

УДК 535.34 : 548.0

ЗАРЯЖЕННЫЕ ЦЕНТРЫ КИСЛОРОД—ВАКАНСИЯ
В КРИСТАЛЛАХ LiF, NaCl, CaF₂

Раджабов Е. А.

Исследованы оптические свойства центров кислород—вакансия в кристаллах LiF, NaCl и CaF₂.

Центры кислород—вакансия являются одним из наиболее распространенных примесных дефектов в ионных кристаллах с однозарядными анионами (щелочно-галогидные кристаллы и щелочно-земельные фториды). Ион кислорода занимает анионный узел решетки, рядом находится зарядокомпенсирующая анионная вакансия. Электронные состояния центра образуются из состояний иона кислорода и состояний анионной вакансии [1, 2]. В основном состоянии 6 внешних электронов центра находятся на орбиталях, образованных в основном из орбиталей $2p$ иона кислорода. Благодаря этому центры кислород—вакансия имеют дипольный момент и обнаруживаются по токам деполяризации и диэлектрическим потерям [1, 3]. При возбуждении один электрон переходит на уровни, образованные в основном из уровней анионной вакансии, и наблюдаются 2 или 3 полосы поглощения. Самая высокоэнергетическая полоса поглощения обусловлена экситонными переходами, возмущенными центрами кислород—вакансия. Она на 0.1—0.2 эВ сдвинута в коротковолновую сторону от так называемой α -полосы поглощения, связанной с экситонами возмущенными анионными вакансиями. Заряженные центры кислород—вакансия изучались только в кристаллах фтористого кальция [4–7]. При захвате дырки центр кислород—вакансия $O^{--}v_a^+$ преобразуется в $O^-v_a^+$, при захвате электрона — в $(O^{--}v_a^+)e^-$. Поскольку орбитали кислорода заняты, электрон в последнем центре попадает на уровень $1s$ анионной вакансии, т. е. образуется F -центр, возмущенный соседним ионом кислорода O^{--} . Согласно общепринятой системе обозначений, обозначим его $F_H(O^{--})$. Центры $O^-v_a^+$ обнаружены по спектрам ЭПР в кристаллах CaF₂ [4–6]. Предполагается также, что центры $F_H(O^{--})$ образуются после рентгеновского облучения кристаллов CaF₂ [7] (в работе они обозначены как $F_A(O^{--})$).

В настоящей статье изучаются оптические свойства заряженных центров кислород—вакансия в кристаллах LiF, NaCl, CaF₂.

Кристаллы выращены методами Стокбаргера в графитовом тигле в атмосфере осушенного гелия (LiF, NaCl [8, 9]) и в вакууме (CaF₂ [10]). Некоторые кристаллы NaCl-OH выращены методом Киропулоса на воздухе. В кристаллах LiF и CaF₂ центры кислород—вакансия образуются при выращивании. В кристаллах NaCl-OH центры $O^{--}v_a^+$ образовывались путем аддитивного окрашивания в парах натрия. При взаимодействии с F -центрами ионы гидроксила преобразуются в H_a^- (или U)-центры и в центры кислород—вакансия.

Спектры поглощения кристаллов в видимой и ультрафиолетовой областях измерены на спектрофотометре Spesord UV/Vis, в области вакуумного ультрафиолета — на автоматизированной установке с монохроматором ВМР-2 и ЭВМ СМ-1 [11].

Заряженные центры кислород—вакансия создавались следующими способами. Под действием рентгеновского излучения в кристаллах образуются сво-

бодные электроны и дырки. При низких температурах часть электронов может захватываться центрами кислород—вакансия, а соответствующая часть дырок автолокализуется. В спектрах поглощения должны наблюдаться $F_H(O^{--})$ - и V_k -центры. Такая схема процессов наблюдается в кристаллах CaF_2 , в которых эффективность радиационного создания собственных дефектов чрезвычайно низка. В кристаллах LiF наряду с образованием $F_H(O^{--})$ - и V_k -центров идет образование собственных F -центров. В кристаллах NaCl эффективность радиационного образования $F_H(O^{--})$ - и V_k -центров низка. Другой способ создания $F_H(O^{--})$ -центров — путем фотообесцвечивания F -центров при низких температурах — использован нами в кристаллах NaCl .

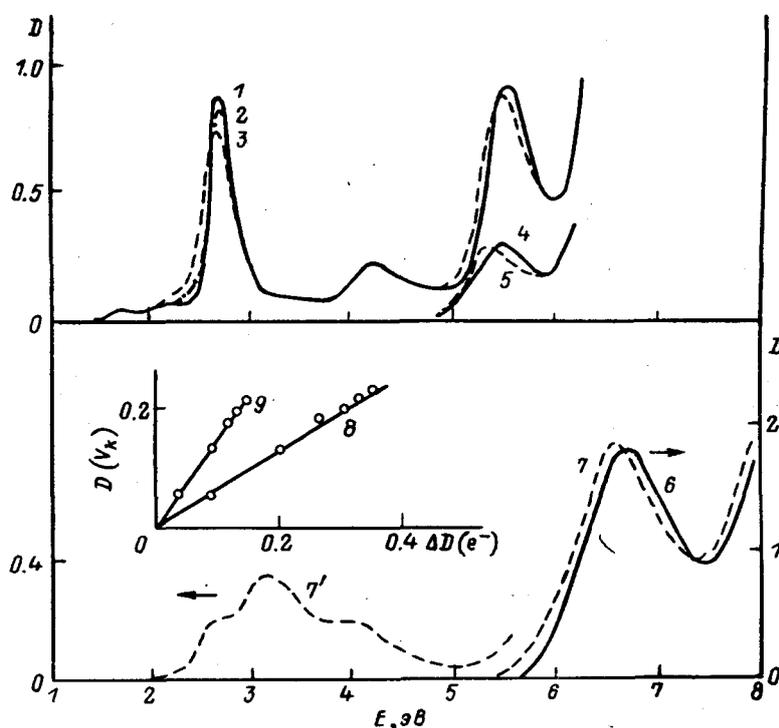


Рис. 1. Спектры поглощения аддитивно окрашенных кристаллов NaCl-OH , закаленных от 600°C (1, 4), освещенных в 3 эВ при 80 К (2, 5) и нагретых до 270 К и вновь охлажденных до 80 К (3).

Кривые 4, 5 относятся к кристаллу, в котором относительная концентрация F -центров была приблизительно в 3 раза больше. Спектры поглощения кристаллов CaF_2-O^{--} при 80 К необлученных (6) и после рентгеновского облучения (50 кВ, 40 мА, W) в течение 2 ч при 80 К (7). Спектры 7 и 7' измерены на кристаллах с разной толщиной. Зависимость между величинами полос дырочных (V_k) и электронных (e^-) центров, измеренная при энергиях 3.2 (8) и 5.8 эВ (9).

Фтористый кальций. Центры кислород—вакансия в кристаллах CaF_2 имеют 3 полосы поглощения с максимумами при 6.7, 8.4 и около 10.1 эВ [10]. После рентгеновского облучения при 80 К в кристаллах образуются центры V_k (полоса при 3.9 эВ) и $F_H(O^{--})$ (полосы при 2.8 и 3.2 эВ [7]). Полоса поглощения при 6.7 эВ уменьшается, а полосы поглощения новых центров появляются с низкоэнергетической стороны от полос при 6.7 и, возможно, 8.4 эВ (рис. 1). Наблюдается прямо пропорциональная зависимость между ростом V_k и $F_H(O^{--})$ -полос поглощения (рис. 1). Кристаллы CaF_2 , «чистые», при таких дозах рентгеновского облучения не окрашиваются. Это доказывает, что при рентгеновском облучении в кристаллах не протекает других процессов, кроме захвата электронов центрами $O^{--}v_a^+$ и автолокализации дырок. Новые полосы поглощения, появляющиеся возле полос центров кислород—вакансия, очевидно, принадлежат $F_H(O^{--})$ -центрам. При нагревании полное разрушение V_k -полосы поглощения сопровождается небольшим уменьшением полос $F_H(O^{--})$ при 2.8, 3.2 эВ. Это значит, что основная доля V_k -центров захватывается центрами кислород—вакансия с образованием центров $O^{--}v_a^+$. Это подтверждается

данными [6], где сигнал парамагнитного поглощения центров $O^{-}v_a^+$ появлялся после нагревания облученного при 77 К кристалла CaF_2 до температуры 150 К.

При нагревании облученных кристаллов $F_H(O^{-})$ -центры преобразуются в центры F_{2A} (или более правильно в F_{2H} , так как возмущение создают ионы кислорода) в 2 этапа при температурах около 150 и 240 К [7]. После нагрева кристаллов до комнатной температуры в спектре поглощения остаются только полосы F_{2H} -центров с максимумами при 2.2 и 3.4 эВ. Мерой эффективности окрашивания кристаллов после рентгеновского облучения при разных температурах может служить величина одной из полос F_{2H} -центров. Эффективность радиационного окрашивания кристаллов CaF_2 с примесью кислорода медленно увеличивается в интервале температур 80—240 К и резко возрастает в интервале 240—300 К (рис. 2). Спектры поглощения и температурные зависимости эффективностей окрашивания при рентгеновском облучении или освещении светом с энергией фотонов $\epsilon > 7.5$ эВ подобны и, следовательно, обусловлены одинаковыми процессами. В интервале 240—300 К происходит диссоциация возбужденных центров кислород—вакансия. При рентгеновском облучении необходимая энергия поступает, очевидно, за счет электронно-дырочной рекомбинации. В интервале температур 80—240 К при рентгеновском облучении происходит захват электронов и автолокализация или захват дырок центрами кислород—вакансия. При фотовозбуждении в этом температурном интервале происходит перенос электрона от одного центра к другому центру кислород—вакансия с образованием $F_H(O^{-})$ и $O^{-}v_a^+$. В обоих случаях захват электрона центром

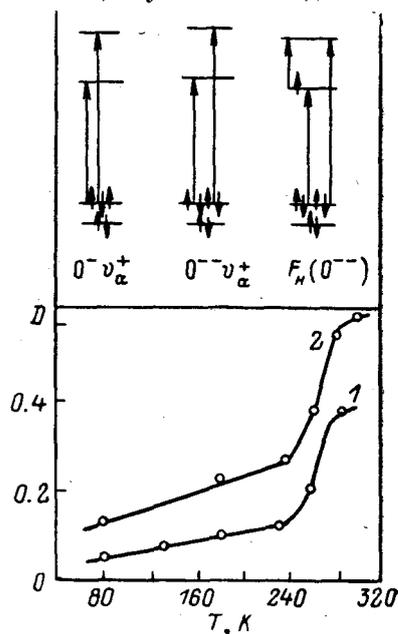


Рис. 2. Схемы электронных переходов для заряженных и нейтральных центров кислород—вакансия.

Температурная зависимость эффективности окрашивания CaF_2-O^{-} при освещении нефильтрованным светом лампы ДДСЗО (1) [10] и после рентгеновского облучения (2), измеренная по полосам поглощения с максимумами при 3.4 (1) и 2.2 эВ (2) при 295 К.

$O^{-}v_a^+$ требует небольшой энергии активации, что следует из плавного увеличения эффективности окрашивания в интервале 80—240 К (рис. 2). Возможно, это связано с ионной перестройкой вокруг анионной вакансии в центре $O^{-}v_a^+$, происходящей при захвате электрона.

Фтористый литий. Центры кислород—вакансия в LiF имеют полосы поглощения с максимумами при 6.5 и 10.5 эВ [9]. Рентгеновское облучение кристаллов $LiF-Li_2O$ при температуре 80 К приводит к появлению центров V_k (полоса при 3.6 эВ), F (полоса при 5.1 эВ). С низкоэнергетической стороны полосы поглощения центров кислород—вакансия при 6.5 эВ появляется новая полоса с максимумом $E_m \geq 6$ эВ (рис. 3). С увеличением дозы рентгеновского облучения наблюдаются прямо пропорциональная зависимость между величинами полосы V_k и полосы с $E_m \geq 6$ эВ и нелинейная зависимость между V_k - и F -полосами (рис. 3). В кристаллах LiF «чистых» эффективность радиационного окрашивания в несколько раз меньше. В кристаллах $LiF-Li_2O$ при облучении наряду с захватом электронов центрами кислород—вакансия и автолокализацией дырок идет образование собственных радиационных дефектов F - и H -центров. H -центры термически стабильны до 60 К, при более высоких температурах они преобразуются в центры типа X_3^- , полоса поглощения которых в LiF находится около 11 эВ. На начальном этапе облучения скорость образования примесных центров максимальна, с увеличением дозы облучения она постепенно снижается, это следует из того, что концентрация V_k -центров выходит на насыщение. Собственные же F -центры продолжают создаваться пропорционально

дозе облучения. Следовательно, полоса поглощения при 5.0 эВ, появляющаяся на начальном этапе облучения, сдвинутая на 0.1 эВ в низкоэнергетическую сторону от F -полосы и имеющая большую полуширину, чем F -полоса, принадлежит $F_H(O^{--})$ -центрам. Полоса поглощения с $F_m \geq 6$ эВ также принадлежит $F_H(O^{--})$ -центрам, так как она линейно растет вместе с V_k -полосой (рис. 3).

Хлористый натрий. Центры кислород—вакансия в кристаллах NaCl имеют полосы поглощения с максимумами при 2.7, 4.2, 5.4 и 7.4 эВ [8, 12]. В аддитивно окрашенных кристаллах первая полоса поглощения центров попадает в область сильной F -полосы (при 2.7 эВ) и отдельно не проявляется. При освещении кристаллов в области 3—3.5 эВ при температуре 80 К F -полоса смещается в низкоэнергетическую сторону и немного уширяется (рис. 1). При этом наблюдается также смещение в низкоэнергетическую сторону полосы поглощения центров $O^{--}v_a^+$ с максимумом при 5.4 эВ (рис. 1). Поскольку освещение кристаллов NaCl в F -полосе и более высокоэнергетической области при низких температурах приводит к ионизации F -центров [13], можно полагать что электроны захватываются центрами кислород—вакансия, т. е. протекает реакция

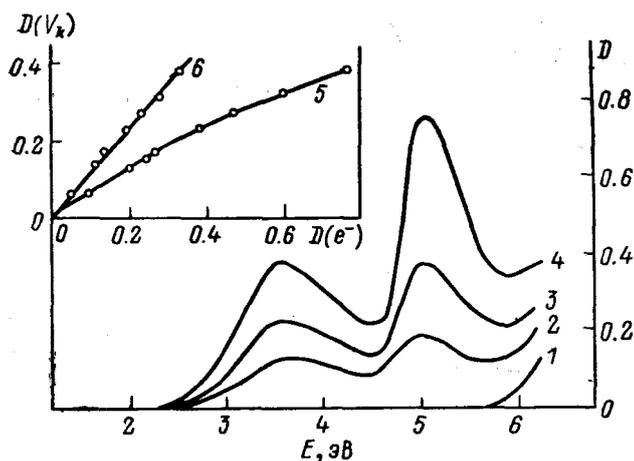
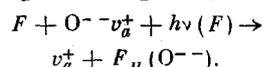


Рис. 3. Спектры поглощения кристаллов LiF=0.08 вес% Li₂O при 80 К необлученных (1) и после рентгеновского облучения в течение 20 (2), 50 (3), 110 (4) мин. Зависимость между величинами полос дырочных (V_k) и электронных центров (e^-), измеренная при энергиях 5.1 (5) и 5.9 эВ (6).

При нагревании кристаллов в интервале температур 200—240 К наблюдается обратное преобразование, т. е. восстанавливается начальная полоса при 5.4 эВ и почти полностью восстанавливается F -полоса (рис. 1). Поскольку при этих температурах начинается миграция анионных вакансий, можно полагать, что вакансии вследствие кулоновского притяжения подходят к отрицательно заряженным $F_H(O^{--})$ -центрам. При определенных расстояниях происходит туннелирование электрона с $F_H(O^{--})$ -центра на анионную вакансию и начинают восстанавливаться начальные полосы поглощения F - и $O^{--}v_a^+$ -центров. Неполное восстановление F -полосы говорит о том, что мигрирующие анионные вакансии частично захватываются какими-то дефектами. Как будет показано в другой статье, такими дефектами являются центры кислород—вакансия. Увеличивая относительную концентрацию F -центров (путем фотодиссоциации H_a^- или $O^{--}v_a^+$ -центров [8]), можно добиться практически полного преобразования центров кислород—вакансия в $F_H(O^{--})$ -центры. При этом максимум полосы при 5.4 эВ смещается до 5.3 эВ (рис. 1).

Обсуждение. Центры $F_H(O^{--})$ в кристаллах LiF, NaCl, CaF₂ имеют несколько полос поглощения. Низкоэнергетическая полоса поглощения смещена в длинноволновую сторону от F -полосы, а остальные более или менее смещены в длинноволновую сторону от полос центров кислород—вакансия. Это находится в соответствии с общей схемой электронных переходов для нейтральных и заряженных центров кислород—вакансия (рис. 2). Низкоэнергетическая полоса центров $F_H(O^{--})$ обусловлена переходами в F -центрах, возмущенных соседними ионами кислорода O^{--} . В кристаллах NaCl и LiF ближайший анионный узел с ионом O^{--} находится в направлении [110] во второй координационной сфере от F -центра и возмущение слишком слабо для заметного расщепления трехкратно вырожденного возбужденного состояния F -центра. Подобное изменение F -полосы поглощения наблюдалось для центров $F_H(H)$ [14], $F_H(OH)$ [15], $F_H(CN)$ [16]

в кристаллах хлористого калия, В кристаллах CaF_2 примесный ион кислорода расположен в ближайшей координационной сфере в направлении [100] от F -центра и возмущение достаточно сильно для расщепления возбужденного состояния приблизительно на 0.4 эВ. Значительное расщепление возбужденного состояния наблюдалось для F_A -центров в щелочно-галогидных кристаллах [17] и для $F_H(\text{CN})$ -центров в объемноцентрированной решетке CsCl [18], для которых возмущающие примесные ионы находятся в первой координационной сфере в направлении [100] от F -центра. Следующие полосы поглощения в центрах $F_H(\text{O}^{--})$ возникают при переходе электронов с орбиталей кислорода на орбитали F -центра. Они смещены в низкоэнергетическую сторону относительно соответствующих переходов в центре кислород—вакансия из-за наличия электрона на анионной вакансии.

Имеющиеся экспериментальные результаты пока не позволяют определить полосы поглощения центров $\text{O}^{-}v_a^+$, которые наиболее эффективно образуются в кристаллах CaF_2 . Анализ электронных переходов в простой молекулярной модели [2] показывает, что у этого центра есть разрешенные переходы на уровни анионной вакансии (рис. 2) и полосы поглощения центров, по-видимому, будут смещены от полос $\text{O}^{-}v_a^+$.

Литература

- [1] G ü m m e r G. — Z. Phys., 1968, В. 215, N 3, S. 356—378.
- [2] Radzhabov E. — Phys. St. Sol. (b), 1986, v. 136, N 2, p. K139—K143.
- [3] Kokott Ch., Ficher F. — Z. Phys., 1971, В. 249, N 1, S. 31—42.
- [4] Bill H., Lacroix R. — Phys. Lett., 1966, v. 21, N 3, p. 257—258.
- [5] Fuchs H. J., Karthe W., Bottcher R. — Phys. St. Sol. (b), 1982, v. 110, N 1, p. 203—211.
- [6] Fuchs H. J., Karthe W., Börner S. — Phys. St. Sol. (b), 1983, v. 118, N 1, p. 211—215.
- [7] Rauch R., Schwotzer G. — Phys. St. Sol. (a), 1982, v. 74, N 1, p. 123—132.
- [8] Раджабов Е. — Опт. и спектр., 1988, т. 64, в. 1, с. 221—223.
- [9] Radzhabov E. — Phys. St. Sol. (b), 1985, v. 130, N 1, p. K55—K58.
- [10] Radzhabov E., Figura P. — Phys. St. Sol. (b), 1986, v. 136, N 1, p. K55—K59.
- [11] Лакин С., Раджабов Е., Стрелочных С. — В кн.: II Всесоюз. конф. по физике вакуумного ультрафиолета: Тез. докл. Рига, 1986, с. 199.
- [12] Wandt D., Gellermann W., Lüty F., Welling H. J. — J. Appl. Phys., 1987, v. 61, N 3, p. 864—869.
- [13] Schneider I., Bailey C. E. — Sol. St. Commun., 1969, v. 7, N 9, p. 657—660.
- [14] Kondo Y., Lüty F. — Sol. St. Commun., 1981, v. 40, p. 325—329.
- [15] Gomes L., Lüty F. — Phys. Rev. B, 1984, v. 13, N 12, p. 7194—7201.
- [16] Söthe H., Studzinski P., Spaeth J.-M. — Phys. St. Sol. (b), 1985, v. 130, N 1, p. 339—346.
- [17] Fowler W. B. Physics of Color Centers. Academic Press. N. Y., 1968.
- [18] Yang Y., Osten W., Lüty F. — Phys. Rev. B, 1985, v. 32, N 4, p. 2724—2726.

Поступило в Редакцию 15 сентября 1987 г.