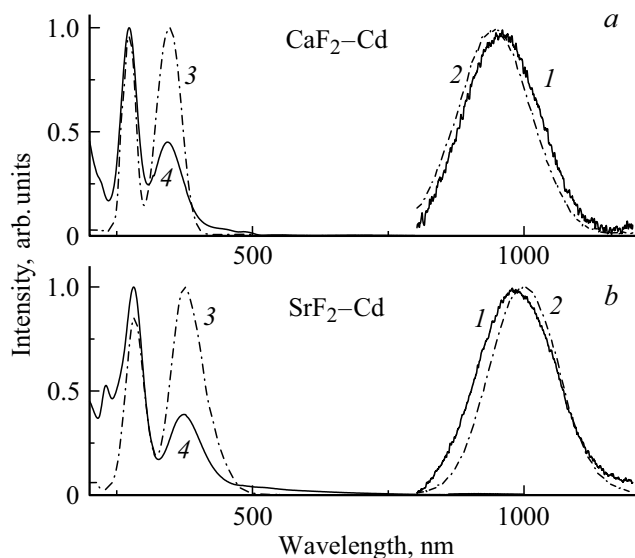


Рис. 1. Спектры люминесценции при 300 K (1) и 80 K (2), возбуждения при 80 K (3) и поглощения при 300 K (4) центров Cd^{+v_a} в кристаллах CaF_2 (a) и SrF_2 (b).

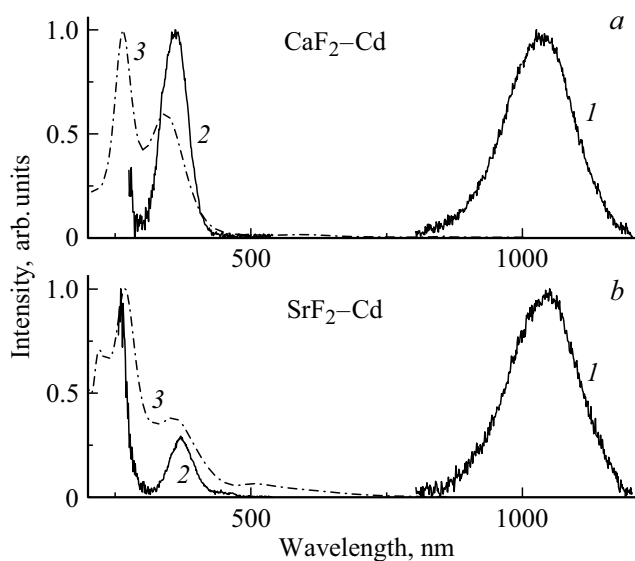


Рис. 2. Спектры люминесценции при 80 K (1), возбуждения при 80 K (2) и поглощения при 300 K (3) центров Zn^{+v_a} в кристаллах CaF_2 (a) и SrF_2 (b).

Все полосы излучения этих центров расположены в районе $1 \mu m$, при этом центры Zn^{+v_a} имеют более длинноволновую люминесценцию, чем центры Cd^{+v_a} . В кристаллах BaF_2-Cd люминесценция центров Cd^{+v_a} не была достоверно получена, хотя слабая люминесценция около $1 \mu m$ наблюдается при лазерном возбуждении при 405 nm. Однако аналогичная люминесценция наблюдалась ранее в нелегированных кристаллах [12].

Наблюдается большой стоксов сдвиг — более 2 eV. Хотя изученная ранее люминесценция $Cd^{+}(C_{2v})$ и $Zn^{+}(C_{2v})$ также имела значительный стоксов сдвиг

(более 2 eV) [2,3,4] и центры также содержат анионную вакансию, эта люминесценция очень похожа на свечение F-центра. В состав этого центра входит анионная вакансия, что делает такую интерпретацию вполне возможной. Нет достоверных данных о люминесценции одиночных (возмущенных или невозмущенных) F-центров. Существующие данные являются противоречивыми и фрагментарными.

В работе [12] наблюдалась люминесценция около $1\mu\text{m}$, которую авторы связывают с излучением единичных невозмущенных F-центров. Авторы отмечают, что эта работа, по-видимому, является первой по люминесценции беспримесных F-центров. Однако люминесценция возбуждалась в полосах, не связанных с F-центрами 550 и 634 nm в CaF_2 и SrF_2 соответственно, что похоже на возбуждение PC (Y)-центров. С другой стороны, наличие нулевых фононных линий не соответствует ни F-центрам, ни PC-центрам, поскольку стоксов сдвиг слишком велик для этих центров. Нуль-фононные линии, по-видимому, принадлежат F-агрегатным центрам [13].

По-видимому, экспериментальные данные по люминесценции фотохромных PC-центров следует считать более достоверными. В нашей предыдущей работе [7] предложена модель PC-центра в виде F-центра вблизи трехвалентного редкоземельного иона, основанная на исследовании нестабильности некоторых двухвалентных редкоземельных ионов в кристаллах CaF_2 и SrF_2 . Ранее подобная модель была предложена Горлич с соавторами [14].

Свечение фотохромных PC-центров наблюдалось с максимумами $1.32\mu\text{m}$ для $\text{CaF}_2\text{-Y}$ и $1.46\mu\text{m}$ для кристаллов $\text{SrF}_2\text{-Y}$ при 86 K [14], с максимумами $1.15\mu\text{m}$ при 300 K [15,16] и 995 nm в $\text{CaF}_2\text{-La}$ при 80 K [17], в районе $1\mu\text{m}$ для $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ [18]. На рис. 3 приведены спектры излучения и возбуждения PC-центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ и спектры люминесценции в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-La}$. Спектр возбуждения для кристаллов $\text{CaF}_2\text{-La}$ не был получен, поскольку центры PC легко обесцвечиваются с образованием PC^+ -центров. В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ PC^+ -центры нестабильны при комнатной температуре и термически превращаются в PC-центры.

Сравнение спектров излучения PC-центров с данными, полученными для центров Cd^+v_a и Zn^+v_a в кристаллах CaF_2 и SrF_2 , показывает, что спектры схожи и, по-видимому, оба типа центров связаны с люминесценцией F-подобных центров. В предыдущих работах [2,3] сообщалось о люминесценции при 1.7 eV, возбуждаемой в полосах поглощения центров Cd^+v_a в кристаллах CaF_2 . На первый взгляд этот результат может противоречить представленным здесь данным. Тем не менее было обнаружено, что эта люминесценция также возбуждается около 600 nm, что очень похоже на люминесценцию возмущенных центров F_{2A}^+ [19,20]. Однако эти возмущенные центры F_{2A}^+ не связаны с щелочным металлом, а возмущены примесью кадмия.

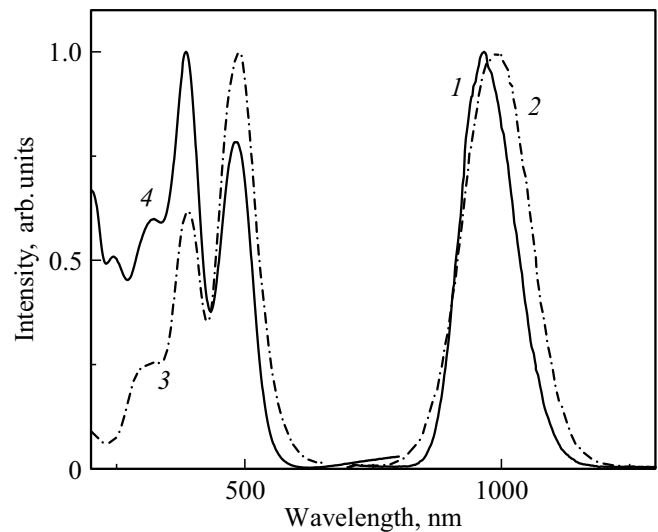


Рис. 3. Спектры люминесценции при 80 K (1), (2), возбуждения при 300 K (3) и поглощения при 300 K (4) PC-центров в $\text{CaF}_2\text{-Lu}$ (1, 3, 4) и $\text{CaF}_2\text{-La}$ (2).

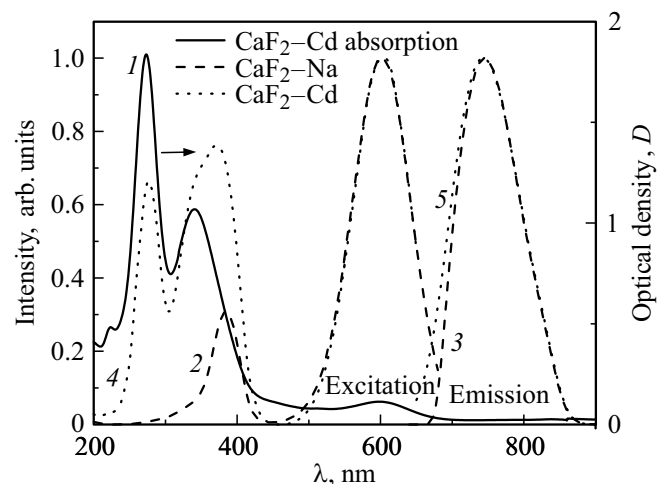


Рис. 4. Спектры поглощения (1), возбуждения (2, 4) и свечения (3, 5) кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ (4, 5) и $\text{CaF}_2\text{-Na}$ (2, 3) при 300 K, окрашенных рентгеновским излучением при комнатной температуре.

Спектры свечения и возбуждения F_{2A}^+ в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ похожи на спектры свечения и возбуждения $\text{F}_{2A}^+(\text{Na})$ центров в $\text{CaF}_2\text{-Na}$ (рис. 4). Тем не менее существует принципиальное различие в температурной зависимости люминесценции этих центров. Обнаружено, что при 80 K люминесценция центров $\text{F}_{2A}^+(\text{Cd}^+)$ в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ исчезает. Это очень необычно для центров F_{2A}^+ и пока не понятна причина такого поведения. Несмотря на то, что в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Cd}$ нет компенсирующих дефектов, таких как анионная вакансия вблизи щелочного иона в щелочно-земельных фторидах, образование агрегатных F-центров происходит при радиационном окрашивании.

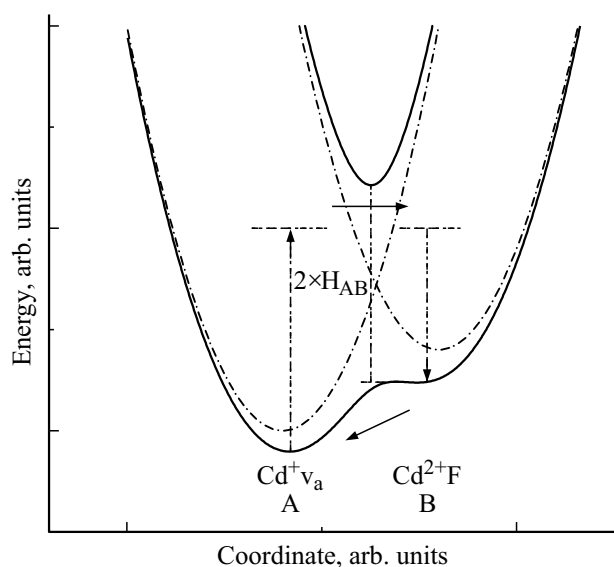


Рис. 5. Энергии начального (левая парабола, $Cd^{+}v_a$ -(A), штрихпунктир) и конечного (правая парабола, $Cd^{2+}F$ -(B), штрихпунктир) адиабатических состояний, нижнее и верхнее (сплошные кривые) адиабатические состояния асимметричной смешанной валентной системы в зависимости от координаты реакции. H_{AB} — матричный элемент электронной связи между двумя адиабатическими состояниями. Вертикальные стрелки показывают возбуждение и излучение.

4. Обсуждение

Центры $Cd^{+}v_a$ и $Zn^{+}v_a$ представляют собой систему с двумя энергетическими ямами, между которыми в принципе может происходить перенос заряда. Такие системы были исследованы и проанализированы в химии при изучении процессов с переносом заряда (в основном в приближении гармонических ям). Поэтому оба комплекса могут быть представлены с использованием квазиклассической модели Маркуса для переноса электронов с асимметричными энергетическими ямами [21,22]. Асимметрия возникает из-за того, что Cd^{+} или Zn^{+} является более глубокой ловушкой (более чем на 1 eV) по сравнению с F-центрами (рис. 5).

В классификации Робина и Дея [21,22] смешанные валентные системы характеризуются как классы I, II или III в зависимости от величины электронного взаимодействия между окисленными и восстановленными компонентами — от почти нулевого взаимодействия (класс I) до умеренного (класс II) и очень сильной электронной связи (класс III). Свойства систем класса I по сути являются свойствами отдельных не связанных между собой частей. Системы класса II имеют новые оптические и электронные свойства в дополнение к свойствам отдельных частей комплекса. Однако взаимодействие между частями довольно слабое, так как системы класса II имеют локализованный заряд и могут быть описаны с помощью потенциалов с двумя ямами. В системах класса III взаимодействие донорных и ак-

цепторных узлов настолько велико, что два отдельных минимума больше не видны, а поверхность энергии имеет один минимум. Электрон делокализован, и система имеет свои уникальные свойства.

Классификация Робина и Дея оказалась весьма удачной, и большинство изученных до сих пор окислительно-восстановительных систем легко классифицируются как класс II. Однако ситуация становится намного сложнее, когда система демонстрирует граничное поведение класса II/III. Такие „почти делокализованные“ системы смешанной валентности трудно охарактеризовать. Системы $Cd^{+}v_a$ или $Zn^{+}v_a$ можно отнести к системе, демонстрирующей граничное поведение класса II/III или даже класса III из-за сильной асимметрии компонентов. Полосы поглощения хорошо описываются переходами в одновалентных ионах Cd^{+} или Zn^{+} с симметрией C_{3v} . То есть одновалентный ион довольно хорошо локализован. Однако возбуждение одновалентного иона приводит к люминесценции, что с большой вероятностью можно отнести к люминесценции F-центров.

Подтверждением того, что системы $Cd^{+}v_a$ или $Zn^{+}v_a$ можно отнести к классу III, могут служить свойства центров F_2^{+} (электрон, локализованный в двух анионных вакансиях), которые также являются системой с двумя ямами, но с симметричными комплексами. В этом случае электрон принадлежит всей системе, что указывает на большое значение элемента матрицы электронной связи H_{AB} . С другой стороны, представляется, что в кристаллах NaCl–Mg двухямную систему можно отнести к классу II. Наблюдалось устойчивое состояние примеси вблизи анионной вакансии (Mg^0v_a). Перенос электрона с примесного иона на анионную вакансию приводит к образованию стабильного F-возмущенного центра (F_A (Mg^{+})) [23].

Следовательно, при оптическом возбуждении центров $Cd^{+}v_a$ (или $Zn^{+}v_a$) электрон переносится на анионную вакансию (на возбужденные уровни F-центра). Излучательный переход в основное состояние сопровождается люминесценцией F-центра с образованием комплекса $Cd^{2+}F$. Однако длительное возбуждение в полосах поглощения одновалентных ионов $Cd^{+}v_a$ (или $Zn^{+}v_a$) не сопровождается уменьшением интенсивности свечения. Следовательно, комплекс $Cd^{2+}F$ нестабилен, и последующий переход электрона в примесный ион происходит с образованием центров $Cd^{+}v_a$.

Попытка получить комплекс $Cd^{2+}F$ при 7K путем обесцвечивания в полосах поглощения центров $Cd^{+}v_a$ в кристаллах CaF_2 –Cd не увенчалась успехом.

5. Заключение

Исследованы радиационно наведенные одновалентные ионы Cd^{+} и Zn^{+} в кристаллах щелочно-земельных фторидов. Наблюдаются три типа одновалентных центров Cd^{+} и Zn^{+} , различающихся симметрией ближайшего окружения. В кубической симметрии центры имеют

одну полосу поглощения, но свечения этих центров обнаружить не удалось. Люминесценция наблюдается только для центров с одной или двумя анионными вакансиями в ближайшем окружении одновалентного примесного иона с более низкой симметрией. Наличие большого стоксова сдвига и сходство спектров люминесценции $Cd^{+}v_a$ и $Zn^{+}v_a$ с люминесценцией РС-центров, которые являются F-центрами вблизи трехвалентного редкоземельного иона, указывает на то, что ФЛ центров $Cd^{+}v_a$ или $Zn^{+}v_a$ обусловлена свечением возмущенного F-центра.

Благодарности

Работа выполнена с использованием научного оборудования ЦКП „Изотопно-геохимических исследований“ ИГХ СО РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания согласно проекту IX.125.3.2 (0350-2019-002).

Конфликт интересов

У авторов нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Bessent R., Hayes W., Hodby J. Smith P.H. // Proc. Roy. Soc. London. A. 1969. V. 309. N 1496. P. 69.
- [2] Egranov A.V., Radzhabov E.A., Ivashechkin V.F., Semenov M.A., Vasil'eva I.E. // J. Phys.: Cond. Matt. 2008. V. 20. P. 465213.
- [3] Егранов А.В., Раджабов Е.А., Непомнящих А.И., Ивашечкин В.Ф., Васильева И.Е. // ФТТ. 2008. Т. 50. № 9. С. 1672; Egranov A.V., Radzhabov E.A., Nepomnyashchikh A.I., Ivashechkin V.F., Vasil'eva I.E. // Phys. Sol. St. 2008. V. 50. P. 1740.
- [4] Egranov A.V. // Phys. Stat. Sol. B. 2014. V. 251. P. 1596.
- [5] Egranov A.V., Sizova T.Yu. // J. Phys. Chem. Sol. 2013. V. 74. P. 530.
- [6] Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Шендрик Р.Ю., Смирнова Н.А. // Известия РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 304; Egranov A.V., Sizova T.Yu., Shendrik R.Yu., Smirnova N.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2015. V. 79. P. 280.
- [7] Egranov A.V., Sizova T.Yu., Shendrik R.Yu., Smirnova N.A. // J. Phys. Chem. Sol. 2016. V. 90. P. 7.
- [8] Егранов А.В., Сизова Т.Ю., Козловский В.А. // Известия РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1187; Egranov A.V., Sizova T.Yu., Kozlovskiy V. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. 2017. V. 81. P. 1069.
- [9] Scouler W., Smakula A. // Phys. Rev. 1960. V. 120. P. 1154.
- [10] Rauch R., Reimann R., Schwotzer G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1974. V. 23. P. 69.
- [11] Nepomnyashchikh A.I., Radzhabov E.A., Egranov A.V., Ivashechkin V.F., Istomin A.S., Kurobori T. // Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A. 2005. V. 537. P. 27.
- [12] Gorlich P., Karras H., Kotitz G., Rauch R. // Phys. Stat. Sol. 1968. V. 25. P. K15.
- [13] Rauch R., Senff I. // Phys. Stat. Sol. (a). 1974. V. 26. P. 537.
- [14] Gorlich P., Karras H., Kotitz G., Rauch R. // Phys. Stat. Sol. (b). 1968. V. 27. P. 109.
- [15] Ter-Mikirtychev V.V. // Sol. St. Las. VII. 1968. V. 3265. P. 91.
- [16] Ter-Mikirtychev V.V. // Advances in Solid State Lasers, OSA. 1998. P. CS11.
- [17] Kotitz G., Mothes H., Persch G., Rauch R., Schwotzer G. // Phys. Stat. Sol. (a). 1975. V. 32. P. 371.
- [18] Shendrik R.Yu., Myasnikova A.S., Sizova T.Yu., Radzhabov E.A. // Radiation Measur. 2016. V. 90. P. 127.
- [19] Arkhangelskaya V., Fedorov A., Feofilov P. // Opt. Commun. 1979. V. 28. P. 87.
- [20] Tijero J., Jaque F. // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 3832.
- [21] Robin M.B., Day P. // Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry. V. 10. Academic Press, 1968. P. 247.
- [22] Brunshwig B.S., Creutz C., Sutin N. // Chem. Soc. Rev. 2002. V. 313. P. 168–184.
- [23] Егранов А.В., Непомнящих А.И. // Опт. и спектр. 1982. Т. 53. № 5. С. 954; Egranov A.V., Nepomnyashchikh A.I. // Opt. Spectrosc. 1982. V. 53. P. 572.