

УДК 535.37, 535.343, 535.548

В.В. ПОЛОГРУДОВ, Р.Ю. ШЕНДРИК, А.П. РЕДИНА

ФОСФОРЕСЦЕНЦИЯ ФТОРИДА КАЛЬЦИЯ С ПРИМЕСЯМИ КИСЛОРОДА И ДВУХВАЛЕНТНОГО ЕВРОПИЯ, ВОЗБУЖДАЕМАЯ В ДЛИННОВОЛНОВОЙ ПОЛОСЕ ПОГЛОЩЕНИЯ АКТИВАТОРА

В кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ со значительной концентрацией ионов Eu^{2+} ($\sim 10^{19} \text{ см}^{-3}$) при возбуждении излучением азотного лазера ($h\nu = 3,68 \text{ эВ}$, $P < 10^3 \text{ Вт/см}^2$) обнаруживается длительное послесвечение простирающееся в секундную область времен. Высокотемпературная обработка в воздушной атмосфере, заканчивающаяся закаливанием образца, приводит к увеличению интенсивности фосфоресценции. Затухание свечения не является экспоненциальным. Полученные результаты, свидетельствующие о делокализации электрона при малоэнергетичном возбуждении (примеси), рассматриваются как свидетельство наличия нерелаксированных электронных состояний обширных размеров, участвующих в формировании эксимероподобной молекулярной связи между пространственно разделенными дефектами.

Авторы [1] помещают первое возбужденное состояние ионов Eu^{2+} в CaF_2 , накладывающийся на зону проводимости. Такая трактовка не может быть приемлемой, поскольку в области прозрачности кристалла, соответствующей зоне запрещенных энергий, наиболее близко расположенное к зоне проводимости примесное состояние отстоит от нижнего, как правило, на несколько электронвольт, и для электрона, поглотившего квант энергии, соответствующий низшему возбужденному состоянию, вероятность выхода в зону проводимости непосредственно с уровня возбуждения практически отсутствует. Погружение в запрещенную зону на 1 эВ, даже в предположении равенства частоты локальных колебаний частоте колебаний решетки, уменьшает вероятность термического выброса на 16 десятичных порядков. В $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ первое возбужденное состояние расположено ниже следующего примерно на 2 эВ и не менее чем на 3,5 эВ от более высокоэнергетичного [2].

Экспериментальные результаты

В работе использовались кристаллы $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$, содержащие порядка 10^{19} см^{-3} ионов Eu^{2+} . Возбуждение осуществлялось излучением азотного лазера ЛГИ-21 ($h\nu = 3,68 \text{ эВ}$, $P < 10^3 \text{ Вт/см}^2$). Спектры свечения прослежены в режиме автоматической записи как в момент возбуждения, так и спустя 150 мкс в диапазоне температур 78–400 К. Прослежены кинетика затухания длительного послесвечения в минутном диапазоне времен, а также кривые термовысвечивания, наведенного лазерным излучением.

При комнатной температуре люминесценция ионов Eu^{2+} имеет максимум при $\lambda_m = 426 \text{ нм}$ и содержит два компонента – экспоненциально затухающий в микросекундном диапазоне времен (флуоресценция) и неэкспоненциально затухающий, простирающийся в минутную область времен (фосфоресценция, рис 1). Быстрое охлаждение возбужденного кристалла ведет к резкому уменьшению интенсивности фосфоресценции. Спектральные составы флуоресценции и фосфоресценции идентичны. Закалка кристаллов от 800 °С приводит к увеличению длительности фосфоресценции и увеличению интенсивности фосфоресценции в точке 5 с после прекращения возбуждения. Возбуждение кристалла при низкой температуре квантами с $h\nu = 3,68 \text{ эВ}$ ведет при последующем нагревании к термолюминесценции (ТЛ) ионов Eu^{2+} в пиках с максимумами при 100, 120, 260 и

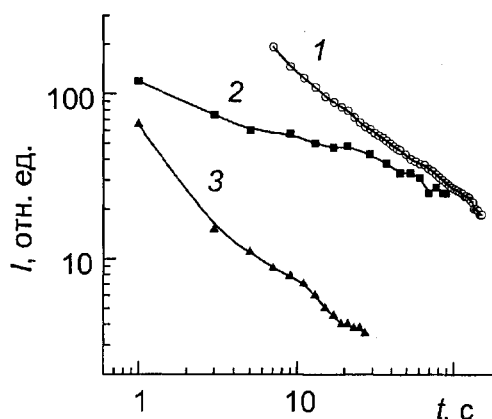


Рис. 1. Затухание фосфоресценции при комнатной температуре для кристаллов с разной концентрацией ионов Eu^{2+} . Коэффициенты поглощения в максимуме полосы поглощения активатора: кр. 1 – 100 см^{-3} , кр. 2 – 160 см^{-3} , кр. 3 – 700 см^{-3}

360 К (рис. 2, кривые 1). Корреляция ТЛ с термодеполяризацией (ТДП), наводимой лазерным илучением при низкой температуре [3], отсутствует (рис. 2, кривая 2).

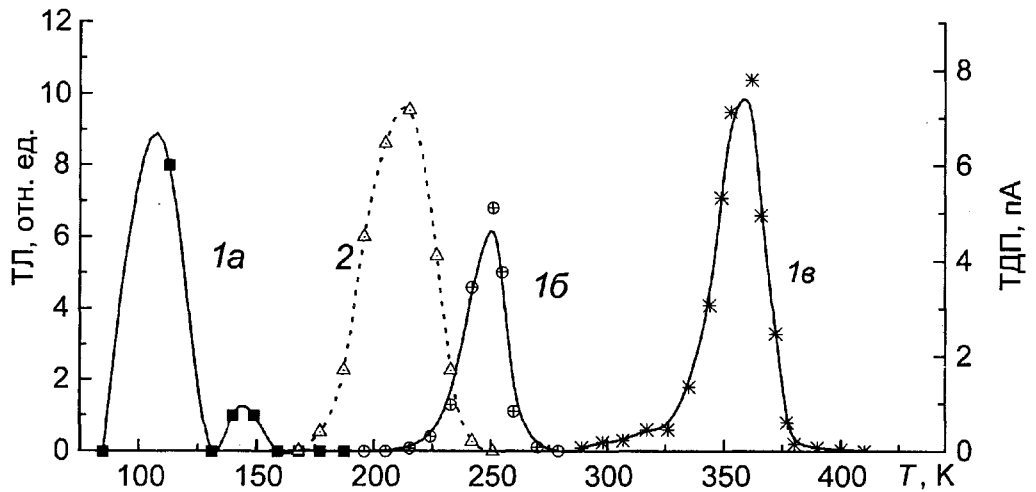


Рис. 2. Термолюминесценция: кр. 1а – реальные значения, кр. 1б – реальные значения, делённые на 100, кр. 1в – реальные значения, делённые на 10); термодеполяризация – кр. 2

Обсуждение результатов

Из представленных экспериментов видно, что при резонансном возбуждении ионов Eu^{2+} имет место перенос электронов с ионов Eu^{2+} на различного типа пространственно удаленные центры захвата. Об этом однозначно свидетельствуют наводимая в полосе поглощения термолюминесценция, длительный неэкспоненциально затухающий компонент свечения, спектральные состав которых совпадают с излучением Eu^{2+} -ионов, а также возбуждаемая фотопроводимость [3].

Отсутствие корреляции между пиками ТЛ и электронной термодеполяризации показывает, что перенос электрона, приводящий к ТЛ, не связан с выходом в зону проводимости, т.е. он является подзонным.

Рассматриваемые явления по характеру проявлений стоят в одном ряду с теми, которые разного типа соединениях получили названия межпримесной излучательной рекомбинации [7] люминесценции донорно-акцепторных пар [8], туннельной люминесценции [9] и регистрировались преимущественно при воздействии на кристаллы излучений, ионизирующих кристаллическую решетку. Резонансное, внутрицентровое возбуждение [3–6] позволило конкретизировать стадии делокализации, а именно выявить непричастность к фотопереносу в момент возбуждения туннельного процесса [4] и выяснить, что осуществляется он за время, меньшее времени жизни электрона в возбужденном состоянии. Принципиально важным является признание того факта, что размер электронных состояний может быть чрезвычайно большим. Согласно оценке [4], средний радиус нерелаксированного заселяемого состояния центра захвата, образованного таллием в иодистом цезии, составляет при комнатной температуре 190 \AA (~ 40 постоянных решетки). Ранее классический способ описания электрона как частицы за пределами узла кристаллической решетки занимаемого рассматриваемым дефектом, обуславливался представлением о сильном электрон-фононном взаимодействии. В настоящее время по результатам как экспериментальных, так и теоретических работ известно, что поляронная масса меньше массы свободного электрона, откуда вытекает, что длина волны теплового электрона $\lambda = h/mv \sim 100 \text{ \AA}$ и, следовательно, квантовомеханический способ описания движения электрона при исследовании взаимодействия пространственно разделенных дефектов является единственно возможным.

Учитывая изложенное, можно заключить, что наличие центров захвата в кристалле создает условия для взаимодействия пространственно разделенных возбуждаемых ионов и центров захвата электронов благодаря перекрытию их электронных состояний, приводящему к образованию молекулярной связи. В рассматриваемом случае, при внутрицентровом возбуждении кристалла $\text{CaF}_2\text{-Eu}^{2+}$ по наличию четырех зарегистрированных пиков ТЛ можно сделать вывод, что связь

возбуждаемого иона Eu^{2+} возникает по крайней мере с четырьмя типами центров захвата. После заселения центров захвата процесс девозбуждения, сопровождаемый люминесценцией (ТЛ, фосфоресценция), осуществляется в генетических парах. Распределение пар по расстояниям между обменивающимися электроном центрами, описываемое функцией $f(r)$, определяет закон затухания фосфоресценции и ее температурную зависимость. Зависимость от температуры как интенсивности фосфоресценции, так и темпов ее затухания свидетельствует о надбарьерном подзонном возвращении электронов (рис. 3).

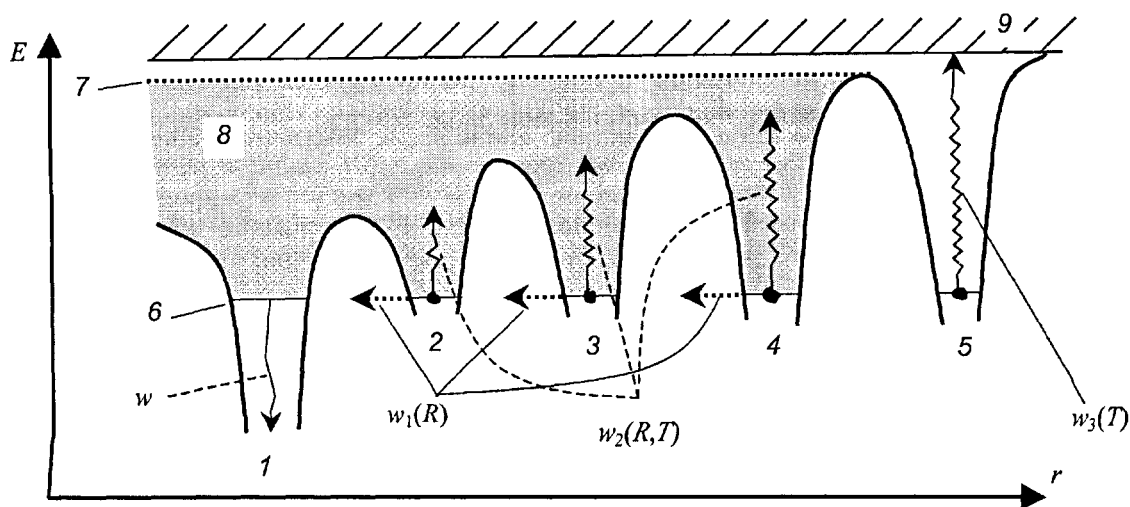


Рис. 3. Схематическое представление потенциальной энергии электрона в поле обобщенного ионизованного центра 1 и заполненных центров захвата 2, 3, 4 и 5, расположенных на различных расстояниях от ионизованного центра; 6 — релаксированное излучательное состояние; 7 — верхнее нерелаксированное состояние, заселяемое при рекомбинации из зоны проводимости; 8 — область, занятая нерелаксированными заполняемыми состояниями центра рекомбинации; 9 — зона проводимости

Ловушки 2, 3, 4 находятся в поле центра рекомбинации, 5 — вне его влияния; $w_1(R)$ — вероятность туннелирования, являющаяся функцией расстояния R до ионизованного центра; $w_2(R, T)$ — вероятность термически стимулированного надбарьерного подзонного опустошения ловушки, зависящая от температуры T и расстояния R до ионизованного центра; $w_3(T)$ — вероятность термического опустошения центра захвата, не испытывающего влияния ионизованного центра 1.

Ловушки 2, 3, 4, находящиеся в поле центра рекомбинации (ионизованного центра), опустошаются как в туннельном процессе с вероятностью $w_1(R)$, зависящей от расстояния R , так и в результате термически стимулированного подзонного надбарьерного перехода с вероятностью $w_2(R, T)$, являющейся функцией от температуры и расстояния до ионизованного центра.

Вероятность надбарьерного возвращения электрона на центр свечения $w_T = w_T(T, R)$ зависит не только от температуры, но и от расстояния между центрами, что приводит для кинетики затухания к выражению

$$J = \int_0^{\infty} f(r) w_T e^{-w_T t} dr,$$

аналогичному полученному в [6] для чисто туннельного процесса и аппроксимируемому для фосфоресценции гиперболами вида

$$J = (c + bt)^{-\alpha},$$

где c , b и α — некоторые постоянные.

Показатель степени гиперболы тем меньше, чем выше вероятность возвращения. В наших экспериментах коэффициент α определен недостаточно точно, но с уверенностью можно сказать,

что после закалки он увеличивается, т.е. во время закалки в кристаллах образуются дополнительные центры захвата, вероятность возвращения электрона с которых на центр свечения мала.

Отсутствие ТЛ в области пика электронной ТДП может быть связано с малой эффективностью зонного процесса ТЛ по сравнению с подзонным мономолекулярным возвращением электронов.

По положению пика ТДП, расположенного при температурах, близких к температурам пика ТДП, обусловленного кислород-вакансионными центрами захвата [10], можно предположить, что и в исследуемом кристалле в поляризации принимают участие находящиеся у поверхности кислород-вакансионные диполи. Такое предположение подкрепляется тем, что в спектре фосфоресценции, снятом при 78 K , кроме свечения ионов Eu^{2+} регистрируется люминесценция кислород-вакансионных диполей – широкий пик с максимумом около 526 nm .

Выводы

При низкоэнергетичном возбуждении ионов Eu^{2+} в CaF_2 в полосе поглощения, связанной с $f-d$ -переходами, имеет место перенос электронов на пространственно удаленные центры захвата. Девозбуждение, сопровождаемое ТЛ, фосфоресценцией, осуществляется в минующем состоянии зоны проводимости термически стимулированном надбарьерном возвращении электрона.

Наблюдаемые явления свидетельствуют о наличии нерелаксированных электронных состояний, охватывающих значительную область кристалла (несколько десятков постоянных решетки), участвующих в формировании эксимероподобной молекулярной связи между пространственно разделёнными дефектами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Баснев Т.Т., Секацкий С.К. // Опт. и спектр. – 1993. – Т. 75. – С. 1026.
2. Феофилов П.П. // Опт. и спектр. – 1956. – Т. 1. – С. 992–999.
3. Pologrudov V.V., Kheder K.K., and Redina A.P. // *Izv. Vuzov. Phisika (Prilozheniye)*. – 2006. – V. 49. – P. 4, 120.
4. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. // ФТТ. – 1981. – Т. 23. – С. 3033.
5. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. // ФТТ. – 1985. – Т. 27. – С. 1380.
6. Пологрудов В.В., Карнаухов Е.Н. // ФТТ. – 1989. – Т. 31. – С. 189.
7. Karageorgy-Alkalaev P.M. and Leiderman A.Yu. // *Phys. Stat. Sol.* – 1968. – V. 26. – P. 419.
8. Thomas D.G., Hopfield J.J., and Augustyniak W.M. // *Phys. Rev.* – 1965. – V. 140. – No. 1a. – P. A202.
9. Riehl N. // *J. Lumin.* – 1970. – V. 1, 2. – P. 1.
10. Pologrudov V.V., Penzina E.E., and Kheder K.K. // *Izv. Vuzov. Phisika (Prilozheniye)*. – 2006. – V. 49. – P. 4, 117.