

УДК 548.0 : 535

ДЫРОЧНЫЕ F_3^- -ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

Фигура П. В., Непомнящих А. И., Раджабов Е. А.

В кристаллах CaF_2 -Тм облучением при комнатной температуре создаются дырочные центры с полосой поглощения в области 6.0 эВ, стабильные до 430 К. Фотообесцвечиванием кристаллов при 80 К и последующим отжигом показано, что в их состав входят V_F^- - и H -центры. В качестве модели обнаруженных дырочных центров предполагается молекулярное образование типа F_3^- .

Дырочные центры в кристаллах фторида кальция с примесью ионов редких земель, стабильные выше 370 К, изучались сравнительно мало. Известна работа по таким центрам в кристаллах $\text{CaF}_2 = \text{Y}, \text{O}$ [1]. Кроме того, имеются косвенные данные о высокой термической стабильности межузельных атомов и молекул фтора [2, 3], а также ионов Се, Рг, Тб, захвативших дырку и перешедших в четырехвалентное состояние [4]. Существование дырочных центров, обладающих высокой термической стабильностью, предполагалось в [5, 6]. Такими центрами, как считали авторы, являются непарамагнитные парные дырочные центры.

Стабильные при температурах выше 370 К дырочные центры в CaF_2 наблюдались лишь в тех кристаллах, которые наряду с активатором (ионом редкой земли) содержали соактивирующую примесь. Последняя играла роль центра захвата для дырок. Обширный материал исследований последних 30 лет свидетельствует, что электронные центры (двухвалентные редкоземельные ионы), образующиеся при радиационном окрашивании кристаллов CaF_2 , термически разрушаются лишь при температурах, близких к 500 К. Вопрос же о природе дырочных центров в таких кристаллах, которые не разрушались бы при нагревании до этих температур, в настоящее время остается открытым.

В предлагаемой работе приводятся данные о дырочных центрах, обладающих высокой термической стабильностью, которые образуются в радиационно-окрашенных кристаллах CaF_2 .

Экспериментальная часть

Исследования проводились на кристаллах CaF_2 с примесью 0.1—1.0 мас% TmF_3 и кристаллах, содержащих 0.5 мас% DyF_3 и 0.4 мас% MnF_2 . Выращивание проводилось унифицированным методом Стокбаргера в графитовом тигле под жидкостным затвором из CaF_2 . Следы кислорода удалялись путем добавления в расплав соли CdF_2 . Отсутствие кислорода контролировалось по поглощению в ВУФ области спектра. Для измерения спектров поглощения использовались спектрофотометр Specord UV VIS и установка, включающая в свой состав монохроматор ВМР-2 и ЭВМ СМ-1. Измерения при температуре жидкого азота проводились в специальном криостате с окнами из MgF_2 . Для фотообесцвечивания кристаллов использовалась лампа ДДС-30. Кристаллы облучались на рентгеновской установке типа ФРК (трубка БХВ-12, Pd, 40 кВ, 50 мА) в течение 1—100 мин. Мощность дозы $1.2 \cdot 10^3$ Гр/мин.

Результаты эксперимента

Под действием рентгеновского излучения при комнатной температуре в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Tm}$ происходит частичное восстановление ионов Tm^{3+} до двухвалентного состояния Tm^{2+} . Последние характеризуются серией широких полос поглощения в видимой и УФ областях спектра (рис. 1), обусловленных разре-

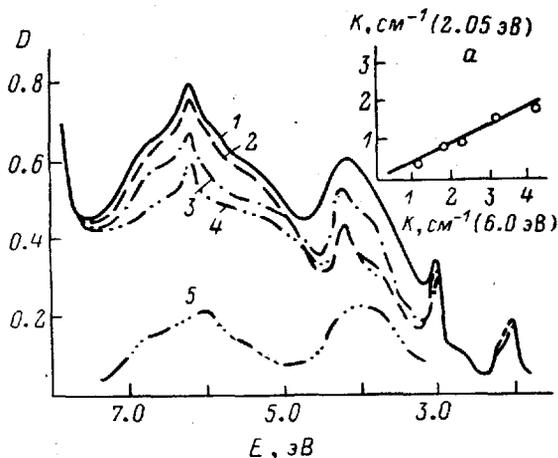


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов $\text{CaF}_2\text{-Tm}$.

1 — после рентгеновского облучения при 300 К; 2 — то же после отжига до 370 К; 3 — то же после фотообесцвечивания в области 6.0 эВ при 80 К; 4 — после аддитивного окрашивания; 5 — разность радиационно- и аддитивно-окрашенного кристалла. Измерения при 80 К. *a* — связь коэффициентов поглощения ионов Tm^{2+} в полосах 2.05 и 6.0 эВ.

шенными переходами в смешанную $4f\text{--}5d$ -оболочку [6]. Аналогичный спектр наводится при аддитивном окрашивании кристаллов (рис. 1). Однако в спектре радиационно-окрашенного кристалла можно выделить две широкие полосы до-

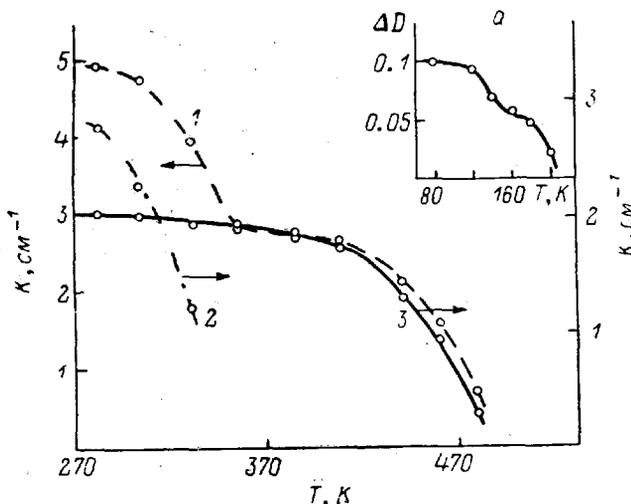


Рис. 2. Термическое разрушение центров.

1 — Tm^{2+} , 2 — $(F_2^-)_{ii}$; 3 — F_2^- , *a* — термическое разрушение полосы поглощения при 4.0 эВ, образованной фотообесцвечиванием в области 6.0 эВ. Измерения при 80 К.

полнительного поглощения, находящиеся при 4.0 и 6.0 эВ (рис. 1). Первая из них принадлежит дырочным $(F_2^-)_{ii}$ -центрам (максимум полосы поглощения — 3.85 эВ), которые представляют собой дырку, локализованную на межузельных ионах фтора, ориентированных по оси [110] [7]. Природа центров, ответственных за вторую полосу поглощения, рассматривается в настоящей статье.

Из литературы известны [8] полосы поглощения ионов Tm^{2+} в энергетической области 1.7—6.0 эВ. Сведения о более высокоэнергетических полосах поглощения отсутствуют. Однако спектры кристаллов CaF_2-Tm с центрами Tm^{2+} , образованными радиационным или аддитивным окрашиванием, имеют значительное поглощение в ближней ВУФ области (рис. 1). Измерения, проведенные на аддитивно-окрашенных кристаллах CaF_2-Tm с различной концентрацией ионов Tm^{2+} , показали, что поглощение в энергетической области 5.0—7.0 эВ меняется пропорционально с полосой 2.5 эВ (одна из полос поглощения ионов Tm^{2+} [8]) по закону

$$k_{2.05} = n_i K_i, \quad (1)$$

где $K_{2.05}$ — коэффициент поглощения ионов Tm^{2+} в полосе 2.05 эВ, n_i — коэффициент пропорциональности для i -й точки спектра, K_i — коэффициент поглощения в i -й точке спектра. Зависимость, построенная для точки 6.0 эВ, показана на вставке а рис. 1. Приведенные результаты свидетельствуют, что широкая

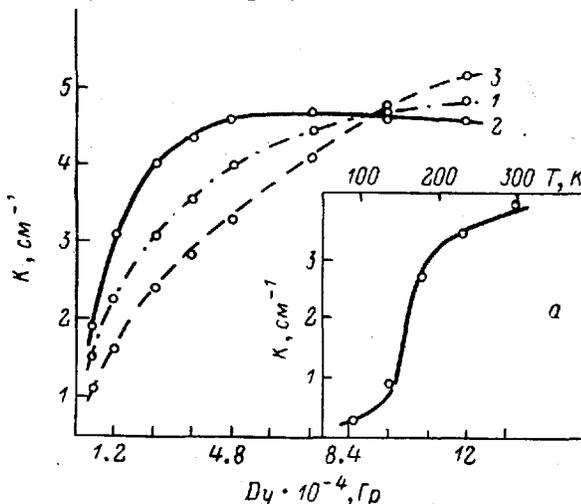


Рис. 3. Эффективность образования центров при 300 К.

1 — Tm^{2+} , 2 — $(F_2^-)_{ii}$, 3 — F_3^- .

полоса поглощения в области 5.0—7.0 эВ с максимумом при 6.2 эВ принадлежит ионам Tm^{2+} . Следует отметить, что интенсивная полоса при 5.0 эВ в спектре поглощения ионов Tm^{2+} , приведенном в [8], появлялась лишь в кристаллах, содержащих наряду с ионами Tm^{3+} также ионы O^{2-} .

Значения n_i , полученные из (1) для полосы поглощения ионов Tm^{2+} в области 5.0—7.0 эВ в аддитивно-окрашенных кристаллах, позволили вычлест спектры двухвалентного тулия в радиационно-окрашенных кристаллах и таким образом выделить в этой области полосу, принадлежащую другим центрам (рис. 1). Используя выражение (1), были построены кривые термического разрушения электронных Tm^{2+} -центров (2.05 эВ), дырочных $(F_2^-)_{ii}$ -центров (3.85 эВ) и центров, дающих полосу дополнительного поглощения при 6.0 эВ (рис. 2). Зависимости образования этих центров от дозы облучения приведены на рис. 3. Было обнаружено, что эффективность образования центров, дающих дополнительное поглощение, при 6.0 эВ зависит от температуры облучения (рис. 3, а).

Фотообесцвечивание при 80 К в полосе поглощения 6.0 эВ сопровождается ее разрушением и одновременным ростом поглощения в районе 4.0 эВ (рис. 1). Отжиг образованных таким образом центров, ответственных за полосу поглощения 4.0 эВ, происходит в две стадии: при температурах 140 и 170 К (рис. 2, а).

Обсуждение результатов

Поскольку при аддитивном окрашивании кристаллов CaF_2-Tm идет образование только электронных Tm^{2+} -центров, то широкую полосу дополнительного поглощения в области 6.0 эВ (рис. 1), создающуюся при радиационном окраши-

вании кристаллов, следует отнести к дырочным центрам. В пользу их дырочной природы свидетельствуют и результаты термического обесцвечивания кристаллов (рис. 2). Из рис. 2 видно, что этапы разрушения дырочных (F_2^-)-центров (290—330 К) и центров, дающих дополнительное поглощение при 6.0 эВ (выше 430 К), совпадают с этапами разрушения электронных Tm^{2+} -центров. Также дырочный характер центров, поглощающих при 6.0 эВ, подтверждают результаты их фотообесцвечивания, при котором они преобразуются в дырочные центры V_k -типа (рис. 1). Таким образом, приведенные результаты однозначно свидетельствуют в пользу принадлежности широкой полосы дополнительного поглощения в области 6.0 эВ центрам, имеющим дырочную природу.

Состав этих центров рассмотрим на основе результатов по их фотообесцвечиванию (рис. 4) и исследованию кристаллов CaF_2 , активированных ионами Dy^{3+} и Mn^{2+} . Как видно из рис. 4, полоса поглощения при 4.0 эВ, образованная при подсветке в 6.0 эВ, термически разрушается при температурах 140 и 170 К, т. е. при температурах делокализации V_k -, H -центров соответственно [5]. Эти результаты можно интерпретировать двояко. С одной стороны, — центры, поглощающие при 6.0 эВ, могут представлять собой парные V_k -центры. Тогда их оптическое разрушение при 80 К может приводить к росту поглощения в районе V_k -полосы. Ступени отжига, приведенные на рис. 2, а, можно рассматривать при этом как процесс термического разрушения V_k -центров при 140 К с их частичным преобразованием в H -центры [5] и далее термическое разрушение последних при 170 К. С другой стороны, в состав центров, поглощающих

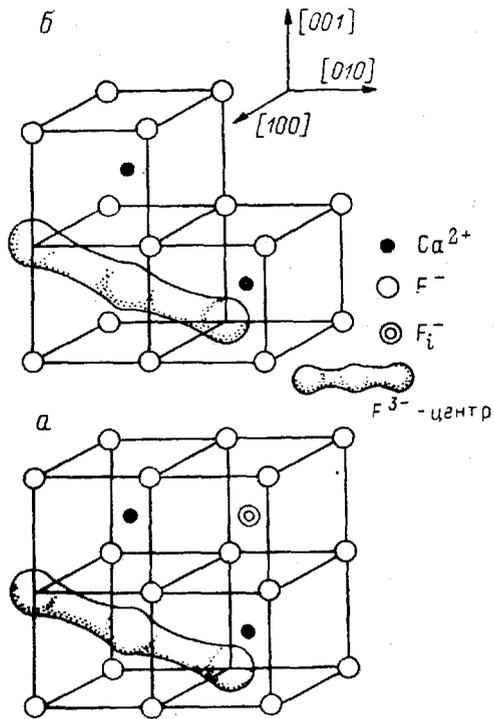


Рис. 4. Модели F_3^- -центра.

а — с локальной компенсацией, б — с нелокальной компенсацией.

при 6.0 эВ, могут сразу входить и V_k - и H -центры. При этом освещение в полосу 6.0 эВ также приведет к образованию полосы поглощения при 4.0 эВ, а термическое разрушение последней будет также происходить в две стадии (рис. 2, а). Поскольку при термическом разрушении V_k -центров лишь около 10 % последних преобразуются в H -центры [5], то на кривой, представленной на рис. 4, а, следовало ожидать другие соотношения между ступенями, соответствующими разрушению этих центров. Подобное соотношение для V_k - и H -центров мы увидели в образцах, в которых дырочные центры были созданы облучением при 80 К, а так как ступени разрушения V_k - и H -центров, приведенные на рис. 2, а, примерно одинаковые, то это свидетельствует в пользу образования H -центров не при термическом разрушении V_k -центров и последующем их преобразовании в H -центры, а непосредственно при оптическом разрушении центров, поглощающих при 6.0 эВ.

Измерения, проведенные на облученных кристаллах CaF_2 , активированных Dy и Mn , показали, что полоса при 6.0 эВ образуется лишь в образцах с Dy . Это обусловлено тем, что ионы Dy^{3+} , так же как и Tm^{3+} , и другие редкоземельные ионы, входят в решетку CaF_2 , изоморфно замещая ионы Ca^{2+} в узлах катионной подрешетки, и требуют при этом компенсации избыточного положительного заряда. Такая компенсация осуществляется в основном (при выращивании во фторирующей атмосфере) посредством межузельных ионов фтора. При облучении кристаллов последние могут принимать участие в образовании

дырочных центров [5, 7, 11]. Таким образом, центры, поглощающие в области 6.0 эВ, образуются лишь в кристаллах, активированных примесями, требующими компенсации заряда, а ее образование в образцах, содержащих ионы Tm^{3+} или Dy^{3+} , свидетельствует в пользу собственного характера центров, ответственных за это поглощение. В состав этих центров, как было показано, входят V_k - и H -центры.

Одной из возможных моделей такого центра в CaF_2 может быть молекулярное образование типа F_3^- . Центры такого рода известны и достаточно хорошо изучены в щелочно-галогидных кристаллах (ЩГК) [9]. Однако в отличие от ЩГК, где они образуются при наличии катионной вакансии, в CaF_2 в их образовании могут принимать участие межузельные ионы фтора. Предполагаем, что дырочные F_3^- -центры в кристаллах фторида кальция могут представлять собой цепочку из трех фторов, ориентированных по оси [111]. Два из них расположены в анионных узлах, а один находится в междоузлии. Образованный таким образом центр F_3^- имеет избыточный заряд. Компенсация этого заряда может быть либо объемной, либо посредством иона фтора, находящегося в соседнем по оси [110] пустом междоузлии. Подобного типа центры известны в ЩГК со структурой $CsCl$ [10]. Есть сведения о центрах Cl_3^- в кристаллах $SrCl_2$ [11], имеющих структуру CaF_2 .

Процесс образования F_3^- -центров в кристаллах CaF_2 можно объяснить из данных по эффективности их образования в зависимости от температуры (рис. 3, а). Заметное увеличение в полосе поглощения F_3^- -центров начинается при температурах делокализации V_k -центров. При этих же температурах, как известно [5], V_k -центры преобразуются в H -центры. Поскольку при термическом разрушении V_k - и H -центров не наблюдается увеличения поглощения в полосе F_3^- -центров, то очевидно, что их образование идет лишь в процессе облучения кристалла выше температуры делокализации V_k -центров. Этот процесс может идти двумя путями.

1. При ассоциации V_k - и H -центров. В этом случае будут образовываться F_3^- -центры с нелокальной компенсацией заряда (рис. 4, а).

2. При ассоциации двух H -центров. При этом избыточный положительный заряд F_3^- -центра будет компенсирован межузельным ионом фтора (рис. 4, б).

Таким образом, облучение при комнатной температуре кристаллов CaF_2 - Tm сопровождается, с одной стороны, образованием электронных Tm^{2+} -центров, а с другой — образованием дырочных центров (F_2^-)_{ii} и F_3^- . Причем на начальной стадии образования Tm^{2+} -центров параллельно образуются как (F_2^-)_{ii}, так и F_3^- -центры. И лишь при дозах порядка $5 \cdot 10^4$ Гр захват электронов на Tm^{3+} -центрах приводит к образованию в основном F_3^- -центров (рис. 3).

В результате можно прийти к выводам, что широкая бесструктурная полоса поглощения в области 5.0—7.0 эВ связана с поглощением ионов Tm^{2+} , образующихся как при радиационном, так и при аддитивном окрашивании кристаллов CaF_2 - Tm ; при радиационном окрашивании кристаллов параллельно с Tm^{2+} -центрами идет образование дырочных центров типа F_3^- . Максимум их полосы поглощения расположен в области 6.0 эВ.

Литература

- [1] Bill H. // *Helv. Phys. Acta.* 1969. V. 42. P. 711.
- [2] Лисицын В. М., Лисицына Л. А., Калинин М. И. и др. // *Опт. и спектр.* 1977. Т. 43. В. 5. М. 912.
- [3] Kiss Z. J., Staebler D. L. // *Phys. Rev. Lett.* 1965. V. 14. P. 691.
- [4] Батыгов С. Х., Микаэлян Р. Г., Осико В. В. и др. // *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1967. Т. 3. С. 760.
- [5] Beaumont J. H., Hayes W., Kirk D. L., Summers G. P. // *Proc. Roy. Soc. London.* 1970. V. A315. P. 69.
- [6] Архангельская В. А. // *Опт. и спектр.* 1965. Т. 18. В. 2. С. 218.
- [7] Фигура П. В., Непомнящих А. И., Раджабов Е. А. // *Опт. и спектр.* 1988. Т. 65. В. 5. С. 940.
- [8] Kiss Z. J. // *Phys. Rev.* 1962. V. 127. N 3. P. 718.
- [9] Winter E. M., Wolfe D. R., Christi R. W. // *Phys. Rev.* 1969. V. 186. N 3. P. 949.
- [10] Лущик А. Ч. // *Тр. Ин-та физики АН УССР.* 1980. Т. 51. С. 39.
- [11] Rzerka E., Lefrant S., Taurel L. // *J. Phys. C.* 175. V. 8. N 16. P. 2523.

Поступило в Редакцию 16 июня 1988 г.