

УДК 535.34 : 548.0

ДЫРОЧНЫЕ $(F_2)_{ii}$ -ЦЕНТРЫ В КРИСТАЛЛАХ CaF_2

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

На кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Tm}$, облученных при 80 К, исследован отжиг наведенных полос поглощения. Из результатов по исследованию оптического дихроизма и термической стабильности полосы дополнительного поглощения при 3.85 эВ установлено, что она принадлежит известным из данных ЭПР $(F_2)_{ii}$ -центрам.

Из дырочных достаточно хорошо изучены V_k -центры в кристаллах CaF_2 с редкоземельными [1-3] и переходными [4] ионами. В то же время имеется лишь несколько работ, в которых методами ЭПР исследованы термически более стабильные дырочные центры V_k -типа. В [5] в кристаллах природного флюорита обнаружены V_F -центры, стабильные до комнатных температур. В кристаллах CaF_2 с примесью Na [6], Lu или Y [7] обнаружены дырочные центры с такой же термической стабильностью. В [7] на основе анализа угловой зависимости спектра ЭПР определена модель дырочного центра типа V_k : дырка локализована на двух межузельных ионах фтора F_i^- , ориентированных по оси $\langle 110 \rangle$. Данные по оптическим характеристикам таких центров отсутствуют. Настоящая работа посвящена исследованиям оптических характеристик $(F_2)_{ii}$ -центров в кристаллах $\text{CaF}_2\text{-Tm}$.

Кристаллы были выращены модифицированным методом Стокбаргера [8] в графитном тигле в вакууме. Примесь вводилась в виде TmF_3 в количестве 0.4—1.0 вес%. Раскисление расплава достигалось добавлением 1.5 вес% CdF_2 . В спектрах поглощения выращенных кристаллов отсутствуют полосы, характерные для кислородных центров [9]. Измерение спектров поглощения проводилось на спектрофотометре SPECORD UV VIS и установке, собранной на базе вакуумного монохроматора ВМР-2. Кристаллы облучались на рентгеновской установке ФРК (трубка БХВ-12, Pd, 40 кВ, 50 мА) дозой 10^4 — 10^5 сГр.

В необлученных кристаллах CaF_2 отсутствует поглощение в видимой и УФ областях. В ВУФ области наблюдаются две полосы поглощения ионов Tm^{3+} при 7.9 и 8.6 эВ [10]. После облучения кристалла при температуре 80 К в видимой и УФ областях появляется ряд полос поглощения Tm^{2+} . Кроме того, в районе 4.0 эВ наводится широкая полоса поглощения (рис. 1). При нагреве кристаллов до 100 °С эта полоса полностью отжигается.

Отжиг этой полосы и полосы поглощения электронных Tm^{2+} -центров при 2.05 эВ имеет ступенчатый характер (рис. 2). Ступени отжига расположены в следующих температурных интервалах: 1 — 120—140, 2 — 160—180, 3 — 220—250, 4 — 300—320 К. Первые две ступени относятся к разрушению соответственно V_k^- [1, 2] и H-центров [1], на четвертом этапе, по данным [7], разрушаются $(F_2)_{ii}$ -центры. Рассмотрим оптические характеристики центров, разрушающихся на четвертой стадии отжига.

Дихроизм оптического поглощения, измеренный на кристаллах, облученных при 80 К и отожженных до 250 К, показывает, что центры ориентированы в направлении $\langle 110 \rangle$. Максимум полосы поглощения, определенный по разностным спектрам кристалла, освещенного в $\langle 110 \rangle$ и измеренного в $\langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle$ и $\langle 1\bar{1}0 \rangle$, расположен при 3.85 эВ, а ее полуширина равна 0.78 эВ.

Спектральное положение обнаруженной нами полосы (3.85 эВ) и ее полуширина (0.78 эВ) близки к характеристикам для V_k -центра 3.9 и 0.8 эВ соответственно. Сопоставление температурных зависимостей отжига обнаруженных центров при 3.85 и полосы поглощения 2.05 эВ, приписанной в [11] электронным Tm^{2+} -центрам, и наводящихся в спектрах аддитивно окрашенных кристаллов (рис. 1) позволяет заключить, что полоса поглощения при 3.85 с полушириной 0.78 эВ принадлежит дырочным центрам V_k -типа. Эти центры не создаются в кристаллах CaF_2 -Mn. В то же время поглощение в этой области проявляется для всех редкоземельных ионов в CaF_2 [12]. Естественно предположить, что полоса поглощения при 3.85 эВ в кристаллах CaF_2 обусловлена дырочными центрами V_k -типа, локализованными на ионах фтора около Tm^{3+} . Такими центрами могут быть V_k -центры [6] или $(F_2^-)_{ii}$ -центры [7]. Термическая стабильность тех и других центров совпадает с термической стабильностью центров при 3.85 эВ.

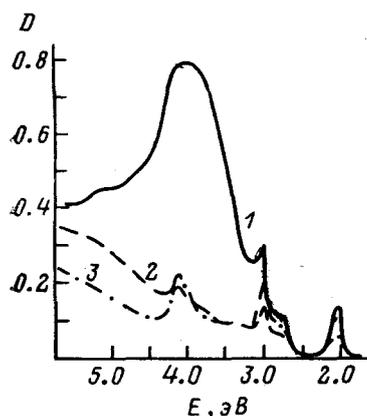


Рис. 1. Спектры поглощения кристаллов CaF_2 -Tm, измеренные при 80 К после рентгеновского облучения при 80 К и отжига до температур 250 К (1) и 370 К (2). Спектр поглощения аддитивно окрашенного кристалла (3).

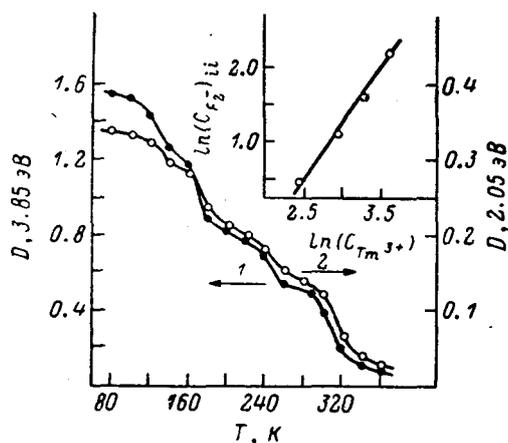


Рис. 2. Изменение оптической плотности полос 3.85 эВ (1) и 2.05 эВ (2) с ростом температуры.

На вставке — зависимость концентрации центров $(F_2^-)_{ii}$ от Tm^{3+} .

Однако ориентация центров 3.85 эВ по $\langle 110 \rangle$ противоречит их интерпретации как V_k -центров, которые ориентированы по $\langle 100 \rangle$. Следовательно, остается предположить, что центрами, ответственными за полосу поглощения при 3.85 эВ, являются $(F_2^-)_{ii}$ -центры, имеющие структуру V_k -типа, но локализованные на двух межузельных ионах фтора, которые компенсируют два рядом расположенных иона Tm^{3+} .

Так как центры $(F_2^-)_{ii}$ образуются рядом с парными ионами Tm^{3+} , то следует ожидать, что зависимость концентрации $(F_2^-)_{ii}$ ($C_{(F_2^-)_{ii}}$) от Tm^{3+} ($C_{Tm^{3+}}$) будет квадратичной, т. е. $C_{(F_2^-)_{ii}} = C_{Tm^{3+}}^2$. Экспериментально определено (рис. 2), что показатель степени при $C_{Tm^{3+}}$ равен 1.5. Полученное различие в порядке степени объясняется тем, что значение определялось по полосе поглощения 7.9 эВ, вклад в которую дают все ионы Tm^{3+} , в то время как центры $(F_2^-)_{ii}$ могут образовываться лишь на ромбических центрах Tm^{3+} .

Таким образом, на основе приведенных в работе данных по поглощению и концентрационной зависимости и хорошей корреляции их с результатами ЭПР [7] по ориентации и температурной зависимости показано, что $(F_2^-)_{ii}$ -центры имеют полосу поглощения 3.85 эВ и полуширину 0.78 эВ.

Литература

- [1] Beaumont J. H., Haes W., Kirk D. L., Summers G. P. — Proc. Roy. Soc. Lond., 1970, v. A315, p. 69.
[2] Архангельская В. А., Киселева М. Н. — ФТТ, 1968, т. 10, с. 3239.

- [3] Архангельская В. А., Алексеева Л. А. — *Опт. и спектр.*, 1966, т. 21, в. 1, с. 93.
- [4] Alonso P. J., Ortega V. M., Alcala R. — *Phys. St. Sol. (b)*, 1980, v. 99, p. 585.
- [5] Siero J. — *Phys. Rev.*, 1965, v. 138, p. A648.
- [6] Hall T. P. P., Leggeat A., Twidell J. W. — *J. Phys. C*, 1969, v. 2, p. 1590.
- [7] Hall T. P. P., Leggeat A., Twidell J. W. — *J. Phys. C*, 1970, v. 3, p. 2352.
- [8] Шамовский Л. М., Степануха П. М., Шушканов А. Д. — В кн.: *Спектроскопия кристаллов*. М., 1970, с. 160.
- [9] Radzhabov E., Figura P. — *Phys. St. Sol. (b)*, 1986, v. 136, p. K55.
- [10] Schlesinger M., Szczyrek T., Wade M. K., Drake G. W. F. — *Phys. Rev. B*, 1978, v. 18, p. 6388.
- [11] Архангельская В. А., Максакон Б. И., Феофилов П. П. — *ФТТ*, 1965, т. 7, с. 2260.
- [12] Merz J. L., Perschan P. S. — *Phys. Rev.*, 1967, v. 162, p. 216.

Поступило в Редакцию 10 августа 1987 г.
В окончательной редакции 3 марта 1988 г.