НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2023, том 59, № 9, с. 1004–1009

УДК 544.22

ТЕРМОСТИМУЛИРОВАННАЯ ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ ВОЛЬФРАМАТА КАЛЬЦИЯ С ВАКАНСИЯМИ КИСЛОРОДА

© 2023 г. Е. В. Соколенко[1, *], Е. С. Буянова[2], З. А. Михайловская[2, 3], Г. В. Слюсарев[1]

[1]Северо-Кавказский федеральный университет, ул. Пушкина, 1, Ставрополь, 355017 Россия

[2]Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, ул. Мира, 19, Екатеринбург, 620002 Россия

[3]Институт геологии и геохимии им. академика А.Н. Заварицкого УрО Российской академии наук, ул. Академика Вонсовского, 15, Екатеринбург, 620016 Россия

**e-mail: sokolenko-ev-svis@rambler.ru*

Поступила в редакцию 10.04.2023 г.
После доработки 13.09.2023 г.
Принята к публикации 14.09.2023 г.

Из первых принципов выполнены квантово-химические расчеты электронной структуры чистого $CaWO_4$ и $CaWO_4$, содержащего кислородные вакансии. Вычисленные значения сравнивали со значениями, полученными из экспериментальных кривых термостимулированной люминесценции. Влияние вакансий и разупорядочения структуры отражается в появлении дополнительных уровней в запрещенной зоне.

Ключевые слова: шеелит, дефекты решетки, DOS, ТСЛ

DOI: 10.31857/S0002337X23090130, **EDN:** GBRLSN

ВВЕДЕНИЕ

Вольфрамат кальция ($CaWO_4$) является известным материалом с привлекательными свойствами люминесценции, который находит новые области использования. Недавно было показано, что $CaWO_4$ перспективен для криогенных сцинтилирующих болометров [1–4]. Его люминесценция [3–6] и оптические [7] свойства были детально изучены, установлено влияние примесных и собственных дефектов, в т.ч. вакансий кислорода. Эмиссионный спектр $CaWO_4$ хорошо соответствует спектральной чувствительности фотокатодов и кремниевых фотоумножителей, поэтому материал может быть включен в устройства обработки рентгеновских изображений [3].

Для интерпретации природы центров захвата и люминесценции перспективны методы на основе теории функционала плотности (DFT). Первоначальная информация об электронной структуре была выведена из спектров отражения, измеренных в области фундаментального поглощения, которые были проанализированы с использованием результатов расчетов молекулярных орбиталей как линейной комбинации атомных орбит (**МО ЛКАО)** [8]. $CaWO_4$ имеет ширину запрещенной зоны $E_g = 6.5$ эВ. Валентная зона главным образом состоит из состояний O 2*p*, смешанных с W 5*d*-состояниями, тогда как зона проводимости – из W 5*d*-состояния. Однако расчетные данные зависят от применяемого метода [1, 7–12]. Эффективность вычислений должна определяться в этом случае сравнением с экспериментальными данными [1, 13, 14].

Расчет дает диапазон E_g от значения 3.5 эВ, полученного методом DFT с использованием пакета CASTEP, до 6.5 эВ (ЛКАО) CRYSTAL06 [8]. В экспериментах получены значения E_g от 3.87 эВ (по спектрам поглощения) [15] до 7.0 эВ (возбуждение термостимулированной люминесценции (**ТСЛ**)) [16].

Чаще используют значение $E_g = 5.2 \pm 0.3$ эВ [14, 17], которое хорошо совпадает в экспериментах и расчетах, поэтому его можно использовать для исследования эффектов в процессе изменения концентрации дефектов. Авторы [9] приходят к заключению, что центры, связанные с кислородными вакансиями, производят донорные энергетические уровни в запрещенной зоне.

Целью работы было установление природы центров захвата электронов, а также роли дефектов структуры в формировании этих центров.

Основными дефектами в $CaWO_4$ [10] являются кислородные вакансии V_O^{2+}, для изучения эффекта их влияния выполнялись вычисления из первых принципов с пакетом программного обеспечения CRYSTAL17 [18].

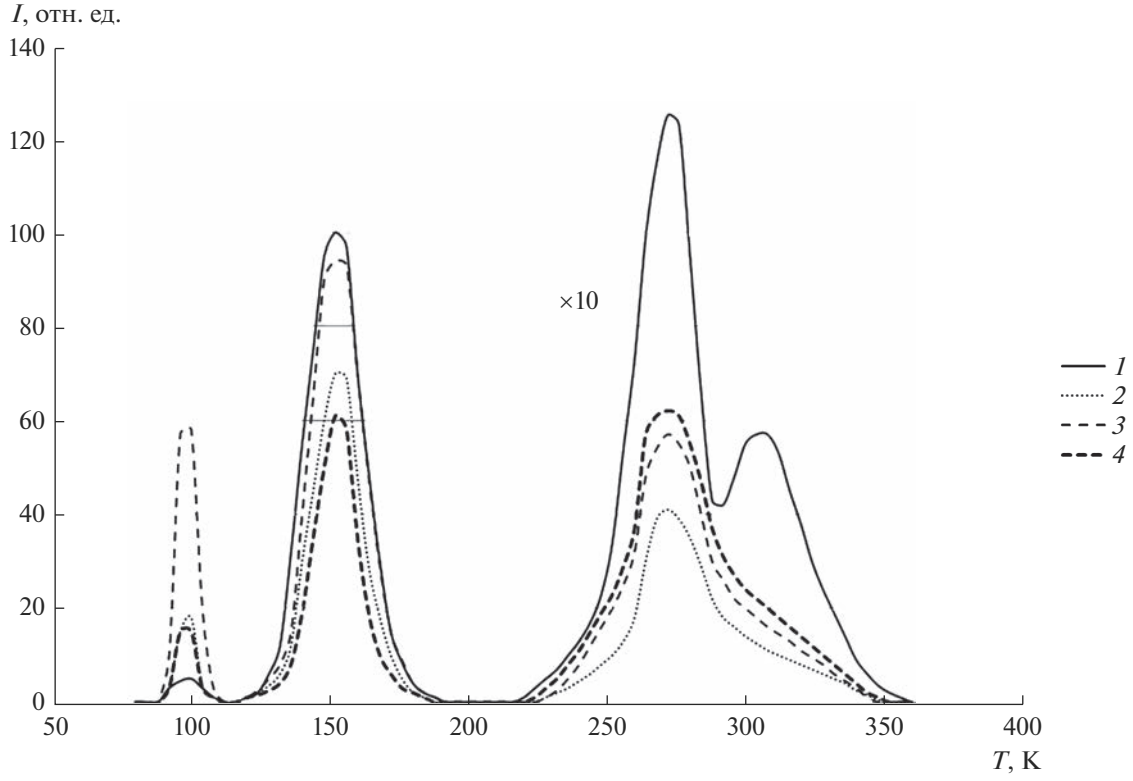

Рис. 1. Кривые ТСЛ $CaWO_4$ после отжига в атмосфере с различным парциальным давлением кислорода (p_{O_2}): *1* – 10^{-10}, *2* – 10^{-8}, *3* – 10^{-5}, *4* – 2.1×10^4 Па.

В данной работе для изучения эффекта влияния V_O в структуре $CaWO_4$ выполнялись вычисления из первых принципов с использованием пакета программного обеспечения QUANTUM ESPRESSO PWscf (плоская волна с самосогласованным полем). Были построены две модели на основе суперячейки 2 × 2 × 2: чистого $CaWO_4$ и $CaWO_4$, содержащего кислородные вакансии V_O, аналогично [19]. Структурная оптимизация выполнялась с помощью алгоритма Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) [20], с использованием подходов в рамках DFT [19].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вакансии кислорода создавали в процессе отжигов в широком интервале парциальных давлений кислорода с выдержкой при заданном давлении и последующей закалке. Давление кислорода регулировали и контролировали с использованием твердотельного насоса и датчика на основе циркониевой керамики с ионной проводимостью по кислороду. Подтверждением образования вакансий является образование центров “зеленой” люминесценции [21] и металлических кластеров при длительном отжиге при парциальных давлениях ниже 10^{-15} Па.

Диапазон температур измерений ТСЛ составлял 78–650 K. Испускаемая при термостимулированном высвечивании светосумма измерялась относительно эталонного люминофора Р-420-1 стандартной техникой [22].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На кривых ТСЛ (рис. 1) наблюдаются основные пики при 100 и 152 K, после отжигов с понижением давления кислорода появляются пики при температурах 272 и 304 K.

Бездефектные структуры $CaWO_4$ показали потолок валентной зоны (**ВЗ**) около 7 эВ, дно зоны проводимости (**ЗП**) – 11.7 эВ (расчетное значение $E_F = 7.348$ эВ), при этом электронные структуры идентичны для всех атомов (рис. 2). Образование V_O^{2+} создает дополнительные уровни в зоне запрещенных энергетических состояний [23, 24]. Образуются глубокий уровень (2.65 эВ) за счет вклада *d*W и *p*O и мелкие вблизи ВЗ и ЗП (рис. 3 и 4).

Структура $CaWO_4$, включающая V_O^{2+}, показывает образование дополнительных уровней около дна ЗП и потолка ВЗ: потолок ВЗ около 7.26 эВ, дно ЗП – 11.52 эВ (рис. 3) ($E_F = 9.915$ эВ). Наблюдается

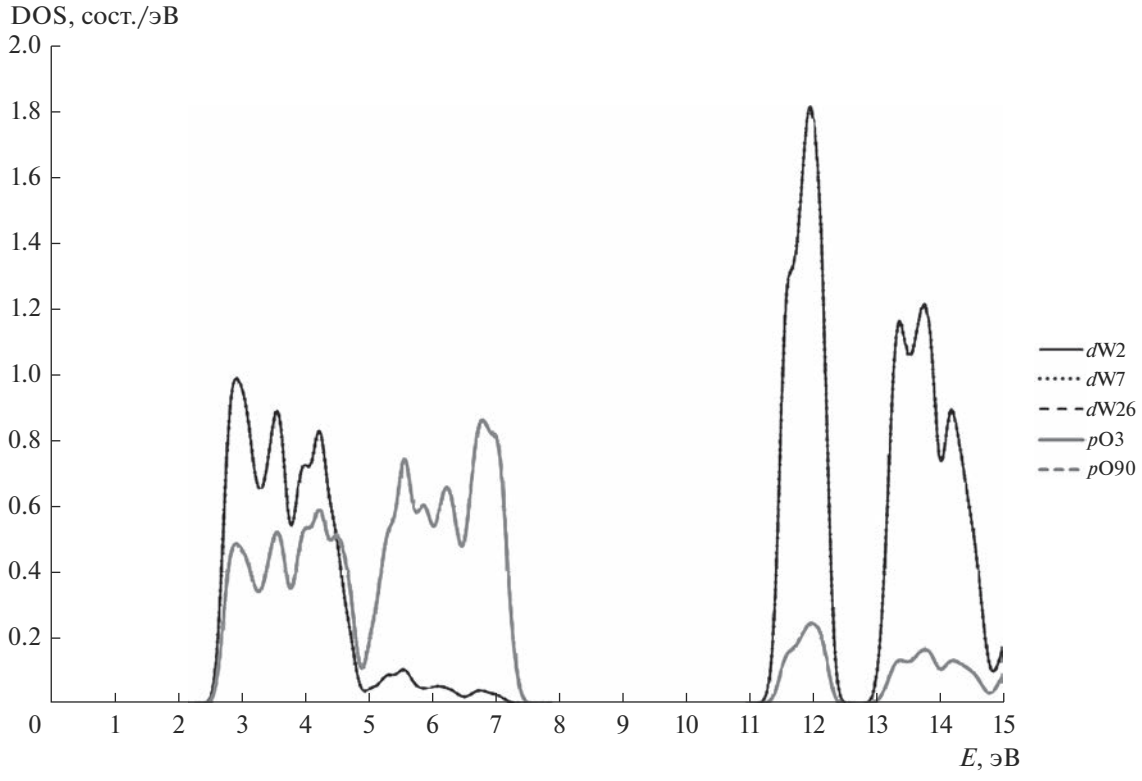

Рис. 2. Полная плотность состояний (DOS) бездефектной структуры $CaWO_4$, $E_F = 7.348$ эВ.

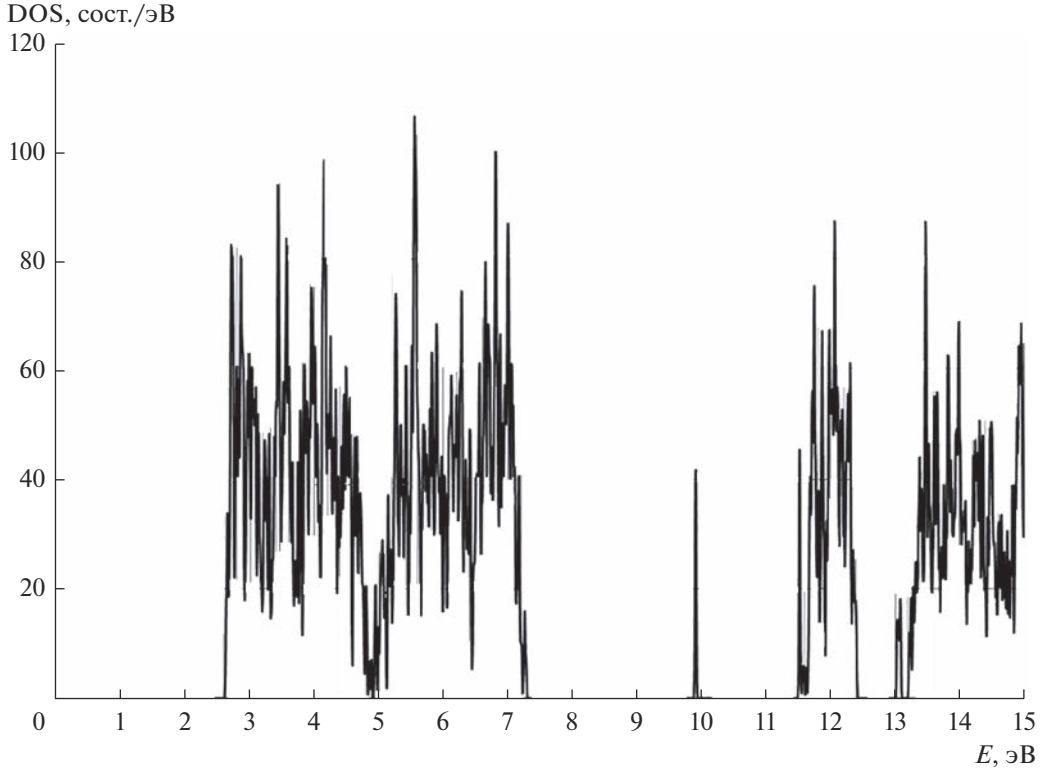

Рис. 3. Полная плотность состояний (DOS) $CaWO_4 + V_O$, $E_F = 9.915$ эВ.

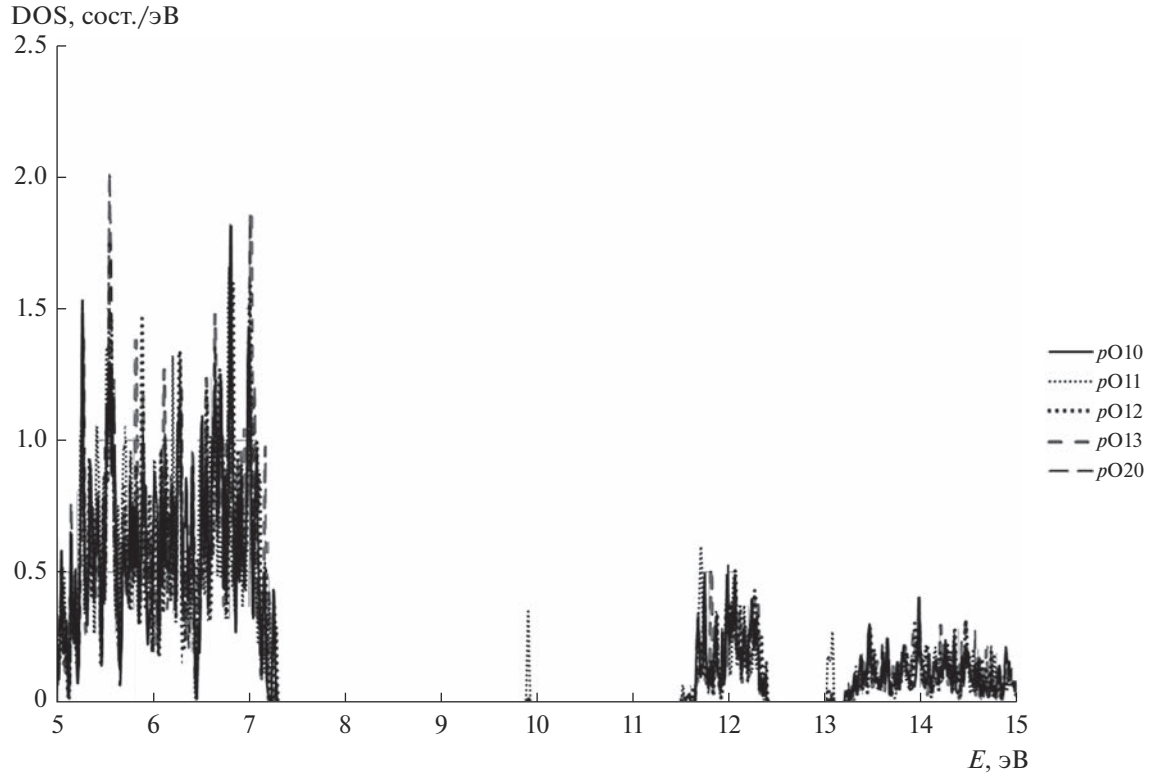

Рис. 4. Парциальная плотность состояний кислорода (*p*DOS) $CaWO_4 + V_O$ (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (O10–O12 входят в дефектный тетраэдр WO_3)).

различная электронная структура для атомов суперячейки вследствие их неидентичности. Наибольший вклад в образование дополнительных уровней вносят атомы вольфрама дефектного тетраэдра вблизи вакансий. Близкие результаты получены в работе [6], однако пик плотности состояния в запрещенной зоне (**ЗЗ**) на уровне приблизительно 2.3 эВ возникает только за счет вклада O 2*p*. В данной работе электронная структура и спектры поглощения для идеального $CaWO_4$ и $CaWO_4$, содержащего кислородные вакансии V_O^{2+}, были вычислены с помощью теории функционала плотности кодом CASTEP с оптимизируемой структурой решетки.

Сужение ЗЗ смещает спектры возбуждения и люминесценции, возникает “зеленая” полоса [21]. Спектры возбуждения и люминесценции внутренних “синих” центров – соответственно 5.2 и 2.88 эВ, внешней “зеленой” люминесценции – 4.6 и 2.3 эВ [13]. Эти центры одной природы, что подтверждено при изучении температурной зависимости спектров возбуждения и люминесценции [25]: первые связаны с регулярными тетраэдрами WO_4, вторые – вблизи с тетраэдрами WO_4 вакансий кислорода. Повышение температуры приводит к высокоэнергетическому сдвигу и расширению полос излучения [25] вследствие перекрытия края возбуждения внутренней эмиссии с соседней полосой поглощения дефектных центров. Это подавляет их возбуждение и приводит к спектральному перераспределению излучаемого света в пользу “синей” эмиссии. Можно предположить, что эти центры идентичны, т.е. это нормальный и искаженный тетраэдры рядом с вакансией кислорода. Следовательно, полосы излучения на уровне 2.2–2.4 эВ являются результатом рекомбинации электронно-дырочных (e–h) пар около кислородных вакансий [13].

Электронно-дырочные ловушки образуют центры захвата, ответственные за пики ТСЛ. Пики ТСЛ при 100 и 152 K, вероятно, связаны с примесными дефектами [22], пик 304 K обусловлен V_O^{2+}, глубина ловушки примерно соответствует глубине уровней (рис. 3–5). Основной вклад в образование этих уровней вносят окрестности дефекта. Аналогичные результаты получены в работе [23], где приведены спектры ТСЛ идеального кристалла $CaWO_4$ с двумя основными пиками – при 160 и 240 K, природа пика 302 K в спектрах неупорядоченных кристаллов не выяснена.

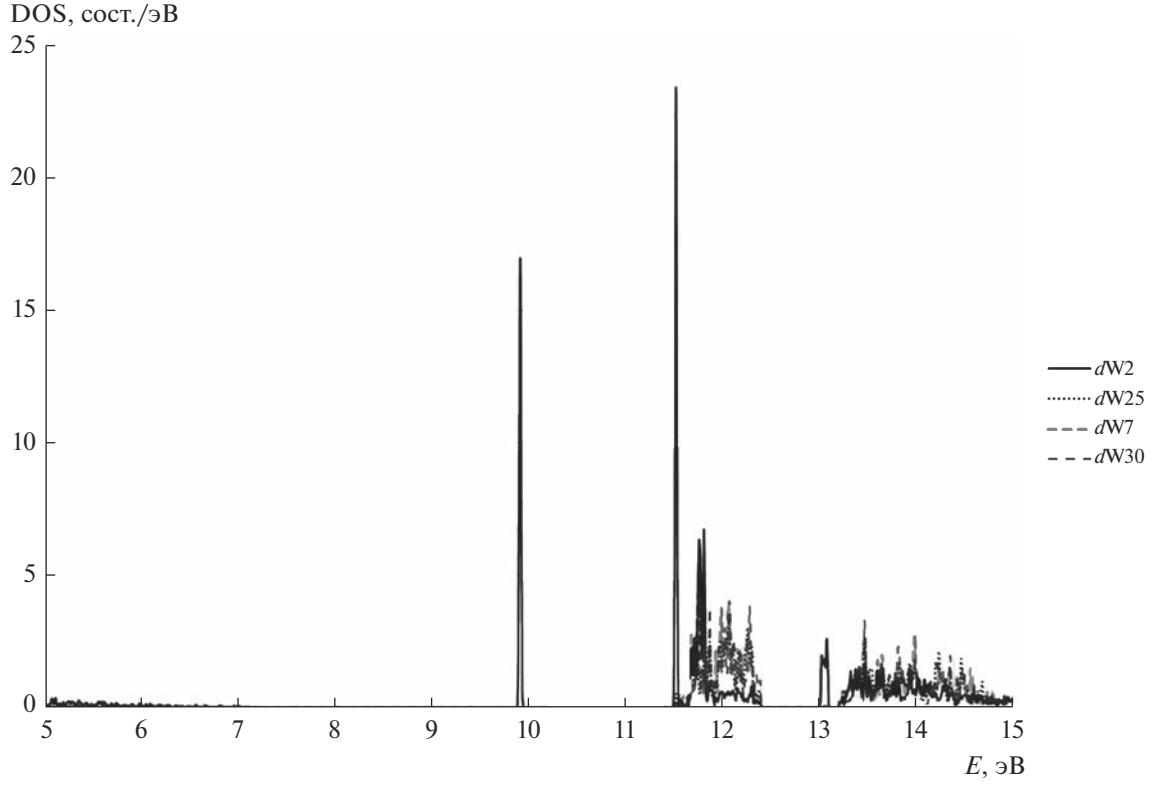

Рис. 5. Парциальная плотность состояний вольфрама (*p*DOS) $CaWO_4 + V_O$ (приведены для различных позиций вблизи вакансий кислорода (W2 входит в дефектный тетраэдр WO_3)).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ТСЛ вольфраматов со структурой шеелита изучена как функция их состава по кислороду. Нейтральный сложный дефект $Na_{Ca}–V_O$, как предполагается, ответственен за пик при 100 K. Пики при 164 и 290 K предварительно приписывались комплексу $Na_{Ca}–V_O'–WO_4$ [22]. Пик при 304 K связан с V_O^{2+}.

Значение E_g = 4.7 эВ для бездефектного вольфрамата меньше расчетного E_g = 6.5 эВ [8], но ближе к экспериментальному 5.2 эВ [14]. Расчет ширины ЗЗ с привлечением зонных методов занижает значения E_g по сравнению с методами Хартри–Фока. Вычисления позволили получить информацию о происхождении и положении электронных состояний в энергетических зонах $CaWO_4$.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Синтез, аттестация и экспериментальное определение функциональных характеристик материалов было выполнено при поддержке гранта РНФ 20-73-10048.

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования Северо-Кавказского федерального университета (ЦКП СКФУ) при финансовой поддержке Минобрнауки России, уникальный идентификатор проекта RF—2296.61321X0043 (соглашение № 075-15-2021-672) и Центра коллективного пользования “Геоаналитик” Института Геологии и геохимии УрО РАН (дооснащение и развитие при финансовой поддержке Минобрнауки России (соглашение № 075-15-2021-680)).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Spassky D., Mikhailin V., Nazarov M., Ahmad-Fauzi M.N., Zhbanov A.* Luminescence and Energy Transfer Mechanisms in $CaWO_4$ Single Crystals // J. Lumin. 2012. V. 132. P. 2753–2762. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.05.028
2. *Ninkovic J., Angloher G., Bucci C., Cozzini C., Frank T., Hauff D., Kraus H., Majorovits B., Mikhailik V., Petricca F., Pröbst F., Ramachers Y., Rau W., Seidel W., Uchaikin S.* $CaWO_4$ Crystals as Scintillators for Cryogenic Dark Matter Search // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A. 2005. V. 537. P. 339–343. https://doi.org/10.1016/j.nima.2004.08.039
3. *Michail C., Valais I., Fountos G., Bakas A., Fountzoula C., Kalyvas N., Karabotsos A., Sianoudis I., Kandarakis I.* Luminescence Efficiency of Calcium Tungstate ($CaWO_4$) under X-ray Radiation: Comparison with Gd_2O_2S:Tb // Meas. 2018. V. 120. P. 213–220. https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.02.027
4. *Mikhailik V.B., Kraus H., Miller G., Mykhaylyk M.S., Wahl D.* Luminescence of $CaWO_4$, $CaMoO_4$, and

$ZnWO_4$ Scintillating Crystals under Different Excitations // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 083523-1–083535-8. https://doi.org/10.1063/1.1872198

5. *Mork V., Namozov B., Yaroshev Ich N.* Complex Oxides: Electron Excitations and their Relaxation // Radiat. Meas. 1995. V. 24. № 4. P. 371–374.
6. *Li Y., Sun L., Wang Z., Wang S., Liu X., Wang Y.* Investigation of Oxygen Vacancy and Photoluminescence in Calcium Tungstate Nanophosphors with Different Particle Sizes // Mater. Res. Bull. 2014. V. 50. P. 36–41. https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2013.10.022
7. *Du P., Wu S., Yu J.S.* Synthesis, Electronic Structure and Luminescence Properties of Color-Controllable Dy^{3+}/Eu^{3+}-Codoped $CaWO_4$ Phosphors // J. Lumin. 2016. V. 173. P. 192–198. https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.12.014
8. *Evarestov R.A., Kalinko A., Kuzmin A., Losev M., Purans J.* First-Principles LCAO Calculations on 5d Transition Metal Oxides: Electronic and Phonon Properties // Integr. Ferroelectr. 2009. V. 108. P. 1–10. https://doi.org/10.1080/10584580903323990
9. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* First-Principles Study on the Electronic Structure of $CaWO_4$ Crystals Containing the F-Type Centers // Solid State Commun. 2008. V. 146. P. 258–260. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2008.02.014
10. *Shao Z., Zhang Q., Liu T., Chen J.* Computer Study of Intrinsic Defects in $CaWO_4$ // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B. 2008. V. 266. P. 797–801. https://doi.org/10.1016/j.nimb.2008.01.018
11. *Shao Z., Zhang Q., Liu T.* First-principles Study on Electronic Structure and Absorption Spectra for the $CaWO_4$ Crystal with Oxygen Vacancy // Comput. Mater. Sci. 2008. V. 43. P. 1018–1021. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2008.02.013
12. *Afanasiev P.* Non-Aqueous Metathesis as a General Approach to Prepare Nanodispersed Materials: Case Study of Scheelites // J. Solid State Chem. 2015. V. 229. P. 112–123. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.05.006
13. *Carvalho I.P., Lima A.F., Lalic M.V.* Theoretical Study of Electronic and Optical Properties of the Scheelite MWO_4 (M = Ca, Sr or Ba) Compounds by Applying the Modified Becke-Johnson Exchange-correlation Potential // Opt. Mater. 2019. V. 92. P. 187–194. https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.04.026
14. *Orhan E., Anicete-Santos M., Maurera M.A.M.A., Pontes F.M., Souza A.G., Andrés J., Beltrán A., Varela J.A., Pizani P.S., Taft C.A., Longo E.* Towards an Insight on the Photoluminescence of Disordered $CaWO_4$ from a Joint Experimental and Theoretical Analysis // J. Solid State Chem. 2005. V. 178. P. 1284–1291. https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.12.038
15. *Treadway M.J., Powell R.C.* Luminescence of Calcium Tungstate Crystals // J. Chem. Phys. 1974. V. 61. P. 4003–4011. https://doi.org/10.1063/1.1681693
16. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in $CaWO_4$ and $PbWO_4$ Single Crystals // J. Phys. Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 249–256. https://doi.org/10.1088/0953-8984/9/1/026
17. *Mikhailik V.B., Kraus H., Wahl D., Itoh M., Koike M., Bailiff I.K.* One- and Two-Photon Excited Luminescence and Band-Gap Assignment in $CaWO_4$ // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 205110.
18. *Gouveia A.F., Assis M., Ribeiro L.K., Lima A.E.B., de Oliveira Gomes E., Souza D., Galvao Y.G., Rosa I.L.V., da Luz Jr. G.E., Guillamon E., Longo E., Andres J., San-Miguel M.A.* Photoluminescence Emissions of $Ca_{1-x}WO_4{:}xEu^{3+}$: Bridging between Experiment and DFT Calculations // J. Rare Earths. 2022. V. 40. P. 1527–1534. https://doi.org/10.1016/j.jre.2021.08.023
19. *Giannozzi P. et al.* QUANTUM ESPRESSO: a Modular and Opensource Software Project for Quantum Simulations of Materials // J. Phys.: Condens. Matter. 2009. V. 21. P. 395502. https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/39/395502
20. *Fletcher R.* Practical Methods of Optimization. N. Y.: Wiley, 1987.
21. *Синельников Б.М., Соколенко Е.В., Звеков В.Ю.* Природа центров "зеленой" люминесценции в шеелите // Неорган. материалы. 1996. Т. 32. № 9. С. 1139–1141.
22. *Соколенко Е.В., Жуковский В.М., Буянова Е.С., Краснобаев Я.А.* Люминесцентные свойства разупорядоченных кислородом вольфраматов со структурой шеелита: II. Термолюминесценция // Неорган. материалы. 1998. Т. 34. № 5. С. 616–618.
23. *Blistanov A.A., Zakutaĭlov K.V., Ivanov M.A., Kvyat E.V., Klassen A.V., Kochurikhin V.V., Yakimova I.O.* Defects in Calcium Tungstate Crystals // Cryst. Rep. 2006. V. 51. № 4. P. 661–663. https://doi.org/10.1134/S1063774506040201
24. *Murk V., Nikl M., Mihokova E., Nitsch K.* A Study of Electron Excitations in $CaWO_4$ and $PbWO_4$ Single Crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 1997. V. 9. P. 249–256.
25. *Christofilos D., Ves S., Kourouklis G.* Pressure Induced Phase Transitions in Alkaline Earth Tungstates A // Phys. Status Solidi B. 1996. V. 198. P. 539–544.