

УДК 535.34:548.0

## ОБРАЗОВАНИЕ И СТАБИЛИЗАЦИЯ ТОЧЕЧНЫХ МИКРОДЕФЕКТОВ В ПРОЦЕССЕ ВЫРАЩИВАНИЯ КРИСТАЛЛОВ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫХ ФТОРИДОВ

Л.И. Брюквина, Э.Э. Пензина, А.В. Леонова

### FORMATION AND STABILIZATION OF POINT MICRODEFECTS DURING CRYSTAL GROWTH OF ALKALINE EARTH FLUORIDES

L.I. Bryukvina, E.E. Penzina, A.V. Leonova

Были исследованы оптическими методами центры окраски в выращенных кристаллах SrF<sub>2</sub> и BaF<sub>2</sub>. Выяснилось, что наблюдаемая видимая окраска кристаллов обусловлена F-агрегатными центрами окраски. Обсуждается возможность образования заряженных, стабилизированных анионами кислорода F<sub>2</sub><sup>+</sup>O<sup>2-</sup>, F<sub>3</sub><sup>+</sup>O<sup>2-</sup> центров окраски. Эти анионы возникают в результате взаимодействия кислородсодержащих компонентов атмосферы (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) с поверхностью растущего кристалла. Они диффундируют в объем образца в виде диполей кислород-анионная вакансия.

Color centers in grown crystals SrF<sub>2</sub> and BaF<sub>2</sub> are examined using optical methods. It is found that observed coloration of crystals is conditioned by F-aggregate color centers. A possibility to form charged color centers stabilized by anion of oxygen F<sub>2</sub><sup>+</sup>O<sup>2-</sup>, F<sub>3</sub><sup>+</sup>O<sup>2-</sup> is discussed. These anions result from interactions of oxygen-containing components of the atmosphere (O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) with surface of the growing crystal. They diffuse in volume of sample as oxygen-anion vacancy dipoles.

Известно, что в кристаллах фторидов щелочно-земельных элементов центры окраски могут возникать в процессе их выращивания из расплава в случае нарушения вакуума [1–3]. В зависимости от способа окрашивания, наличия примесей и температурных отжигов кристаллов наблюдается большое многообразие центров окраски, поглощающих в разных спектральных областях. Способность образования центров окраски в исходно выращенных кристаллах свойственна только щелочно-земельным фторидам. Другие ионные кристаллы, например, щелочно-галогенидные кристаллы (ЩГК), приобретают окраску только под действием ионизирующих излучений или в результате прогрева в парах образующих кристалл катионов. Окраска таких кристаллов обусловлена образованием точечных микродефектов, называемых центрами окраски. Основой микродефектов являются анионные вакансии, захватившие электроны. Информация о природе таких центров, возникших в результате выращивания кристалла, весьма ограничена. Достаточно давно было отмечено [4], что примесь кислорода, специально вводимая или сопутствующим образом вошедшая из атмосферы, влияет на многообразие центров окраски в кристаллах флюорита CaF<sub>2</sub>. В других же кристаллах щелочно-земельных фторидов такие результаты не представлены. Нами исследованы кристаллы SrF<sub>2</sub>:O<sup>2-</sup> и BaF<sub>2</sub>:O<sup>2-</sup> после выращивания в графитовом тигле в условиях низкого вакуума 10<sup>-1</sup>–10<sup>-3</sup> мм рт. ст. Спектры поглощения этих кристаллов приведены на рис. 1.

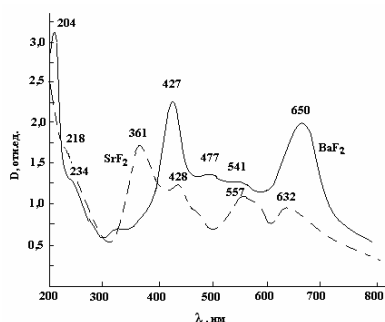


Рис. 1. Спектры поглощения в УФ- и видимой области кристаллов SrF<sub>2</sub>: O<sup>2-</sup> и BaF<sub>2</sub>: O<sup>2-</sup> после выращивания.

Из рисунка видно, что спектры кристаллов после выращивания представляют многообразие F- и F-агрегатных центров окраски и более сложные, чем полученные после радиационного воздействия. Полосы в области 200–240 нм принадлежат кислородным дефектам в виде одиночных диполей или в виде кластеров диполей. Эти результаты подтверждаются и термическим отжигом на воздухе, в течение которого интенсивность этих полос увеличивается. Ясно, что в процессе высокотемпературного отжига происходят реакции с атмосферными примесями, а именно, с парами воды и молекулами кислорода. Происходят реакции типа 2CaF<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → 2CaO + 2F<sub>2</sub> или CaF<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O → CaO + 2HF. В начале реакции гидролиза молекула воды у поверхности кристалла распадается на H<sup>+</sup> и ионы гидроксила OH<sup>-</sup>. Образуется газообразный HF, и OH<sup>-</sup>-ионы занимают места уходящих из узлов кристаллической решетки F<sup>-</sup>-ионов. Наличие OH<sup>-</sup>-ионов подтверждается ИК-спектрами, измеренными нами (рис. 2).

Из рис. 2 видно, что ионы гидроксила хорошо вошли в выращенные кристаллы. В ИК-спектре кристалла SrF<sub>2</sub> (кривая 1) наблюдается одиночный ион OH<sup>-</sup> с максимумом 3640 см<sup>-1</sup>. Полоса ИК-колебательного поглощения кристалла BaF<sub>2</sub> (кривая 2) более сложна: она представляет собой дублет. Дублет свидетельствует о двух ионах гидроксила, занимающих соседние узлы, или об ионе в узле и втором ионе в соседнем междоузлии.

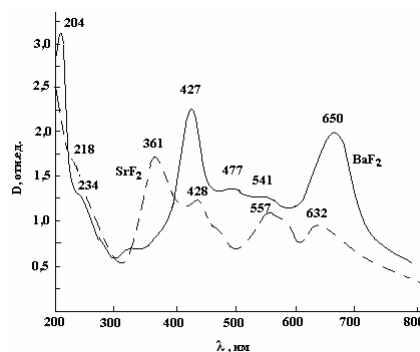


Рис. 2. ИК-спектры кристаллов SrF<sub>2</sub>: O<sup>2-</sup> и BaF<sub>2</sub>: O<sup>2-</sup> после выращивания.

Если тепловая обработка продолжается, то  $\text{OH}^-$  ионы распадаются на  $\text{O}^{2-}$ - и  $\text{H}^+$ -ионы. Таким образом, в спектрах должны регистрироваться ионы  $\text{OH}^-$  и  $\text{O}^{2-}$ . В работе [5] пик поглощения 204 нм приписывается  $\text{O}^{2-}$  ионам. На рис. 1 имеется пик 204 нм, который также можно приписать одиночным диполям  $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$ . Максимумы полос при 218 и 234 нм соответствуют комплексам диполей  $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$ , причем сдвиг полос вправо связан с усложнением кислородного центра. В кристалле  $\text{SrF}_2$  полосы с максимумами при 361 и 428, в  $\text{BaF}_2$  – 427, 477 нм соответствуют F-центрам, элементарные полосы с основными максимумами 541 и 557 нм – M-центрам окраски (или F-центру в другом окружении). Известно, что F-центр – это анионная вакансия, захватившая электрон, а M-центр – это два F-центра. Полосы с максимумами 632 нм в  $\text{SrF}_2$  и 650 нм в  $\text{BaF}_2$  соответствуют  $\text{F}_2^+\text{O}^{2-}$  агрегатным центрам окраски. В пользу этого говорит, во-первых, достаточное количество диполей  $\text{O}^{2-}-\text{V}_a^+$  в исследуемых кристаллах, во-вторых, характерный в случае усложнения центра сдвиг полосы в длинноволновую область. Известно [6], что в кристаллах щелочно-земельных фторидов с примесью щелочного металла или кислорода возмущенные F- и  $\text{F}_2^+$ -центры могут быть образованы аддитивным окрашиванием или рентгеновским облучением. Эти центры обозначаются  $F_A$  и  $(F_2^+)_A$ . В таком обозначении нижний индекс означает возмущение центра окраски примесями  $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$  или  $\text{O}^{2-}$ . Но образование центров  $F_A$  и  $(F_2^+)_A$  в исходных выращенных кристаллах в литературе не обсуждалось. В-третьих, наше предположение об образовании  $\text{F}_2^+\text{O}^{2-}$  агрегатных центров окраски в исходных выращенных кристаллах подтверждается результатами работы [7], в которой определяется аналогичное положение полос в спектре  $(F_2^+)_A$ -центров. Однако в работе [7] ставится под сомнение образование M-центров в кристаллах щелочноземельных фторидов с кислородом. Такая точка зрения воз-

можна, поскольку авторы изучали аддитивно-окрашенные или рентгенизированные кристаллы. В нашем случае центры окраски создаются в исходных выращенных кристаллах. В настоящее время проводятся исследования центров окраски в кристаллах  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{SrF}_2$  и  $\text{BaF}_2$  люминесцентными и поляризационными методами. В результате этих исследований будут установлены механизмы образования агрегатных центров окраски, стабилизированных двухзарядными анионами кислорода  $\text{F}_2^+\text{O}^{2-}$ ,  $\text{F}_3^+\text{O}^{2-}$ , и зависимость оптической плотности от наличия кислородной примеси в той или иной форме в исходных выращенных кристаллах щелочно-земельных фторидов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rauch R., Schwotzer G. Disturbed colour centres in oxygen doped alkaline earth fluoride crystals after X-ray irradiation at 77 and 295 K // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1982. V. 74, N 1. P. 123–132.
2. Bollmann W. Incorporation of  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{OH}^-$  ions in  $\text{CaF}_2$  crystals by reaction with the surrounding atmosphere // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1980. V. 57. P. 601–607.
3. Архангельская А.В., Рейтеров В.М., Трофимова Л.М. Примесное поглощение кристаллов щелочно-земельных фторидов в вакуумной ультрафиолетовой области спектра // *Журн. прикл. спектр.* 1980. Т. 32, № 1. С. 103–109.
4. Smakula A. Color Centers in Calcium Fluoride and Barium Fluoride Crystals // *Phys. Rev.* 1950. V. 77, N 3. P. 408–409.
5. Boulmann W. Absorption and ionic conductivity and thermal depolarization of oxygen-containing  $\text{CaF}_2$  crystals // *Cryst. Lattice Defects*. 1977. V. 7, N 1. P. 139–148.
6. Rauch R. Photochemical Conversion of  $M_A$  Centres and Identification of  $M_A^+$  Centres in  $\text{CaF}_2:\text{Na}$  // *Phys. Stat. Sol. (b)*. 1984. V. 123, N 3. P. 93–98.
7. Tijero J.M., Jaque F. Thermal and optical properties of the  $F_A$  and  $(F_2^+)_A$  centers in Na-doped  $\text{CaF}_2$  crystals // *Phys. Rev. B*. 1990. V. 41, N 6. P. 3832–3836.

*Иркутский филиал института лазерной физики СО РАН, Иркутск*