

УДК 535.343.2

С.П. Дубельт¹, С.І. Качан², З.П. Чорній³, В.М. Салапак³, І.Б. Пірко³¹НУ “Львівська політехніка”, кафедра фізики²НУ “Львівська політехніка”, кафедра техногенно-екологічної безпеки³Український державний лісотехнічний університет, кафедра фізики

**$M_A^{+ [100]}$ I $M_A^{+ [110]}$ ЦЕНТРИ ЗАБАРВЛЕННЯ
В КРИСТАЛАХ CaF_2-O^{2-} I SrF_2-O^{2-}**

© Дубельт С.П., Качан С.І., Чорній З.П., Салапак В.М., Пірко І.Б., 2001

S.P. Dubelt, S.I. Kachan, Z.P. Chorny, V.M. Salapak, I.B. Pirko

**$M_A^{+ [100]}$ AND $M_A^{+ [110]}$ COLOUR CENTERS
IN THE CRYSTALS CaF_2-O^{2-} AND SrF_2-O^{2-}**

© Dubelt S.P., Kachan S.I., Chorny Z.P., Salapak V.M., Pirko I.B., 2001

Вперше пояснені особливості зміни спектрів оптичного поглинання агрегатних центрів забарвлення в кисневовмісних кристалах флюоритів: при збільшенні температури опромінення кристалів ($T > T_r$, де T_r – температура реорієнтації складних центрів) відбувається зсув довгохвильової компоненти спектра (M_{A3}^{+} -смуги) в короткохвильову область. Перетворення $M_A^{+ [100]}$ -центрів (низькотемпературних) у $M_A^{+ [110]}$ -центри (високотемпературні) пов'язані із термоактивованим переходом аніонних вакансій фтору у другу координаційну сферу відносно домішкового іона кисню.

For the first time peculiarities of spectrum optical absorption aggregate colour centers changings in oxygen-containing crystals of fluorities are explained. With rising of temperature of x-raying of crystals ($T > T_r$, where T_r – temperature of reorientation of compound centers) occurs the displacement of the long-wave component of spectrum (M_{A3}^{+} -band) in short-wave region. Transition of $M_A^{+ [100]}$ (low-temperatures) – centers into $M_A^{+ [110]}$ (high-temperatures) – centers are connected with a passage of anion vacancies in the second coordinative sphere concerning to impurities ion of oxygen.

Вступ. У чистих кристалах флюоритів стабільні центри забарвлення при кімнатних температурах не утворюються. На основі матриць MF_2 ($M = Ca, Sr$), легованих лужними іонами, створені лазери на центрах забарвлення. Легуючи флюорити рідкими землями, можна отримати хороші сцинтилятори. Але здебільшого при вирощуванні кристалів флюоритів в матрицю входить кисень як фонова домішка, що впливає на стабільність роботи лазерів та інтенсивність сцинтиляцій [1 – 2].

При опроміненні легованих кристалів в області кімнатних температур утворюються агрегатні центри забарвлення (типу M_A^{+} -центрів) із типовим трисмуговим спектром поглинання. Якщо в кристалах MF_2-Me^{+} ($Me^{+} = Li^{+}, Na^{+}, K^{+}$) вони мають певну температурну стабільність, то в кристалах MF_2-O^{2-} , внаслідок рухливості дефектів в аніонній підґратці, ці центри є нестабільними. Так, M_{A3}^{+} -смуга поглинання виявляється то при 560 нм в CaF_2-O^{2-} [1], то при 530 нм [2]. На сьогодні немає пояснень зсуву довгохвильової компоненти агрегатного M_A^{+} -центра в кисневовмісних кристалах флюоритів у короткохвильову область, а високотемпературні ($T > T_r$) і низькотемпературні ($T < T_r$), де T_r – температура реорієнтації

центра, ідентифікуються як один центр ($M_{A^+ [100]}$). А саме із комплексу наших попередніх і теперішніх досліджень на флюоритах можна трактувати структуру високотемпературного M_{A^+} -центра і пояснити зсув його довгохвильової компоненти.

Експериментальні результати. При входженні кисню в кристалічну ґратку флюориту у вигляді O^{2-} -іонів (рис. 1, а), надлишковий від'ємний заряд компенсується аніонною вакансією, яку можна розмістити в першій, відносно домішки, координаційній сфері [3] і утворює з іоном кисню ДВД-домішково-вакансійний диполь ($O^{2-}-V_F^+$), орієнтований вздовж $\langle 100 \rangle$ кристалографічних осей. При опроміненні таких кристалів зонні електрони захоплюються ДВД, утворюючи F_A -центри



При такому механізмі їх генерації просторова орієнтація F_A -центрів повинна збігатися із орієнтацією ДВД, тобто вздовж [100] кристалографічних напрямків. Однак дослідження фотоіндукованого дихроїзму показали, що F_A -центр в кисневовмісних кристалах флюориту [4] орієнтований вздовж $\langle 110 \rangle$ кристалографічних напрямків (рис. 1, б). Тому модель (рис. 1, а) не є достовірною, а в кристалах флюориту з домішкою кисню диполі орієнтовані за вісями $\langle 110 \rangle$, тобто це диполі pnp-типу.

Характерний спектр поглинання агрегатних електронних центрів забарвлення в кристалах із структурою флюориту складається із трьох смуг (див. табл. 1 і рис. 2). Такі центри утворюються в температурній області, де вакансії стають рухливими (внаслідок протікання реакції (2))



Таблиця 1

**Спектральне положення смуг поглинання F_A і M_{A^+} -центрів
($T_{опр}=80K$ і $T_{опр}=150K$ відповідно) у кисневовмісних кристалах флюоритів**

Кристал	F_{A1}	F_{A2}	M_{A1}	M_{A2}	M_{A3}
CaF_2-O^{2-}	390	430	310	370	560
SrF_2-O^{2-}	450	510	350	420	660

Згідно з дослідженнями поляризованої люмінесценції [5 – 6], а також дослідженнями фотоіндукованого дихроїзму [7 – 8], довгохвильова смуга агрегатного електронного центра забарвлення (M_{A3^+} -смуга) зумовлена осциляторами, орієтованими вздовж [100] кристалографічних напрямків (рис. 3) і збігається із вісю симетрії центра. Короткохвильові смуги зумовлені π -осциляторами і спрямовані вздовж [110] кристалографічних напрямків [5 – 6]. Різниця між цими переходами зумовлена іоном кисню. Осцилятор, що відповідає за короткохвильову смугу, спрямований до домішкового іона. У випадку легування кристалів CaF_2 , SrF_2 домішками лужних металів при нагріванні опроміненних кристалів відбувається лише розширення смуг поглинання [8]. У кристалах флюориту, що містять кисень, крім температурного розширення смуг поглинання при прогріванні опроміненних кристалів, виникає нова смуга поглинання, яка трохи зсунута в УФ-область відносно первинної M_{A3^+} -смуги (рис. 2). Із рис. 2 випливає, що при нижчих температурах опромінення (крива 2) в довгохвильовій спостерігаються смуги з максимумами в області 620 і 660 нм. Слід також відзначити, що в УФ-області спектра оптичного поглинання помітних змін при нагріванні кристалів CaF_2-O^{2-} і SrF_2-O^{2-} вище 170 К не відбувається. області спектра поглинання CaF_2-O^{2-} спостерігається асиметрична крива з максимумом в області 560 нм. При температурах

вище 170 К в спектрі з'являється нова смуга поглинання в області 530 нм (криві 2 і 3 на рис. 2). Аналогічне явище спостерігається і в кристалах $\text{SrF}_2\text{-O}^{2-}$. При нагріванні кристала вище 170 К в спектрі поглинання спостерігаються смуги з максимумами в області 620 і 660 нм. Слід також відзначити, що в УФ-області спектра оптичного поглинання помітних змін при нагріванні кристалів $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$ і $\text{SrF}_2\text{-O}^{2-}$ вище 170 К не відбувається.

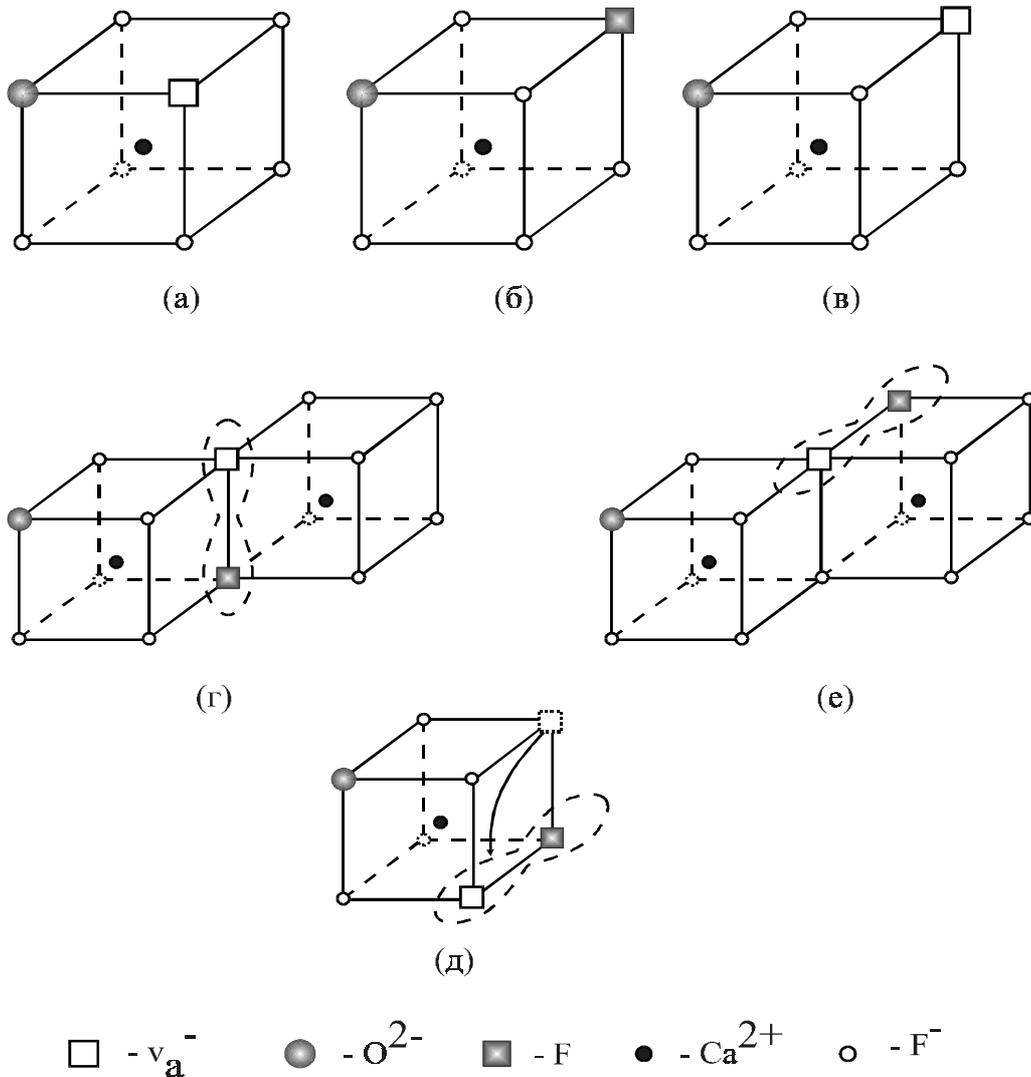


Рис. 1. Моделі точкових центрів забарвлення в кисневовмісних кристалах флюоритів:

a – диполь *nn*-типу ($\text{O}^{2-}\text{-V}_a^+$); *б* – F_A -центр; *в* – диполь *pnp*-типу;

г і *д* – M_A^+ $_{[100]}$ -центр; *е* – M_A^+ $_{[110]}$ -центр

Дослідження ізотермічного відпаду оптично наведеного лінійного дихроїзму в M_A^+ -смугах в кристалах $\text{CaF}_2\text{-Na}^+$ і $\text{SrF}_2\text{-Na}^+$ свідчать про те, що в кожній матриці в області від 150 К до кімнатних температур існує лише один тип M_A^+ -центрів [8 – 9]. Зважаючи на експериментальні дані на кисневовмісних кристалах флюориту, можна передбачати, що нові смуги, які виникають при нагріванні кристалів, належать тим же агрегатним центрам забарвлення, в яких під дією температури можливі лише зміщення складових центра (аніонних вакансій) відносно домішкового кисню. У такому разі дублетну M_{A3}^+ -смугу поглинання можна розглядати як проявлення двох типів агрегатних центрів. Однак, оскільки для кожного такого типу агрегатного центра площі під M_{A1}^+ і M_{A2}^+ -смугами спектра поглинання

рівні, то слід очікувати, що незалежно від температури зразка ця рівність буде виконуватись. І дійсно, з точністю до умов експерименту $S_2/S_1=1$ як в кристалах, опромінених при низьких температурах, де проявляється один тип агрегатних центрів забарвлення, так і в області високих температур, де спостерігається дублетна смуга поглинання.

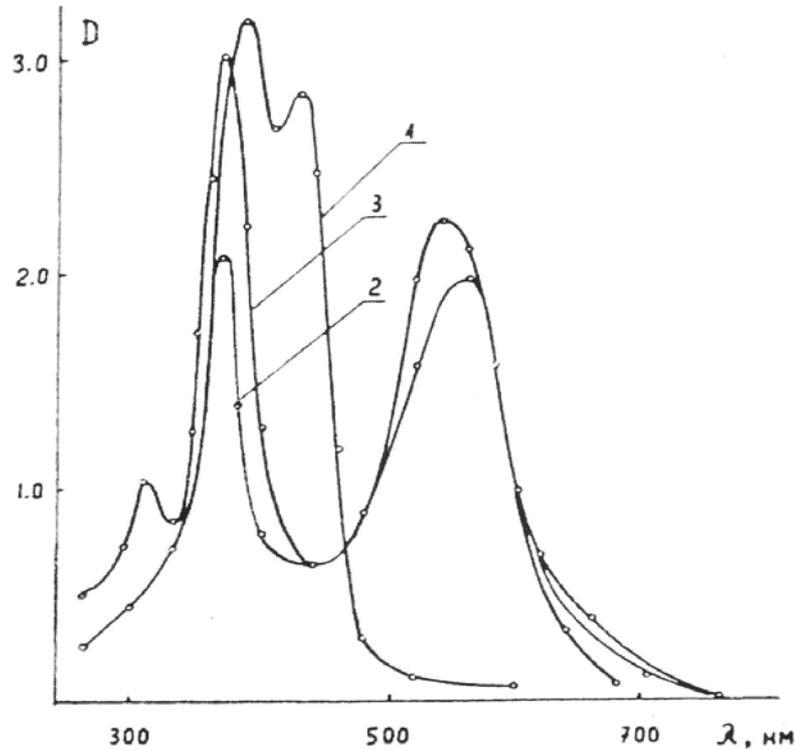


Рис. 2. Спектр наведеного поглинання опромінених кристалів $\text{CaF}_2 - 0,2\% \text{ мол. CaCO}_3$
 1 - $T_{\text{опр}}=80 \text{ K}$; 2 - $T_{\text{опр}}=215 \text{ K}$; 3 - $T_{\text{опр}}=268 \text{ K}$

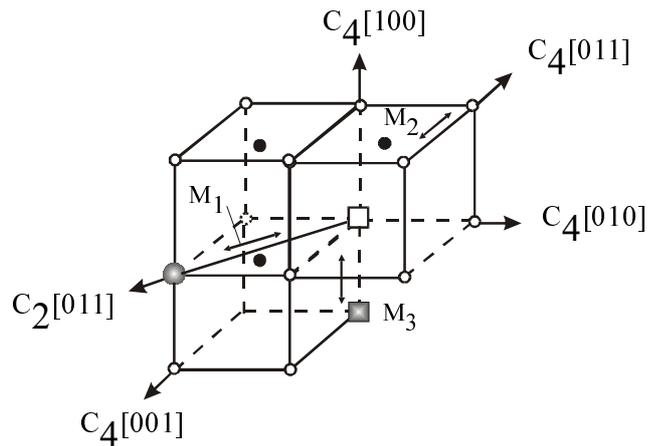


Рис. 3. Модель агрегатного центра забарвлення в кисневовмісних кристалах флюориту ($M_A^+ [100]$ -центр)

При підсвітці в M_{A2}^+ -смузі поглинання, поряд із виникненням дихроїзму, виникає зміна контуру довгохвильової смуги поглинання. Зокрема, в кристалах $\text{SrF}_2 - \text{O}^{2-}$ (рис. 4) після підсвітки плоскополяризованим світлом в M_{A2}^+ -смузі поглинання агрегатного центра смуга

поглинання 660 нм майже зникає, а спостерігається лише смуга 620 нм (крива 2, рис. 4). Аналогічні зміни в спектрі поглинання відмічені і в кристалах $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$.

Обговорення результатів експерименту. Зважаючи на конфігурації ДВД в кристалах $\text{CaF}_2\text{-O}_2$ і $\text{SrF}_2\text{-O}^{2-}$ (рис. 1, в), а також враховуючи дані з орієнтації диполя M_A^+ -центра (рис. 3) і енергетичні параметри з реорієнтації, бачимо, що структурно ДВД і M_A^+ -центр відрізняються лише наявністю однієї зайвої вакансії в останнього. При низьких температурах опромінення, коли іонні процеси заморожені, M_A^+ -центр має конфігурацію, зображену на рис. 1, г. Якщо при вищих температурах M_A^+ -центр приходить в ротаційний рух (див. табл. 2), то він здійснюється внаслідок перескоку аніонної вакансії в напрямку $[110]$ (рис. 3).

Таблиця 2

Параметри реорієнтації ДВД і M_A^+ -центрів в кисневовмісних флюоритах

Кристал	M_A^+ -центр		ДВД	
	T, K	E, eV	T, K	E, eV
$\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$	162	0,55	146	0,46
$\text{SrF}_2\text{-O}^{2-}$	174	0,61	158	0,48

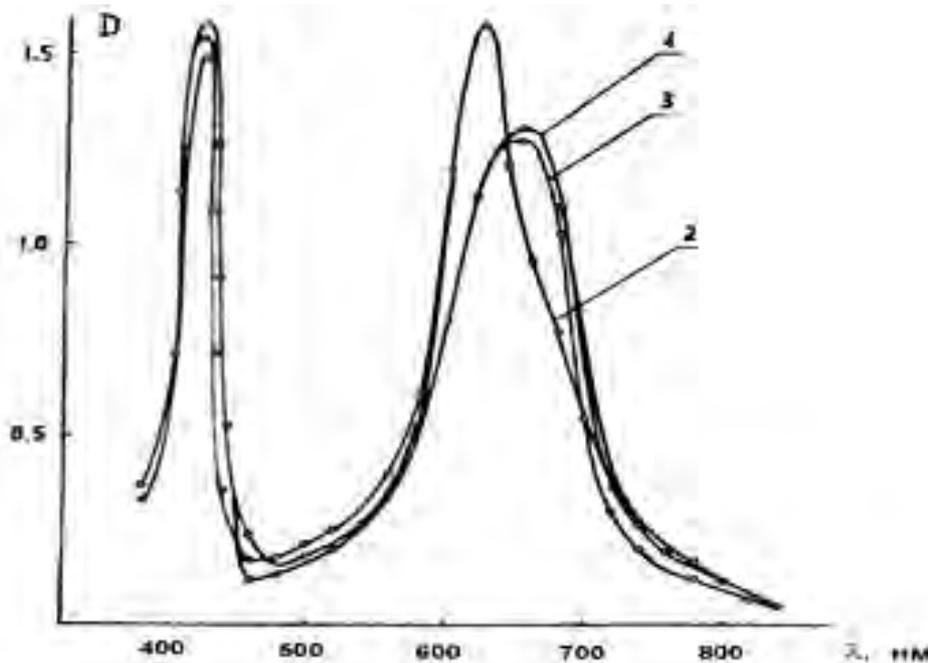


Рис. 4. Спектри наведеного поглинання кристалів $\text{SrF}_2\text{-}0,2\%$ моль. SrCO_3 :
1-кристал, опромінений при АТ, $t_{\text{опр}}=1$ год і прогрітий до кімнатної температури;

2-підсвітка кристала світлом з $\lambda=420$ нм, \vec{E} \parallel $[110]$, $t_{\text{опр}}=30$ хв., $T_{\text{підсв.}}=80$ К;

3-прогрівання кристала після підсвітки до кімнатної температури і охолодження до АТ

Моделі на рис. 1, г і рис. 1, д ідентичні. Однак конфігурація M_A^+ -центра, що зображена на рис. 1, е, відмінна від попередніх. Тут M^+ -центр знаходиться у другій координаційній сфері відносно домішкового іона кисню. І ми передбачаємо, що саме такий центр ($\text{M}_A^+_{[110]}$ -центр) відповідає за підсмуги 530 нм (у $\text{CaF}_2\text{-O}^{2-}$) і 620 нм (у $\text{SrF}_2\text{-O}^{2-}$) довгохвильової M_A^+ -компоненти спектра поглинання. Із моделі $\text{M}_A^+_{[110]}$ -центра, зображеного на рис.1, е, впли-

ває, що він має таку ж просторову конфігурацію електронного диполя, як і $M_A^+_{[100]}$ -центр, зображений на рис. 1, г, д.

Перехід від $M_A^+_{[100]}$ -центра до $M_A^+_{[110]}$ -центра вимагає певної енергії активації, оскільки пов'язаний із відходом аніонної вакансії у другу координаційну сферу під дією теплової чи світлової енергії. Це підтверджує і оптичне створення $M_A^+_{[110]}$ -центрів підсвіткою Е II [110] при низьких температурах ($\lambda_{\text{підсв.}}=420\text{нм}$) (рис.4) згідно з реакцією (3), як це і відбувається в MF_2 - $Me^+ [10]$



При високих температурах опромінення (область кімнатних температур) концентрації обох типів центрів забарвлення є співвимірні, що і зумовлює практично рівні оптичні густини обох M_{A3}^+ -підсмуг довгохвильової компоненти в спектрі оптичного поглинання (див. також криву 3 на рис. 4, яка збігається із кривою 1 до підсвічування). Також слід остаточно відмітити, що сумарна концентрація центрів забарвлення залишається незмінною при усіх температурах опромінення кристалів, як подібно це спостерігається в кристалах, що постаріли [11].

Отже, ростова дефектність у флюоритах є визначальною для їх радіаційних властивостей і агрегатизація дефектів відбувається внаслідок міграції вакансій фтору.

Висновок. Іони кисню входять в аніонну підгратку флюоритів як іони заміщення, утворюючи для локальної компенсації заряду фторні вакансії в найближчому оточенні. При опроміненні киснево-вмісних кристалів MF_2 в області температур від 150 К до кімнатних, утворюються складні центри забарвлення типу M_A^+ -центрів, які внаслідок рухливості аніонних вакансій, що входять до їх складу, проходять трансформацію від $M_A^+_{[100]}$ -центрів низькотемпературних, до $M_A^+_{[110]}$ -центрів високотемпературних забарвлення. В області кімнатних температур їх концентрації є співвимірні.

1. Kaminskii A. A. // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1995. 148, № 1. P. 9 – 79. 2. Архангельская В. А. Центры окраски в ионных кристаллах. *Итоги и перспективы практического использования* // Труды ГОИ.– 1983. – № 52 – С. 34 – 44. 3. Чорний З. П., Щур Г. А., Качан С. И., Дубельт С. П. // *Физ. электроника*. – 1987. 35. С. 97 – 100. 4. Дубельт С. П., Качан С. И., Цаль Н. А., Чорний З. П. // *Вестн. Льв. ун-та. Сер.физ.* 1987. 21. С. 19 – 23. 5. Раух Р. // *Изв. АН СССР, Сер. физ.* 1973. 37, № 3 . С. 595 – 598. 6. Феофилов П. П. // *УФН*. 1956. 58, № 1. С. 69 – 84. 7. Ravi V. G., Romasamy S. // *J. Modern Phys. (B)* . 1992. 6., № 17. P. 2809 – 2836. 8. Tijero G., Jaque F. // *Phys. rev. (B)* .1990. 41, № 6. P. 3832 – 3836. 9. Чорний З. П., Качан С. И., Щур Г. М., Салапак В. М., Дубельт С. П. // *Вісник ДУ “Львівська політехніка” Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки*. 2000 . № 393. С. 25 – 28. 10. Чорний З. П, Качан С. И., Щур Г. О., Кульчицький А. Д., Салапак В. М. *Вісник НУ “Львівська політехніка”. Електроніка*, 2000. № 401. С. 73 – 78. 11. Дубельт С. П., Чорний З. П., Качан С. И., Лосик М. И. *Вісник ДУ “Львівська політехніка”. Елементи теорії та прилади твердотільної електроніки*. 1999. № 362. С. 13 – 15.