

02 Структура кислородных центров во фториде лития с примесями металлов

© В.И. Корепанов, Г. Гэ, Е.Ф. Полисадова

Национальный исследовательский Томский политехнический университет,
634034 Томск, Россия

e-mail: Korapanov@tpu.ru

Поступила в редакцию 13.09.2023 г.

В окончательной редакции 24.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

Представлены результаты исследования люминесценции кристаллов $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ и $\text{LiF}-\text{WO}_3$ при фотовозбуждении в области 4.0...6.2 eV (примесное поглощение) при температурах 80–300 К. Установлено, что в LiF с многовалентными примесями металлов, замещающими ионы Li^+ , создаются два типа центров свечения в виде расположенных в соседних узлах пар ионов $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$ и $\text{O}^{2-}-\text{Me}$, которым соответствуют две полосы люминесценции 3.1 и 2.6 eV. Центр $\text{O}^{2-}-\text{Me}$ (Fe, Ti, W) создает в области 4.0–6.2 eV полосы поглощения с параметрами, близкими для однотипных полос в кристаллах с разными металлами. Количество этих полос определяется валентностью металла, т.е. количеством ионов O^{2-} , необходимых для компенсации избыточного заряда металла, которые расположены в ближайших к нему узлах и образуют единый комплексный центр окраски.

Ключевые слова: фотолюминесценция, фторид лития, примеси металлов, кислородные центры.

DOI: 10.61011/OS.2023.12.57399.5556-23

Введение

Интерес к исследованиям люминесценции кристаллов LiF с примесями металлов обусловлен тем, что возможно их применение в качестве эффективных сцинтилляторов для регистрации частиц темной материи [1–4], а также использование таких кристаллов в качестве модельных систем для изучения процессов направленного формирования дефектной структуры, в том числе для создания центров люминесценции путем замены ионов решетки матрицы другими ионами [5–7]. В работе [8] показана также возможность использования фторида лития в качестве оптической памяти для построения трехмерного изображения пучка жестких рентгеновских лучей в виде плотности распределения центров окраски.

Выращивание ионных кристаллов, допированных примесями иной валентности, чем ионы основы, должно сопровождаться входением в них компенсирующих избыточный (или недостающий) заряд ионов и (или) созданием собственных дефектов. Известно, что примеси многовалентных металлов вводят в кристаллы LiF в виде оксидов [1,5–7], так как кислород может служить ионом-компенсатором избыточного заряда металла. Поэтому центры свечения, в том числе обладающие сцинтилляционными свойствами, должны представлять собой комплексы, содержащие примеси металла, кислорода и собственные дефекты структуры, например O^{2-} , $\text{Me}^{2+}-\text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$ и др. [5,6]. При этом примеси и дефекты должны обеспечивать электрическую нейтральность в локальной области кристалла, и этим определяется конкретная структура центра свечения.

Такого рода кислородные центры обнаружены в кристаллах LiF, допированных кислородом O^{2-} , OH^- -группами, многовалентными металлами. Наиболее изученным является центр ($\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$), который легко создается в кристаллах $\text{LiF}-\text{Li}_2\text{O}$. Этот центр поглощает при возбуждении квантами с энергией $E > 6.1$ eV и создает полосу люминесценции с максимумом в области 2.95–3.1 eV. Достоверно установлена структура этого центра [5]. Предполагается, что поглощение происходит в результате переноса заряда с p -орбитали кислорода O^{2-} на s -орбиталь F -центра (вакансии). Обратный переход приводит к возникновению люминесценции.

Показано, что кроме ($\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$)-центра возможно создание кислородных центров типа $\text{O}^{2-}-\text{Me}$. В [6] обоснована модель такого примесного кислородного центра в $\text{LiF}-\text{MgO}$. Магний и кислород встраиваются в решетку в виде сильно связанных комплексов $\text{Mg}^{2+}-\text{O}^{2-}$, в которых ионы Mg^{2+} и O^{2-} расположены в ближайших катионном и анионном узлах. В кристаллах с примесями металлов наиболее исследованы кислородные центры в $\text{LiF}-\text{TiO}_2$. В них предполагается возможность создания аналогичных комплексов, в которых электронные переходы при поглощении в центрах $\text{Ti}-\text{O}$ происходят с $2p$ -состояния кислорода на $3d$ -уровни Ti [5]. Вариант титанового центра описан в [7] и состоит из иона Ti^{4+} в катионном узле, O^{2-} иона в анионном узле и двух катионных вакансий. Однако всестороннего и достоверного обоснования такого типа центра нет. Нет также предположений о влиянии валентности внедряемого в решетку кристалла металла на структуру и эффективность создания кислородных центров люминесценции,

включая влияние компенсирующих заряд дефектов на свойства такого центра.

Недавно нами было показано [1,9,10], что спектры импульсной катодолюминесценции кристаллов $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ и $\text{LiF}-\text{WO}$ не элементарны и состоят из двух полос с достаточно близкими параметрами для всех типов кристаллов. Сведения о существовании двух полос фотолюминесценции в кристаллах $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ сообщались также в более ранних исследованиях [5].

В настоящей работе представлены результаты исследования люминесцентных свойств кристаллов $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ и $\text{LiF}-\text{WO}_3$ при селективном фотовозбуждении в области 4.0–6.2 eV (примесное поглощение) при температурах 80–300 К. Изученный набор кристаллов интересен тем, что вводимые при выращивании металлы отличаются валентностью, т. е. обладают разным количеством комбинаций (и, возможно, отличаются типом) создающихся дефектов, компенсирующих избыточный заряд металла по сравнению с зарядом катиона фторида лития, который они замещают. При этом радиусы ионов Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} и W^{6+} , W^{4+} близки к радиусу иона Li^+ , а радиусы ионов O^{2-} и F^- одинаковы. Следовательно, ионы металлов и кислорода могут легко встраиваться в узлы решетки фторида лития.

Кристаллы были выращены в Институте синтетических материалов (Харьков). Концентрация примесей W, Ti, Fe в шихте в кристаллах была в пределах 0.01–0.02 mass%.

Для исследований использовался спектрофлуориметр Cary Eclipse (Agilent, США). Разложение спектров фотолюминесценции (ФЛ) и спектров возбуждения люминесценции (ВФЛ) на элементарные составляющие производилось методом Алленцева–Фока [11].

Спектры фотолюминесценции

Установлено, что во всех исследованных кристаллах фторида лития с примесями металлов фотовозбуждение в области 4.0–6.0 eV приводит к появлению двух полос ФЛ. Спектральные параметры однотипных полос (значения максимумов и полуширин) близки, но индивидуальны в кристаллах с разными металлами. Соотношение интенсивностей полос зависит от длины волны возбуждающего света, температуры, типа внедренного металла. Для примера на рис. 1 показаны спектр ФЛ и результаты его разложения на составляющие при 300 К в $\text{LiF}-\text{TiO}_2$. Положения максимумов полос приходится на 2.6 и 3.1 eV, а полуширины равны 0.58 и 0.62 eV соответственно.

Наиболее сильные отличия параметров полос ФЛ в разных кристаллах наблюдается при понижении температуры кристаллов. В табл. 1 представлены эти параметры в исследованных кристаллах при 80 К. Видно, что максимумы высокоэнергетической полосы (полоса 1) в разных кристаллах близки к таковым для полосы излучения ($\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$)-центра. Однако значения

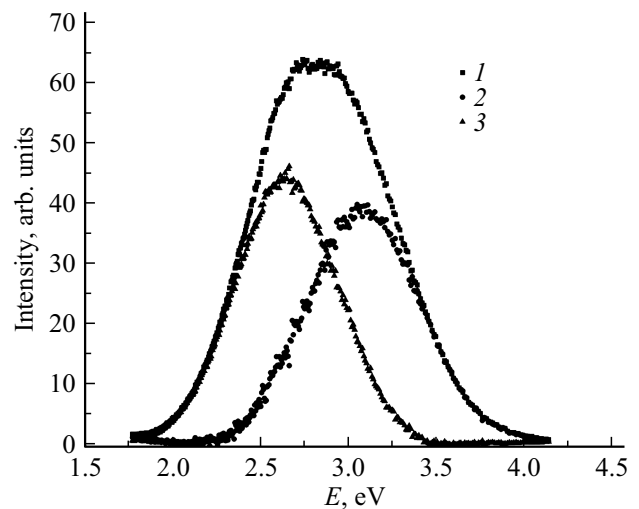


Рис. 1. Спектр ФЛ $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ (1) и его составляющие (2, 3), возбуждение при 230 nm (5.39 eV), 300 К.

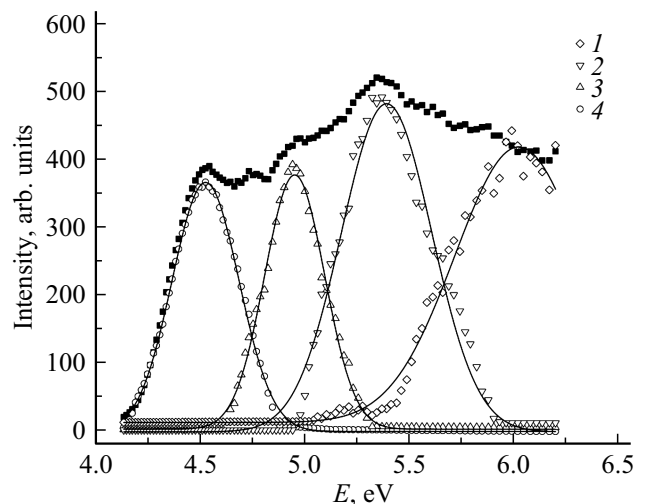


Рис. 2. Спектры ВФЛ $\text{LiF}-\text{WO}_3$ и результаты его разложения на гауссовы составляющие 1–4, мониторинг при 2.88 eV, 300 К.

полуширины этой полосы ФЛ в кристаллах $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ и $\text{LiF}-\text{WO}_3$ сильно отличаются от полуширины полосы ФЛ ($\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$)-центра.

При одинаковых условиях возбуждения и мониторинга люминесценции в $\text{LiF}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ отношение интенсивностей полос ФЛ 1 и 2 максимально, в $\text{LiF}-\text{TiO}_2$ близко к единице, а в $\text{LiF}-\text{WO}_3$ доминирует низкоэнергетическая полоса ФЛ (полоса 2).

Спектры возбуждения фотолюминесценции

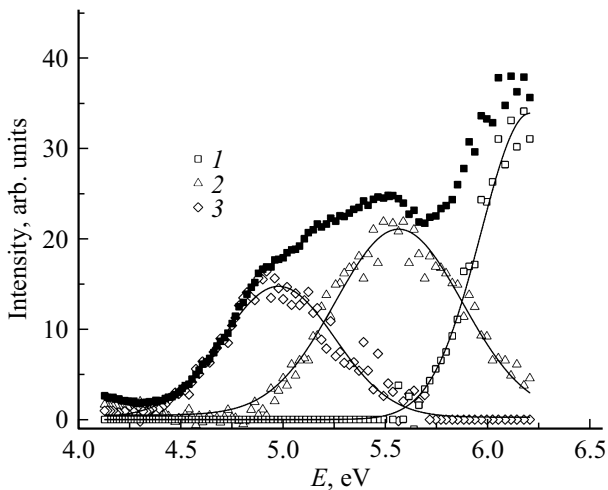
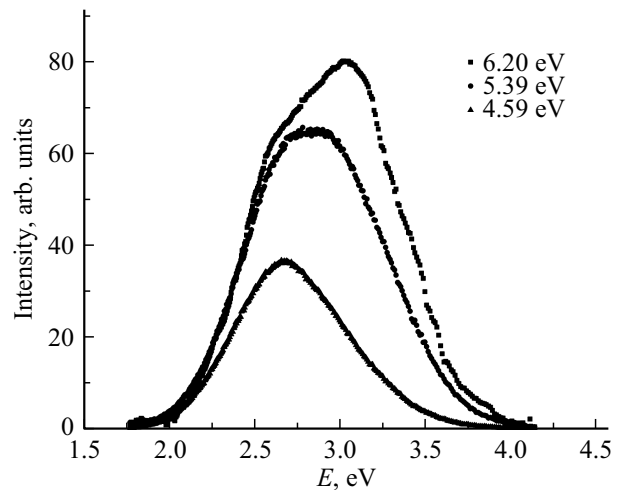
Подробно изучены спектры ВФЛ при мониторинге в обеих полосах ФЛ. В исследованной спектральной области 4.0–6.2 eV обнаружено несколько полос ВФЛ, количество которых зависит от типа примеси в кристал-

Таблица 1. Параметры полос ФЛ в различных кристаллах при 80 К

Кристалл	Максимум полосы 1, eV	Максимум полосы 2, eV	Полуширина полосы 1, eV	Полуширина полосы 2, eV
LiF–Fe ₂ O ₃	3.10 ± 0.04	2.60 ± 0.04	0.70 ± 0.05	0.68 ± 0.05
LiF–TiO ₂	3.0 ± 0.1	2.63 ± 0.05	0.58 ± 0.05	0.58 ± 0.05
LiF–WO ₃	2.9 ± 0.1	2.55 ± 0.05	0.5 ± 0.1	0.5 ± 0.1

Таблица 2. Параметры полос ВФЛ в кристаллах LiF–Li₂O, LiF–Fe₂O₃, LiF–TiO₂ и LiF–WO₃ при 80 К

Кристалл	LiF–Li ₂ O	LiF–Fe ₂ O ₃	LiF–TiO ₂	LiF–WO ₃
Положение максимумов полос ВФЛ (поглощения) при 80 К, eV	6.1	5.35, 6.1	4.96, 5.45, 6.1	4.5, 4.96, 5.35, 6.1

**Рис. 3.** Спектр ВФЛ LiF–TiO₂ и результаты его разложения на элементарные полосы (1–3), 300 К, мониторинг при 3.1 eV.**Рис. 4.** Спектры ФЛ LiF–TiO₂, возбуждение: 6.2, 5.39, 4.59 eV, 300 К.

ле: в LiF–Fe₂O₃ — 2; в LiF–TiO₂ — 3; в LiF–WO₃ — 4. Высокоэнергетическая полоса ВФЛ (полоса 1) присутствует во всех кристаллах. При этом три полосы ВФЛ (1, 2, 3) в LiF–TiO₂ обладают близкими значениями полуширин и максимумов к таковым для трех первых полос (1, 2, 3) в LiF–WO₃. Примеры спектров ВФЛ и результатов его разложения на элементарные составляющие в LiF–WO₃ и LiF–TiO₂ при 300 К приведены на рис. 2 и 3. Видно, что спектры ВФЛ в LiF–WO₃ при 300 К состоят из 4 полос с максимумами при 4.5, 4.95, 5.4 и 6.1 eV, а в LiF–TiO₂ из 3 полос с максимумами при 4.96, 5.5 и 6.1 eV. Параметры полос ВФЛ для всех металлов при 80 К приведены в табл. 2.

Из спектров ВФЛ следует, что в каждом кристалле с примесями металлов разной валентности есть одинаковые (близкие по энергиям) электронные переходы, а увеличение валентности внедряемого в матрицу фторида лития металла приводит (помимо образования таких же центров, как в кристаллах с примесями металлов

меньшей валентности) также к появлению новых полос ВФЛ в низкоэнергетической области спектра.

При 300 К в LiF–Fe₂O₃ соотношение интенсивностей полос 1 и 2 ВФЛ — в пользу полосы 1 (полоса 2 — слабая), в LiF–TiO₂ соотношение интенсивностей изменяется в пользу полос 2 и 3, а в LiF–WO₃ доминируют низкоэнергетические полосы (2, 3, 4) ВФЛ. Соотношение полос ВФЛ зависит также от того, в какой полосе ФЛ производится мониторинг излучения, и от температуры кристалла. Однако, как и в спектрах ФЛ, положение максимумов полос в спектрах ВФЛ в LiF–WO₃ не слишком сильно изменяется при мониторинге свечения в области 2.2–3.6 eV.

Характерной особенностью для всех типов кристаллов является то, что воздействие света из спектральной области полос ВФЛ (4.0–6.2 eV) приводит к возникновению обеих полос ФЛ. Соотношение их интенсивностей зависит от типа металла в кристалле, длины волны возбуждающего излучения (полосы ВФЛ), температуры кристалла и других факторов. Например, при 300 К в

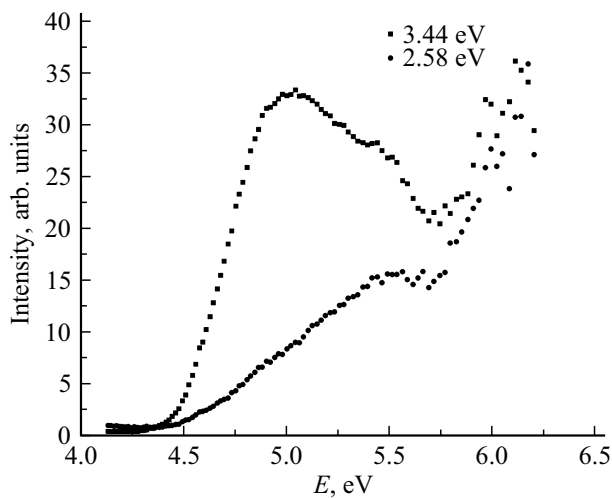


Рис. 5. Спектры ВФЛ в LiF–TiO₂, мониторинг при 3.44 и 2.58 eV, 300 К.

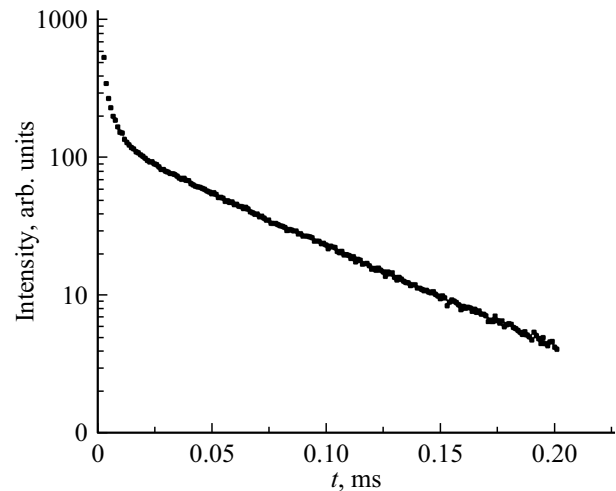


Рис. 6. Кинетика ФЛ при 430 nm (2.88 eV) в LiF–TiO₂, возбуждение при 200 nm (6.2 eV), 300 К.

LiF–TiO₂ возбуждение во всех полосах при энергиях квантов, равных 6.2 eV (полоса 1), 5.64 eV (полоса 2) и 4.59 eV (полоса 3), приводит к появлению обеих полос ФЛ (рис. 4). Однако в коротковолновой полосе ВФЛ возбуждается преимущественно полоса 3.1 eV ФЛ, а в полосе 3 в спектре ВФЛ (4.59 eV) возбуждается преимущественно полоса ФЛ 2.6 eV. Это хорошо видно из приведенных на рис. 5 спектров ВФЛ при мониторинге в разных полосах ФЛ.

Понижение температуры образца также приводит к изменению соотношения интенсивностей высокоэнергетической и низкоэнергетических полос ВФЛ в пользу первой. Например, при понижении температуры образца LiF–WO₃ с 300 до 80 К и мониторинге люминесценции при 3.1 eV соотношение интенсивностей свечения при возбуждении в области 6.1 eV в сравнении с возбуждением при 5.25 eV увеличивается в 3 раза.

Затухание ФЛ

Нами измерены кинетики затухания люминесценции при возбуждении в определенных выше полосах ВФЛ при мониторинге интенсивности в обеих полосах ФЛ. Измерения производились только в микросекундном временном диапазоне и в диапазоне температур 80–300 К. Как оказалось, параметры кинетики затухания свечения зависят от полосы ВФЛ, полосы мониторинга ФЛ, температуры кристалла.

Установлено, что в LiF–WO₃ при 300 К после возбуждения в области высокоэнергетической полосы ВФЛ (6.1 eV) затухание свечения в обеих полосах ФЛ (3.1 и 2.6 eV) происходит во временном диапазоне $t < 2 \mu\text{s}$ („быстрый“ компонент) и в диапазоне $t > 15 \mu\text{s}$ (медленный компонент). При 80 К в микросекундном диапазоне хорошо видны уже 2 компонента затухания ФЛ, по-видимому, из-за того, что характеристическое

время затухания всех компонент при низких температурах возрастает, что характерно для запрещенных правилами отбора переходов. Однако заметно присутствие „быстрого“ компонента затухания, который был и при 300 К. Отметим, что затухание ФЛ во всех образцах происходит по экспоненциальному закону, характерному для внутрицентровых переходов в центрах свечения.

Затухание люминесценции в LiF–WO₃ после возбуждения во всех низкоэнергетических полосах ВФЛ (4.5, 4.96, 5.35 eV), когда возбуждается свечение преимущественно низкоэнергетической полосы ФЛ (2.6 eV), происходит в обеих полосах ФЛ только в микросекундном временном диапазоне. Третий, „быстрый“ компонент отсутствует. Времена затухания свечения τ медленного компонента имеют близкие значения для обеих полос ФЛ при возбуждении в разных низкоэнергетических полосах ВФЛ. Эти результаты говорят о том, что излучательные переходы происходят из двух релаксированных возбужденных состояний центра свечения, дающих полосы ФЛ 3.1 и 2.64 eV и которые заполняются после возбуждения в высокоэнергетической и низкоэнергетических полосах ВФЛ.

Из кинетических кривых были определены также элементарные полосы ФЛ и ВФЛ. Метод разложения основан на том, что кинетика затухания имеет разные параметры затухания как при возбуждении в области разных длин волн из диапазона примесного поглощения, так и при мониторинге в разных полосах ФЛ. Определенные таким образом спектры ВФЛ и спектры ФЛ оказались идентичными определенным из измерений стационарной ФЛ. Аналогичные закономерности ВФЛ и ФЛ были определены в кристалле LiF–TiO₂.

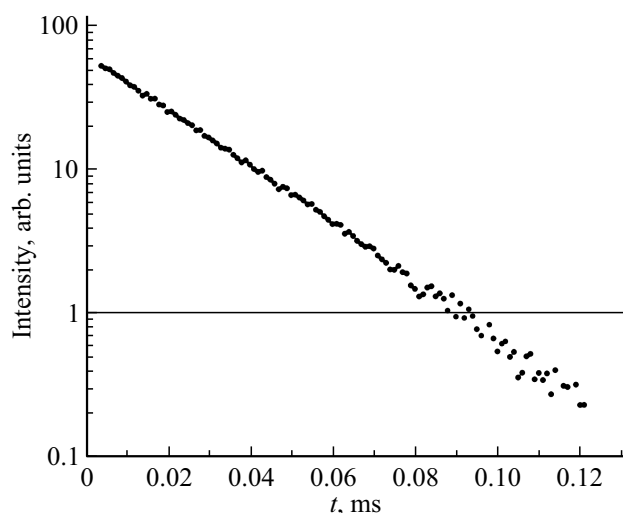
В табл. 3 и 4 приведены значения характеристических времен затухания медленного компонента свечения τ (μs) при возбуждении в разных полосах ВФЛ в LiF–WO₃ и LiF–TiO₂ при 300 и 80 К в полосах ФЛ 3.1 и 2.6 eV. Типичный вид кинетических кривых затухания

Таблица 3. Параметры кинетики затухания τ (μs) ФЛ в LiF–WO₃

T, K	300				80			
	370		500		370		500	
Полоса мониторинга, nm								
Стадия затухания	1	2	1	2	1	2	1	2
Возбуждение 200 nm	1.28	21.11	1.18	14.68	1.54	11.69	2.01	11.37
Возбуждение 250 nm		19.08		21.57	5.09	46.35	5.57	58.15

Таблица 4. Параметры кинетики затухания τ (μs) ФЛ в LiF–TiO₂

T, K	300						80					
	400			500			400			500		
Полоса мониторинга, nm												
Стадия затухания	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
Возбуждение 200 nm (6.1 eV)	< 1.83		57.17	< 0.95	16.68		< 1.06			< 1.22		
Возбуждение 250 nm (4.96 eV)	< 2.70	20.38	85.69	< 0.53	12.89	34.62	< 2.07	13.19	345.78	< 3.4	39.39	478.93

Рис. 7. Кинетика ФЛ при 470 nm (2.6 eV) в LiF–WO₃, возбуждение при 230 nm (5.4 eV), 300 K.

ФЛ в LiF–TiO₂ и LiF–WO₃ при 300 K и возбуждении в разных полосах ВФЛ показан на рис. 6 и 7.

Выявленные из исследований основные закономерности процессов, вызывающих ФЛ кристаллов LiF–Fe₂O₃, LiF–WO₃ и LiF–TiO₂, заключаются в следующем:

- после введения примесей оксидов металлов в кристаллах LiF создаются комплексы (центры), которые обладают дополнительным поглощением в виде отдельных полос в области 4.0–6.2 eV;

- полоса ВФЛ 6.1 eV присутствует во всех кристаллах, а количество низкоэнергетических полос зависит от валентности металла;

- существуют однотипные полосы ВФЛ (с близкими параметрами поглощения) в кристаллах с разными металлами;

- возбуждение во всех полосах вызывает люминесценцию, спектр которой, по крайней мере при 300 K, состоит из двух полос;

- параметры полос ВФЛ и ФЛ близки, но индивидуальны для каждого типа кристалла;

- при понижении температуры образца до 80 K эффективность возбуждения люминесценции во всех низкоэнергетических полосах снижается в сравнении с полосой 6.1 eV;

- каждой полосе (группе полос) ВФЛ соответствует своя преимущественная полоса ФЛ (полосе ВФЛ 6.1 eV соответствует полоса ФЛ 3.1 eV, группе длинноволновых полос ВФЛ соответствует полоса ФЛ 2.6 eV);

- возбуждение в каждой из полос ВФЛ приводит к ФЛ обеих полос (3.1 и 2.6 eV), но с индивидуальным соотношением их интенсивностей;

- параметры кинетики затухания люминесценции в микросекундном временном диапазоне для разных типов кристаллов (с разными примесями) сильно отличаются;

- параметры кинетики затухания люминесценции в микросекундном временном диапазоне для одного типа кристалла (одна примесь) близки для всех полос ВФЛ и ФЛ, но также индивидуальны;

- возбуждение ФЛ в полосе 6.1 eV во всех кристаллах создает дополнительный „быстрый“ (по-видимому, наносекундный) компонент затухания при мониторинге в полосе ФЛ 3.1 eV.

Обсуждение

Из анализа результатов исследований следует, что можно выделить 2 вида полос возбуждения (поглощения). К первому отнесем полосу с максимумом в области 6.1 eV, так как, например, только для этой

полосы характерно возбуждение полосы ФЛ 3.1 eV с быстрым компонентом затухания свечения.

Ко второму виду следует отнести все низкоэнергетические полосы ВФЛ, так как для них характерно одинаковое поведение при понижении температуры, близкие значения времен затухания свечения при возбуждении в этих полосах в одном типе кристалла, наличие полос ВФЛ с одинаковыми параметрами в кристаллах с различными примесями металлов.

Для объяснения происхождения полос ВФЛ и ФЛ и их взаимосвязи в изученных объектах можно предположить, что при поглощении квантов света из области 4.0–6.2 eV возбуждается один и тот же фрагмент примесного комплекса. Этим можно объяснить, например, возбуждение обеих типов полос ФЛ при возбуждении во всех полосах ВФЛ. Как показал анализ структуры (конфигурации) дефектности в области внедрения примесей металлов, таким общим фрагментом может быть только ион O^{2-} .

Основываясь на этом, построим возможные конфигурации дефектной области фторида лития после внедрения оксидов металлов разной валентности. Как было отмечено выше, ионы металлов Fe^{3+} , Ti^{4+} , Ti^{3+} и W^{6+} , W^{4+} могут легко замещать ионы Li^+ , а ионы кислорода O^{2-} – F^- -ионы в узлах решетки. При этом могут также создаваться и анионные вакансии. Из этих фрагментов и формируется примесный комплекс (или отдельные комплексы).

Рассмотрим вначале высокоэнергетические полосы ФЛ и ВФЛ. Как оказалось, по положению максимумов этих полос, значению τ ($< 2 \mu s$) и другим признакам их можно приписать полосам поглощения и люминесценции ($O^{2-}-V_a^+$)-центра, изученного в кристалле $LiF-Li_2O$. Однако полуширина полос в кристаллах $LiF-WO_3$ и $LiF-TiO_2$ меньше, чем у ($O^{2-}-V_a^+$)-центра. Это можно объяснить наличием рядом с ним возмущающего дефекта (примеси металла или другого фрагмента примесного комплекса). О том, что возмущение примесью может приводить к уменьшению полуширины полос центров, показано, например, в [12]. Отметим, что поглощение и люминесценция такого центра происходят в результате переноса заряда между O^{2-} и V_a^+ . Повидимому, в $LiF-Fe_2O_3$ образуются преимущественно такие ($O^{2-}-V_a^+$)-центры, которые слабо возмущены примесями, и поэтому в таком кристалле наблюдается полоса ФЛ 3.1 eV с полушириной, соответствующей полосе этого центра в $LiF-Li_2O$, и слабыми низкоэнергетическими полосами ФЛ и ВФЛ.

По аналогии можно объяснить происхождение низкоэнергетических полос ФЛ и ВФЛ. Перенос заряда с O^{2-} -иона на примесь металла, находящегося в соседнем узле решетки, приводит к появлению этих полос поглощения, а обратный переход — к люминесценции, представленной полосой 2.6 eV, как было обосновано в [6] для $LiF-MgO$. Количество низкоэнергетических полос ВФЛ определяется валентностью внедренного металла. Это легко объясняется следующим образом.

В случае $LiF-TiO_2$ для компенсации заряда Ti^{4+} необходимо разместить в соседних анионных узлах два иона O^{2-} . Это приводит к появлению двух низкоэнергетических полос ВФЛ. В кристалле $LiF-WO_3$ для компенсации заряда W^{6+} требуется три иона кислорода O^{2-} , и это приводит к появлению в нем трех низкоэнергетических полос ВФЛ.

Менее однозначно появление аналогичной и единственной полосы в $LiF-Fe_2O_3$. Для компенсации заряда железа в этом кристалле требуется как минимум один O^{2-} в соседнем узле и катионная вакансия или комплекс в виде двух ионов железа и трех ионов кислорода. Возможны также другие варианты компенсации заряда, в том числе создающие анионные вакансии, следовательно, и большее количество ($O^{2-}-V_a^+$)-центров, люминесценция которых преобладает в этом материале. Во всяком случае в $LiF-Fe_2O_3$ создается только один вариант комплекса в виде расположенных в соседних вакансиях Fe_2^{6+} и O_2^{6-} и поэтому присутствует только одна низкоэнергетическая полоса ВФЛ. Однако для этого кристалла требуются дополнительные факты для обоснования модели центра свечения.

Результаты исследований показывают, что все полосы поглощения и люминесценции в изученных кристаллах создаются в пределах поглощения и излучения единого комплекса из двух центров или разнесенных в пространстве центров $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$, в которых возбуждение люминесценции происходит при поглощении энергии квантов ионом кислорода O^{2-} . То есть во всем спектральном диапазоне 4.0–6.2 eV возбуждение приводит к переносу заряда с иона O^{2-} на другие фрагменты комплекса (металл или анионная вакансия). Перенос заряда с O^{2-} -иона на анионную вакансию создает высокоэнергетическую полосу ВФЛ (полоса 6.1 eV). Обратные переходы из релаксированного возбужденного состояния приводят к возникновению полосы ФЛ 3.1 eV. Такой механизм ФЛ обоснован для невозмущенных дефектами ($O^{2-}-V_a^+$)-центров в кристаллах $LiF-Li_2O$ [5]. Возмущение изменяет параметры полосы ФЛ. Перенос заряда с O^{2-} иона на металл создает низкоэнергетические полосы поглощения, количество которых определяется валентностью последнего. Обратные переходы из релаксированного возбужденного состояния приводят к люминесценции, представленной полосой 2.6 eV.

При возбуждении O^{2-} в любой из полос ВФЛ могут возникать обе полосы ФЛ, т.е. существует возможность переноса заряда из возбужденных состояний центров $O^{2-}-V_a^+$ и $O^{2-}-Me$ на оба излучательных состояния иона кислорода O^{2-} в составе этих центров. Этот процесс требует энергии активации, как следует из результатов, представленных на рис. 5.

Рассмотренные процессы возникновения люминесценции в изученных кристаллах можно представить в виде следующей энергетической диаграммы (рис. 8).

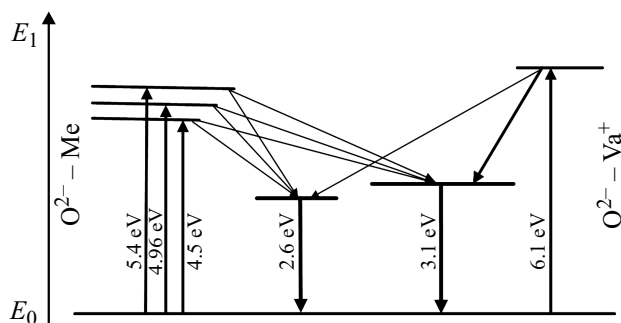


Рис. 8. Энергетическая диаграмма переходов в центрах люминесценции для кристалла LiF–WO₃.

Выводы

1. Установлено, что в кристаллах LiF с многовалентными примесями металлов, замещающих ионы Li⁺, создается два вида центров свечения, которые могут находиться в едином комплексе или разделенных в пространстве центров в виде расположенных в соседних узлах и связанных ионов O²⁻–V_a⁺ и O²⁻–Me. Эти два центра создают две полосы люминесценции с максимумами в области 3.1 и 2.6 eV.

2. Центр O²⁻–Me создает в области 4.0–6.0 eV полосы поглощения (ВФЛ) с параметрами, близкими для однотипных полос в кристаллах с разными металлами. Количество этих полос определяется валентностью металла, т.е. количеством ионов O²⁻, необходимых для компенсации избыточного заряда металла, которые расположены в ближайших к нему узлах и образуют единый центр, по-видимому, с разной ориентацией осей диполей.

3. При возбуждении квантами света из областей разных полос поглощения может происходить передача энергии другим центрам, что приводит к появлению обеих полос ФЛ. Этот процесс требует энергии активации.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках программы развития ТПУ.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] G. Ge, V.I. Korepanov, P.V. Petikar. *Tech. Phys. Lett.*, **45** (7), 714 (2019). DOI: 10.1134/S1063785019070216
- [2] Д. Абдурашитов. [Электронный ресурс]. URL: <https://inr.ru/rus/2012/temn-mat.html>
- [3] N. Kawaguchi, N. Kawano, G. Okada, T. Yanagida. *Sensors and Materials*, **29** (10), 1431 (2017). DOI: 10.18494/SAM.2017.1623
- [4] S. Kurosawa, A. Yamaji, J. Pejchal, Y. Yokota, Y. Ohashi, K. Kamada, A. Yoshikawa. *J. Mater. Sci.*, **52**, 5531 (2017). DOI: 10.1007/s10853-017-0815-1
- [5] А.В. Егранов, Е. А. Раджабов. *Спектроскопия кислородных и водородных примесных центров в щелочно-галогенидных кристаллах* (Наука, Новосибирск, 1992), 159 с.
- [6] С.Н. Мысовский, С.Н. Мироненко, А.И. Непомнящих, А.Л. Шлюгер. *Опт. и спектр.*, **63** (4), 807 (1987).
- [7] E.A. Radzhabov. *Phys. Stat. Sol. (b)*. **116**, 83 (1983). DOI: 10.1002/pssb.2221150109
- [8] T.A. Pikuz et al. In: *X-Ray Lasers 2016*. Ed. by T. Kawachi, S. Bulanov, H. Daido, Y. Kato, Springer Proc. in Physics (Springer, Berlin–Heidelberg, 2018), vol. 202, p. 109. DOI: 10.1007/978-3-319-73025-7_17
- [9] V.I. Korepanov, P.V. Petikar, A.A. Kamrikova. *J. Physics: Conference Series*, **552**, 012038 (2014). DOI: 10.1088/1742-6596/552/1/012038
- [10] V.I. Korepanov, P.V. Petikar, G. Ge, A.A. Lipovka. *Key Engineering Materials*, **769**, 141 (2017). DOI: 10.4028/www.scientific.net/KEM.769.141
- [11] М.В. Фок. *Труды ФИАН СССР*, **59**, 3 (1972).
- [12] В.И. Корепанов, В.М. Лисицын, Л.А. Лисицына. *Изв. вузов. Физика*, **39** (11), 94 (1996).