

УДК 535.34;535.37

©1995

## ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ЭКСИТОНОВ И КИСЛОРОДНЫХ ЦЕНТРОВ В КРИСТАЛЛАХ NaF

*М.М.Тайиров, З.А.Жумабеков*

Ошский государственный университет  
(Поступила в Редакцию 18 апреля 1994 г.  
В окончательной редакции 30 сентября 1994 г.)

Изучены излучательный и безызлучательный распады электронных возбуждений с рождением радиационных дефектов при  $T = 4.2$  К в NaF. Обнаруженное излучение в NaF с максимумом 3.8 eV хорошо возбуждается в области 9.5 и 7.3 eV и не подвергается тепловому тушению в интервале температур от 4.2 до 300 К. Это свечение, вероятно, соответствует излучательному переходу электронов в диполях  $O^{2-}v_a^+$ , которые внедряются в кристалл, как и ионы гидроксила  $OH^-$ , во время выращивания NaF в атмосфере по методу Киропулоса. Обсуждены возможные «внутрицентровые» электронные переходы из  $p$ -состояний в различные возбужденные состояния диполя  $O^{2-}v_a^+$ .

1. Во фторидах щелочных металлов кислородные центры мало исследованы. Это отчасти обусловлено тем, что полосы поглощения кислородных центров находятся в области вакуумного ультрафиолета. Интерес к изучению кислородных центров в последнее время существенно возрос. Во-первых, титанокислородные комплексы являются центрами люминесценции в дозиметрических кристаллах фтористого лития [1]. Во-вторых, кислородосодержащие примеси являются стабилизаторами центров окраски для создания перестраиваемых лазеров инфракрасного излучения [2].

Из фторидов щелочных металлов изучался LiF, для которого были исследованы абсорбционные и люминесцентные характеристики кислородных центров [3-5]. Для кристаллов LiF-Li<sub>2</sub>O обнаружены полосы поглощения с максимумами 6.5 и 10.5 eV, которые имеют соотношения величин интенсивностей полос 1 : 6. Спектр излучения этого кристалла состоит из двух полос, максимумы которых расположены при 2.95 и 3.7 eV. Показано, что свечение с максимумами 2.95 и 3.7 eV соответствует модели «внутрицентровых» переходов в одиночных ионах  $O^{2-}$  и в агрегатных центрах  $O^{2-}v_a^+$ .

В щелочно-галогидных кристаллах (ШГК) диполи  $O^{2-}v_a^+$  (где  $v_a^+$  — зарядокompенсирующая анионная вакансия) имеют несколько полос поглощения, расположенных с высокоэнергетической стороны F-полосы поглощения. Установлено [5], что положение полосы поглощения диполя  $O^{2-}v_a^+$  почти постоянно в кристаллах с одинаковым

щелочным металлом. Например, в галоидах натрия диполи  $O^{2-}-v_a^+$  имеют следующие полосы поглощения: в NaBr — 4.7 и 5.27 eV, в NaCl — 4.2, 5.6 и 7.4 eV и в NaF — 4.0, 5.5, 6.3 и 9.0 eV. Резкое различие положение вакуумно-ультрафиолетовых полос поглощения диполя  $O^{2-}-v_a^+$  ( $\sim 1$  eV) в кристаллах NaF и NaCl стимулировало проведение настоящего исследования по определению точного положения вакуумно-ультрафиолетовых полос поглощения диполя  $O^{2-}-v_a^+$  и его излучения, а также возможных электронных переходов в диполе. Также были изучены при температуре 4.2 К в NaF излучательный и безызлучательный распады собственных электронных возбуждений с рождением радиационных дефектов.

2. В качестве объектов исследования служили монокристаллы NaF, выращенные из сырья марки «ОС.Ч.» по методу Кироцулоса в платиновых тиглях в воздушной среде и в вакууме. Для NaF в качестве примеси использовался кристалл LiF. В шихту закладывались 3.0 mol.% LiF.

Оптические измерения кристаллов NaF размером  $10 \times 10 \times 1$  mm были проведены в гелиевом и азотном криостатах с окошками из LiF [6,7]. Возбуждение кристаллов (3.5–12 eV) осуществлялось дейтериевой лампой с окошком из  $MgF_2$  через вакуумный монохроматор ВМФ-2. Люминесценция кристаллов (1.7–6 eV) измерялась фотоэлектронными умножителями ФЭУ-106 и ФЭУ-39 с помощью монохроматоров МДР-2 и МС-80. Рентгенолюминесценция кристаллов изучалась при возбуждении рентгеновскими лучами через бериллиевое окошко криостата ( $i = 4$  mA,  $U = 40$  kV). На спектры возбуждения и излучения введены соответствующие поправки.

3. На рис. 1,а (кривая 1) приведен спектр поглощения тонкой пленки при температуре 10 К из работы [8]. Пик при 10.675 eV соответствует созданию  $2p^5 3s'$ -экситонов, т.е. переход электронов осуществляется из  $2p$ -состояния в  $3s$ -состояние фтора. Межзонные переходы осуществляются при переходе электронов из  $2p$ -состояния иона фтора в  $3s$ -состояние натрия.

При излучательном распаде экситонов возникает характерное излучение автолокализованных экситонов (АЛЭ). На рис. 1,а (кривая 2) приведен спектр излучения при  $X$ -облучении NaF при температуре 4.2 К. В спектре доминирует свечение с максимумом 2.6 eV, соответствующее излучательной рекомбинации электронов с автолокализованными дырками. Эффективность свечения АЛЭ в NaF при 4.2 К примерно в двести раз меньше, чем свечение KI. Из спектра туннельного свечения и фотостимулированного свечения, наблюдаемого при подсветке в  $F$ -полосе поглощения  $X$ -облученного при 4.2 К кристалла, следует, что в NaF доминирует безызлучательный распад АЛЭ с рождением радиационных дефектов (кривые 1 и 2 на рис. 2).

При нагреве кристалла NaF до 18 К происходит тушение свечения АЛЭ с энергией активации 28 meV, которая рассчитана по формуле Мотта (кривая 4 на рис. 1,а). Поэтому исследование свечения примесных центров целесообразно проводить при 80 К и более высоких температурах.

4. На рис. 1,б,с (кривая 1) приведены спектры поглощения тонкой пленки NaF из работы [9] и измеренные нами спектры поглощения при 80 К (кривые 6 и 7) и возбуждения ультрафиолетовой люминесценции с максимумом 3.8 eV (кривая 2) в кристаллах NaF при 80 и 300 К. В

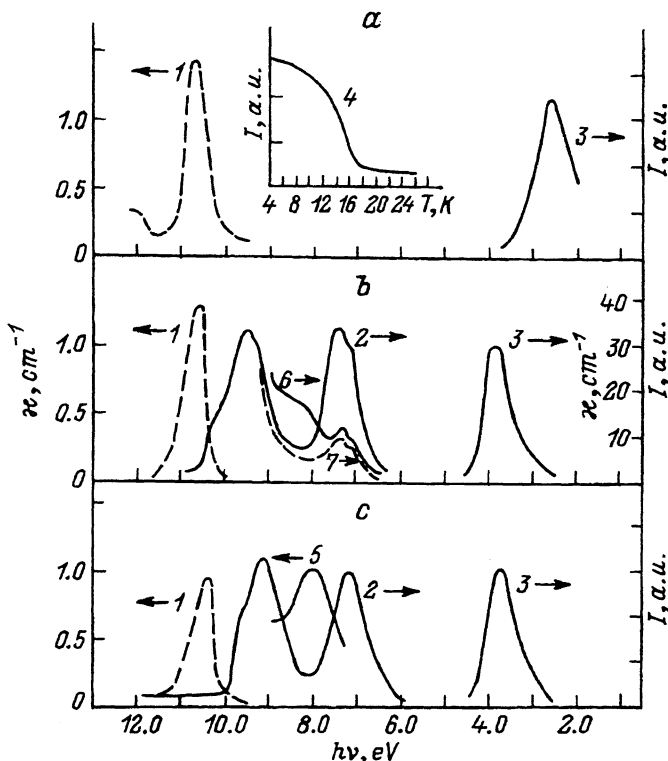


Рис. 1. Спектры поглощения тонкой пленки NaF (1) [8,9] и кристаллов NaF, выращенных в воздушной среде (6), NaF-Li (3 мол.%) (7) и OH-центров в NaF-OH (5) из  $[^{13}\text{F}]$  при температуре 4.2 (а), 80 (б) и 300 К (с); спектры возбуждения свечения 3.8 eV (2) и спектра излучения (3) NaF при возбуждении X-лучами (а), фотонами 7.3 или 9.6 eV (б) и фотонами 7.2 или 9.3 eV (с); температурная зависимость интенсивности свечения АЛЭ при возбуждении X-лучами кристаллов NaF (4).

спектрах возбуждения хорошо выражены полосы с максимумами 7.2 и 9.3 eV при 300 К и 7.3 и 9.6 eV при 80 К, которые не могут быть связаны с собственным поглощением NaF из-за того, что это свечение возбуждается с меньшей эффективностью в области экситонного возбуждения (9.8–11.0 eV). Сильное поглощение в NaF, как следует из рисунка 1, б (кривая 6), происходит в областях 6.8–7.8 и 8.0–9.5 eV и совпадает со спектром возбуждения ультрафиолетовой люминесценции. Совпадение спектров поглощения и возбуждения свечения 3.8 eV означает, что эти спектры связаны, вероятно, с одними примесными центрами. Также следует отметить, что коротковолновое поглощение имеем неоднородное уширение в длинноволновую сторону, что приводит к перекрыванию спектров поглощения нескольких примесных центров в области 8.0–9.5 eV.

Таковыми примесными центрами в NaF могут быть кислородные центры, поскольку значения коэффициента поглощения в областях 6.8–7.8 и 8.0–9.5 eV в NaF, выращенном в вакууме, намного меньше, чем в NaF, выращенном в воздушной среде. Центры, связанные с кислородом, могут присутствовать в решетке NaF в виде  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}\text{v}_a^+$ .

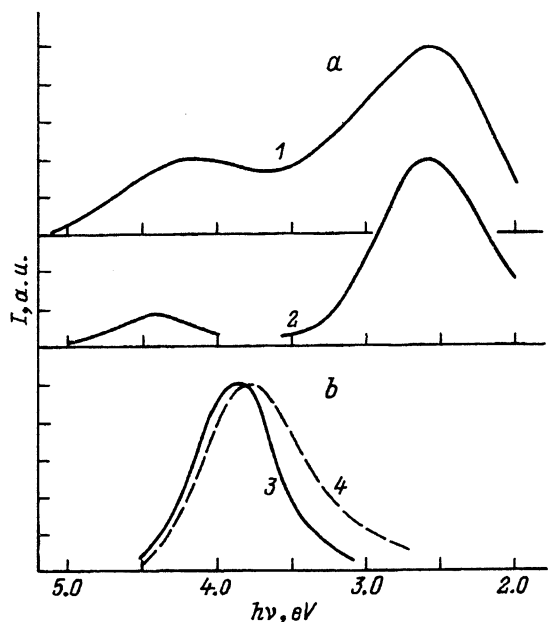


Рис. 2. а) Спектры туннельной люминесценции при температуре 4.2 К (1) и фотостимулированной  $F$ -полосе поглощения (3.7 eV) люминесценции (2)  $X$ -облученного в течение часа при 4.2 К кристалла NaF. Спектры излучения NaF при возбуждении фотонами 7.2 eV при температуре 4.2 (3) и 300 К (4).

В [10] были исследованы спектры оптического поглощения в кристаллах NaF–Na<sub>2</sub>O и NaF, выращенных в вакууме и подвергнутых термодиффузии кислорода. Авторами установлена взаимосвязь полос поглощения с количеством вводимой примеси кислорода, что позволило отнести полосу поглощения при 3.5 eV к молекулярному иону кислорода (O<sub>2</sub><sup>-</sup>). Во всех исследованных нами кристаллах не удалось зарегистрировать при температурах 80 и 300 К спектры поглощения в области 3.5 eV, что означает, что в использованных нами кристаллах концентрация молекулярных ионов O<sub>2</sub><sup>-</sup> мала.

В [11,12] в инфракрасном спектре NaF, выращенного в воздушной среде, обнаружены полосы поглощения при 3735 и 1410 см<sup>-1</sup>, которые обусловлены валентными и деформационными колебаниями OH<sup>-</sup> соответственно. Введение и увеличение концентрации примеси лития привело к ослаблению интенсивности инфракрасных полос поглощения, т.е. при высоких степенях легирования примесь лития препятствует вхождению ионов OH<sup>-</sup> в решетку NaF. Кроме того, примесь лития не создает дополнительных полос поглощения в вакуумно-ультрафиолетовой, ультрафиолетовой, видимой и ближней инфракрасной областях спектра. Введение примеси Li до 3.0 mol.% не привело к уменьшению интенсивностей спектров излучения и возбуждения свечения 3.8 eV в NaF. Это означает, что спектры излучения и возбуждения не связаны с ионом гидроксидов (OH<sup>-</sup>).

Ионы гидроксидов в NaF, кроме полос в инфракрасной области спектра, имеют полосы поглощения в вакуумно-ультрафиолетовой области спектра (кривая 5 на рис. 1, с). Как известно [5], ионы OH<sup>-</sup> внедряются в кристалл во время выращивания NaF в атмосфере. Поэтому поглощение ионами гидроксидов может влиять на спектры поглощения NaF, выращенного в воздушной среде. Действительно, длинноволновое ушире-

ние измеренного нами коротковолнового вакуумно-ультрафиолетового спектра поглощения (8.0–9.5 eV), по нашему мнению, связано с присутствием ионов  $\text{OH}^-$  в NaF (кривая *b* на рис. 1, *b*), поскольку для кристалла NaF–Li такое длинноволновое уширение спектра поглощения отсутствует (кривая *7* на рис. 1, *b*). Совпадение контура полосы поглощения кристалла NaF–Li и спектра возбуждения свечения 3.8 eV в кристаллах NaF и NaF–Li также свидетельствует о том, что эти спектры не связаны с ионами гидроксила (кривые *2* и *7* на рис. 1, *b*).

На основе изучения диэлектрической релаксации в ШГК, содержащих ионы  $\text{O}^{2-}$ , сделан вывод [14] о том, что ионы  $\text{O}^{2-}$  связаны с зарядокомпенсирующими анионными вакансиями ( $v_a^+$ ). Поэтому ионы  $\text{O}^{2-}$  в NaF, по нашему мнению, также связаны с зарядокомпенсирующими  $v_a^+$  и образуют пары  $\text{O}^{2-}v_a^+$ . Отсюда следует, что электронный переход в диполе имеет «внутрицентральной» характер, т.е. электрон переходит из основного состояния в возбужденное состояние диполя  $\text{O}^{2-}v_a^+$ . Для «внутрицентровых» переходов характерно незначительное смещение спектров излучения в низкоэнергетическую сторону при повышении температуры. Температурная зависимость спектров излучения кристаллов NaF подтвердила это предположение (кривые *3* и *4* на рис. 2). Смещение составляло 0.1 eV при изменении температуры от 4.2 до 300 К. Основным электронным состоянием иона  $\text{O}^{2-}$  является  $2p$ -орбиталь. Если переход осуществляется с  $p$ -орбитали на  $s$ -орбиталь, то должно происходить дублетное расщепление спектров поглощения и возбуждения свечения 3.8 eV, связанного со спин-орбитальным расщеплением. Если переход осуществляется с  $p$ -орбитали на  $d$ -орбиталь, тогда в спектрах поглощения и возбуждения свечения 3.8 eV должна проявляться более сложная структура. Как видно из приведенных на рис. 1, *b* (кривые *2*, *6* и *7*) спектров поглощения и возбуждения свечения 3.8 eV, наблюдается дублетное расщепление низкоэнергетической полосы поглощения и возбуждения свечения 3.8 eV (6.8–7.8 eV), что означает, что в этой полосе электронный переход осуществляется в диполе  $\text{O}^{2-}v_a^+$  с  $2p$ -орбитали на высокоэнергетическую  $s$ -орбиталь.

Из-за большого значения коэффициента поглощения нам не удалось измерить полный контур коротковолновой полосы поглощения (кривые *6* и *7* на рис. 1, *b*). Большое значение коэффициента коротковолнового поглощения по сравнению с длинноволновым поглощением в NaF, как и соотношение коэффициентов коротковолнового и длинноволнового поглощения диполя  $\text{O}^{2-}v_a^+$  в LiF [5], также показывает, что примесными центрами являются диполи  $\text{O}^{2-}v_a^+$ .

5. В кристаллах KCl после отжига при температуре 600°C и закалки наблюдались [15] три полосы поглощения в ультрафиолетовой области спектра, которые были приписаны поглощению диполя  $\text{O}^{2-}v_a^+$ . При фотообесцвечивании только в высокоэнергетических полосах поглощения диполя  $\text{O}^{2-}v_a^+$  было обнаружено преобразование  $\text{O}^{2-}v_a^+$  в  $\text{O}^-$ -ионы и  $F$ -центры.

Нами была сделана попытка обнаружить совпадение  $\text{O}^-$ -иона и  $F$ -центра из диполя  $\text{O}^{2-}v_a^+$  в NaF при температуре 300 К. Облучение кристаллов NaF осуществлялось в максимумах двух полос возбуждения свечения 3.8 eV. Образование  $\text{O}^-$ -ионов и уменьшение числа дипо-

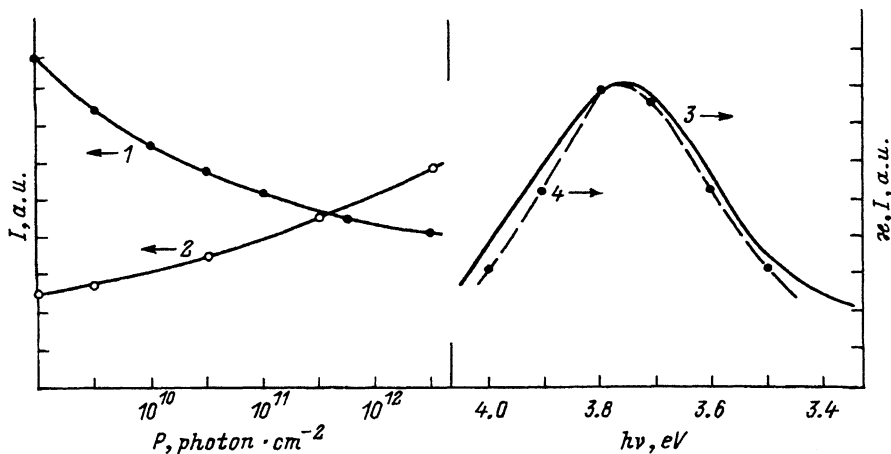


Рис. 3. Дозовая зависимость свечения 3.8 eV (1) и  $F$ -люминесценции при стимуляции фотонами 3.7 eV (2) кристаллов NaF, облученных фотонами 7.2 eV при 300 K; спектры поглощения  $F$ -центров (3) [17] и стимуляции свечения 1.7 eV (4) облученного фотонами 7.4 eV кристалла NaF при 300 K.

лей  $O^{2-}v_a^+$  контролировалось по уменьшению интенсивности свечения диполя  $O^{2-}v_a^+$ , т.е. по максимуму свечения 3.8 eV.

Как известно, в аддитивно окрашенных кристаллах NaF  $F$ -центры дают красную  $F$ -люминесценцию с максимумом 1.66 eV и полушириной 0.40 eV [16]. На рис. 3 (кривая 4) приведены измеренные нами спектры стимуляции свечения  $F$ -центров для кристаллов NaF, облученных фотонами 7.2 eV при 300 K. Контур возбуждения свечения  $F$ -центров практически совпадает с  $F$ -полосой поглощения [17] (кривые 3 и 4 на рис. 3). Из этих данных следует, что по интенсивности свечения  $F$ -центров можно судить о количестве созданных  $F$ -центров при облучении кристаллов NaF.

На рис. 3 (кривые 1 и 2) приведена также дозовая зависимость интенсивности излучения 3.8 eV и свечения  $F$ -центров при облучении NaF фотонами 7.2 eV. Из этих данных видно, что по мере увеличения дозы интенсивность излучения 3.8 eV уменьшается, а интенсивность свечения  $F$ -центров увеличивается, т.е. наблюдается антибатная дозовая зависимость. Это показывает, что при облучении кристаллов NaF при 300 K диполи  $O^{2-}v_a^+$  преобразуются в  $O^-$ -ионы и  $F$ -центры. Подобные результаты также были получены при облучении кристаллов NaF при 300 K фотонами в высокоэнергетической полосе возбуждения (9.3 eV).

Таким образом, можно заключить, что ионы кислорода внедряются в кристалл в виде диполя  $O^{2-}v_a^+$ , как и молекулы гидроксила  $OH^-$ , во время выращивания кристаллов NaF в воздушной среде. Было определено положение вакуумно-ультрафиолетовых полос поглощения диполей  $O^{2-}v_a^+$ , их излучение и возможные электронные переходы в них.

## Список литературы

- [1] Rossiter M.J., Rees-Evans D.B., A.Ellas S.C. Griffiths A.B. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **4**, 8, 1245 (1971).
- [2] Парфианович И.А., Хулугуров В.М., Иванов Н.А., Титов Ю.М., Чепурной В.А., Варнавский О.П., Шевченко В.П., Леонтович А.М. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **45**, 2, 309 (1981).
- [3] Непомнящих А.И., Раджабов Е.А., Егранов А.В. Центры окраски и люминесценция кристаллов LiF. Новосибирск (1984), 111 с.
- [4] Radzhabov E.A. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **115**, 1, K25 (1983).
- [5] Егранов А.В., Раджабов Е.А. Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогидных кристаллах. Новосибирск (1992), 159 с.
- [6] Тайиров М.М. *ФТТ.* **25**, 2, 450 (1983).
- [7] Тайиров М.М., Васильченко Е.А. *Тр. ИФ АН ЭССР* **61**, 82 (1987).
- [8] Teegarden K., Baldini G. *Phys. Rev.* **155**, 896 (1967).
- [9] Eby J., Teegarden K., Dutton D. *Phys. Rev.* **116**, 1099 (1959).
- [10] Alybakov A., Gubanova V., Denisov G., Umurzakov B. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **124**, 1, K75 (1984).
- [11] Alybakov A., Bojko L., Umurzakov B. European meeting on Crystal Growth '82. *Materials for Electronics (Posters)*. Prague (1982), 380.
- [12] Meistrish M.L. *J. Phys. Chem. Sol.* **29**, 7, 1119 (1968).
- [13] Radzhabov E.A. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **144**, K151 (1987).
- [14] Grummer G. *Z. Phys.* **215**, 3, 256 (1968).
- [15] Fisher F., Grummer G. *Z. Phys.* **189**, 1, 97 (1965).
- [16] Podini P. *Phys. Rev.* **141**, 2, 572 (1966).
- [17] Ikezawa M., Shirahata K., Kojima T. // *Sci. Rep. Tohoku Univ. I.* **52**, 2, 45 (1969).