

УДК 538.9:535.37:539.122.04

НОВЫЕ ЦЕНТРЫ ОКРАСКИ КОРОТКОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА ВО ФТОРИДАХ НАТРИЯ И ЛИТИЯ

© 2024 г. Н. Т. Максимова^{1,*}, Д. Д. Мирошник¹, А. И. Евдокимова¹

¹Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Иркутский государственный университет», Иркутск, Россия

* E-mail: Natmax_2001@mail.ru

Поступила в редакцию 19.02.2024

После доработки 18.03.2024

Принята к публикации 29.03.2024

Исследован механизм формирования центров люминесценции коротковолнового диапазона (400–500 нм) в кристаллах LiF. Установлено, что исследуемые центры — собственные дефекты кристаллической решетки, созданные в результате радиационно-термического процесса. Предлагаемая модель центра реализована в решетке NaF. Обнаружено, что во фториде натрия новые центры позволяют получить коротковолновую люминесценцию в желто-зеленом диапазоне.

Ключевые слова: центр окраски, кристалл, дефект, фторид лития, коротковолновая люминесценция

DOI: 10.31857/S0367676524070062, **EDN:** PCFFPM

ВВЕДЕНИЕ

Дефектность, сформированная в объеме кристаллов LiF и NaF в результате ионизирующего воздействия, обладает необычайно длительной стабильностью в процессе хранения объекта. Одной из причин является высокий порог радиационного повреждения. Другая причина в том, что NaF и LiF — кристаллы широкозонные, и окрашенные образцы нечувствительны к видимому свету. Отмеченные особенности дают значительные перспективы при использовании таких сред для визуализации источников излучения [1–6]. В числе наиболее перспективных направлений следует отметить такие, как лазерная запись цифровой или визуальной информации в прозрачных объемных и многослойных оптических носителях [2], формирование изображений, которые визуализируются в их люминесцентном излучении [3–5], получение эффективных кристаллических, пленочных и наноструктурных фторидных материалов для современных приложений в фотонике и электронике [6]. Кристалл LiF, являясь эффективным детектором рентгеновского спектрального диапазона, может быть использован для записи изображения в 3D-формате [1].

Аддитивная модель (RGB) описывает способ кодирования цвета для воспроизведения посредством трех основных цветов. Результатом является полноцветная запись информации. Формирование видимого изображения в объеме кристалла может быть обеспечено наличием центров, люминесцирующих в видимом диапазоне [2]. В LiF в числе таких центров

F_2 ($\lambda_m = 670$ нм, красное свечение) и F_3^+ ($\lambda_m = 543$ нм, зеленое свечение). О формировании центров окраски, люминесцирующих в LiF в голубом диапазоне, заявлено в ряде работ [7, 8]. Вместе с тем, структура и модель обнаруженных центров требуют дальнейшего изучения.

Поиск новых центров RGB-диапазона, установление их структуры и выявление условий достижения максимальной концентрации остаются в числе основных проблем данного направления [9, 10]. Так для получения голубой компоненты люминесценции необходимо преодолеть ряд сложностей. Прежде всего, максимально подавить поглощение в области возможной голубой люминесценции. Во-вторых, нужно создать условия для выделения полосы поглощения, которая может быть возможным кандидатом для возбуждения свечения.

Диапазон люминесценции центров окраски во фториде лития простирается от 400 до 1400 нм. Люминесценция в зеленом и красном диапазонах широко изучена в связи с многочисленными работами по лазерной генерации на F_2 и F_3^+ -центрах. Вместе с тем сообщения о люминесценции в LiF в голубом диапазоне (420–490 нм) весьма немногочисленны.

Так при исследовании полос поглощения при 320 нм и 378 нм, которые в LiF были приписаны R_1 - и R_2 -центрам в соответствии с R-полосами в других ШГК, было обнаружено свечение. Причем при возбуждении в полосе R_1 — 730 нм, а в R_2 — 495 нм [11]. О том, что R_1 - и R_2 -полосы возникают при переходе

в одном и том же центре отмечено также в работе [12]. Однако авторы [12] обнаружили, что в области перекрытия R_1 - и R_2 -полос образуется центр окраски, который не связан ни с каким-либо из известных центров. По мнению авторов [12], этот X-центр является общей характеристикой кристалла LiF, облученного при КТ. Модель нового центра предложена не была. Слабое голубое свечение с максимумом при 490 нм наблюдалось в работе [13] при возбуждении с коротковолнового края М-полосы. Полоса возбуждения соответствует области поглощения X-центров. Авторы [13] связывают наблюдаемую люминесценцию с центрами, лежащими под М-полосой. Целью нашего исследования было выявление природы центров голубого свечения и определение оптимальных условий их образования.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Монокристаллы LiF и NaF в наших экспериментах были выращены в вакууме без добавления примесей, или на воздухе с добавлением кислородсодержащих примесей в виде солей и окислов. Концентрация OH^- ионов, оценивалась с использованием формулы Смакулы [14], и составляла от $5 \cdot 10^{17}$ — $3 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$. Ряд

кристаллов имел небольшое содержание металлической примеси.

Кристаллы были предварительно облучены гамма-излучением от источника ^{60}Co в интервале доз ($3 \cdot 10^3$ — $2 \cdot 10^5 \text{ Кл} \cdot \text{кг}^{-1}$). Температурный интервал облучения составлял 77—600 К.

Спектры поглощения в видимом диапазоне измерялись с помощью спектрофотометра Lomo SF-56 и в ИК-диапазоне с помощью фурье-спектрофотометра Shimadzu IR Affinity-1S. Низкотемпературные измерения спектров поглощения были выполнены с использованием спектрофотометра Perkin-Elmer Lambda-950. Спектры свечения были измерены на флуоресцентном спектрофотометре Hitachi 650-10S.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Формирование дефектов, обеспечивающих голубое свечение во фториде лития, мы наблюдали в образцах окрашенных кристаллов LiF вне зависимости от источника облучения (гамма-кванты, рентгеновское излучение или пучок ускоренных электронов). Характерный спектр поглощения таких образцов представлен на рис. 1а. При возбуждении в полосе

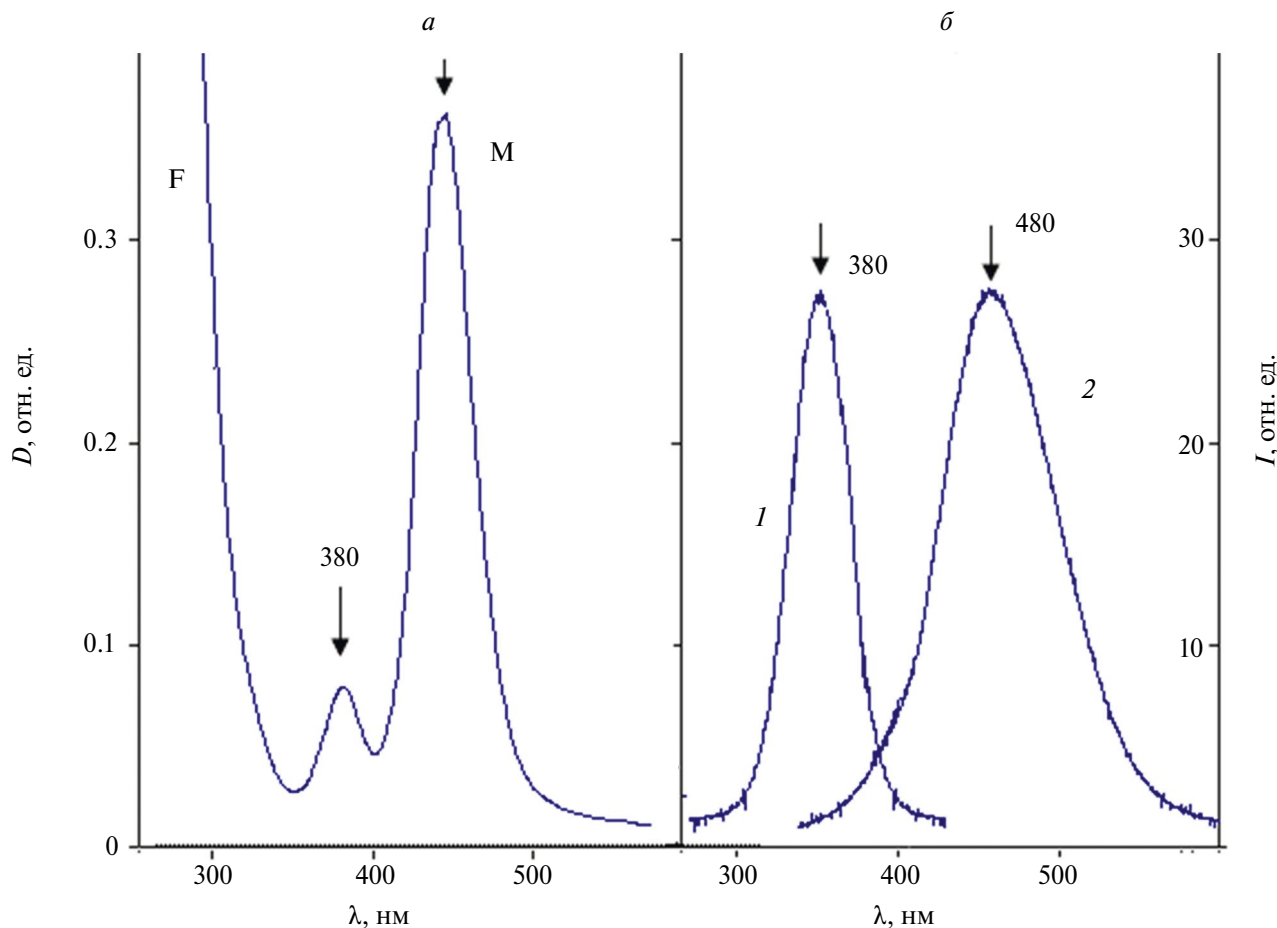


Рис. 1. Спектры поглощения (а) и люминесценции (б) голубого диапазона в кристаллах LiF. 1 — возбуждение, 2 — свечение.

поглощения с $\lambda_m = 380$ нм наблюдается свечение, спектр которого представлен на рис. 1б. Особенно noteworthy является присутствие в спектре поглощения, наряду с пиками F и M, полосы, которая по положению в спектре соответствует R_2 -центрам. Для выявления механизма образования дефектов, ответственных за эту полосу, было проведено формирование центров окраски при различных радиационно-термических условиях. Ключевыми моментами для выбора температурного режима создания центров являются температуры ограничения подвижности анионных вакансий (ниже 150 К), температуры, при которых затормаживается колебательный процесс ОН-ионов (-60°C), а также температурные диапазоны существования центров окраски различного типа.

Так в кристалле, облученном при 300 К, присутствуют центры окраски; F, M, R_1 , R_2 и поглощение в области 500 нм, обычно отмечающееся как N-область (рис. 2а).

После облучения при температуре кипения жидкого азота и последующего нагрева до 300 К в спектре поглощения не наблюдалось полос в R-области спектра (рис. 2б). Сформированы F, M и полоса в области 500 нм. При возбуждении в M-полосе наблюдается свечение F_3^+ -центров ($\lambda_m = 532$ нм). Согласно [13], в данном температурном диапазоне протекают следующие процессы: $V_a + F \rightarrow F_2^+$, $F_2^+ + F \rightarrow F_3^+$ и идет частичное преобразование $F_2^+ + e \rightarrow F_2$. Образование F_3 -центров не происходит. Вероятно, это связано с недостатком свободных электронов.

Диапазон 217–253 К характеризуется высокой подвижностью анионных вакансий. После облучения в этих условиях и последующей выдержки при КТ наблюдается эффективное образование F_3^+ -центров, при этом M-полоса уширяется (рис. 2в, кривая 1).

Диапазон температур 440–580 К был выбран с целью оценки роли в формировании центров голубой люминесценции продуктов разрушения F_2^+ -центров, роли освобожденных анионных вакансий, а также продуктов разрушения F_3^+ -центров.

Вне зависимости от примесного состава облучение при повышенных температурах с последующим охлаждением до КТ и выдержкой при КТ приводит к эффективному образованию центров в области 360–380 нм (рис. 2в, кривая 2). Причем облучение в области температур разрушения F_3^+ позволяет выделить полосу поглощения центров, отвечающих за голубую люминесценцию.

Возникает вопрос о возможном участии примеси кислорода в формировании центров голубого свечения. Однако в кристаллах LiF, выращенных в вакууме и не содержащих активирующих примесей, облучение при повышенных температурах в диапазоне 440–473 К приводит к получению выраженной полосы с $\lambda_m = 380$ нм, в которой возбуждается голубое свечение в диапазоне 390 нм. Возбуждение в максимуме M-полосы этого кристалла дает зеленое свечение F_3^+ -центров, а также слабое красное свечение, вероятно связанное с остаточной концентрацией F_2 -центров. Спектр поглощения таких образцов на рис. 2в, кривая 1.

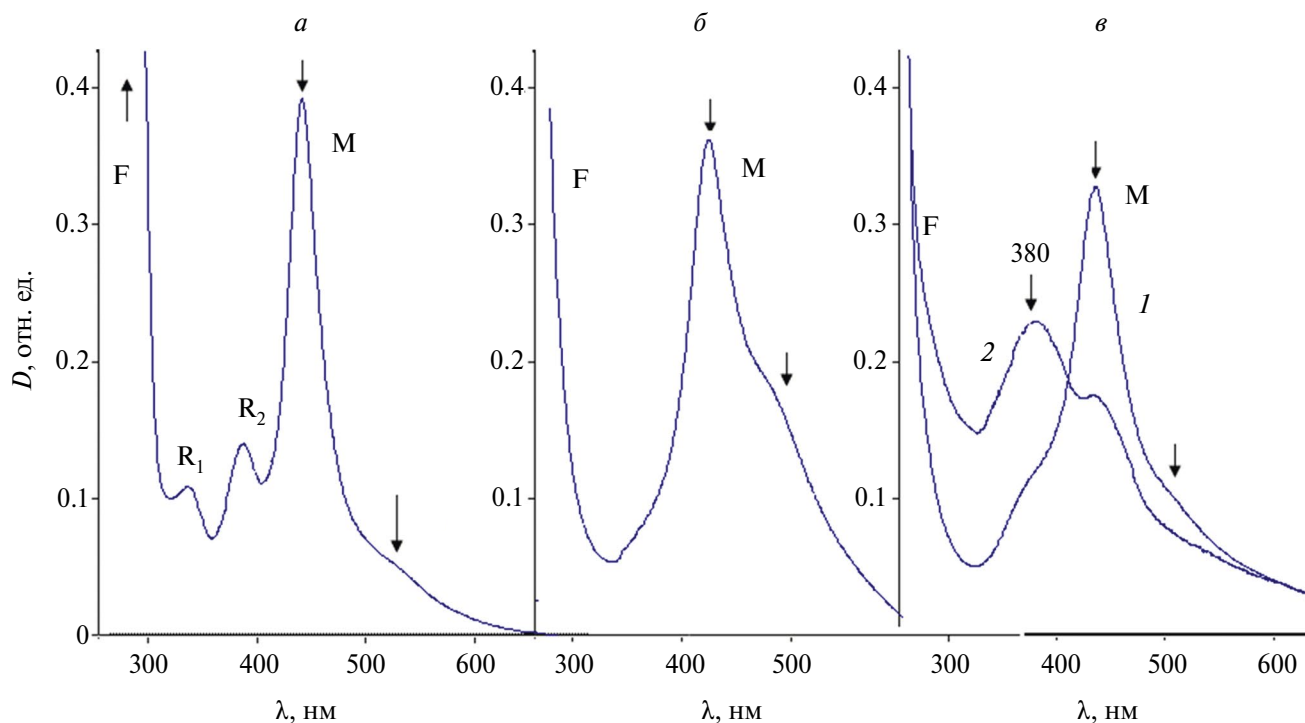


Рис. 2. Спектры поглощения центров окраски в кристаллах LiF, облученных гамма-квантами при различных температурах. (а) 300 К, (б) 77 К, (в) 1 — 217–253 К, 2 — 440–580 К. Экспозиционная доза облучения — $5 \cdot 10^3$ Кл·кг $^{-1}$.

В образцах LiF, выращенных на воздухе и содержащих активирующие примеси в виде диполей кислорода и анионной вакансии $O-V_a^+$, а также ионов гидроксила OH^- , после облучения при пониженных температурах (217–253 K) и последующего нагрева до КТ образуются центры $O-F_3^+$ [15], полоса поглощения которых сдвинута в коротковолновую сторону относительно полосы обычных F_3^+ (458 → 400 нм) (рис. 3а, кривая 1). При возбуждении в этой полосе наблюдается сине-зеленое свечение. Термическая обработка из области температур разрушения F_3^+ приводит к спаду полосы $O-F_3^+$ и выделению пика с $\lambda_m = 380$ нм (рис. 3а, кривая 2).

Этот результат предполагает возможный путь разрушения $O-F_3^+$ -центров. В частности, отход примесно-вакансионного диполя $O-V_a^+$. При этом возможен некоторый рост F_2 полосы: $O-F_3^+ - O-V_a^+ \rightarrow F_2$. Это мы видим в спектре. Далее распад диполя $O-F_3^+ - O^{--} \rightarrow F_3^+$ с последующим захватом электрона, освобожденного из ловушки: $F_3^+ + e \rightarrow F_3$.

Наличие голубой компоненты в образце до термической обработки вероятно связано с присутствием центров с $\lambda_m = 380$ нм, полоса поглощения которых скрыта под широкой полосой $O-F_3^+$ -центров. Отсюда следует, что формирование центров с $\lambda_m = 380$ нм, ответственных за голубое свечение не имеет прямой связи с наличием кислородных диполей.

В наблюдаемых нами условиях есть пик, совпадающий по положению с R_2 (380 нм), и не наблюдается пик, соответствующий центрам R_1 . Следует отметить,

что согласно имеющимся данным [16], R_2 -полоса, как в LiF, так и в других ШГК имеет ряд особенностей. В частности, в отличие от R_1 , R_2 проявляет тонкую структуру, которой нет у R_1 [16]. Вместе с тем сравнительные измерения спектров поглощения при температуре жидкого азота показали, что в отличие от R_2 , которая дает классический вариант тонкой структуры, центры голубого свечения в этих условиях дают абсолютно гладкую кривую (рис. 3в, кривая 2).

Вероятно, условия формирования существенным образом влияют на конфигурационную структуру образующихся агрегатных центров. Наблюдаемый экспериментальный факт соответствует выводам, сделанным авторами [17], а также [18,19] об изомерическом характере F_3 -центров в LiF.

Таким образом, можно заключить следующее. В кристаллах LiF, облученных при температурах выше комнатной, а также в результате радиационно-термического преобразования дефектов формируются агрегатные центры с широкой полосой поглощения в области 360–380 нм. При возбуждении в этой полосе наблюдается свечение в голубом диапазоне спектра 460–490 нм. Отличительной особенностью является присутствие в R-области спектра одной полосы, которая по положению совпадает с известной R_2 -полосой, но не проявляет фоновой структуры, характерной для R_2 -полосы. Образованию «голубых» центров может сопутствовать образование F_3^+ -центров зеленого свечения. Исследуемые «голубые» центры остаются стабильными в термическом диапазоне разрушения

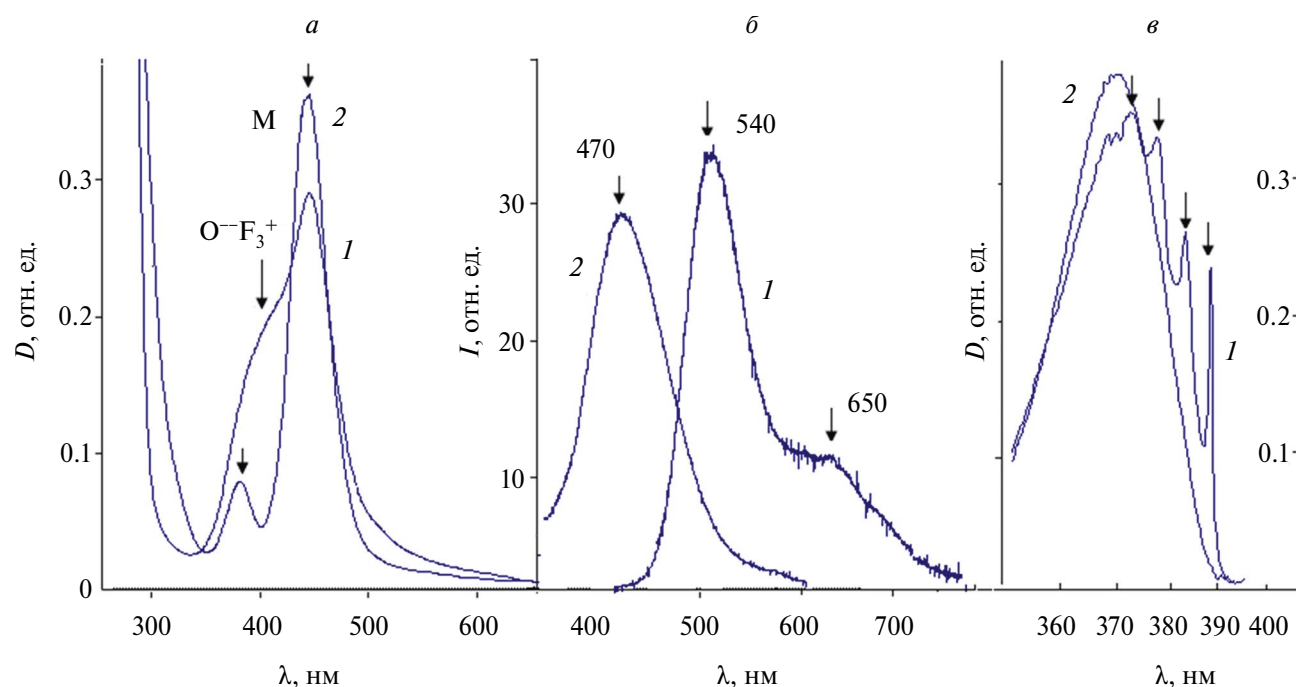


Рис. 3. Спектры поглощения (а), (в) и спектры люминесценции (б) центров окраски в кристаллах LiF (а) 1 — LiF-O, OH после облучения гамма-квантами; 2 — LiF-O, OH после термообработки; (б) 1 — люминесценция LiF-O, OH перед термообработкой, 2 — после термообработки; (в) спектры поглощения при температуре кипения жидкого азота, 1 — полоса R_2 , 2 — полоса центров голубого свечения.

F_3^+ -центров. Усиление полосы поглощения «голубых» центров при одновременном снижении F_3^+ -полосы вероятно связано с процессом $F_3^+ + e \rightarrow F_3$, в результате которого происходит образование устойчивой конфигурации F_3 -центра.

Известно, что F_3 -центр обладает несколькими электронными состояниями [20–22]. В абсорбционном спектре такой структуры возможно проявление нескольких полос поглощения [23]. В работе [18] приведены доказательства существования различных конфигураций (изомеров) F_3 -центров в LiF. Такие агрегатные дефекты отличаются пространственной формой и окружением в кристаллической решетке. В нашем случае последний факт, вероятно, определяет особенности их спектральных характеристик и их высокую термическую стабильность.

Для проверки и подтверждения полученных выводов мы обратились к кристаллу NaF. Во фториде натрия образуется тот же набор собственных дефектов решетки, что и в LiF [24, 25]. Особенностью является то, что в NaF полосы собственных дефектов сдвинуты в сторону длинноволнового диапазона. Это открывает возможность наблюдения за коротковолновой областью в диапазоне 200–400 нм, которая в LiF скрыта под интенсивной F-полосой.

В NaF дефекты, подобные тем, которые в LiF дают голубую люминесценцию, по нашим предположениям должны располагаться с коротковолнового края M-полосы. Это область R-центров, которые в NaF, согласно литературным данным [26], имеют максимумы 395 нм (R_1) и 495 нм (R_2). В кристаллах NaF люминесценция видимого диапазона располагается в оранжевой и красной областях. Наиболее коротковолновое — оранжевое свечение принадлежит F_3^+ -центрам [27]. О люминесценции, возбуждаемой в области R_1 - и R_2 -центров в NaF не сообщалось. Преобразования, проведенные нами в NaF, аналогичные тем, что были проведены на LiF, дали возможность получить достаточно выраженную полосу, при возбуждении в которой мы смогли наблюдать люминесценцию в желто-зеленой области. Максимум возбуждения приходится на 435 нм, максимум свечения в области 530–540 нм. Цветное изображение люминесцирующих образцов полученных кристаллов представлено на рис. 4.

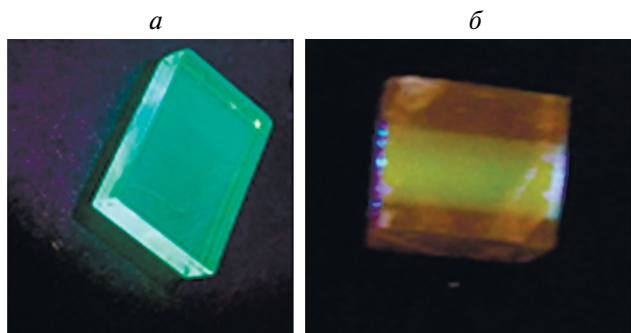


Рис. 4. Образцы кристаллов LiF (а) и NaF (б) с характерной коротковолновой люминесценцией, возбуждение 365 нм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенных исследований показывают, что в кристаллах LiF и NaF могут быть созданы центры, люминесценция которых сдвинута в сторону голубого и зеленого диапазона. Исследуемые структуры отличаются повышенной оптической и термической устойчивостью. В кристалле NaF с новыми центрами связана не наблюдавшаяся ранее люминесценция в желто-зеленом диапазоне. Экспериментальное подтверждение одновременного формирования в LiF этих центров и F_3^+ -центров, увеличение их концентрации в процессе термического разрушения F_3^+ -центров, и отсутствие фоновой структуры в спектре поглощения дает основание связать рассматриваемые центры с устойчивой конфигурацией собственных радиационных дефектов, представляющих собой изомер F_3 -центра.

В работе использована приборная база Байкальского аналитического центра коллективного пользования СО РАН.

Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки России в рамках темы государственного задания на проведение научных исследований (базовая часть, проект FZZE-2023-0004).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Pikuz T., Faenov A., Matsuoka T. et al. // Sci. Reports. 2016. V. 5. Art. No. 17713.*
2. *Мартынович Е.Ф., Чернова Е.О., Дресвянский В.П.* Способ записи полноцветных люминесцентных изображений в объеме оптического носителя. Патент РФ № 2653575, кл. C03B33/09, B44F1/06. 2018.
3. *Makarov S., Pikuz S., Ryazantsev S. et al. // J. Synchrotron Radiat. 2020. V. 27. No. 3. P. 625.*
4. *Макаров С.С., Жвания И.А., Пикуз С.А. и др. // ТВТ. 2020. Т. 58. № 4. С. 670; Makarov S.S., Zhvania I.A., Pikuz S.A. et al. // High Temp. 2020. V. 58. No. 4. P. 615.*
5. *Makarov S.S., Pikuz T.A., Buzmakov A.V. et al. // J. Phys. Conf. Ser. 1787. 2021. Art. No. 012027.*
6. *Мартынович Е.Ф.* Нелинейный фотографический материал. Патент РФ № 2781512, кл. G03C1/725, C09K11/55, C09K11/61, C09K11/62, G02F1/355, C30B29/12. 2022.
7. *Martynovich E.F., Chernova E.O., Dresvyansky V.P. et al. // Opt. Laser Technol. 2020. V. 131. Art. No. 106430.*
8. *Maksimova N.T., Kostyukov V.M. // AIP Conf. Proc. 2019. V. 2069. Art. No. 020006.*
9. *Максимова Н.Т., Костюков В.М. // Изв. РАН. Сер. физ. 2015. Т. 79. № 2. С. 291; Maksimova N.T., Kostyukov V.M. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2015. V. 79. No. 2. P. 267.*

10. Максимова Н.Т., Костюков В.М., Иноземцева А.А. // Изв. РАН. Сер. физ. 2017. Т. 81. № 9. С. 1279; Maksimova N.T., Kostyukov V.M., Inozemtseva A.A. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2017. V. 81. No. 9. P. 1150.
11. Okuda A. // J. Phys. Soc. Japan. 1961. V. 16. No. 9. P. 1746.
12. Van der Lugt K.L., Kim Y.W. // Phys. Rev. 1968. V. 171. No. 3. P. 1096.
13. Nahum J., Wiegand D.A. // Phys. Rev. 1967. V. 154. No. 3. P. 817.
14. Fowler W.B. Physics of colour centers. New York: Academic Press, 1968. 655 p.
15. Лобанов Б.Д., Максимова Н.Т., Исянова Е.Д. и др. // Опт. и спектроск. 1987. Т. 63. № 4. С. 816; Lobanov B.D., Maksimova N.T., Isianova E.D. et al. // Opt. Spectrosc. 1987. V. 63. No. 4. P. 485.
16. Pierce C.B. // Phys. Rev. 1964. V. 135. No. 1A. P. A83.
17. Костюков В.М., Максимова Н.Т., Мыреева З.И., Зилов С.А. // Опт. и спектроск. 1995. Т. 79. № 4. С. 625; Kostyukov V.M., Maksimova N.T., Myreeva Z.I., Zilov S.A. // Opt. Spectrosc. 1995. V. 79. No. 4. P. 574.
18. Voitovich A.P., Kalinov V.S., Martynovich E.F. et al. // Cryst. Res. Technol. 2013. V. 48. No. 6. P. 381.
19. Войтович А.П., Калинов В.С. Машко В.В. и др. // ЖПС. 2019. Т. 86. № 1. С. 71; Voitovich A.P., Kalinov V.S. Mashko V.V. et al. // J. Appl. Spectrosc. 2019. V. 86. No. 1. P. 61.
20. Стоунхэм А.М. Теория дефектов в твердых телах. Т. 2. М.: Мир, 1978. 358 с.
21. Hughes A.E., Henderson B. // in: Point defects in solids. V. 1. General and ionic crystals. New York-London: Plenum Press, 1972. P. 381.
22. Зилов С.А., Войтович А.П., Бойченко С.В. и др. // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 1. С. 89; Zilov S.A., Voitovich A.P., Bojchenko S.V. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 1. P. 81.
23. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Полисадова Е.Ф. // Изв. РАН. Сер. физ. 2019. Т. 83. № 3. С. 401; Lisitsyn V.M., Lisitsyna L.A., Polisadova E.F. // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2019. V. 83. No. 3. P. 336.
24. Chandra A. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. No. 4. P. 1499.
25. Chandra A., Holcomb D.F. // J. Chem. Phys. 1969. V. 51. No. 4. P. 1509.
26. Elsässer K., Seidel H. // Phys. Stat. Sol. B. 1971. V. 43. No. 1. P. 301.
27. Konrad K., Neubert T.J. // J. Chem. Phys. 1967. V. 47. No. 12. P. 4946.

New color centers in short-wave range in sodium and lithium fluorides

N. T. Maksimova^{1, *}, D. D. Miroshnik¹, A. I. Evdokimova¹

¹ Irkutsk State University, Irkutsk, 664003, Russia

*e-mail: Natmax_2001@mail.ru

The formation mechanism of luminescence centers in short-wave range (400–500 nm) in LiF crystals is investigated. It is established, that the investigated centers are own crystal defects created in the result of the radiation-thermal process. The offered model of the center is realized in a NaF crystal. It is revealed, that in sodium fluoride the new centers allow to obtain short-wave luminescence in yellow-green range.

Keywords: color center, crystal, defect, lithium fluoride, short-wave luminescence